

# **“FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”**

## **Tema 3**

Segundo y Tercer Principio de la Termodinámica.  
Equilibrio y espontaneidad

- 3.1 Limitaciones del Primer Principio de la Termodinámica
- 3.2 Segundo Principio. Cálculo de variaciones de entropía
- 3.3 Tercer Principio de la Termodinámica
- 3.4 Entropías absolutas
- 3.5 Funciones de Gibbs y Helmholtz. Significado físico
- 3.6 Criterios de espontaneidad y equilibrio
- 3.7 Variación de  $G$  con la temperatura y la presión: ecuación de Gibbs-Helmholtz
- 3.8 Variaciones de entropía y energía de Gibbs estándar en reacciones químicas

### Segundo Principio

Un enunciado matemático del segundo principio es la **desigualdad de Clausius**:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

- $dS = \delta q/T$  *proceso reversible*
- $dS > \delta q/T$  *proceso espontáneo (irreversible)*
- Unidades (S.I.): **J/K**

### Cálculo de variaciones de entropía del sistema

- **Procesos reversibles**

**a) Procesos adiabáticos:**

$$\delta q = 0 \Rightarrow dS = 0, \Delta S = 0. \text{ *Procesos isoentrópicos*}$$

## Cálculo de variaciones de entropía del sistema

- **Procesos reversibles:**

**b) Procesos isotérmicos**

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta q = \frac{Q}{T}$$

**c) Procesos isocóricos:**

$$\delta q = nc_v dT \qquad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_v dT}{T}$$

Si se puede suponer que  $C_v$  es independiente de  $T$  entre  $T_1$  y  $T_2$ :

$$\Delta S = nc_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**d) Procesos isobáricos:**

$$\delta q = nc_p dT \qquad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p dT}{T}$$

Si se puede suponer que  $C_p$  es independiente de  $T$  entre  $T_1$  y  $T_2$ :

$$\Delta S = nc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## Cálculo de variaciones de entropía del sistema

### - Procesos reversibles

#### e) Cambios de fase a $T$ y $P$ constantes:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

### - Procesos irreversibles

Se supone un proceso reversible entre los mismos estados inicial y final. Puesto que la entropía es una función de estado, su variación será la misma en ambos casos

## Relación entre entropía, reversibilidad e irreversibilidad

El cambio total de entropía que ocurre en un proceso, teniendo en cuenta sistema y alrededores, es:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$$

- **Procesos reversibles:**  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$  ( $\Delta S_{\text{sist}} = -\Delta S_{\text{ent}}$ )

## 3.2 Segundo Primer Principio. Cálculo de $\Delta S$ *Tema 3. Segundo y Tercer Principio Term.*

---

- **Procesos irreversibles:**

$\Delta S_{\text{sist}} > 0$  proceso adiabático irreversible, sistema cerrado

$\Delta S_{\text{sist}} > 0$  proceso irreversible, sistema aislado

Durante un proceso irreversible podemos tomar el sistema + el entorno como un sistema aislado:

$\Delta S_{\text{sist} + \text{ent}} \equiv \Delta S_{\text{univ}} > 0$  proceso irreversible

- **Para cualquier proceso:**  $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$  - La energía no puede crearse ni destruirse, la entropía se puede crear pero no destruir -

Basado en hechos experimentales, como los anteriores, especialmente en los trabajos de Nernst de principios del S. XIX

**“La entropía de una sustancia pura, perfectamente cristalizada, tiende a cero cuando la temperatura tiende al cero absoluto”**

Para obtener la entropía absoluta de una sustancia basta calcular la variación de entropía entre el cero absoluto y la temperatura que se desee. Supongamos el **proceso reversible e isobárico**.

Ejemplo: **cálculo de la entropía de una sustancia gaseosa a 298 K** ( $N_2$ ,  $O_2$ , ...)

$$\Delta S = S_{298}^0 - S_0^0 = S_{298}^0 = \int_0^{T_f} \frac{c_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{c_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_e} + \int_{T_e}^{298} \frac{c_p(g)dT}{T}$$

### 3.5 Funciones de Gibbs y Helmholtz. Significado físico

### Tema 3. Segundo y Tercer Principio Termodinámica

- **SISTEMA AISLADO**, en un proceso espontáneo  $\Delta S_{\text{univ}} > 0 \Rightarrow$  **criterio de espontaneidad**
- **SISTEMA NO AISLADO ¿cuál es el criterio de espontaneidad?** Definimos dos nuevas funciones termodinámica:

$$\text{función de Helmholtz: } A = U - TS$$

$$\text{función de Gibbs: } G = H - TS$$

$$\bullet \mathbf{dA} = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = \mathbf{-SdT - PdV}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ dU = TdS - PdV \text{ (proceso reversible, sólo trabajo PV)} \end{array}$$

$$A = A(T, V)$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \bullet \mathbf{dG} = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = \\ = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = \mathbf{-SdT + VdP} \end{array}$$

$$G = G(T, P)$$

Significado físico de **G** y **A** (proceso reversible)

