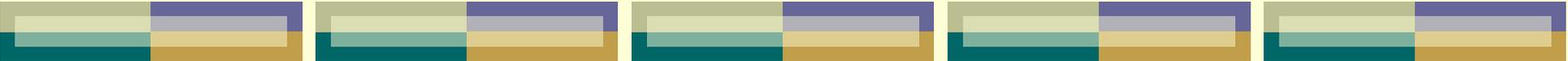


## ***Tema 3***

# ***Espontaneidad y Equilibrio***





# CONTENIDO

- 1.- Condiciones generales de equilibrio y espontaneidad.
  - 2.- Funciones de Helmholtz y de Gibbs.
  - 3.- Relaciones termodinámicas de un sistema cerrado en equilibrio
  - 4.- Potencial químico
- 

# 1.- CONDICIONES GENERALES DE EQUILIBRIO Y ESPONTANEIDAD.

## Primer y Segundo Principio de la Termodinámica



La energía del universo se conserva



La entropía del universo aumenta en procesos espontáneos

Condición general de espontaneidad y equilibrio

$$\Delta S_{Universe} \geq 0$$

$$dS_{universo} = dS_{sistema} + dS_{alrededores}$$

Complejo



## ¿Cómo se alcanza espontáneamente el equilibrio en un sistema cerrado?

*Suponemos que los alrededores son tan grandes que cualquier transferencia de energía desde o hacia el sistema no modifica su temperatura ( $q_{\text{alrededores reversible}}$ )*

$$dq_{\text{alrededores}} = -dq_{\text{sistema}}$$

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{sistema}} + \frac{dq_{\text{alrededores}}}{T} > 0$$

$$dS_{\text{sistema}} > -\frac{dq_{\text{alrededores}}}{T}$$

$$dS_{\text{sistema}} > \frac{dq_{\text{sistema}}}{T}$$

*Combinando esta ecuación con el primer principio*

$$dS_{\text{sistema}} > \frac{dq_{\text{sistema}}}{T}$$

$$dU = dq + dw$$



$$dU \leq TdS + dw$$

condición general de  
espontaneidad-equilibrio  
en sistemas cerrados

El signo **igual** corresponde a un sistema cerrado en **equilibrio**

El signo **menor** indica que el sistema sufrirá una **transformación espontánea**

## 2.- FUNCIONES DE HELMHOLTZ Y DE GIBBS

### 2.1 Transformaciones en sistemas cerrados con T y V constantes

Nueva función de estado **A**, **Función Trabajo o Energía de Helmholtz**

$$dU \leq TdS + dw = d(TS) - SdT + dw$$

↑

$$d(TS) = TdS + SdT$$

Reagrupando términos

$$d(U - TS) \leq -SdT + dw$$

$$\boxed{A \equiv U - TS}$$

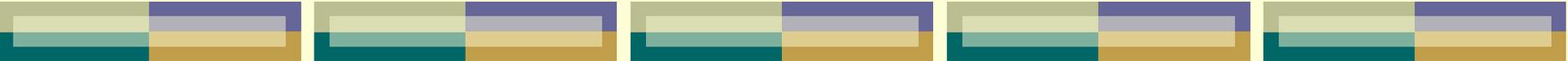
# Energía de Helmholtz

$$A = U - TS$$

-  Función de estado
-  Propiedad extensiva
-  Sus unidades son de energía (Julios)

