

Potenciales Termodinámicos

$$dU = T dS - P dV$$

Si queremos quitar dS definimos el **potencial libre de Helmholtz**:

$$F = U - TS$$

$$\begin{aligned}dF &= T dS - P dV - T dS - S dT = \\ &= -S dT - P dV\end{aligned}$$

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

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

Potenciales Termodinámicos

$$dU = T dS - P dV$$

Si queremos quitar dV definimos la **Entalpía**:

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ dH &= T dS - P dV + P dV + V dP = \\ &= T dS + V dP \end{aligned}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

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

Relaciones de Maxwell

$$\begin{aligned}dF &= -S dT - P dV = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV\end{aligned}$$

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

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

Relaciones de Maxwell

$$\begin{aligned}dH &= T dS + V dP = \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP\end{aligned}$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \right)$$

Potencial de Gibbs

$$G = U - TS + PV$$

$$\begin{aligned} dG &= T dS - P dV - T dS - S dT + P dV + V dP = \\ &= -S dT + V dP \end{aligned}$$

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

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

Maxwell:

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

Entropía

En sistema aislado la entropía sólo puede **aumentar**

$$\Delta S > 0$$

En un estado de equilibrio, la entropía es **máxima**

(si no fuera así, sucederían procesos espontáneos hasta alcanzar el máximo).

Potenciales Termodinámicos

$$dU = T dS - P dV$$

Intensiva	Extensiva	Sistema
Presión ($-P$)	Volumen V	Químico
Campo Eléctrico (E)	Polarización p	Eléctrico
Campo Magnético (B)	Magnetización M	Paramagnético
Tensión Superficial (τ)	Superficie A	Película Superficial

$$dU = T dS - P dV + E dp + B dM + \tau dA + \dots$$

Mínimo de Energía

$$dU = T dS - P dV + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + Y_3 dX_3 + \dots$$

En un estado de equilibrio, la entropía es **máxima**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$$

y la energía es **mínima**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0$$

Entalpía

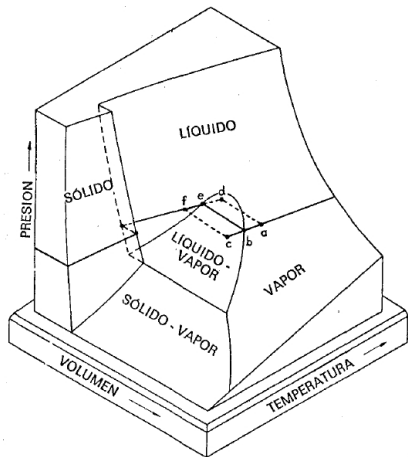
En un proceso a presión constante, dH es el calor que se entrega al sistema

$$dU = dQ - P dV$$

$$\begin{aligned}dH &= dU + P dV + V dP = dQ - P dV + P dV + V dP = \\ &= dQ + V dP\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$$

Entalpía



En un cambio de fase, el calor es el calor latente

$$L(P) = \Delta H = H_v - H_f$$

Entalpía

En una reacción la entalpía determina si esta es exotérmica (libera calor, $\Delta H < 0$) o endotérmica (se debe proporcionar calor para que ocurra):

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{prod}} - \sum \Delta H_{\text{react}}$$

Energía

Cuando un sistema realiza un proceso (reversible o irreversible) entre dos estados de equilibrio, el trabajo que **realiza** el proceso es:

$$W = (U_1 - U_2) + Q$$

Es decir, parte del trabajo lo realiza la energía interna que disminuye en $(U_1 - U_2)$, y en parte, fuentes térmicas con las que el sistema está en contacto, y proporcionan un flujo de calor de magnitud Q .

Una sola fuente de calor

$$\begin{aligned}\Delta S_u &= \Delta S_s + \Delta S_r = \\ &= (S_2 - S_1) + \Delta S_r \geq 0.\end{aligned}$$

Si llamamos Q al calor que suministra la fuente, esta baja su entropía en

$$\Delta S_r = -\frac{Q}{T},$$

por lo que

$$T(S_2 - S_1) \geq Q,$$

y

$$W_T = (U_1 - U_2) + Q \leq (U_1 - U_2) + T(S_2 - S_1).$$

Una sola fuente de calor

Definiendo

$$F \equiv U - TS,$$

$$\begin{aligned} W_T \leq & (U_1 - U_2) + T(S_2 - S_1) = (U_1 - U_2) + T(S_1 - S_2) = \\ & = F_1 - F_2, \end{aligned}$$

es decir

$$W_T \leq -\Delta F.$$

La energía libre de Helmholtz establece un límite superior al trabajo en cualquier proceso que tenga lugar entre dos estados de equilibrio a la misma temperatura, durante el cual se produzca un flujo de calor procedente de una sola fuente a esta temperatura.

