



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**

# **EQUILIBRIO EN SISTEMAS TERMODINÁMICOS (PARTE I)**

**Unidad de aprendizaje: Físicoquímica**

**Dra. MERCEDES LUCERO CHÁVEZ**  
**Semestre 2015B**

# CONTENIDO

- Nomenclatura.
- Energía libre de Gibbs y de Helmholtz y su relación con la condición de equilibrio.
- Energías de Helmhontz.
- Equilibrio de fases.
- Dependencia de Gibbs con respecto a la temperatura.
- Dependencia de Gibbs con respecto a la presión.
- Energía de Gibbs y equilibrio de fases.
- Ecuación de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron.
- Diagrama de fase.



# NOMENCLATURA

univ: universo

sis: sistema

alr: alrededor

rev: reversible

T: Temperatura

S: entropía

q: calor

V: volumen

P: presión

H: entalpía

G: Gibbs

A: Helmholtz

R: constante de los gases

n: mol

X: fracción molar

w: trabajo

U: energía interna

$w_{el}$ : trabajo eléctrico

$w_{el, \text{máx}}$ : trabajo eléctrico  
máximo

$\Delta_r G^\circ$ : cambio de energía de  
Gibbs de la reacción

$\Delta_f G^\circ$ : energías molares  
estándar de Gibbs de  
formación



# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y DE HELMHOLTZ

- ❑ La energía de Gibbs y la energía de Helmholtz forman la base de la termodinámica química.
- ❑ Primera ley de termodinámica: considera el equilibrio de la energía.
- ❑ Segunda ley de termodinámica: para decidir que procesos pueden ocurrir espontáneamente



# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

En esta ecuación se considera el sistema y los alrededores

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} \geq 0$$

Sería más sencillo si se establecieran criterios para el equilibrio y la espontaneidad en términos del cambio de alguna función termodinámica del sistema y no de todo el universo.



# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

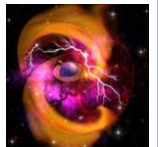
Considerando un sistema en equilibrio térmico con sus alrededores a una temperatura  $T$ .

Un proceso que ocurre dentro de él produce la transferencia de una cantidad infinitesimal de calor,  $dq$ , del sistema hacia los alrededores.

$$-dq_{\text{sis}} = dq_{\text{alr}}$$

El cambio total de entropía

$$\begin{aligned}dS_{\text{univ}} &= dS_{\text{sis}} + dS_{\text{alr}} \geq 0 \\ &= dS_{\text{sis}} + dq_{\text{alr}}/T \geq 0 \\ &= dS_{\text{sis}} - dq_{\text{sis}}/T \geq 0\end{aligned}$$



# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Si el procesos se lleva a cabo a presión constante,  
El cambio total de entropía, entonces  $dq_{\text{sis}} = dH_{\text{sis}}$

$$dS_{\text{sis}} = dH_{\text{sis}} / T \geq 0$$

Multiplicando por  $-T$ , se obtiene

$$dH_{\text{sis}} - TdS_{\text{sis}} \leq 0$$

Definición de energía libre de Gibbs

$$G = H - TS \quad (6.1)$$



# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

A temperatura constante, el cambio en la energía Gibbs del sistema en un proceso infinitesimal esta dado por

$$dG_{\text{sis}} = dH_{\text{sis}} - TdS_{\text{sis}}$$

se puede aplicar  $dG_{\text{sis}}$  como un criterio del equilibrio y la espontaneidad, de la siguiente manera:

$$dG_{\text{sis}} \leq 0 \quad (6.2)$$

El signo  $<$  denota un proceso espontáneo, el de igualdad indica equilibrio a temperatura y presión constantes.





# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

En el caso de un proceso isotérmico finito  $1 \rightarrow 2$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.3)$$

Y las condiciones de equilibrio y espontaneidad están dadas a temperatura y presión constantes están dadas por

$$\Delta G = G_2 - G_1 = 0 \text{ sistema en equilibrio}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \text{ proceso espontáneo de 1 a 2}$$

Si  $\Delta G$  es negativo el proceso es exergónico (productor de trabajo).

Si  $\Delta G$  es positivo el proceso es endergónico (consumidor de trabajo).