- $dG = d(H - TS) = d(U + PV - TS) = dU + d(PV - TS) = TdS + \delta w_{TOT} + PdV + VdP - TdS - SdT = -PdV + \delta w' (\neq P, V) + PdV + VdP - SdT = \delta w' (\neq P, V) - SdT + VdP$

$$(dG)_{P,T} = \delta w' (\neq P, V)$$

TRABAJO ÚTIL DISTINTO DE P-V

- $dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = TdS + \delta w_{p,v} + \delta w' - TdS - SdT = \delta w_{TOT} - SdT$

$$(dA)_T = \delta w_{TOT}$$

FUNCIÓN TRABAJO

- Para los procesos que ocurren a  $T$  y  $P$  ctes, la propiedad adecuada es  $G$ :

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS$$

Para un proceso infinitesimal:

A  $T, P$  constantes y considerando la desigualdad de Clausius:

$$\boxed{dG = \delta q - TdS \leq 0} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{dG} = \mathbf{0} \quad \text{en equilibrio, } T \text{ y } P \text{ constantes} \\ \mathbf{dG} < \mathbf{0} \quad \text{proceso espontáneo, } T \text{ y } P \\ \text{constantes} \end{array} \right.$$

La evolución espontánea en un proceso a  $P$  y  $T$  constantes es en el sentido en que  $G$  disminuya, y se habrá alcanzado el equilibrio cuando  $dG = 0$  (cuando el valor de  $G$  sea mínimo)

- Para los procesos que ocurren a  $T$  y  $V$  ctes, la propiedad adecuada es  $A$ :

$$A \equiv U - TS$$

Para un proceso infinitesimal:

A  $T$ ,  $V$  constantes y considerando la desigualdad de Clausius:

$$\boxed{dA = \delta q - TdS \leq 0} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{dA = 0} \quad \text{en equilibrio, } T \text{ y } V \text{ constantes} \\ \mathbf{dA < 0} \quad \text{proceso espontáneo, } T \text{ y } V \\ \text{constantes} \end{array} \right.$$

La evolución espontánea en un proceso a  $T$  y  $V$  constantes es en el sentido en que  $A$  disminuya, y se habrá alcanzado el equilibrio cuando  $dA = 0$  (cuando el valor de  $A$  sea mínimo)

### 3.7 Variación de $G$ con $T$ y $P$ . Ecuación de Gibbs-Helmholtz

### Tema 3. Segundo y Tercer Principio Termodinámica

- De acuerdo con la definición de  $G$ :  $G = U + PV - TS$

Para un proceso infinitesimal:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

- Puesto que  $G$  es una función de estado, en la que  $G = G(T, P)$ :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Ecuaciones que nos permiten  
calcular las variaciones de  $G$   
con  $T$  y  $P$

- Es más conveniente calcular la variación de  $G$  con  $T$  en términos de entalpía que de entropía:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G-H}{T} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

$G = H - TS$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_P$$

**Ecuación de Gibbs-Helmholtz**

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

- Esta ecuación es más útil cuando se aplica a cambios de estado o a reacciones químicas a  $P$  constante

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

• Entropía normal estándar de reacción

- En una reacción con coeficientes estequiométricos  $\nu_i$ , el cambio de entropía estándar es:

$$\Delta S_T^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,T,i}^\circ$$

Se puede calcular  $\Delta S_{m,298}^\circ$  a partir de entropías tabuladas  $S_{m,298}^\circ$

- Diferenciando respecto a  $T$ , teniendo en cuenta  $\left(\frac{\partial S_i}{\partial T}\right)_P = C_{P,i}/T$  e integrando:

$$\Delta S_{T_2}^\circ - \Delta S_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^\circ}{T} dT$$

- ✓ Se puede calcular  $\Delta S^\circ$  a cualquier  $T$  si se conoce a 298 K
- ✓ Como la ec. de Kirchhoff, se aplica sólo si no existe cambio de fase en el intervalo de  $T$  considerado

• **Energía de Gibbs estándar de reacción**

“La energía de Gibbs estándar de reacción (mejor, el cambio de energía)  $\Delta G_T^0$  de una reacción química es la variación de  $G$  que resulta de convertir los números estequiométricos de moles de los reactivos puros y separados, cada uno en su estado estándar a  $T$ , en los productos puros, separados, en sus estados estándar a  $T$ ”

$$\Delta G_T^0 = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^0$$

- Si en la reacción se forma una sustancia partiendo de sus elementos en sus formas de referencia,  $\Delta G_T^0$  es la energía de Gibbs estándar de formación  $\Delta G_{f,T}^0$  de la sustancia. Para un elemento en su forma de referencia a la temperatura  $T$ ,  $\Delta G_{f,T}^0$  es cero.

$$\Delta G_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,T,i}^0$$

- ¿Cómo obtener  $\Delta G_{f,298}^0$  ? A partir de los valores tabulados de  $\Delta H_{f,298,i}^0$  y  $S_{m,298,i}^0$  (puesto que  $G \equiv H - TS$ , y para un proceso isotérmico  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ )

- Para calcular  $\Delta G^0$  a una temperatura distinta de 298 K usaremos:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$