$$dA \leq -SdT + dw$$

condición general de  
espontaneidad-equilibrio  
en sistemas cerrados


$$dA \leq -SdT + dw$$

- Si T=constante  $dA \leq dw$

Por esta razón se le llama **función trabajo**

Si definimos el trabajo como el realizado por el sistema

$$dw = -dw_{\text{porelsistema}}$$

$$W_{\text{porelsistema}} \leq -\Delta A$$

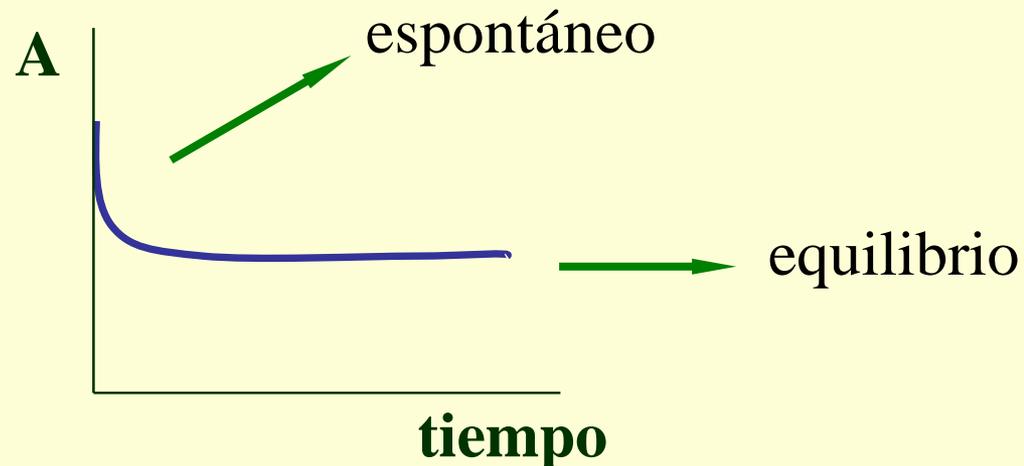
El trabajo que puede hacer el sistema sobre los alrededores es menor o igual que la variación de A, y será máximo cuando el proceso sea reversible



- Si T y V son constantes, y solo hay trabajo (P-V)

$$dA \leq -SdT + dw = -SdT - PdV \quad dA \leq 0$$

En un sistema cerrado que experimente un proceso espontáneo con T y V constantes, la energía de Helmholtz disminuye hasta alcanzar un valor mínimo en el equilibrio.



## 2.2 Transformaciones en sistemas cerrados con T y P constantes

Nueva función de estado, **G, Función de Gibbs, o Energía Libre de Gibbs**

$$dU \leq TdS + dw \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Solo } W \text{ (PV)}}}{=} TdS - PdV = d(TS) - SdT - d(PV) + VdP$$

$d(TS) = TdS + SdT$   
 $d(PV) = PdV + VdP$

Reagrupando términos

$$d(U - TS + PV) \leq -SdT + VdP$$

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

# Energía Libre de Gibbs

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



G es una función de estado



Es una propiedad extensiva



Sus unidades son de energía (Julios)

$$dG \leq -SdT + VdP$$

condición general de  
espontaneidad-equilibrio  
en sistemas cerrados con  
sólo W (PV)

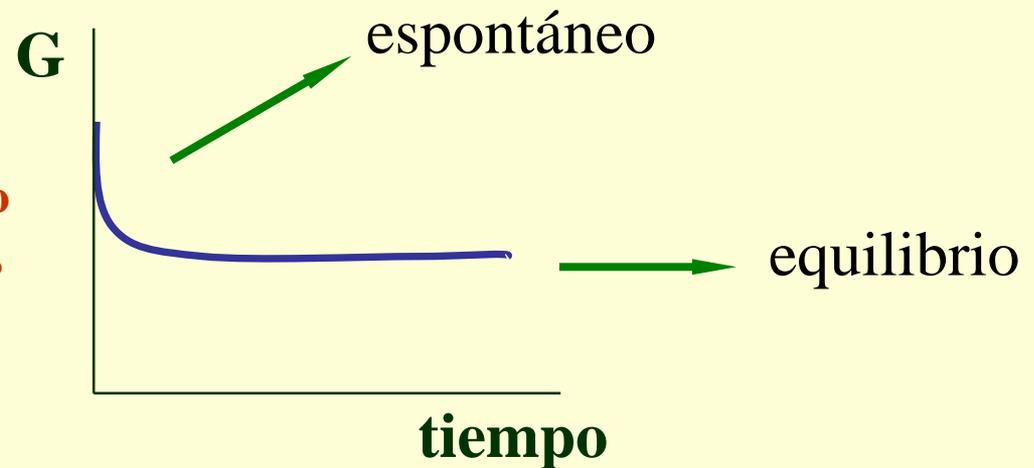
$$dG \leq -SdT + VdP$$

condición general de  
espontaneidad-equilibrio  
en sistemas cerrados con  
sólo W (PV)