# FACTORES QUE AFECTAN $\Delta G$ EN UNA REACCIÓN<sup>A</sup>

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
+	+	Positivo a bajas temperaturas; negativo a altas temperaturas. Reacción espontánea en la dirección hacia adelante a altas temperaturas y en la dirección inversa a bajas temperaturas.
+	-	Positivo a todas las temperaturas. Reacción espontánea en la dirección inversa a todas las temperaturas.
-	+	Negativo a todas las temperaturas. Reacción espontánea en la dirección hacia adelante a todas las temperaturas.
-	-	Negativo a bajas temperaturas; positivo a altas temperaturas. Reacción espontánea a bajas temperaturas; tiende a invertirse a altas temperaturas.

<sup>A</sup> Bajo el supuesto de que tanto  $\Delta H$  como  $\Delta S$  son independientes de la temperatura



# ENERGÍA DE HELMHOLTZ

Se define como

$$A = U - TS \quad (6.4)$$

Se puede demostrar que, a temperatura y volumen constantes, los criterios del equilibrio y la espontaneidad esta dada por:

$$dA_{\text{sis}} \leq 0 \quad (6.5)$$

Omitiendo el subíndice, se tiene, en el caso de un proceso finito:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (6.6)$$



## SIGNIFICADO DE LAS ENERGÍAS DE GIBBS Y DE HELMHOLTZ

Las ecuaciones  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  y  $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$  proporcionan criterios útiles para tratar con:

- ❑ La dirección de los cambios espontáneos.
- ❑ La naturaleza de los equilibrios físicos y químicos.
- ❑ Determinar la cantidad de trabajo que se puede efectuar en un proceso dado.



# ENERGÍA DE HELMHOLTZ

- En un proceso infinitesimal

$$A = U - TS \longrightarrow dA = dU - TdS$$

- Para un cambio reversible,  $dq_{\text{rev}} = TdS$

$$dA = dU - dq_{\text{rev}}$$

- Si se aplica la primera ley de la termodinámica ( $dU = dq + dw$ )

$$\begin{aligned} dA &= dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}} - dq_{\text{rev}} \\ &= dw_{\text{rev}} \end{aligned} \quad (6.7)$$

- O, en el caso de un proceso finito  $\Delta A = w_{\text{rev}} \quad (6.8)$

Si  $\Delta A < 0$ , el proceso ocurrirá de manera espontánea,  $w_{\text{rev}}$  representa el trabajo que el sistema pueda realizar sobre los alrededores si este cambio se llevara a cabo de manera reversible



# ENERGÍA DE HELMHOLTZ

Una manera de aplicación, es calcular  $\Delta A$  a la mezcla de dos gases ideales 1 y 2 a T y V constantes, es un procesos isotérmico,  $\Delta U=0$  y como la entropía de la mezcla esta dada por

$$\Delta_{\text{mez}}S = -R (n_1 \ln X_1 - n_2 \ln X_2)$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta_{\text{mez}}S = RT (n_1 \ln X_1 - n_2 \ln X_2)$$

que es una cantidad negativa , porque  $X < 1$ , por lo que  $\ln X < 0$



# ENERGÍA DE GIBBS

- Para mostrar la relación entre el cambio de la energía de Gibbs y el trabajo

$$G = H - TS$$

- Para un proceso infinitesimal

$$dG = dH - TdS - SdT$$

- Ahora, debido a que

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$



# ENERGÍA DE GIBBS

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica

$$dU = dq + dw$$

y

$$dU = dq - PdV$$

En un proceso reversible

$$dq_{\text{rev}} = TdS$$

Por lo que

$$dU = TdS - PdV \quad (6.9)$$

y

$$\begin{aligned} dH &= (TdS - PdV) + PdV + VdP \\ &= TdS - VdP \end{aligned}$$





# ENERGÍA DE GIBBS

Finalmente, se tiene que

$$\begin{aligned}dG &= (TdS - VdP) - TdS - SdT \\dG &= VdP - SdT\end{aligned}\quad (6.10)$$

La ecuación  $dU = TdS - PdV$  incorpora la primera y segunda ley de termodinámica.

Mientras que la  $dG = VdP - SdT$  muestra la dependencia de  $G$  de la presión y de la temperatura. Es válida para un proceso en el sólo que ocurre trabajo de dilatación.



# ENERGÍA DE GIBBS

Si además del trabajo de dilatación, se realiza otro tipo de trabajo, se debe tener en cuenta.

