



Tema 4. Principios de espontaneidad y equilibrio.

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

Javier Izquierdo Pérez

Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – jizquier@ull.edu.es

Bibliografía relevante:

1. SANZ PEDRERO, P. Fisicoquímica para Farmacia y Biología, Ediciones Científicas y Técnicas, Barcelona (España), 1992.
2. CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, USA, 1983

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio.
 1. Sistemas aislados
 2. Transformaciones a temperatura y presión constante
 3. Resumen de predicciones y simplificaciones
2. Ecuación fundamental energía libre de Gibbs.
 1. Varios componentes: potencial químico
 2. Varios componentes y varias fases
3. Tipos de equilibrio
4. Expresiones para el potencial químico

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio.

¿Cómo podemos predecir si un proceso ocurrirá espontáneamente?

Primer principio

Distinguiremos tipos de trabajo:

$$d'Q = dU + d'W$$

➤ Expansión-compresión pdV
➤ Otros $d'W_{\neq exp}$

$$d'Q = dU + [pdV + d'W_{\neq exp}]$$

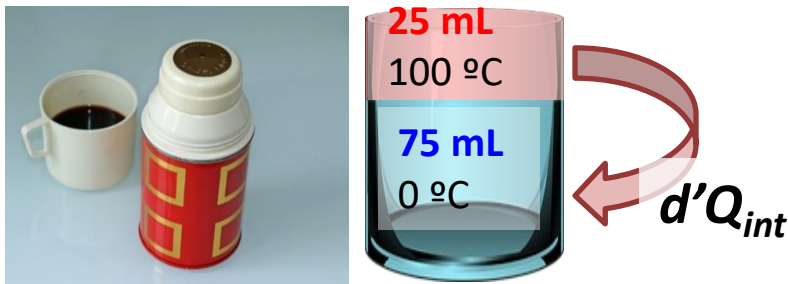
Segundo principio

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}, \text{ o bien } TdS \geq d'Q$$

Condición general de equilibrio ($= 0$) y espontaneidad (> 0)

$$TdS - dU - pdV - d'W_{\neq exp} \geq 0$$

a) Situación en sistema aislado



b) Reacción química a T y p controlada

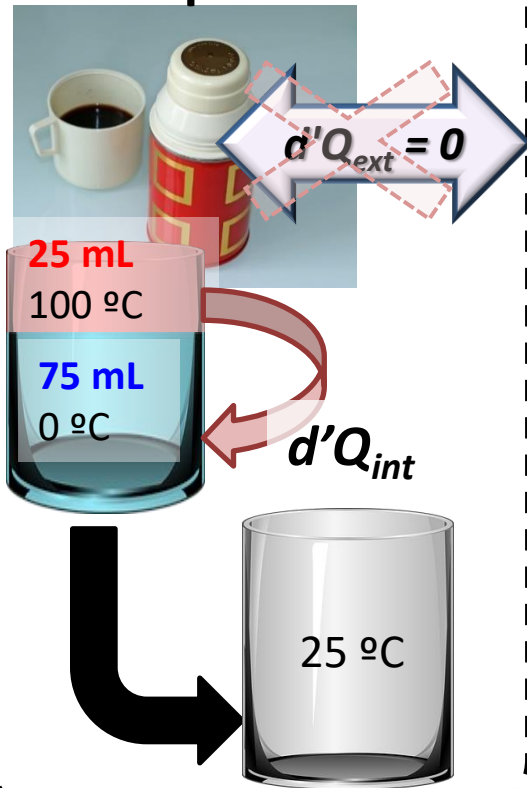


Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio. **Sistemas aislados**

Aádimos 25 mL de agua (α) a **100** °C; y 75 mL (β) a **0** °C.

Expectativa



Un proceso reversible en un sistema aislado transcurre en equilibrio (térmico)

$$d'Q_{\text{ext}} = d'Q_{\alpha} + d'Q_{\beta} = 0 \quad d'Q_{\text{int}} = |d'Q_{\alpha}| = |d'Q_{\beta}|$$

Análisis interno del sistema

No hay transferencia de calor hacia el exterior ni con el recipiente (idealmente) pero sí entre fases

Fase α

$$dS_{\alpha} = \frac{-d'Q_{\text{int}}}{T_{\alpha}}$$

Fase β

$$dS_{\beta} = \frac{d'Q_{\text{int}}}{T_{\beta}}$$

Tema 4A. Segundo y Tercer Principio.

