

Según las definiciones anteriores, un procesos a  $V$  y a  $T = \text{cte}$  será **espontáneo** si:

$$dA_{T,V} < 0$$

Esto significa que  $dA < 0$  es favorecida por una disminución de  $dU$  **del sistema** (recordar que  $-dU/T$  es el aumento de entropía en el medio ambiente) y de un aumento de  $TdS$  (**entropía del sistema**).

En resumen, la espontaneidad depende si  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{MA}} \geq 0$ .

Si el sistema está en **equilibrio** no hay tendencia de cambios de estado en una dirección ni en otra, luego:

$$dA_{T,V} = 0$$

## Trabajo máximo a $V = cte$

Según la desigualdad de Clausius:  $TdS - dq \geq 0$

Según la 1ra ley:  $dU = dq + dw$

Combinando:  $dU \leq TdS + dw \Rightarrow dw \geq dU - TdS$

Esto significa que el máximo trabajo que se puede obtener en un proceso a  $T$  y  $V = ctes$  es:

$$dw_{\max} = dU - TdS = dA$$

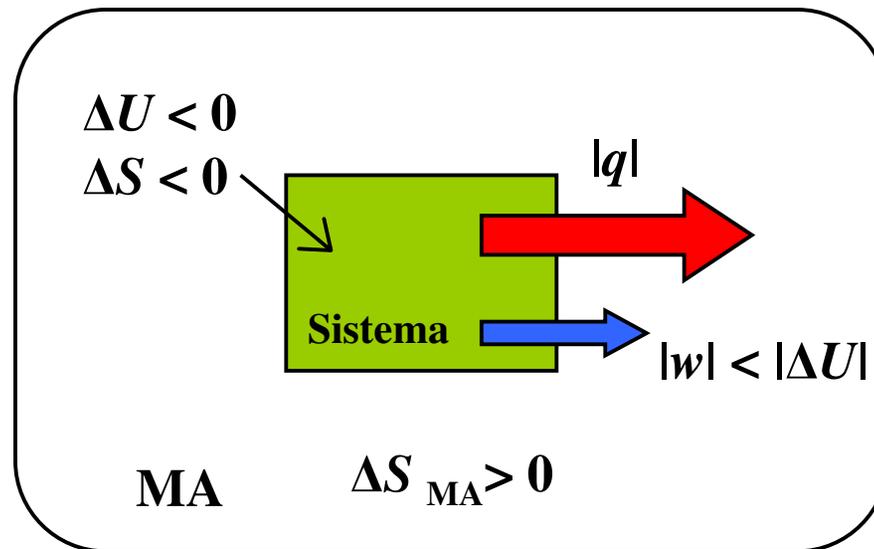
Para cambios macroscópicos a  $T$  y  $V = ctes$  se obtiene:

$$w_{\max} = \Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

## Trabajo máximo a $V = cte$

Si el cambio de estado ocurre con disminución de entropía en el sistema  $\Rightarrow TdS < 0$ , por tanto  $w_{\max} < |\Delta U|$ .

Entonces para que el cambio sea **espontáneo** parte de la energía del sistema debe salir para aumentar la entropía del medio ambiente (recuerde que  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ ):



$\Delta A$  es la parte de la **energía interna disponible (libre) para hacer trabajo**

Lo más común es que los procesos ocurran a  $p = \text{cte}$ , por lo tanto se relaciona más frecuentemente como criterio de **espontaneidad** la siguiente desigualdad:

$$dG_{T,p} < 0$$

Que se cumpla la condición anterior depende de  $\Delta H$  y  $T \Delta S$  :

$$dG = dH - TdS < 0$$

$\Delta H > 0$  (endotérmica), pero  $T \Delta S > \Delta H$   
(proceso controlado por  $\Delta S$ )

$\Delta H < 0$  (exotérmica), y  $T \Delta S < 0$   
(proceso controlado por  $\Delta H$ )