Ejemplo: reacción redox en una celda electroquímica que genera electrones y realiza trabajo eléctrico ( $w_{el}$ )

$$dU = TdS - PdV + dw_{el}$$

por lo que

$$dG = VdP - SdT + dw_{el}$$

donde el subíndice el denota eléctrico. Con T y P constantes, tenemos que

$$dG = dw_{el, rev}$$

y para un cambio finito  $dG = dw_{el, rev} = dw_{el, máx}$  (6.11)



## ENERGÍA MOLAR ESTÁNDAR DE GIBBS DE FORMACIÓN $\Delta_f \bar{G}^\circ$



$$\Delta_r G^\circ = c\Delta_f \bar{G}^\circ(C) + d\Delta_f \bar{G}^\circ(D) - a\Delta_f \bar{G}^\circ(A) - b\Delta_f \bar{G}^\circ(B)$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum v \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum v \Delta_f G^\circ(\text{reactivos}) \quad (6.12)$$



# DEPENDENCIA DE G CON RESPECTO A LA T

$$dG = VdP - SdT$$

A presión constante

$$dG = - SdT$$

Por lo que, la variación de G con respecto a T, a presión constante, esta dada por

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = - S \quad (6.13)$$

Debido a que la entropía es una cantidad positiva, este resultado dice que la energía de Gibbs de un sistema a presión constante disminuye al aumentar la temperatura.



# DEPENDENCIA DE G CON RESPECTO A LA T

Ahora la ecuación

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

Dividiendo la ecuación anterior en  $T^2$  y arreglándola, se obtiene

$$-\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Del miembro izquierdo de la ecuación anterior es la derivada parcial de  $G/T$  con respecto a  $T$ ; es decir,

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

Por lo tanto,

$$\left[ \frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2} \qquad (6.14)$$



La 6.14 se conoce como ecuación de Gibbs-Helmholtz.

## DEPENDENCIA DE G CON RESPECTO A LA T

Si se aplica a un proceso finito G y H se convierten en  $\Delta G$  y  $\Delta H$ , por lo que la ecuación se convierte en

$$\left[ \frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (6.15)$$

Esta ecuación es importante porque relaciona la dependencia de la temperatura con el cambio de energía de Gibbs, y de ahí, la de la posición de equilibrio con respecto al cambio de entalpía.



## DEPENDENCIA DE G CON RESPECTO A LA PRESIÓN

Para ver como depende de la presión la energía de Gibbs, se emplea la ecuación a T constante

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = VdP$$

o

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (6.16)$$

Debido a que el volumen debe ser una cantidad positiva, la ec. 6.16 dice que la energía de Gibbs de un sistema siempre aumenta con la presión a temperatura constante.



## DEPENDENCIA DE G CON RESPECTO A LA PRESIÓN

Se esta interesados en la forma en la forma en la que aumenta la presión del sistema de P1 a P2. se puede escribir el cambio en G,  $\Delta G$ , a medida que el sistema pasa del estado 1 al estado 2, de la siguiente manera:

$$\Delta G = \int_1^2 dG = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

En el caso de un gas ideal  $v=nRT/P$ , por lo que

$$\begin{aligned} \Delta G = G_2 - G_1 &= \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP \\ &= nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned} \quad (6.17)$$





## DEPENDENCIA DE $G$ CON RESPECTO A LA PRESIÓN

Si se define a  $P_1=1$  bar, se puede sustituir  $G_1$  con el símbolo de estado estándar  $G^\circ$ ,  $G_2$  por  $G$  y  $P_2$  por  $P$ . Ahora la ecuación cambia

$$G = G^\circ + nRT \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}$$

Expresada en cantidades molares,

$$\bar{G} = \bar{G}^\circ + RT \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}$$

Donde  $G$  depende tanto de la  $T$  como de la  $P$  y  $\bar{G}^\circ$  es una función sólo de la  $T$ .

La 6.18 relaciona la energía molar de Gibbs de un gas ideal con su presión.



## DEPENDENCIA DE G CON RESPECTO A LA PRESIÓN

Hasta el momento, se ha trabajado con gases y se a explicado la dependencia de G con respecto a la presión. En razón de que en la práctica el volumen de un líquido o de un sólido es independiente de la presión aplicada, se escribe

$$\begin{aligned}G_2 - G_1 &= \int_{P_1}^{P_2} V dP \\ &= V(P_2 - P_1) = V\Delta P\end{aligned}$$

O

$$G_2 = G_1 + V\Delta P$$

El V se trata como una constante y se puede considerar fuera de la integral.