Potenciales Termodinámicos

$$dU = T dS - P dV$$

Intensiva	Extensiva	Sistema
Presión ($-P$)	Volumen V	Químico
Campo Eléctrico (E)	Polarización p	Eléctrico
Campo Magnético (B)	Magnetización M	Paramagnético
Tensión Superficial (τ)	Superficie A	Película Superficial

$$dU = T dS - P dV + E dp + B dM + \tau dA + \dots$$

Trabajo Total

Suponiendo que realiza un sistema no es sólo PdV , sino que hay otros términos:

$$W_T = P(V_2 - V_1) + A_T,$$

donde $A_T = YdX$.

Entonces

$$W_T = P(V_2 - V_1) + A_T \leq -\Delta F$$

$$A_T \leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2).$$

Si no cambia el volumen

$$A_T \leq (F_1 - F_2).$$

Una sola fuente de calor

Si no se realiza trabajo, entonces

$$\begin{aligned} 0 &\leq -\Delta F = F_1 - F_2 \\ F_2 &\leq F_1 . \end{aligned} \tag{1}$$

Es decir, en un proceso en el que no se realiza trabajo (por ejemplo, a volumen constante) y en contacto con una fuente térmica, un proceso sólo puede ocurrir si F **disminuye**.

Proceso a presión externa constante

$$\begin{aligned} A_{TP} &\leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2) \\ &\leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2). \end{aligned}$$

Definiendo

$$G \equiv U - TS + PV = F + PV,$$

$$(G_1 - G_2) = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2),$$

es decir

$$A_{TP} \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2) = (G_1 - G_2).$$

Es decir

$$A_{TP} \leq -\Delta G$$

La función de Gibbs establece un límite superior al trabajo **distinto de PdV** en cualquier proceso que tenga lugar entre dos estados de equilibrio a la misma temperatura y presión.

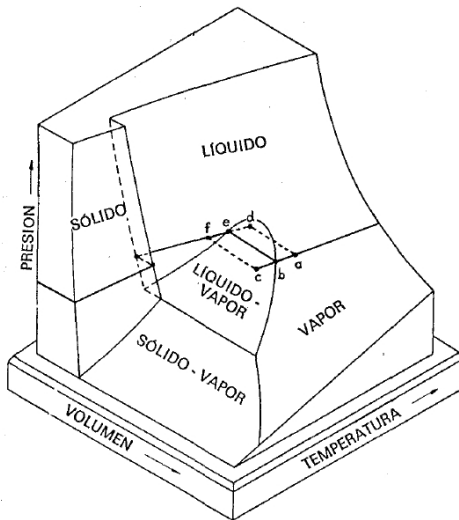
Proceso a presión externa constante

Si X es constante, o si el único trabajo es PdV , entonces

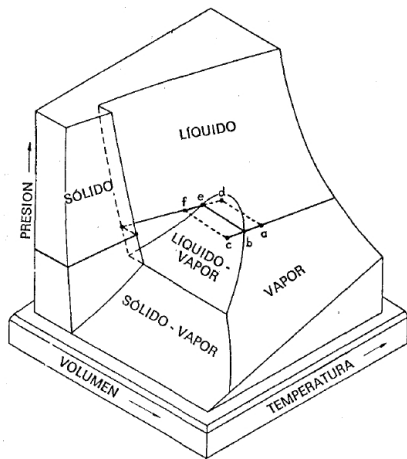
$$\begin{aligned} 0 &\leq -\Delta G = G_1 - G_2 \\ G_2 &\leq G_1. \end{aligned} \tag{2}$$

Es decir, tal proceso sólo puede ocurrir si G **disminuye**.