4. Segundo Principio de la Termodinámica

La formulación matemática del 2º Principio se describe por la *desigualdad de Clausius*

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}$$

Proceso **reversible** $\rightarrow dS = \frac{d'Q_{\text{rev}}}{T}$

Proceso **irreversible** $\rightarrow dS > \frac{d'Q_{\text{irrev}}}{T}$

$$dS = 0$$

$$T_{\alpha} = T_{\beta}$$

$$dS > 0$$

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

Cualquier transferencia de calor ocurre de mayor a menor temperatura

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio. **Temperatura y presión constante**

$$TdS - dU - pdV - d'W_{\neq exp} \geq 0$$

$$\begin{array}{ccccc} p & x & dV & = & d(pV) \\ T & x & dS & = & d(TS) \end{array}$$

La condición general de espontaneidad se convierte en

$$d(TS) - dU - d(pV) \geq d'W_{\neq exp}$$

$$d(\underbrace{U + pV}_{H} - TS) \leq d'W_{\neq exp}$$
$$G = H - TS$$

Se obtiene una expresión **$H - TS$** que cumple lo siguiente:

- Tiene unidades de energía, aunque no pueda identificarse con una forma de energía
- Es combinación de una función de estado (H) y un producto de función de estado (S) y variable termodinámica (T), suficiente para describir el estado del sistema

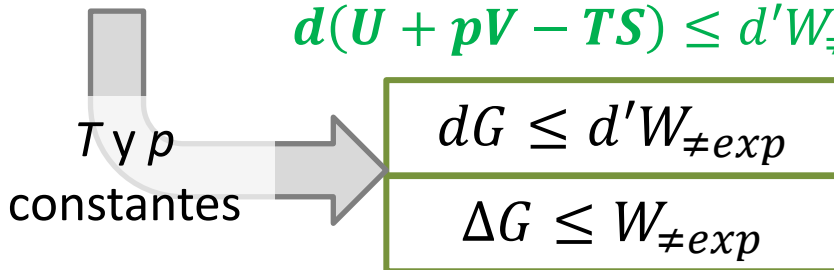
$H - TS$ es una función de estado del sistema, llamada **energía libre de Gibbs, G**

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio. Temperatura y presión constante

$$TdS - dU - pdV - d'W_{\neq exp} \geq 0$$

$$d(U + pV - TS) \leq d'W_{\neq exp}$$



Si además no se produce trabajo diferente al de expansión-compresión

$$d''W_{\neq exp} = 0$$

$$dG \leq 0$$

$$\Delta G \leq 0$$

- Por tanto, **en condiciones de presión y temperatura controlada** (como en el organismo humano), siendo el **único trabajo** transferible de **expansión-compresión**, podemos afirmar que un proceso es espontáneo si cumple que:

$$\Delta G \leq 0$$

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Por un lado, liberar calor a presión constante ($\Delta H < 0$) es favorable

Por otro lado, también se favorece que el sistema se desordene ($\Delta S > 0$)

"Liberar calor" y "desordenar" son las **fuerzas impulsoras** de un cambio espontáneo en estas condiciones

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio. Temperatura y presión constante

- Por tanto, en condiciones de presión y temperatura controlada (como en el organismo humano), siendo el único trabajo transferible de expansión-compresión, podemos afirmar que un proceso es espontáneo si cumple que:

$$\Delta G \leq 0$$

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Por un lado, liberar calor a presión constante ($\Delta H < 0$) es favorable

Por otro lado, también se favorece que el sistema se desordene ($\Delta S > 0$)

La disolución del KNO_3 ocurre espontáneamente sólo a partir de cierta temperatura

