

2. Las condiciones de equilibrio

Vamos a analizar a continuación las formas diferenciales de las relaciones fundamentales. Esto nos permitirá introducir una serie de definiciones e identificar propiedades de la relación fundamental con los conceptos de calor y trabajo.

2.1. Parámetros intensivos

Tomemos la relación fundamental descrita por la energía

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (19)$$

y calculemos su diferencial primera

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} dN_j \quad (20)$$

Introducimos ahora las siguientes definiciones:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T, \quad \textit{temperatura} \quad (21)$$

$$- \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv P, \quad \textit{presión} \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} \equiv \mu_j \quad \textit{potencial químico de la componente } j \quad (23)$$

Con esta notación la Ec.(20) resulta

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (24)$$

Las definiciones de temperatura y presión aquí introducidas deben tomarse por ahora como definiciones formales, las cuales veremos que resultan consistentes con los conceptos ya conocidos a medida que avancemos en el desarrollo de la teoría. Asumiendo que estas definiciones tienen sentido físico, podemos identificar el término $-PdV$ en la Ec.(24) con el trabajo cuasi-estático introducido anteriormente $d'W_M$. En el caso particular de números de moles constantes $dN_1 = dN_2 = \dots = dN_r = 0$ tenemos de la Ec.(24)

$$TdS = dU - d'W_M. \quad (25)$$

Comparando esta última ecuación con la forma diferencial de la primera ley nos lleva inmediatamente a la identificación de TdS con el *flujo cuasi-estático de calor*:

$$d'Q = TdS, \quad (26)$$

esto es, *el flujo cuasi-estático de calor dentro de un sistema está asociado con un incremento en la entropía del mismo*. Los restantes términos en la Ec.(24) están asociados a un incremento en la energía por la adición de materia. Vamos a definir el *trabajo químico cuasi-estático* $d'W_q$ como

$$d'W_q = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j. \quad (27)$$

Tenemos entonces que

$$dU = d'Q + d'W_M + d'W_q \quad (28)$$

Cada uno de los términos en la ecuación anterior tiene dimensiones de energía. Notemos que hasta aquí solo el producto de la temperatura y la entropía tiene dimensiones definidas y las dimensiones individuales de cada cantidad están hasta el momento indeterminadas. Discutiremos este tema más adelante. El potencial químico μ tiene dimensiones de energía, ya que el número de moles es adimensional.

Siendo derivadas parciales de U con respecto a S, V, N_1, \dots, N_r , la temperatura, la presión y los potenciales químicos son a su vez funciones de los parámetros extensivos:

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (29)$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (30)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (31)$$

Es simple verificar que una derivada primera parcial de una función homogénea de orden α es a su vez una función homogénea de orden $\alpha - 1$. Así, vemos que los parámetros (29)-(31) son funciones homogéneas *de orden cero* de los parámetros extensivos, es decir, si multiplicamos todas las variables por una constante arbitraria λ , las funciones correspondientes resultan inalteradas. Esto implica que los mismos son **parámetros intensivos**. Se sigue por lo tanto que la temperatura de cualquier porción del sistema es igual a la del sistema completo. Esto está en acuerdo con el concepto intuitivo de temperatura en un sistema en equilibrio. Las mismas consideraciones podemos hacer para la presión.

Las relaciones funcionales (29)-(31) que expresan a los parámetros intensivos en función de los parámetros extensivos independientes del sistema se denominan **ecuaciones de estado**. El conocimiento de una o algunas de las ecuaciones de estado no es suficiente para obtener la información completa acerca de las propiedades termodinámicas del sistema. Solo el conocimiento de *todas* las ecuaciones de estado es equivalente a conocer la relación fundamental, ya que en este caso podemos integrar la ecuación diferencial (24) y obtener la energía en función de los restantes parámetros extensivos, a menos de una constante de integración irrelevante.