Equilibrio Estable e Inestable

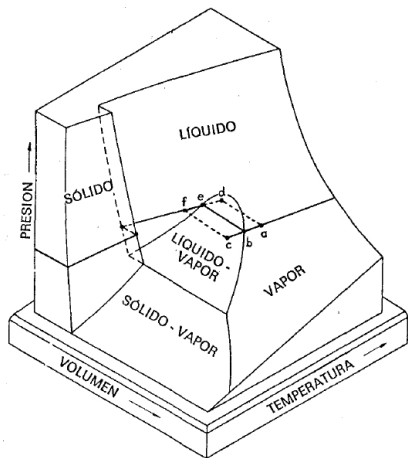


Vapor Sobreenfriado



- ▶ a , b , e , y f son puntos de equilibrio **estable**.
- ▶ Si el sistema está en a (vapor), y T disminuye (a P constante), podría pasarse al punto c que está **por encima** de la superficie $P - V - T$, y sigue siendo vapor. **Sobreenfriado**.
- ▶ Si se introduce una impureza (polvo o iones), pasa espontáneamente a f (líquido).
- ▶ Ver cámara de niebla de Wilson.

Líquido Sobrecalentado



- ▶ Si el sistema está en f (líquido), y T aumenta (a P constante), podría pasarse al punto d que está **por debajo** de la superficie $P - V - T$, y sigue siendo líquido. **Sobrecalentado**.
- ▶ Si se introduce una impureza (polvo o iones), pasa espontáneamente a a (vapor).
- ▶ Ver cámara de burbujas.

Estabilidad

Sistema aislado:

$$S_f > S_i$$

Un proceso **espontáneo** sólo puede tener lugar si la entropía **aumenta**. El estado final de equilibrio corresponde al de mayor entropía.

Estabilidad

Si el sistema no está completamente aislado:

1. Si el trabajo es nulo y el sistema está en contacto con una fuente de calor

$$F_f < F_i$$

2. Si el trabajo está en contacto con un entorno a T y P constantes

$$G_f < G_i$$

Estados Metastables

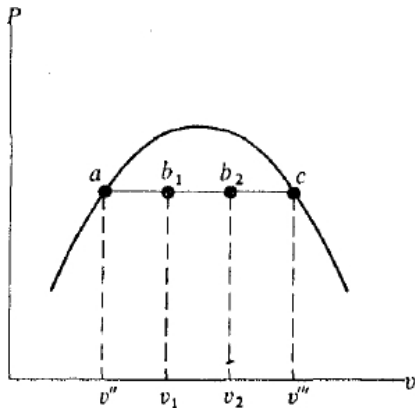
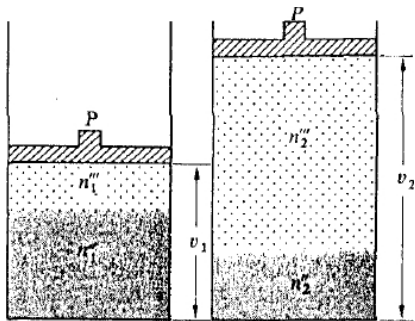
Supongamos que se puedan asignar valores a S , F , G , etc. a estados metastables:

1. Sistema encerrado por envoltura adiabática rígida, formado por dos partes a diferentes temperaturas y separados por pared adiabática.
2. Sistema en contacto con fuente a T , pero dividida internamente por una partición y las presiones son diferentes.
3. Caso anterior, pero los gases son diferentes.

Se quitan las restricciones y:

1. $S_f > S_i$.
2. $F_f < F_i$.
3. $G_f < G_i$.

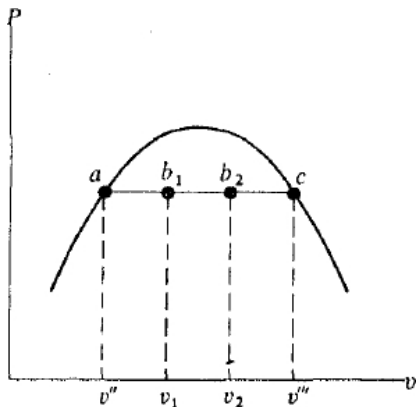
Transiciones de Fase



$$G_1 = n_{1f} g_f + n_{1v} g_v$$

$$G_2 = n_{2f} g_f + n_{2v} g_v$$

Transiciones de Fase



Quality:

$$X \equiv \frac{m_v}{m_f + m_v} = \frac{n_v}{n_f + n_v}$$

$$V = n_f v_f + n_v v_v$$

$$v = \frac{n_f v_f + n_v v_v}{n_f + n_g} =$$

$$= v_f(1 - X) + v_v X =$$

$$= v_f + (v_v - v_f) X$$

Transiciones de Fase

$$G_1 = n_{1f} g_f + n_{1v} g_v$$

$$G_2 = n_{2f} g_f + n_{2v} g_v$$

Número total de moles es constante:

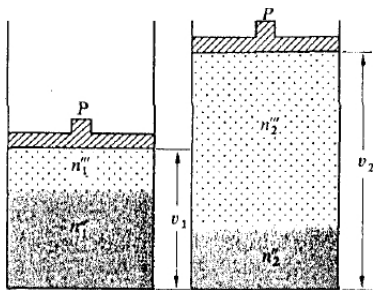
$$n_{1f} + n_{1v} = n_{2f} + n_{2v}$$

y como ambos estados son estables:

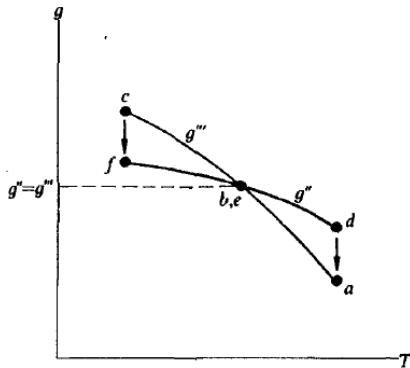
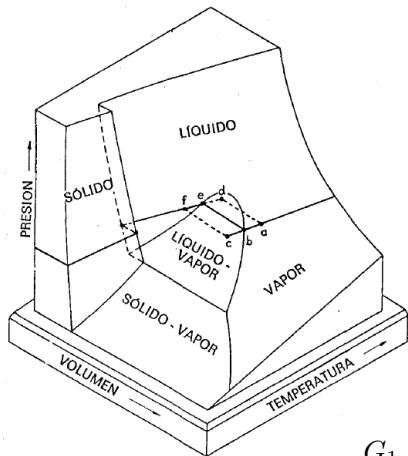
$$G_1 = G_2 \quad (3)$$

lo que implica

$$g_f = g_v$$



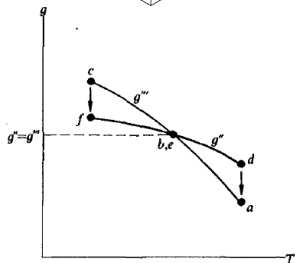
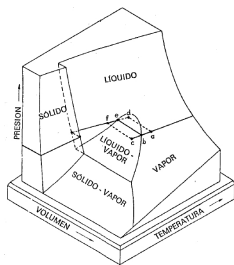
Transiciones de Fase



$$G_1 = G_2$$

$$g_f = g_v$$

Transiciones de Fase



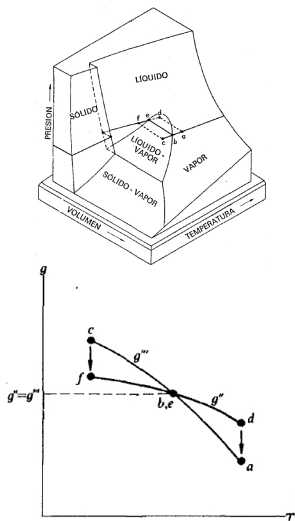
$$\left(\frac{\partial g_v}{\partial T}\right)_P = -s_v$$

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

$$s_v - s_f = \frac{L}{T} > 0.$$

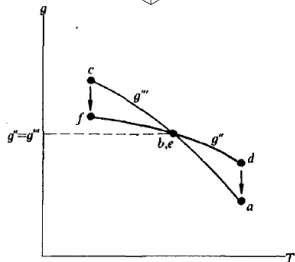
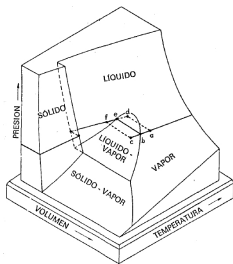
Como $s_v > s_f$, la pendiente en abc es mayor que en def . Las curvas se cortan en $g_f = g_v$.