• Si T=constante  $dG \leq VdP$

• Si T y P = constantes  $dG \leq 0$

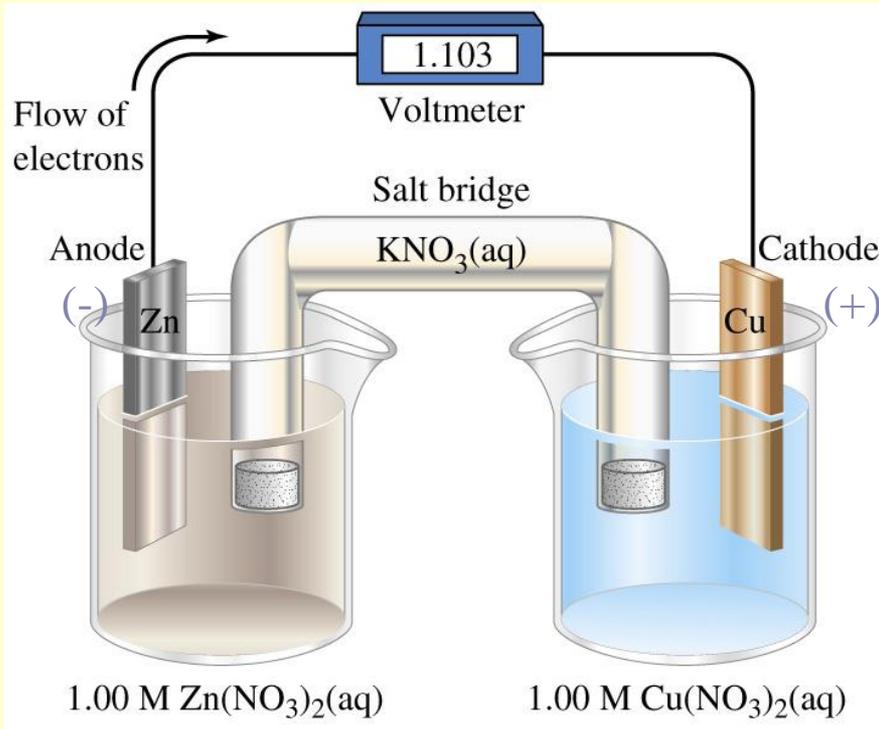
En un sistema cerrado que  
experimente un proceso espontáneo  
con T y P constantes, y sólo W(PV),  
la energía Gibbs disminuye hasta  
alcanzar un valor mínimo en el  
equilibrio.



Si el sistema cerrado, puede llevar a cabo  $W$  que no sea P-V

$$G = A + PV$$

$$dG = dA + PdV + VdP$$



$$dA \leq -SdT + dw$$

$$dG \leq -SdT + dw + PdV + VdP$$

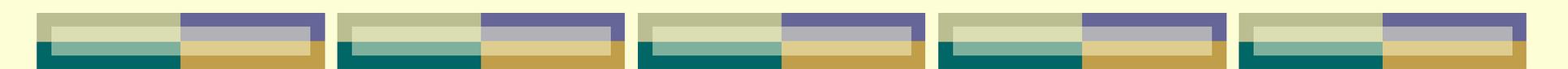
$$dw = dw_{noPV} - PdV$$

$$dG \leq -SdT + dw_{noPV} + VdP$$

Si P y T son constantes

$$dG \leq dw_{noPV}$$

$$W_{cel} = QE = nFE_{cel}$$


$$dG \leq dw_{no-PV}$$

Energía Libre “para realizar un trabajo”