De la Ec.(24) vemos que los términos relacionados con el intercambio de materia juegan un rol similar al del trabajo mecánico. Vamos a introducir entonces una notación compacta mediante la definición de “presiones” y “volúmenes” generalizados. Vamos a denotar primero los parámetros extensivos V, N_1, \dots, N_r por los símbolos X_1, X_2, \dots, X_t ($t = r + 1$), de manera que la relación fundamental (19) toma la forma

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t), \quad (32)$$

y vamos a denotar los parámetros intensivos como

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, X_2, \dots} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, \dots, X_k, \dots} \equiv P_j = P_j(S, X_1, X_2, \dots, X_t), \text{ presiones generalizadas} \quad (34)$$

donde $P_1 = -P$. De esta manera

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j. \quad (35)$$

Con esta notación, excepto la entropía y la temperatura, las restantes variables aparecen en forma simétrica, lo cual nos permitirá en un futuro generalizarla fácilmente para incluir variables de sistemas más complejos (ej., sistemas magnéticos).

Vimos en el capítulo anterior que la relación fundamental entrópica para un sistema monocomponente de N moles puede ser expresada en función de la entropía para 1 mol. En forma semejante (usando la homogeneidad de la energía) puede derivarse una relación analoga para el caso de la relación fundamental de un mol

$$u = u(s, v) \quad (36)$$

donde $s = S/N$, $v = V/N$ y

$$u(s, v) = \frac{1}{N} U(S, V, N) \quad (37)$$

La diferencial primera de la Ec.(36) es

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial v} dv. \quad (38)$$

Pero de la Ec.(37) tenemos que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = T. \quad (39)$$

En forma semejante

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -P, \quad (40)$$

y por lo tanto

$$du = T ds - P dv. \quad (41)$$

2.2. Parámetros intensivos entrópicos

Hemos dicho que todo el formalismo termodinámico puede desarrollarse a partir de cualquiera de las dos relaciones fundamentales equivalentes: la de la entropía o la de la energía. En la sección anterior introdujimos una serie de definiciones y conceptos asociados a la relación fundamental para la energía. Veamos el equivalente para la relación fundamental asociada a la entropía. Adoptando la notación $X_0 \equiv U$ tenemos que esta toma la forma

$$S = S(X_0, X_1, X_2, \dots, X_t), \quad (42)$$

cuya diferencial es

$$dS = \sum_{k=0}^t \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k. \quad (43)$$

Definimos entonces los *parámetros intensivos entrópicos* como

$$F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k}. \quad (44)$$

Resulta inmediato que

$$F_0 = \frac{\partial S}{\partial U} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)^{-1} = \frac{1}{T} \quad (45)$$

(recordemos que S es una función monótona creciente de U). Mas aún, comparando la Ec.(43) con la Ec.(35) (o trabajando con las propiedades de las derivadas parciales de una función implícita de varias variables) se obtiene que

$$F_k = \frac{-P_k}{T} \quad (k = 1, 2, \dots, t) \quad (46)$$

Por ejemplo $F_1 = P/T$.

Debemos tener cuidado al trabajar con las expresiones (45) y (46). Los parámetros $\{T, P_k\}$ dependen de S como variable *independiente*, en tanto que los parámetros F_k dependen de U como variable *independiente*. Dicha dependencia, el paso de una representación a otra se manifiesta como

$$F_k(U, X_1, \dots, X_t) = \frac{-P_k(S(U, X_1, \dots, X_t), X_1, \dots, X_t)}{T(S(U, X_1, \dots, X_t), X_1, \dots, X_t)} \quad (k = 1, 2, \dots, t) \quad (47)$$

Si trabajamos utilizando la relación fundamental (42), en que la energía es una variable independiente y S es dependiente, diremos que estamos en la **representación entropía**. A la relación (42) le llamaremos la **relación fundamental entrópica**, a los parámetros $X_0, X_1, X_2, \dots, X_t$ le llamaremos parámetros **extensivos entrópicos** y al conjunto de variables F_0, F_1, \dots, F_t parámetros **intensivos entrópicos**.