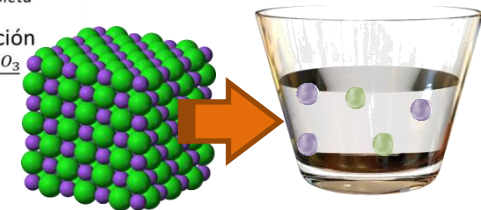
Práctica 2. Determinación de las magnitudes termodinámicas del KNO_3 a partir de su solubilidad en agua a varias temperaturas

2. Mag. Termodinámicas KNO_3



$$\text{Concentración } c = \frac{\text{mol } \text{KNO}_3}{\text{Vol.}}$$

ΔS es positiva
El desorden se incrementa



ΔH es positiva
De hecho, fue necesario suministrar calor para disolver

En este caso, de las **fuerzas impulsoras**, la que domina y hace el proceso espontáneo es el **aumento de entropía**

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio. Temperatura y presión constante

Condiciones de T y p controlada

Si además $d'W_{\neq exp} = 0$

$$\Delta G \leq W_{\neq exp}$$

$$\Delta G \leq 0$$

Que se transfiera $W_{\neq exp}$ depende de cómo se configure el experimento

Ejemplo en la
Práctica 2:

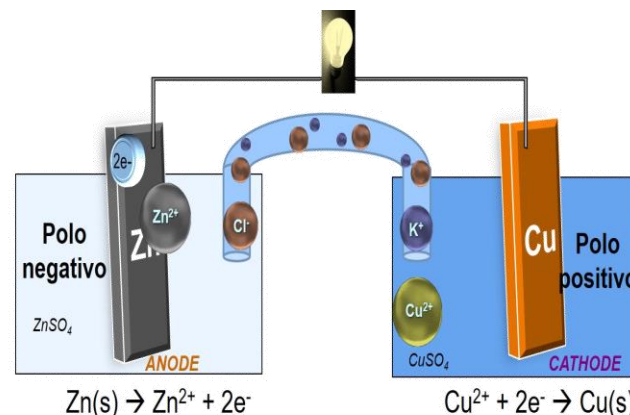
Entalpía Zn - CuSO₄

Reacción redox:

- Semirreacción de oxidación $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Semirreacción de reducción $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$



Si separamos ambas semirreacciones y permitimos un flujo de electrones se produce un **trabajo eléctrico** que nada tiene que ver con expansión-compresión



$$\Delta G < W_{electrico}$$

Si ocurre a T y p constantes (no es exactamente el caso de la práctica) **dentro en un único recipiente** la condición que cumple para ser espontánea es

$$\Delta G < 0$$

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio. **Resumen y simplificaciones**

Primer principio

$$dU = d'Q_{rev} - d'W$$

Segundo principio

Espontaneidad $d'Q_{rev} < TdS$

Equilibrio $d'Q_{rev} = TdS$

Dan como resultado la condición general de espontaneidad y equilibrio

$$TdS - dU - pdV - d'W_{\neq exp} \geq 0$$

En un Sistema aislado

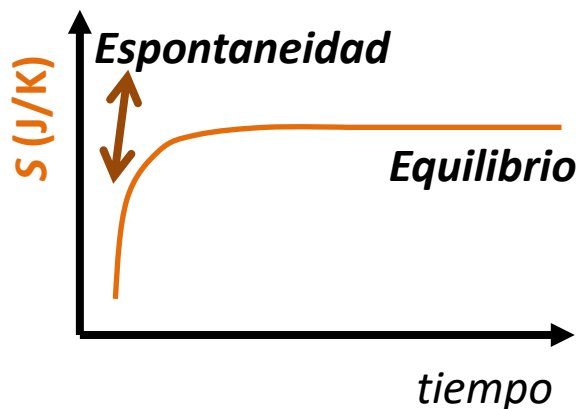
Espontaneidad

$$dS > 0$$
$$\Delta S > 0$$

Equilibrio

$$dS = 0$$
$$\Delta S = 0$$

Dan como resultado



Todos los sistemas evolucionan con el tiempo disminuyendo su energía al variar una **función de estado** hasta un valor estable al llegar al equilibrio

En un sistema aislado la **entropía aumenta en cada proceso espontáneo**, hasta llegar al equilibrio. A partir de este momento la entropía se mantiene constante mientras el sistema permanece en equilibrio.