$\Delta H < 0$  (exotérmica), y  $T \Delta S > 0$   
(situación más favorable)

## Trabajo máximo de no-expansión

Considerando que  $H = U + pV$ , para un cambio general:

$$dH = dq + dw + d(pV)$$

Si el cambio es reversible,  $dw = dw_{rev}$  y  $dq = dq_{rev} = T\Delta S$  :

$$dG = T\Delta S + dw_{rev} + d(pV) - T\Delta S = dw_{rev} + d(pV)$$

El trabajo reversible contiene componentes de expansión ( $-p\Delta V$ ), y de no-expansión  $dw_{ne,rev}$  y  $d(pV) = pdV + Vdp$ , luego:

$$dG = (-pdV + dw_{ne,rev}) + pdV + Vdp = dw_{ne,rev} + Vdp$$

Como el proceso es a  $p = cte \Rightarrow dG = dw_{ne,rev}$  ó  $\Delta G = w_{ne,rev}$

Considere un cambio reversible en un sistema cerrado de composición cte y con ausencia de trabajo de no-expansión:

$$dw_{rev} = -pdV \quad dq_{rev} = TdS$$

Luego combinando la 1° y 2° leyes se obtiene:

$$dU = dq + dw = TdS - pdV$$

Como  $dU$  es una diferencial exacta, es independiente si el proceso es reversible o irreversible, y la ecuación se aplica a cualquier proceso:

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

Por analogía con la ley combinada:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad ; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

Definición termodinámica de  $T$  y  $p$

## Combinando ecuaciones

Para cualquier función diferencial  $df = g dx + h dy$ , se considera que es exacta si:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

Considerando:

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

Para cualquier cambio de  $V$  a  $T = \text{cte}$ :

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

Recordando que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Se obtiene:

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

## Relaciones surgidas de $G$

Considere un cambio infinitesimal para la ecuación:  $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad \text{pero} \quad dH = dU + pdV + Vdp, \text{ luego:}$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

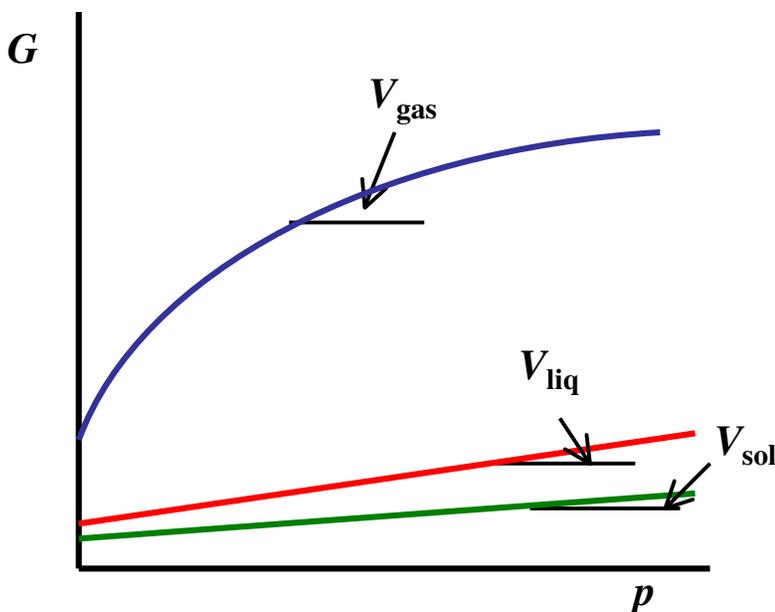
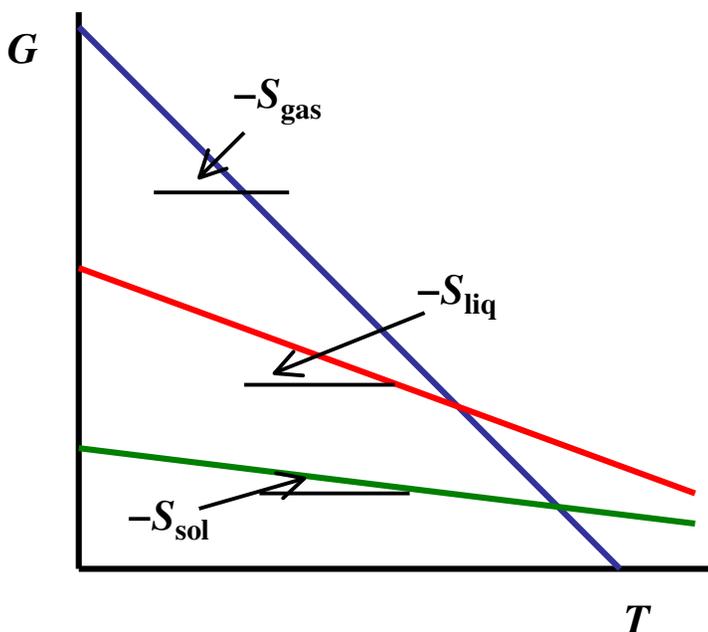
Si el sistema es cerrado y realiza trabajo de expansión, tenemos:

