17 abril 23

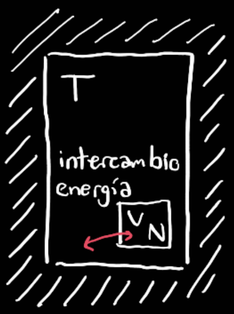
Significado físico de la energía libre de Helmholtz (sistemas "abiertos")

Recuerde $F = E - TS \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN$. Es decir $F = F(T, V, N)$

$$F = -pV + \mu N \quad \text{extensiva}$$

Relación Fundamental

$$F = -p\left(T, \frac{\mu}{N}\right)V + \mu\left(T, \frac{N}{V}\right)N$$



paredes rígidas, impermeables y diatérmicas

Supóngase que el sistema sufre un proceso $A \to B$, de modo que por la desigualdad de Clausius

$$S_B - S_A \geq \frac{1}{T}\int_A^B dQ$$

donde la desigualdad estricta se da en el proceso irreversible y la igualdad en el caso reversible.

Por lo tanto, $T(S_B - S_A) \geq Q$ donde Q es el calor total intercambiado con los alrededores. Por la 1a Ley

$$Q = \Delta E - W$$

$$Q = E_B - E_A - W$$

por lo que $T(S_B - S_A) \geq E_B - E_A - W$, entonces

$$W \geq (E_B - E_A) - T(S_B - S_A)$$

$$W \geq F_B - F_A$$

(i) Supongamos que el sistema HACE trabajo

$$W < 0 \Rightarrow -|W| \geq \Delta F$$

$$-\Delta F \geq |W| \qquad |\Delta F| \geq |W|$$

(ii) Procesa a $V = cte$, $N = cte$ el sistema "abierto" $\Rightarrow W = 0 \Rightarrow \boxed{\Delta F \leq 0}$.

3ª Ley de la Termodinámica (Postulado de Nerst)

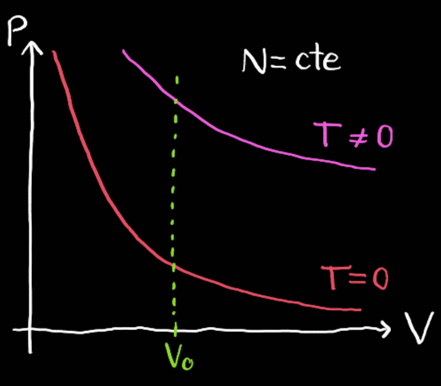
A finales del s. XIX se encontró experimentalmente que $Q = T\Delta S \to 0$ conforme $T \to 0$, es decir sacar el calor del sistema se vuelve cada vez más difícil. A su vez, se vio que $\Delta S \to 0$.

Nerst postuló entonces que dadas X y Z variables termodinámicas

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T,Z} \to 0$$

conforme $T \to 0$. Por lo cual, la entropía tiende a una constante $S = S_0$ en $T = 0$. Plank planteó que si $T = 0$ entonces $S = cte$.

(i) El cero absoluto es inalcanzable



Como el proceso es a $V = cte \Rightarrow W = 0$. Por lo tanto,

$$S(T, N, V_0) - S(0, N, V_0) = \int_0^T \frac{C_V}{T'}\,dT'$$

donde

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V} \qquad N = cte \qquad V = cte$$

$$\Rightarrow \int_0^T \frac{C_V}{T'}\,dT' = \int_0^T \left(\frac{dS}{dT'}\right)_{N,V} dT'.$$

Suponiendo que el cero sí es alcanzable y además que se trata de un proceso adiabático que enfría de $T \neq 0$ a $T = 0$, con $V_0 \to V_1$ entonces

$$S(T, V_0, N) = S(0, V_1, N) \Rightarrow \underbrace{S(T, V_0, N)}_{S_0} - \underbrace{S(0, V_1, N)}_{S_0} = \int_0^T \frac{C_V}{T'} dT' = 0$$

Lo cual es una contradicción al postulado de Nerst, pues

$$\int_0^T \frac{C_V}{T'} dT' > 0.$$

Ejemplo. Suponga dados $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{N,T} \to 0$, $T \to 0$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,T} \to 0$, $T \to 0$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{N,T} = ¿?$$

(i) P, N, T

(ii) $G(P, N, T)$

(iii) $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{N,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N,P} \to 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,T} = ¿?$$

(i) V, N, T

(ii) $F(P, N, T) = E - TS$

(iii) $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,P} \to 0$$