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

1. Predicción general de espontaneidad y equilibrio. **Resumen y simplificaciones**

Primer principio

$$dU = d'Q_{rev} - d'W$$

Segundo principio

Espontaneidad $d'Q_{rev} < TdS$

Equilibrio $d'Q_{rev} = TdS$

Dan como resultado la condición general de espontaneidad y equilibrio

$$TdS - dU - pdV - d'W_{\neq exp} \geq 0$$

En un sistema sometido a temperatura y presión constantes

Espontaneidad

$$dG < d''W_{\neq exp}$$

$$\Delta G < W_{\neq exp}$$

Equilibrio

$$dG = d''W_{\neq exp}$$

$$\Delta G = W_{\neq exp}$$

Y si $W_{\neq exp} = 0$

(el trabajo intercambiable por el sistema solo puede ser trabajo de expansión-compresión)

$$dG < 0$$

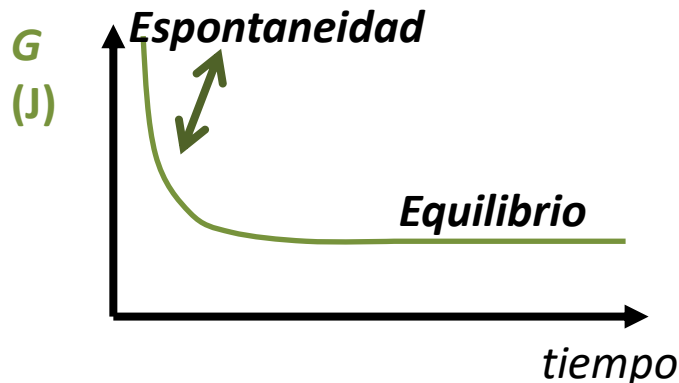
$$\Delta G < 0$$

$$dG = 0$$

$$\Delta G = 0$$

Todos los sistemas evolucionan con el tiempo disminuyendo su energía al variar una **función de estado** hasta un valor estable al llegar al equilibrio

En un sistema sometido a *temperatura y presión* controlada, la función de estado **energía libre de Gibbs disminuye en cada proceso espontáneo** hasta llegar a un valor constante. A partir de este momento G no varía mientras el sistema permanezca en equilibrio.



Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

2. Ecuación fundamental energía libre de Gibbs

Primer principio

$$dU = d'Q_{rev} - d'W$$

Segundo principio

Espontaneidad $d'Q_{rev} < TdS$

Equilibrio $d'Q_{rev} = TdS$

Bajo estas condiciones también puede demostrarse* que dG puede expresarse mediante

$$dG = -SdT + Vdp$$

Y si $W_{\neq exp} = 0$
(el trabajo intercambiable por el sistema solo puede ser trabajo de expansión-compresión)

Una de las cuatro **ECUACIONES FUNDAMENTALES DE LA TERMODINÁMICA**

Si el sistema sólo tiene una fase y un componente, esta ecuación fundamental es equivalente a:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

Ya que permite definir la función de estado del sistema en función de las dos variables que se necesitan (T y p)

$$*dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp$$

11

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

6. Dependencias entre variables: grados de libertad

¿Para cuántas **variables termodinámicas** hay **libertad** de adquirir cualquier valor?

¿Cuántas variables termodinámicas se necesitan para poder predecir todas las demás y saber en qué estado está un sistema?