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{ecuación fundamental}), \text{ luego reemplazando en } dG:$$

$$dG = Vdp - SdT$$

válida para un **sistema cerrado de composición cte** que **no realiza trabajo de expansión**. Luego:

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



## Relaciones surgidas de $G$

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

A  $p = \text{cte}$ , la variación de  $G$  con  $T$  es la entropía,  $S$ . Como  $S_g \gg S_l > S_s$  los cambios de  $G$  con  $T$  son mayores para gases que para líquidos y sólidos.

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

A  $T = \text{cte}$ , la variación de  $G$  con  $p$  es el volumen de la muestra,  $V$ . Como  $V_g \gg V_l > V_s$  los cambios de  $G$  con  $p$  son mayores para gases que para líquidos y sólidos.

## Variación de $G$ con $T$ a $p = \text{cte}$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{-(H - G)}{T} = \frac{G - H}{T}, \quad \text{reordenando :}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T} \quad \text{pero la derivada puede escribirse como :}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G \frac{d}{dT} \frac{1}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right] = -\frac{H}{T^2}$$

Para un cambio finito:

Ecuación de Gibbs-Helmholtz



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

Considerando:  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \Rightarrow G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$

Para líquidos y sólidos el volumen permanece prácticamente cte con  $p$  (excepto para procesos geofísicos a grandes profundidades).

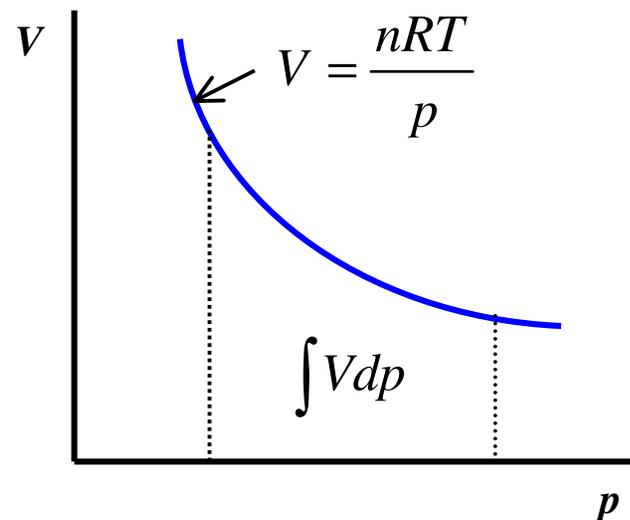
Luego para cantidades molares:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m(p_f - p_i) = G_m(p_i) + V_m \Delta p$$

Para gases la variación de  $V$  es grande, luego para un gas ideal:

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p}$$

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$



## El potencial químico de una sustancia pura

El potencial químico se define como:  $\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$

Para una sustancia pura:  $G = n G_m$ , luego:

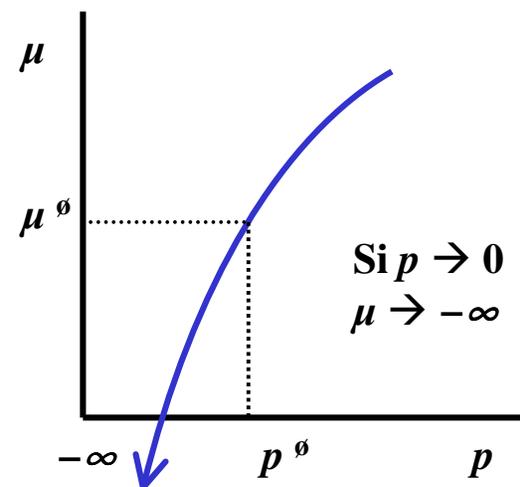
$$\mu = \left( \frac{\partial n G_m}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m$$

Para un **gas ideal**, tenemos que:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + nRT \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right) \Rightarrow \mu(p_f) = \mu(p_i) + nRT \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right)$$

Si definimos  $p_i = p^\ominus$   
(presión estándar  
 $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ ), luego:

$$\mu = \mu^\ominus + nRT \ln \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)$$



## Gases reales: la fugacidad

La dependencia del potencial químico de un **gas real** con la presión, se define en función de la presión efectiva, llamada **fugacidad,  $f$**  :

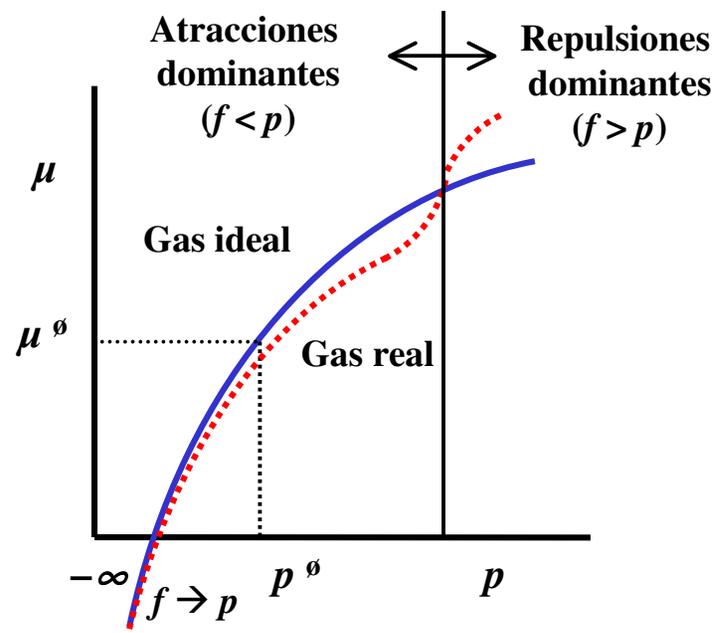
$$\mu_{real} = \mu^{\phi} + nRT \ln\left(\frac{f}{p^{\phi}}\right)$$

Si definimos  $f$  como:  $f = \phi \times p$

donde  $\phi$  es el **coeficiente de fugacidad**, y depende de la naturaleza del gas y no tiene unidades. Luego podemos escribir:

$$\mu_{real} = \mu^{\phi} + nRT \ln\left(\frac{p}{p^{\phi}}\right) + nRT \ln \phi$$

$$\mu_{real} = \mu_{ideal} + nRT \ln \phi$$



El término  $nRT \ln \phi$  define la contribución de las interacciones intermoleculares. Note que si:  
 $p \rightarrow 0 \Rightarrow f \rightarrow p$  y  $\phi \rightarrow 1$