## DEPENDENCIA DE $G$ CON RESPECTO A LA PRESIÓN

En general, las energías de Gibbs de los líquidos y de los sólidos son mucho menos dependientes de la presión, por lo que se puede pasar por alto la variación de  $G$  con respecto a  $P$ , excepto cuando se trata de procesos geológicos en el interior de la Tierra, o condiciones de alta presión creadas en el laboratorio.



# ENERGÍA DE GIBBS Y EQUILIBRIO DE FASES

Fase. Es una parte homogénea de un sistema que se encuentra en contacto con otras partes del mismo sistema, pero separadas de ella por una frontera bien definida (congelación y ebullición).

Considere un sistema de un componente, con dos fases (sólido y líquido), que ha cierta temperatura y presión se encuentra en equilibrio.

Como formular esta condición? tentados a igualar

$$G_{\text{sólido}} = G_{\text{líquido}}$$

La energía por mol de Gibbs es una propiedad intensiva

$$\bar{G}_{\text{sólido}} = \bar{G}_{\text{líquido}}$$



# ENERGÍA DE GIBBS Y EQUILIBRIO DE FASES

Si se modifican las condiciones externas (T o P) de manera que  $\bar{G}_{\text{sólido}} > \bar{G}_{\text{líquido}}$ , entonces parte del sólidos se fundiría porque

$$\Delta G = \bar{G}_{\text{sólido}} - \bar{G}_{\text{líquido}} < 0$$

Por otro lado, si  $\bar{G}_{\text{sólido}} < \bar{G}_{\text{líquido}}$ , parte del líquido se congelaría de manera espontánea



# ENERGÍA DE GIBBS Y EQUILIBRIO DE FASES

A continuación, se ve de que manera dependen de la temperatura y de la presión las energías molares de Gibbs de los sólidos, líquidos y vapores.

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

Debido a que la entropía de una sustancia es positiva en cualquier fase, una gráfica de  $G$  contra  $T$  a presión constante da una línea con pendiente negativa. Para las tres fases de una sustancia simple, se tiene

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_{\text{sólido}}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{\text{sólido}} \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_{\text{líquido}}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{\text{líquido}} \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_{\text{vap}}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{\text{vap}}$$



# ENERGÍA DE GIBBS Y EQUILIBRIO DE FASES

A cualquier temperatura, , las entropías molares de una sustancia disminuyen en el orden de

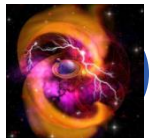
$$\bar{S}_{vap} \gg \bar{S}_{líquido} \gg \bar{S}_{sólido}$$

A T elevadas la fase de vapor es la más estable (menor energía molar de Gibbs).

Cuando la T disminuye , el líquido se convierte en la fase más estable.