Si utilizamos la relación la relación fundamental (32) diremos que estamos en la **representación energía**. A la relación (32) le llamaremos la **relación fundamental energética**, a los parámetros S, X_1, X_2, \dots, X_t le llamaremos parámetros **extensivos energéticos** y al conjunto de variables T, P_1, \dots, P_t parámetros **intensivos energéticos**.

El desarrollo del formalismo termodinámico puede ser llevado a cabo en cualquiera de las representaciones, pero es conveniente, al trabajar en un problema particular, mantenerse siempre dentro de una misma representación, a fin de evitar confusión respecto de cuales son las variables independientes correctas.

2.3. Equilibrio térmico - Temperatura

En base a las definiciones introducidas en las secciones anteriores podemos comenzar a analizar las consecuencias del principio variacional enunciado en el postulado II, esto es, la determinación de los valores de equilibrio de los parámetros extensivos de un sistema compuesto al remover un vínculo interno. Comenzaremos considerando un sistema al cual removemos el vínculo restrictivo respecto de la transferencia de calor, esto es, un sistema compuesto por dos subsistemas separados por una pared **rígida, impermeable** pero **diatérmica**. Los números de moles y los volúmenes de cada subsistemas permanecen inalterados, pero tendremos una redistribución de los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ sujetos a la restricción

$$U^{(1)} + U^{(2)} = cte \quad (48)$$

impuesta por el hecho de que el sistema total se encuentra completamente aislado del exterior. De acuerdo con el segundo postulado, una vez que el sistema alcanza el equilibrio los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ son aquellos que maximizan la entropía del sistema compuesto no interactuante, sujetos a la restricción (48). Si la entropía posee un extremo para estos valores entonces se cumple que

$$dS = 0 \quad (49)$$

(podríamos igualmente anular las derivadas parciales de S , pero en este caso tendríamos que introducir un multiplicador de Lagrange para tomar en cuenta el vínculo (48); ambos procedimientos son equivalentes). La entropía del sistema compuesto viene dada por

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}) \quad (50)$$

Para un cambio infinitesimal en $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ tenemos que

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)} \quad (51)$$

o usando la definición de temperatura

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)}. \quad (52)$$

Del vínculo (48) tenemos que

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad (53)$$

y por lo tanto

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)}. \quad (54)$$

De la condición de extremo dS debe anularse para variaciones arbitrarias de $dU^{(1)}$. Así, la condición de equilibrio resulta

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (55)$$

esto es, la condición de equilibrio térmico es que las temperaturas de ambos subsistemas se igualen $T^{(1)} = T^{(2)}$. Notemos que la Ec.(55) esta expresada en función de las inversas de las temperaturas. Esto es para enfatizar el hecho de que estamos trabajando en la representación entropía, en la cual $1/T$ es función de U, V, N_1, \dots, N_r . Es decir, la Ec.(55) debe leerse como

$$F_0^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots) = F_0^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \dots).$$

De esta manera, si las relaciones fundamentales $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ son conocidas para cada subsistema, las inversas de las temperaturas pueden calcularse en función de las mismas variables independientes. Así, las Ecs.(55) y (48) constituyen un sistema de dos ecuaciones en las incognitas $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$, las cuales pueden eliminarse, resolviéndose así en principio el problema básico de la termodinámica para este caso particular. No obstante, para que el problema este completamente resuelto debemos determinar que tipo de extremo hemos calculado. La condición de máximo requiere que además de la condición $dS = 0$ debe cumplirse que

$$d^2S < 0.$$

Las consecuencias de esta condición nos llevan a plantear la cuestión de *estabilidad*, la cual será analizada mas adelante.