Si definimos el trabajo como el realizado por el sistema

$$dw = -dw_{porelsistema}$$

$$W_{porelsistema} \leq -\Delta G$$

El trabajo que puede hacer el sistema (a T,P ctes) sobre los alrededores es menor o igual que la variación de G, y será máximo cuando el proceso sea reversible

$$W_{cel} = QE = nFE_{cel}$$

$$\Delta G = - nFE_{cel}$$


*¿Qué relación existe en la condición de  $S_{\text{universo}}$  máxima y  $G_{\text{sistema}}$  mínima, en un proceso reversible que ocurre a  $T$  y  $P$  constante para un sistema cerrado?*

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{alrededores}} + \Delta S_{\text{sistema}} = \frac{Q_{\text{alrededores}}}{T} + \Delta S_{\text{sistema}}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = -\frac{Q_{\text{sistema}}}{T} + \Delta S_{\text{sistema}} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} + \Delta S_{\text{sistema}} = \frac{-(\Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}})}{T}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = -\frac{\Delta G_{\text{sistema}}}{T}$$

## Criterios de Espontaneidad y Equilibrio para procesos en Sistemas Cerrados

Restricción	Proceso Espontáneo	Condición de Equilibrio
sistema aislado	$dS > 0$	$dS = 0$
ninguna	$dU < TdS + dw$ $dU - TdS + PdV - dw_{noPV} < 0$	$dU = TdS + dw$ $dU - TdS + PdV - dw_{noPV} = 0$
T constante	$dA < dw$	$dA = dw$
T y V constantes $W_{noPV} = 0$	$dA < 0$	$dA = 0$
T y P constantes $W_{noPV} = 0$	$dG < 0$	$dG = 0$

### 3.- RELACIONES TERMODINÁMICAS DE UN SISTEMA CERRADO EN EQUILIBRIO

Todas las relaciones entre funciones de estado de un sistema cerrado en equilibrio, se pueden obtener a partir de seis ecuaciones básicas

$$dU = TdS - PdV$$

$$A = U - TS$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

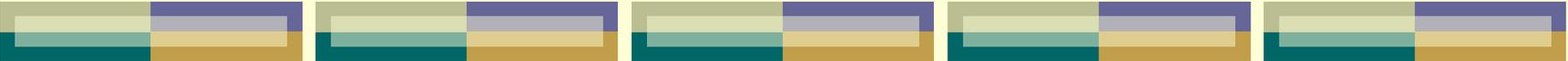
$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$



## *ECUACIONES DE GIBBS*

A partir de las definiciones de H, A y G se obtienen las ecuaciones de Gibbs para un sistema cerrado (en equilibrio)

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = (TdS - PdV) + PdV + VdP = TdS + VdP$$

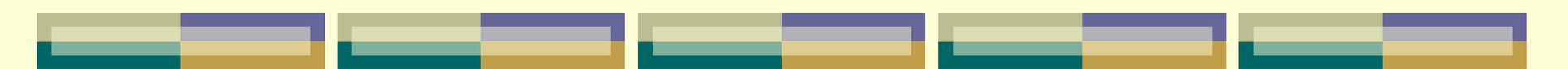
$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = (TdS + VdP) - TdS - SdT = -SdT + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP$$

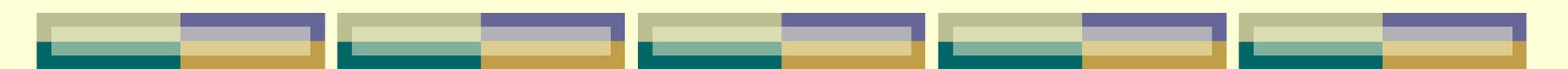
A partir de estas ecuaciones se pueden obtener las relaciones entre las distintas propiedades termodinámicas que no son fácilmente medibles

**Ejemplo**

$$dU = TdS - PdV$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \qquad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$



$$dH = TdS + VdP$$

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

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

$$dG = -SdT + VdP$$

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

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




## *ECUACIONES DE MAXWELL*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

¿Para que?

$$U \equiv f(V, T)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$C_V$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

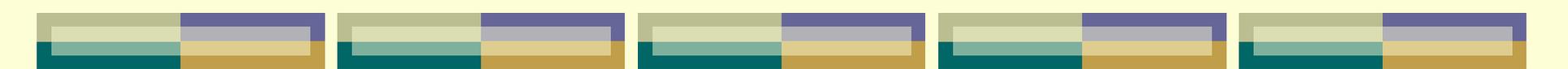
$$\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

$$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \right) = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

$$dU = \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + C_V dT = \left[ T \frac{\alpha}{\beta} - P \right] dV + C_V dT$$



Condiciones generales de equilibrio y espontaneidad  
en sistemas cerrados.