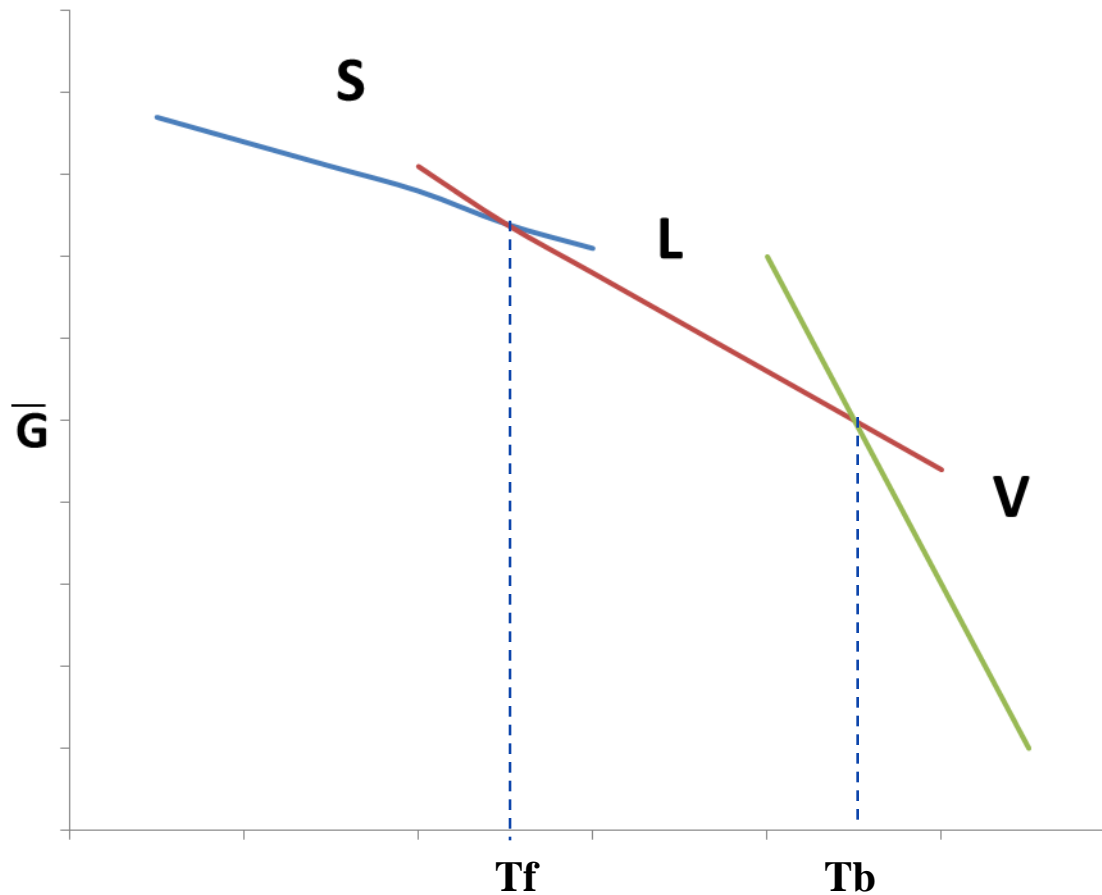
A T menores, el sólido se convierte en la fase más estable

La intersección entre las líneas de vapor y líquido es el punto en el cual las dos fases están en equilibrio.



# ENERGÍA DE GIBBS Y EQUILIBRIO DE FASES

La fase con el menor valor de  $G$  es la más estable a esa temperatura





# ENERGÍA DE GIBBS Y EQUILIBRIO DE FASES

¿Cómo afecta el incremento de presión al equilibrio entre las fases?

La energía de Gibbs de una sustancia siempre aumenta con la presión.

$$(\partial G/\partial P)_T = V \quad (6.16)$$

Además, ante un cambio dado de presión, el incremento es mayor en el caso de los vapores, y mucho menor en el de los líquidos y sólidos.

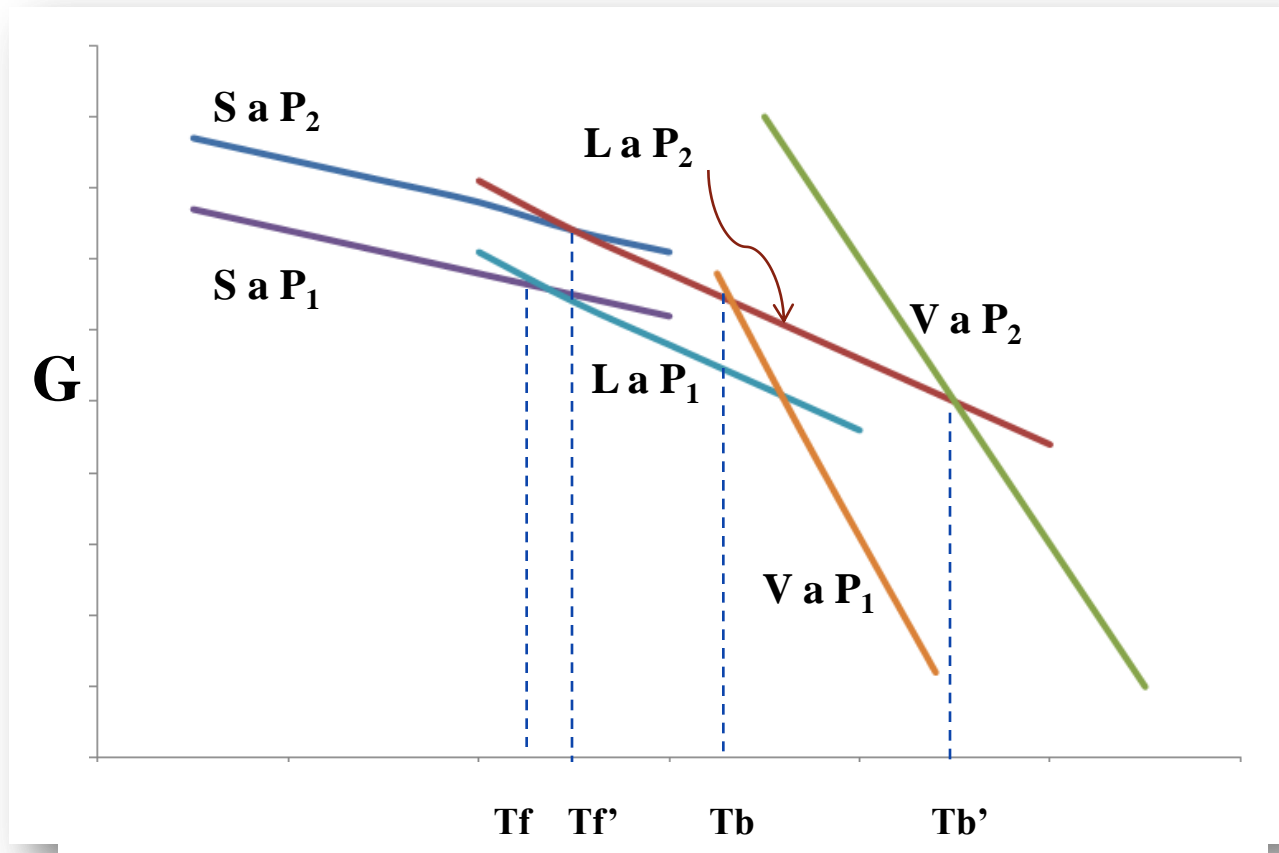
$$(\partial \bar{G}/\partial P)_T = \bar{V}$$