Hemos visto entonces que, si dos sistemas son separados por una pared diatérmica, tendremos un flujo de calor hasta que las temperaturas se equiparen. Analicemos esto en mas detalle. Supongamos que tenemos dos sistemas en estados muy parecidos (pero no idénticos) inicialmente separados por una pared adiabática. Esto es, ambos sistemas tienen inicialmente temperaturas levemente diferentes:

$$T_i^{(1)} > T_i^{(2)}. \quad (56)$$

Si ahora el vínculo adiabático es removido, el sistema no se encuentra mas en equilibrio, tendremos un flujo de calor a través de la pared y la entropía total *se incrementará*. Si denotamos por ΔS la diferencia entre las entropías final e inicial, tendremos que

$$\Delta S > 0.$$

Usando la Ec.(54) podemos aproximar

$$\Delta S \approx \left(\frac{1}{T_i^{(1)}} - \frac{1}{T_i^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)} > 0, \quad (57)$$

ya que $|\Delta U^{(1)}| \ll 1$. De la Ec.(56) tenemos entonces que $\Delta U^{(1)} < 0$, esto es, el sistema 2 aumenta su energía a expensas del sistema 1. Esto significa que el proceso espontaneo que ocurre al remover el vínculo es tal que el calor fluye del sistema a mayor temperatura 1 al del menor temperatura 2. Este es precisamente el postulado tradicional de Clausius de la segunda ley de la termodinámica. Este resultado conjuntamente con el hecho de que T sea una variable intensiva (lo cual implica que la temperatura de cualquier porción de un sistema en equilibrio es igual a la del sistema completo) fundamenta físicamente la definición formal de temperatura (21).

2.3.1. Unidades de temperatura

La temperatura que hemos definido tiene dimensiones de *energía/entropía*. Sin embargo, la entropía no tiene dimensiones bien definidas. Siendo que la entropía fue definida a través de un principio variacional, si la multiplicamos por una constante positiva obtendremos una nueva entropía, con dimensiones diferentes pero con las mismas propiedades extremales y por lo tanto con la misma información física sobre el sistema. La manera mas simple de resolver esta arbitrariedad es asumir convencionalmente una entropía **adimensional**. Consecuentemente, la **temperatura** tendrá **dimensiones de energía**. No obstante, resulta conveniente medir la temperatura con un sistema de unidades propio (diferente de las unidades típicas de Joule, erg, calorías, etc).

A medida que desarrollemos las consecuencias de los postulados de la termodinámica veremos que de los mismos se deduce que la *eficiencia óptima* η (esto es, el cociente entre el trabajo neto realizado y el calor empleado para producirlo) de una máquina térmica ideal en contacto con dos fuentes de temperatura $T_1 > T_2$ viene dada por

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Vemos entonces que *los principios de la termodinámica proveen un método que determina **unívocamente** el cociente entre las temperaturas de dos sistemas cualesquiera.*

El hecho de que el *cociente* entre dos temperaturas cualesquiera sea una cantidad directamente medible tiene consecuencias importantes. El cero de temperatura queda *unívocamente* determinado y no puede ser asignado arbitrariamente a un estado de referencia, como ocurre con la energía. Esto, por otra parte, resulta consistente con el hecho de que la temperatura sea no-negativa (temperaturas negativas darían una eficiencia > 1). Por otra parte, las unidades de temperatura sí son arbitrarias, ya que podemos asignar un valor arbitrario a un estado de referencia y la escala queda completamente determinada. No obstante, las diferentes escalas que resultan de asignar el valor unidad a diferentes sistemas de referencia conciden todas en $T = 0$.

En el Sistema Internacional de unidades se utiliza la escala Kelvin, en la cual se asigna el valor 273.16 a la temperatura de una mezcla de agua, hielo y vapor en equilibrio; veremos mas adelante que este estado del agua (conocido como *punto triple*) ocurre a una temperatura única. La unidad de temperatura se denomina grado Kelvin y se denota con K . El factor de conversión (adimensional) entre Joule y Kelvin se conoce como *constante de Boltzmann*: $k_B = R/N_A = 1,3806$ Joule/Kelvin, donde R es la llamada “constante universal de los gases” y N_A es el número de Avogadro . La escala Celsius ($^{\circ}C$) de uso cotidiano se relaciona con la escala Kelvin por