Funciones de Helmholtz y de Gibbs.

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{alrededores}} \geq 0$$

$$dU \leq TdS + dw$$

$$dA \leq -SdT + dw$$

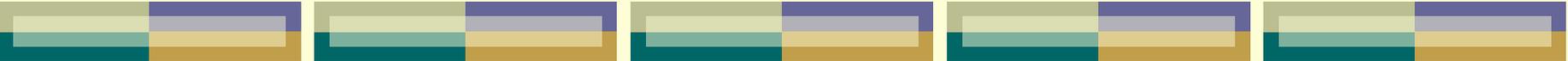
$$dG \leq -SdT + dw_{\text{noPV}} + VdP$$


## 4.- POTENCIAL QUÍMICO

Las ecuaciones de Gibbs deducidas no se pueden aplicar en sistemas abiertos ni en procesos irreversibles como una reacción química. Si la composición varía, el número de moles de sustancia es otra variable a considerar

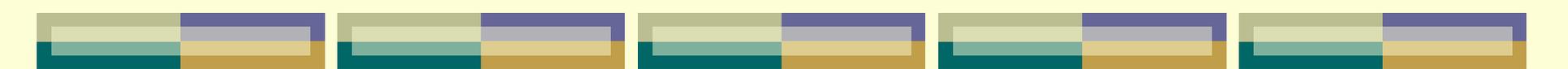
$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j-1}} dn_1 \dots$$

Así en el caso de una reacción química, lo que se hace es congelar la reacción y variar la composición del sistema de forma reversible modificando la composición en una cantidad  $dn_i$


$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^j \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

Potencial químico   $\mu_i$





Si consideramos sistemas en los que la composición puede cambiar las ecuaciones de Gibbs deben modificarse como:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

**Sistemas cerrados,  
en equilibrio,  
de una sola fase,  
solo trabajo P-V**



## *El potencial químico:*



Es una función de estado



Es una propiedad intensiva

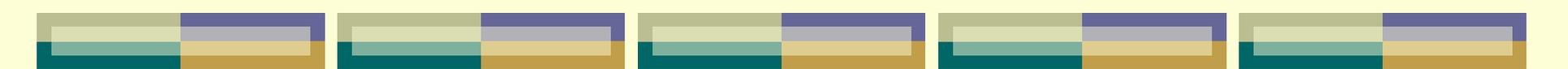


Sus unidades son julios/mol

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \bar{G}$$

*Para una sustancia pura el potencial químico es la energía de Gibbs molar*

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

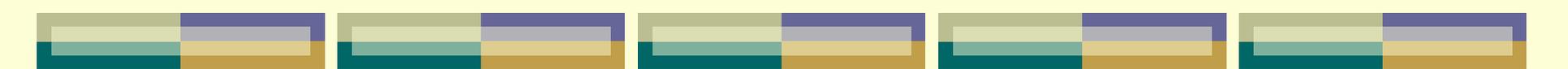


Si el sistema está constituido por varias fases, en cada una de ellas se puede asignar un valor a las propiedades extensivas, de forma que el valor total de estas será la suma de los valores en las distintas fases y cualquier variación vendrá dado por ejemplo por:

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha} dT + V^{\alpha} dP + \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

**De forma global para el sistema**

$$\underbrace{\sum_{\alpha} dG^{\alpha}}_{dG} = - \underbrace{\sum_{\alpha} S^{\alpha} dT}_{-SdT} + \underbrace{\sum_{\alpha} V^{\alpha} dP}_{VdP} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