Normalmente, el volumen molar de un vapor es aproximadamente mil veces mayor que el de un líquido o un sólido.



# ENERGÍA DE GIBBS Y EQUILIBRIO DE FASES

Un incremento de presión lleva a un incremento del punto de fusión y del punto de ebullición ( $P_2 > P_1$ )



# ECUACIÓN DE CLAPEYRON Y DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Ahora se derivaran algunas ecuaciones para entender de una perspectiva cuantitativa el equilibrio de fases.

Considere una sustancia que existe en dos fase,  $\alpha$  y  $\beta$

La condición de equilibrio a T y P constantes es aquella que

$$\bar{G}_{\alpha} = \bar{G}_{\beta}$$

por lo que

$$dG_{\alpha} = dG_{\beta}$$



# ECUACIÓN DE CLAPEYRON Y DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Para establecer la relación de dT a dP en el cambio que une estas dos fases, tenemos, de la ec

$$dG = VdP - SdT \quad 6.10$$

$$dG_{\alpha} = \bar{V}_{\alpha}dP - \bar{S}_{\alpha}dT = dG_{\beta} = \bar{V}_{\beta}dP - \bar{S}_{\beta}dT$$
$$(\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha})dT = (\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha})dP$$

o  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$  donde  $\Delta \bar{V}$  y  $\Delta \bar{S}$  de la transición de fases  $\alpha \rightarrow \beta$ , respectivamente.



# ECUACIÓN DE CLAPEYRON Y DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Ya que  $\Delta\bar{S} = \Delta\bar{H}/T$  en el equilibrio, la ecuación anterior se convierte en

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}$$

(6.19)

T es la temperatura de transición de fases

La 6.19 se conoce como la ecuación de Clapeyron.

Se aplica a la fusión, vaporización y sublimación, así como al equilibrio entre dos formas alotrópicas, como grafito y diamante.



# ECUACIÓN DE CLAPEYRON Y DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

La ecuación de Clapeyron se puede expresar en una forma aproximada conveniente para el equilibrio en la vaporización y en la sublimación. En estos casos el volumen molar del vapor es mucho mayor que el de la fase condensada, por lo que se puede escribir

$$\Delta_{vap}\bar{V} = \bar{V}_{vap} - \bar{V}_{condensado} \approx \bar{V}_{vap}$$

Además si se supone el comportamiento de gas ideal,

$$\Delta_{vap}\bar{V} = \bar{V}_{vap} = \frac{RT}{P}$$

La sustitución de  $\Delta_{vap}\bar{V}$  en la ecuación 6.19 produce el siguiente resultado



# ECUACIÓN DE CLAPEYRON Y DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

La sustitución de  $\Delta_{vap}V$  en la ecuación 6.19 produce el siguiente resultado

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta_{vap}\bar{H}}{RT^2}$$

o

$$\frac{dP}{P} = d\ln P = \frac{\Delta_{vap}\bar{H}dT}{RT^2} \quad (6.20)$$

La ecuación 6.20 se conoce como ecuación de Clausius-Clapeyron.