Transiciones de Fase



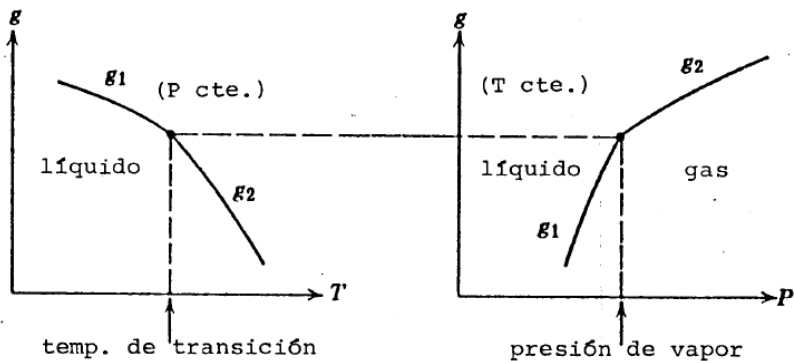
- ▶ c y f son dos estados posibles a la misma T y P . Pero $g_c > g_f$, por lo tanto, es posible la transición espontánea de c (equilibrio metastable) a f (estado de equilibrio estable).
- ▶ d y a se encuentran a la misma T y P . $g_d > g_a$. El estado a es de equilibrio estable.
- ▶ b y e son de equilibrio neutro, la sustancia puede existir indefinidamente en cualquier fase, o en ambas.

Transiciones de Primer Orden



- ▶ Si la sustancia no pasa por estados metastables (proceso $f - e - b - a$), la curva de g sólo consta de dos segmentos ($f - e$ y $b - a$).
- ▶ La transición vapor a líquido $a - b$ es de primer orden. g es continua, pero la derivada no lo es.

Transiciones de Fase



$$\left(\frac{\partial(g_v - g_f)}{\partial T} \right)_P = -(s_v - s_f) < 0$$

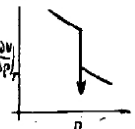
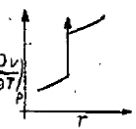
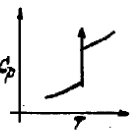
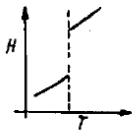
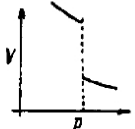
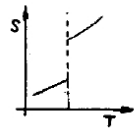
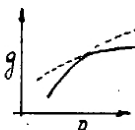
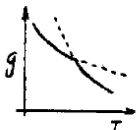
$$\left(\frac{\partial(g_v - g_f)}{\partial P} \right)_T = (v_v - v_f) > 0$$

Transiciones de 1^{er} Orden

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

$$H = G + TS$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T}\right) &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \\ &= \beta V \end{aligned}$$



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

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

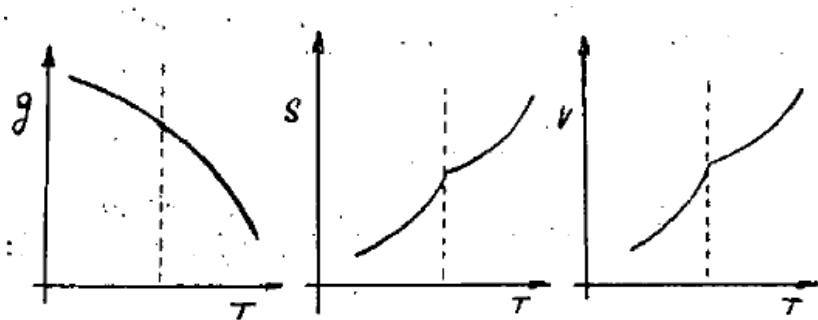
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ &= \kappa V \end{aligned}$$

Transiciones de Segundo Orden

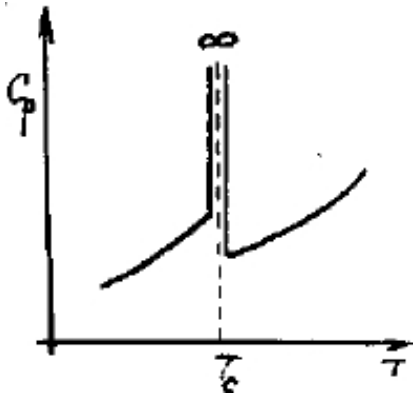
- ▶ Función de Gibbs continua.
- ▶ Derivada en primer orden continua.
- ▶ Derivada segunda discontinua:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_p}{T}.$$