$$T(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$$

Conviene recalcar que esta escala *no es una escala termodinámica*, ya que el cero de temperatura esta corrido, de manera que la razon de temperaturas expresada en grados Celsius no esta en acuerdo con los principios termodinámicos. Esta escala se construye asignando el valor cero al punto de fusión del agua a la presión de 1 atm y el valor 100 al punto de evaporación a la misma presión. El origen de esta escala es previo al desarrollo de la termodinámica y a la comprensión de que el cero de temperatura es único. En esa época (Celsius, 1742) se pensaba que era necesarios asignar dos valores arbitrarios a sistemas de referencia, en lugar de uno, para definir una escala de temperatura. De hecho, el valor 273.16 asignado al punto triple del agua en la escala Kelvin resulta de que la escala Celsius ya era de uso en la época de Kelvin.

2.4. Equilibrio mecánico

Supongamos ahora dos subsistemas separados por una pared **impermeable, diatérmica y móvil**. Los números de moles permanecen constantes, pero los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$, así como los valores de $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$ se redistribuyen sujetos a los vínculos:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = cte \quad (58)$$

$$V^{(1)} + V^{(2)} = cte \quad (59)$$

Para variaciones infinitesimales en las variables independientes la variación de S viene dada en este caso por:

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dV^{(1)} + \quad (60)$$

$$\left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dV^{(2)}. \quad (61)$$

De las condiciones (58) y (59) tenemos que

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad (62)$$

$$dV^{(1)} = -dV^{(2)} \quad (63)$$

y por lo tanto

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} = 0. \quad (64)$$

Dado que esta expresión debe anularse para valores arbitrarios e independientes de $dU^{(1)}$ y $dV^{(1)}$ tenemos que

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (65)$$

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (66)$$

Nuevamente, dado que estamos en la representación entropía, la resolución de estas ecuaciones conjuntamente con (58) y (59) nos dan los valores de equilibrio de $U^{(1)}$, $U^{(2)}$, $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$. No obstante, físicamente ellos implican la igualdad de las temperaturas y presiones:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (67)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)}. \quad (68)$$

La igualdad de las temperaturas es el resultado previamente obtenido para una pared diatérmica. Permitir que la pared sea móvil introduce el hecho nuevo de la igualdad de las presiones, lo cual corrobora la identificación de P con la presión mecánica.

El problema de una pared **adiabática y móvil** no posee solución desde la termodinámica. Los cambios de volúmenes producidos al moverse la pared producen intercambios de trabajo entre ambos subsistemas que alteran las correspondientes energías internas. En el caso anterior de una pared diatérmica las energías se alteran también por un intercambio de calor que no conocemos a priori. Sin embargo, en el caso de una pared adiabática las variaciones de energía interna se corresponden exactamente con el intercambio de trabajo, esto es

$$dU^{(1)} = -P^{(1)}dV^{(1)} \quad (69)$$

$$dU^{(2)} = -P^{(2)}dV^{(2)}. \quad (70)$$

Combinando estas ecuaciones con las condiciones (58) y (59) se obtiene la igualdad de las presiones, exclusivamente de la conservación de la energía. Si reemplazamos este resultado en la expresión de dS (64) vemos que la misma se satisface idénticamente y las temperaturas de equilibrio quedan indeterminadas. En otras palabras, al dejar de ser independientes las variaciones de energía y volumen perdemos una de las cuatro ecuaciones independientes que necesitamos para resolver las cuatro variables $U^{(1)}$, $U^{(2)}$, $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$. Físicamente esto resulta del hecho que al no haber transferencia de calor, lo que tenemos es equivalente a un *sistema mecánico*. Así, a menos que las presiones iniciales sean iguales, esperaríamos que el pistón comience a oscilar al liberar el vínculo y por lo tanto el sistema nunca alcanzaría el equilibrio. No obstante, esto no ocurre, ya que los fluidos presentan *viscosidad*, la cual amortigua el movimiento, ya que el pistón disipa energía en su movimiento, la cual se transfiere a los subsistemas y el sistema alcanza eventualmente el equilibrio cuando las presiones se igualan y las temperaturas finales van a depender de las viscosidades relativas. Sin embargo, la solución de este problema depende de consideraciones **dinámicas**, que se encuentran fuera del alcance de la termodinámica.