# ECUACIÓN DE CLAPEYRON Y DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Al integrar la ecuación 6.20 entre los límites de  $P_1$ ,  $T_1$  y  $P_2$ ,  $T_2$ , se obtiene

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{vap} \bar{H}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{vap} \bar{H}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

o

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{vap} \bar{H}}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (6.21)$$

Suponemos que  $\Delta_{vap} \bar{H}$  es independiente de la T





# ECUACIÓN DE CLAPEYRON Y DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

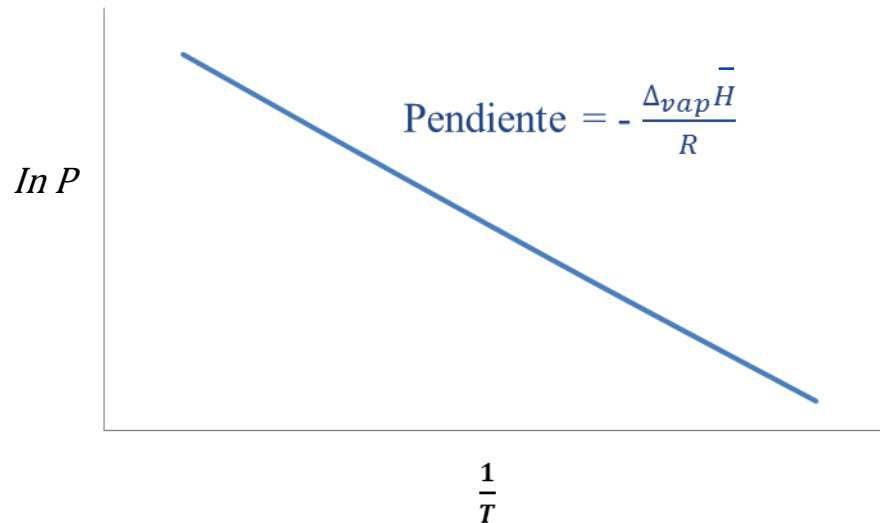
Si se hubiera efectuado una integral indefinida (integración sin los límites), se podría expresar  $\ln P$  como una función de la temperatura, de la siguiente manera

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}\bar{H}}{RT} + \text{constante}$$



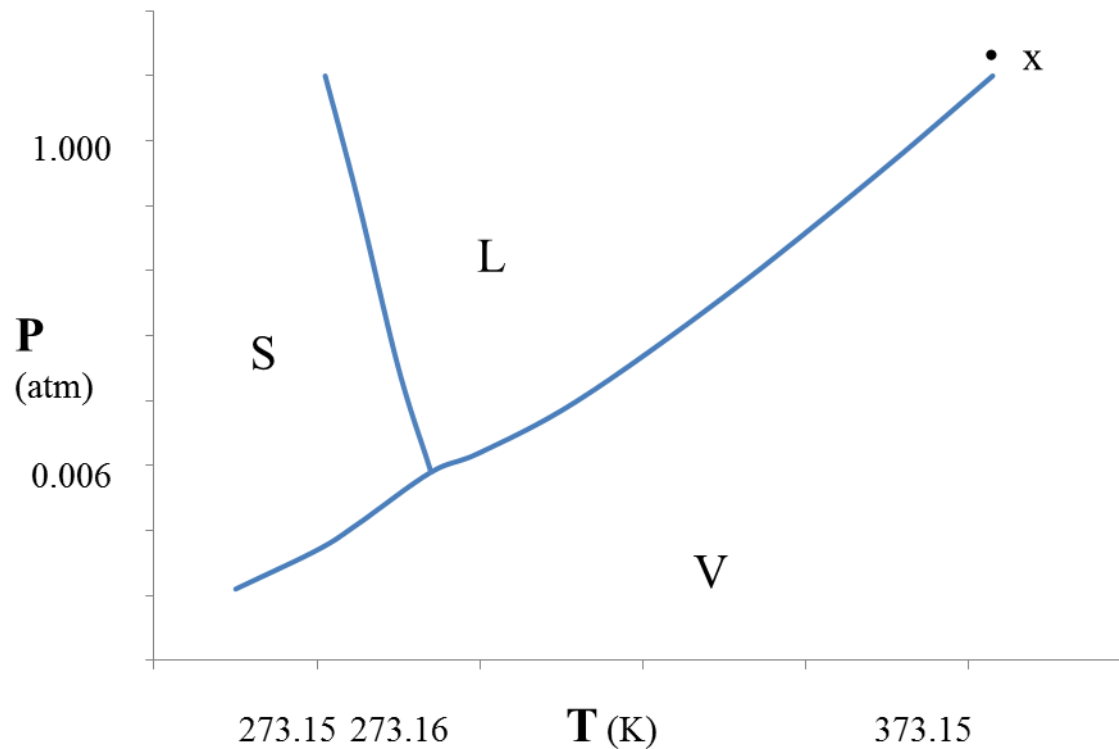
# ECUACIÓN DE CLAPEYRON Y DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Gráfica de  $\ln P$  contra  $1/T$  para determinar  $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$  de un líquido