GRADOS LIBERTAD L = **Nº Componentes** C - **Nº Fases** F + **Valor de partida** 2

GRADOS DE LIBERTAD
Nº de variables termodinámicas necesarias

Un sistema con **un solo componente** (por ejemplo, agua) y **una sola fase** (por ejemplo, fase líquida):

$$L = 1 - 1 + 2 = 2$$

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

7. Ecuación de estado de un sistema

UN SISTEMA DE UNA FASE Y UN COMPONENTE QUEDA DEFINIDO CONOCIENDO ÚNICAMENTE DOS VARIABLES TERMODINÁMICAS, siendo las demás dependientes de estas dos

Para definir un sistema de una fase y un componente basta con conocer p y T ; o p y $\bar{V}$; o T y $\bar{V}$

Las variables de estado dependen entre sí y pueden relacionarse matemáticamente por ejemplo: el volumen de un gas depende de la temperatura y de la presión

$\bar{V} = f(P, T)$ Se lee como "el volumen molar $\bar{V}$ es una función f de la presión P y temperatura T "

Si una función $f(x, y)$ sólo depende de dos variables x e y , entonces sus diferenciales cumplen:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

2. Ecuación fundamental energía libre de Gibbs

Primer principio

Segundo principio

$$W_{\neq exp} = 0$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Si el sistema sólo tiene una fase y un componente, esta ecuación fundamental es equivalente a:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

Pero si hubiera más componentes y/o más fases necesitaremos más variables para definir el sistema

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta_i}\right)_{T,p,\dots} \cdot d\zeta_i + \dots$$

Hasta tantas variables como predice la *Regla de Fases*

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

6. Dependencias entre variables: grados de libertad

¿Para cuántas variables termodinámicas hay libertad de adquirir cualquier valor?

¿Cuántas variables termodinámicas se necesitan para definir un sistema?

GRADOS DE LIBERTAD L $=$ **Nº Componentes** C $-$ **Nº Fases** F $+ 2$

GRADOS DE LIBERTAD
Nº de variables termodinámicas necesarias

Un sistema con un solo componente (por ejemplo, agua) y una sola fase (por ejemplo, fase líquida):
 $L = 1 - 1 + 2 = 2$

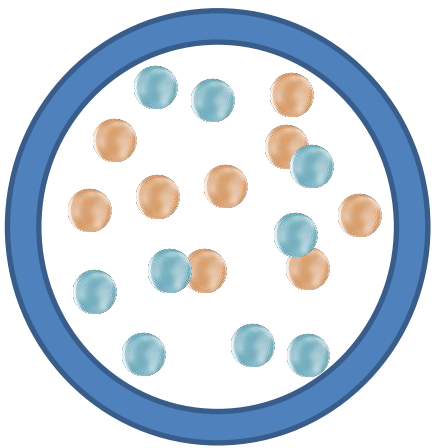
$$\text{GRADOS LIBERTAD} = \text{Nº Componentes} - \text{Nº Fases} + \text{Valor de partida}$$

$$L = C - F + 2$$

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

2.1 Varios componentes: Potencial químico

- Si hay **una** sola fase (por ejemplo, gas, líquido o sólido) pero **tres** componentes
 $L = 3 - 1 + 2 = 4$ variables necesarias
- Dos de las variables son temperatura y presión.
- Las otras dos dependen de los componentes y sus reacciones. Si tenemos tres gases A , B y AB entonces dG se debe expresar como función de T , p y dos de estos componentes:



$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} dn_B$$

μ_A μ_B

μ_i : **potencial químico** del compuesto i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

En julios/mol

Integrando esta expresión puede obtenerse que el potencial químico equivale a la energía libre de Gibbs molar de una sustancia (magnitud intensiva)

$$\mu_i = \frac{G_i}{n_i}$$

La ecuación fundamental queda

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

En general

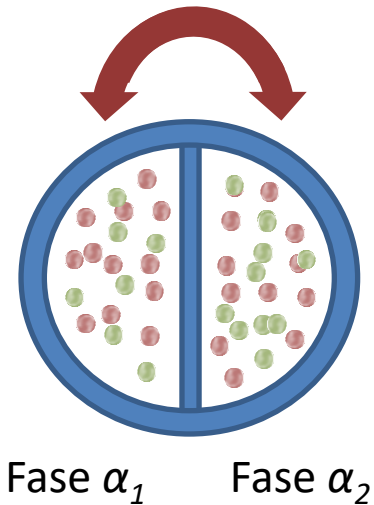
$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

2.2 Varios componentes y varias fases

- Si además hay varias fases, pueden transferirse moles de una fase a otra.
- El potencial químico de cada componente puede ser diferente en cada fase