**Todas las ecuaciones de Gibbs pueden reescribirse del siguiente modo:**

$$dU = TdS - PdV + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

**Sistemas en equilibrio,  
con varias fases,  
solo trabajo P-V**





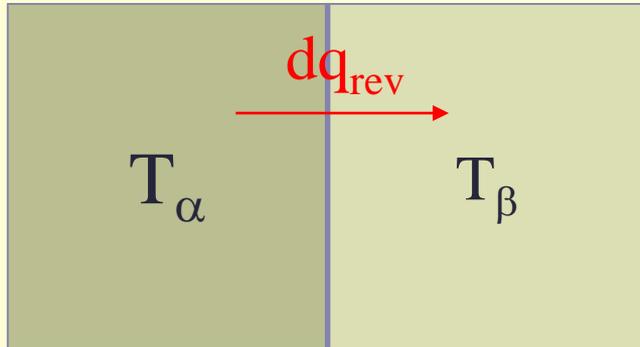
## Condición de equilibrio material

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

Cuando el sistema alcanza el equilibrio material no hay cambio macroscópico en la composición a lo largo del tiempo, y no hay transporte de materia de una parte a otra del sistema



## Condición de Equilibrio Térmico

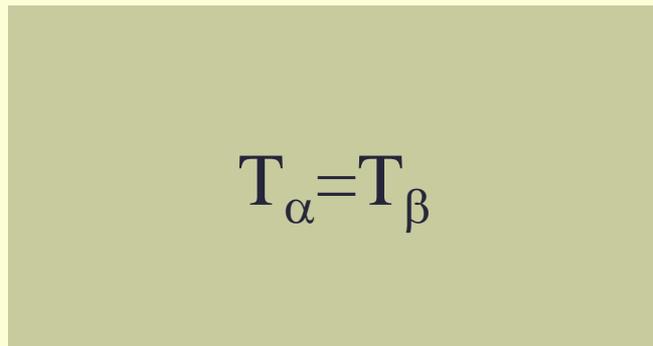


Proceso adiabático reversible

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sist}}$$

$$dS_{\alpha} = -\frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\alpha}} \quad dS_{\beta} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\beta}}$$

$$dS = dS_{\alpha} + dS_{\beta} = \left( \frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) dq_{\text{rev}}$$



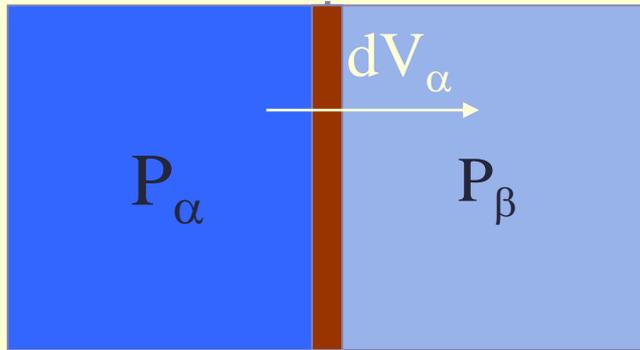
Proceso espontáneo

$$dS > 0 \quad \left( \frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) > 0$$

Equilibrio Térmico

$$\boxed{T_{\alpha} > T_{\beta}}$$

## Condición de Equilibrio Mecánico

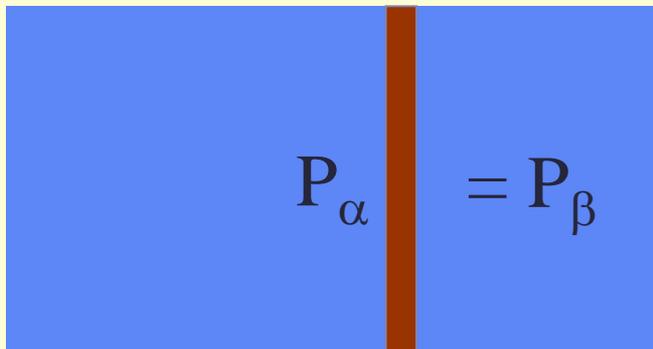


Proceso reversible, sistema cerrado,  
T constante y  $V_{\text{total}}$  constante

$$dA = -PdV - SdT = -PdV$$

$$dA_\alpha = -P_\alpha dV_\alpha \quad dA_\beta = -P_\beta dV_\beta$$

$$dA = dA_\alpha + dA_\beta = -P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta = (P_\beta - P_\alpha) dV_\alpha$$