2.5. Equilibrio con respecto al intercambio de materia (difusión)

Consideremos ahora el caso de una pared **rígida y diatérmica**, la cual es permeable a la componente química asociada a N_1 e impermeable a todas las demás. El cambio en la entropía total es entonces:

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}}dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}}dN_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}dN_1^{(2)} \quad (71)$$

sujeto a las condiciones

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad (72)$$

$$dN_1^{(1)} = -dN_1^{(2)}, \quad (73)$$

de donde

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} \right) dN_1^{(1)} = 0. \quad (74)$$

Las condiciones de equilibrio resultan entonces

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (75)$$

$$\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (76)$$

o bien

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (77)$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}. \quad (78)$$

De esta condición de equilibrio vemos el origen del nombre de μ , ya que el mismo actúa como una especie de “potencial” para el flujo de materia: diferencias en el potencial químico actúan como fuerzas generalizadas. La dirección de este flujo puede ser calculada a través del mismo análisis utilizado para el calor. Si suponemos que ambos subsistemas están a la misma temperatura, tenemos de la Ec.(74)

$$dS = \frac{\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} dN_1^{(1)}. \quad (79)$$

Si $\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)}$ entonces $dN_1^{(1)} < 0$ ya que dS tiene que ser positivo. Por lo tanto la materia fluye de las regiones de mayor a las de menor potencial químico.

2.6. Equilibrio químico

Las mezclas de sustancias que pueden sufrir reacciones químicas presentan un problema análogo al de difusión presentado en la subsección anterior. En ambos casos las condiciones de equilibrio se expresan en términos del potencial químico μ , de lo cual deriva su nombre. A diferencia del caso anterior, los números de moles de cada componente reactiva en este caso no se mantienen constantes, aumentando unos a expensas de otros. La relación entre dichos cambios está gobernada por relaciones químicas del tipo



El significado de esta ecuación es que los cambios en los números molares del hidrógeno, oxígeno y agua se establecen en una relación -2: -1: +2 (se necesitan dos moles de H_2 y uno de O_2 para constituir 2 de H_2O , o viceversa). Para el caso general de r componentes reactivas, estas relaciones se expresan en la forma

$$\sum_{j=1}^r \nu_j A_j \rightleftharpoons 0 \quad (81)$$

donde los ν_j se definen como los *coeficientes estequiométricos* (-2, -1 y +2 para la reacción anterior y los A_j son los símbolos para las componentes químicas ($A_1 = H_2$, $A_2 = O_2$ y $A_3 = H_2O$ para la reacción anterior). De esta manera, los cambios en los números molares al final de esta transformación tienen que satisfacer la proporcionalidad

$$\frac{\Delta N_1}{\nu_1} = \frac{\Delta N_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\Delta N_r}{\nu_r} \quad (82)$$

donde $\Delta N_j = N_j^{final} - N_j^{inicial}$. El cambio en entropía para una variación infinitesimal en los números de moles en una reacción química viene dado por

$$dS = - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad (83)$$

donde ya hemos asumido el equilibrio térmico. De la Ec.(82), tenemos que los dN_j deben satisfacer la misma proporcionalidad $dN_j = \nu_j d\xi$, donde $d\xi$ es el coeficiente de proporcionalidad. Reemplazando en (83) tenemos

$$dS = - \frac{d\xi}{T} \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \quad (84)$$

de donde la condición de equilibrio químico es

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0 \quad (85)$$

Dados los números de moles iniciales de todas las componentes, esta ecuación conjuntamente con las $r - 1$ ecuaciones independientes (proporcionalidad) permite despejar los r números de moles finales en equilibrio.