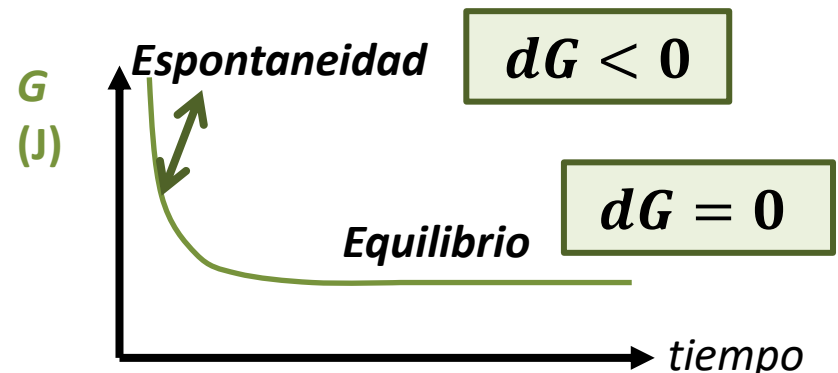
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$



Ecuación fundamental que describe procesos naturales según su variación de energía libre de Gibbs, cumpliendo:

- Primer y Segundo Principio
- Transferencia de materia entre varias fases (si existen)
- Presencia de uno o varios componentes

Recuerden que dG determina qué procesos son espontáneos o permanecen en equilibrio cuando las condiciones imponen temperatura y presión constantes



Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

3. Tipos de equilibrio

Por tanto, que haya una transformación en equilibrio a T y p constantes implica que esta ocurra con cambio nulo en la energía libre de Gibbs ($dG = 0$). Esto supone:

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

Equilibrio

$$dG = 0$$

$$SdT = 0$$

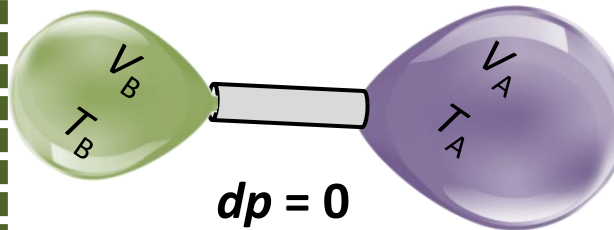


$$dT = 0$$

Condición de
Equilibrio térmico

Se ha reducido S por
transferencia de Q
hasta igualar
temperaturas

$$Vdp = 0$$



$$dp = 0$$

Condición de
Equilibrio mecánico

Para alcanzarlo debe
llegarse a una relación de
volúmenes

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

Condición de
Equilibrio químico

- Para cada componente
- En cada fase

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

3. Tipos de equilibrio

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

Condición de **Equilibrio químico**

- Para cada componente
- En cada fase

- Puede ocurrir que no haya cambios en el número de moles ($dn = 0$)
 - ni por reacciones químicas dentro de una fase
 - ni por una transferencia de materia de una fase a otra

PERO NO NECESARIAMENTE un sistema en equilibrio está estático

- También existen los **Equilibrios químicos dinámicos** en los que
 - los componentes reaccionan
 - ocurren transferencias entre fases
- Pero los potenciales químicos μ_i^{α} y los cambios en los números de moles producen variación nula en el sumando $\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

4. Expresiones del potencial químico

Es más sencillo analizar los cambios de potencial químico en función de la presión suponiendo temperatura constante ($dT = 0$)

$$dG = -SdT + Vdp \rightarrow d\mu = \bar{V}dp \rightarrow \text{integración...}$$

Para sólidos y líquidos

Para la mayoría el volumen varía muy poco con la presión, por lo que se puede sacar de la integral en buena aproximación

$$\mu_2 = \mu_1 + \bar{V}(p_2 - p_1)$$

Para gases (ideales)

$$\int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

*Estamos analizando
a $T = cte$*

Si $p_1 = 1 \text{ atm}$
(condiciones estándar)

$$\mu^i = \mu^{i,0} + RT \ln(p^i)$$

**Sólo válido con la presión
parcial en atmósferas**