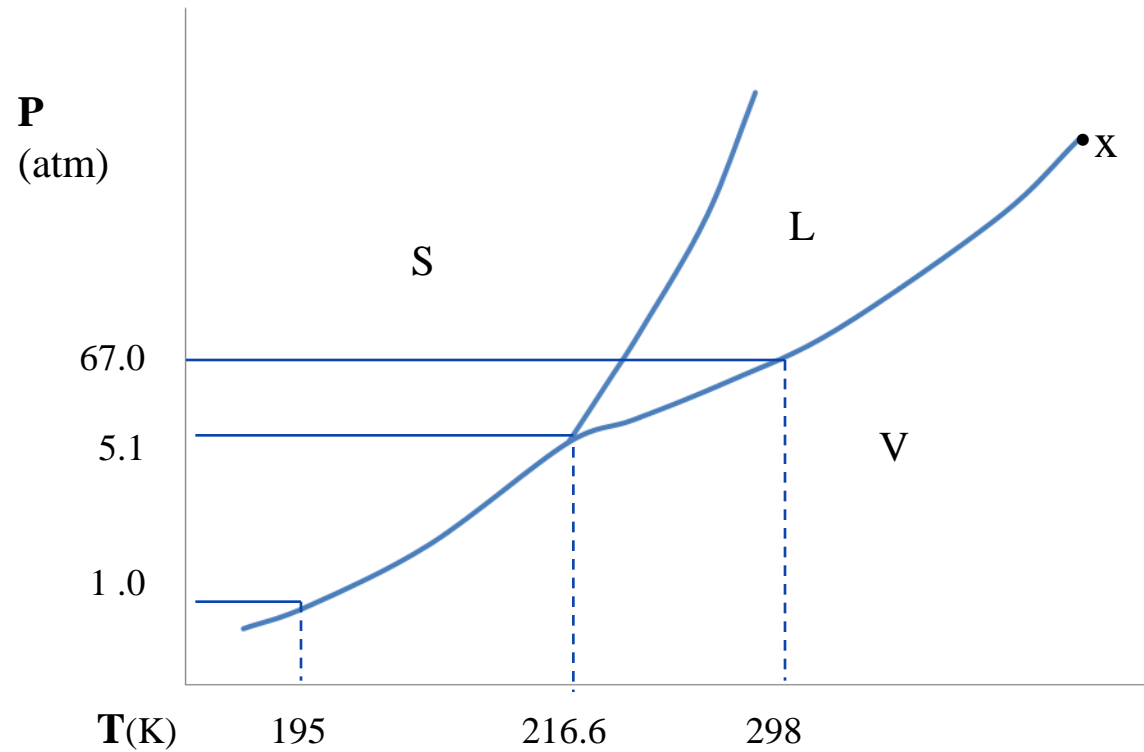


# DIAGRAMA DE FASE

La pendiente de cualquier curva esta dada por  $dP/dT$



# DIAGRAMA DE FASES DEL CO<sub>2</sub>



# BIBLIOGRAFÍA

- Catellan, G. W. (1998). Fisicoquímica. Pearson Educación. México.
- Chang, R. (2008). Fisicoquímica. McGraw Hill Interamericana. México.
- Levine, I. N. (2004). Fisicoquímica. McGraw Hill. España.
- Maron, S. H. y Prutton, C. F. (2004). Limusa Noriega Editores. México.