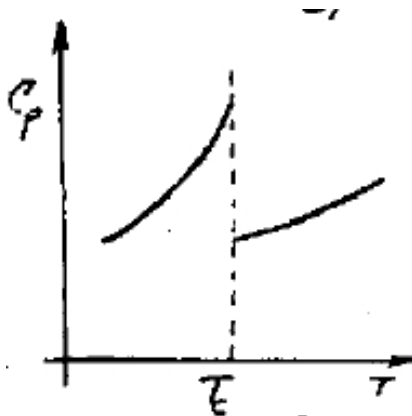
Transiciones de 2^{do} Orden



Calor Específico



Transición de 1^{er} orden



Transición de 2^{do} orden

Sistemas Multicomponente: Regla de fases de Gibbs

Supongamos que hay C componentes en el sistema:

$$G = U(T, P, N_1, N_2, \dots, N_C)$$
$$g = g(T, P, x_1, x_2, \dots, x_C)$$

donde la fracción molar se define

$$x_j \equiv \frac{N_j}{N_1 + N_2 + \dots + N_C}$$

Como $\sum_j x_j = 1$, hay $(C - 1) + 2$ variables independientes.

Regla de fases de Gibbs

Si estas C componentes coexisten en P fases, entonces hay $P(C - 1) + 2$ variables independientes.

Regla de fases de Gibbs

Ejemplo:

- ▶ Supongamos que hay dos componentes C (1 y 2) y que hay dos fases P coexistiendo en equilibrio (l y v)
- ▶ En este caso tenemos 2 parámetros independientes T y P , pero hay 4 variables adicionales: N_1^l , N_2^l y N_1^v y N_2^v (si tomamos fracciones molares, son sólo 2)
- ▶ Los potenciales se calculan con $g_l = g_i^l(T, P, x_1^l)$ y $g_i^v = g_v(T, P, x_1^v)$.

$$P(C - 1) + 2 = 2(2 - 1) + 2 = 4$$

Que son las variables que necesitamos: T, P, x_1^l, x_1^v .

Regla de fases de Gibbs

Los potenciales se calculan para cada componente, en cada fase

$$g_1^l = g_1^l(T, P, x_1^l)$$

$$g_2^l = g_2^l(T, P, x_1^l)$$

$$g_1^v = g_1^v(T, P, x_1^v)$$

$$g_2^v = g_2^v(T, P, x_1^v)$$

Pero en equilibrio, se igualan para cada componente

$$g_1^l = g_1^v \quad g_2^l = g_2^v$$

Por lo que se eliminan 2 variables $(P - 1) * C$ y sólo quedan 2 grados de libertad (por ejemplo T y P).

Regla de fases de Gibbs

Generalizando para C componentes y P fases:

$$\begin{aligned}g_1^l &= g_1^v = \dots = g_1^P \\g_2^l &= g_2^v = \dots = g_2^P \\&\vdots \\g_C^l &= g_C^v = \dots = g_C^P\end{aligned}$$

Hay $(P - 1)$ ecuaciones para cada uno de los C componentes.

Grados de libertad = Cantidad de variables - Ecuaciones

$$F = 2 + P(C - 1) - (P - 1) * C = 2 + C - P$$

Regla de fases: Ejemplos

1. 1 Componente y 1 Fase:

$$F = 2 + C - P = 2 + 1 - 1 = 2$$

(P y T).

2. 1 Componente y 2 Fases:

$$F = 2 + C - P = 2 + 1 - 2 = 1$$

(P ó T – están relacionadas por Clasius–Clapeyron).

3. 2 Componentes en equilibrio l–v:

$$F = 2 + C - P = 2 + 2 - 2 = 2$$

(T y x).

4. 1 Componente y 3 Fases:

$$F = 2 + C - P = 2 + 1 - 3 = 0$$

(Punto Triple).