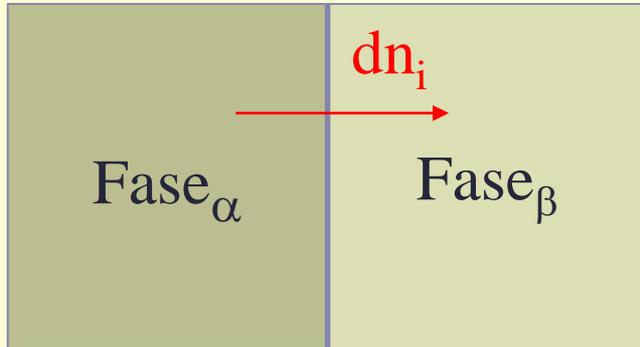
Proceso espontáneo

$$dA < 0 \quad (P_\beta - P_\alpha) < 0$$

Equilibrio Mecánico

$$\boxed{P_\beta < P_\alpha}$$

## Condición de Equilibrio Material (entre fases)



$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

Equilibrio Material

Proceso reversible, sistema cerrado,  
en equilibrio térmico y mecánico

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

$$\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} = 0$$

Proceso espontáneo

$$\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} < 0$$

$$(\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) dn_i < 0$$

$$(\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) < 0$$

$$\boxed{\mu_i^{\beta} < \mu_i^{\alpha}}$$

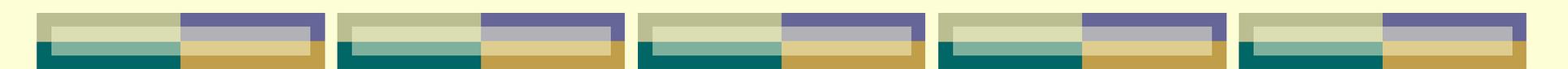
## POTENCIAL QUÍMICO DE UN GAS IDEAL

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \bar{G} \quad \text{Propiedad intensiva, (solo depende de T y P).}$$

¿Como varía el potencial químico con la presión si se mantiene la temperatura constante?.

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{dividiendo por el número de moles y siendo T constante}$$

$$d\mu = \bar{V}dP \quad \xrightarrow{\text{G.I.}} \quad d\mu = \frac{RT}{P}dP$$
$$\bar{V} = \frac{RT}{P}$$



Si el gas sufre una transformación desde  $P_1$  a una presión  $P_2$

$$\int_{P_1}^{P_2} d\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP$$

$$\mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si  $P_1$  es 1 bar, podemos definir el potencial químico normal del Gas Ideal puro como:

$$\mu(T, P_1) = \mu^0(T)$$

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$


## POTENCIAL QUÍMICO DE UNA MEZCLA DE GASES IDEALES

¿cuáles son las propiedades de una mezcla de gases ideales?



$$PV = n_{total}RT$$

$$n_{total} = \sum n_i$$

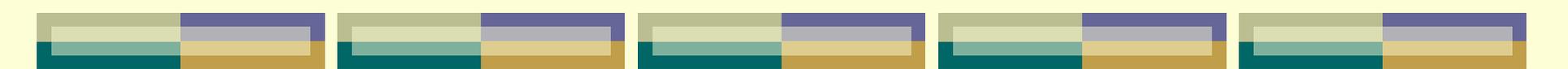


$$P_iV = n_iRT$$

$$P = \sum P_i$$



Cuando la mezcla de gases se realiza mezclando isotérmicamente los componentes puros, no hay transferencia de energía en forma de calor (suponiendo que no ocurre ninguna reacción química)



Para conocer el potencial químico de cada uno de los gases en la mezcla se hace el mismo razonamiento que para un gas puro

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

donde el miembro de la izquierda representa el potencial químico del gas i en la mezcla a la temperatura T y a la presión parcial  $P_i$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad \text{donde} \quad P_i = X_i P$$