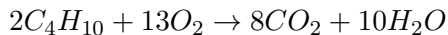
Regla de fases de Gibbs

Más Ejemplos:

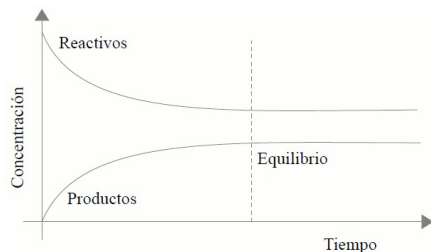
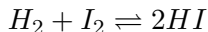
1. Agua y Sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), ambas en fase líquida.
2. Agua, Sacarosa y Ribosa ($C_5H_{10}O_5$), todas en fase líquida.
3. Agua, Sacarosa y Ribosa en fase líquida y Sacarosa precipitada.
4. Agua, Sacarosa y Ribosa en fase líquida y Sacarosa y Ribosa precipitadas.

Equilibrio Químico

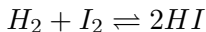
Hay reacciones que transcurren hasta consumir uno de los reactivos (irreversibles). Por ejemplo, Butano y Oxígeno:



Otras transcurren de manera ilimitada, sin que ninguno de los reactivos se consuma totalmente. Por ejemplo, Hidrógeno y Yodo (forma Yoduro de Hidrógeno) :



Equilibrio Químico



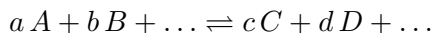
A 450°C:

Exp.	$[H_2]_0$	$[I_2]_0$	$[HI]_0$	$[H_2]_{eq}$	$[I_2]_{eq}$	$[HI]_{eq}$	K_c
1	1	1	0	0.21	0.21	1.58	56.6
2	0	0	2	0.21	0.21	1.58	56.6
3	1	0	1	1.017	0.017	0.99	56.6
4	0	1	1	0.017	1.017	0.99	56.7
5	1	1	1	0.315	0.315	2.37	56.6

$$K_c \equiv \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}}$$

Constante de Equilibrio

Para una reacción general:



$$K_c \equiv \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d \cdots}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b \cdots}$$

K_c depende de la Temperatura.

Constante de Equilibrio

Definiendo

$$K_p \equiv \frac{P_c^c P_d^d \dots}{P_a^a P_b^b \dots}$$

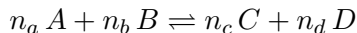
Es fácil demostrar que

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

donde $\Delta n = c + d - (a + b)$.

Constante de Equilibrio

Supongamos la reacción:



Recordemos que $dG = -S dT + V dP$.

Imponemos 2 condiciones:

1. Isoterma (o más relajado: $T_f = T_i$).
2. Gas Ideal

$$dG = V dP = nRT \frac{dP}{P}$$

Constante de Equilibrio

$$dG = V dP = nRT \frac{dP}{P}$$

$$G(T, P) = G(T, P_0) + nRT \ln \frac{P}{P_0} \equiv G^0(T) + nRT \ln Q$$

Para cada especie se escribe:

$$g_i(T, P) = g_i^0(T) + nRT \ln p_i$$

donde $p_i = \frac{P_i}{P_0}$.

Constante de Equilibrio

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \Delta G_{\text{prod}} - \Delta G_{\text{react}} \\
 &= (n_c g_c + n_d g_d + \dots) - (n_a g_a + n_b g_b + \dots) = \\
 &= (n_c(g_c^0 + RT \ln p_c) + n_d(g_d^0 + RT \ln p_d) + \dots) + \\
 &\quad - (n_a(g_a^0 + RT \ln p_a) + n_b(g_b^0 + RT \ln p_b) + \dots)
 \end{aligned}$$

y agrupando queda

$$\Delta G = \Delta G^0(T) + RT \ln K_p$$

donde

$$\Delta G^0(T) = (n_c g_c^0 + n_d g_d^0 + \dots) - (n_a g_a^0 + n_b g_b^0 + \dots)$$

y

$$K_p = \left[\frac{p_c^{n_c} p_d^{n_d} \dots}{p_a^{n_a} p_b^{n_b} \dots} \right]$$

Constante de Equilibrio

$$\Delta G = \Delta G^0(T) + RT \ln K_p$$

En equilibrio $\Delta G = 0$ y por lo tanto

$$\Delta G^0(T) = -RT \ln K_p$$

es la variación de energía libre normal para la reacción. Mide lo lejos que está el sistema reaccionante, de la situación de equilibrio. También se puede calcular la inversa:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0(T)}{RT}} = 10^{-\frac{\Delta G^0(T)}{2.303 RT}}$$