

### Energía libre de Gibbs y Helmholtz

Planteando la primera ley de la termodinámica:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Se distingue entre el trabajo de flujo y otro tipo de trabajo  $\delta W_s$ .

$$dU = -PdV + \delta W_s + \delta Q$$

Similarmente el calor puede expresarse en dos contribuciones:

$$\delta Q_{(real)} = \delta Q_{(ic)} - \delta Q_{(no\ id)}$$

El calor real transferido es menor que el ideal.

$$\delta Q_{(ic)} = TdS \quad \delta Q_{(id)} = T S_{gen}$$

Entonces:

$$dU = -PdV + \delta W_s + TdS - T S_{gen}$$

**Para un cambio a T y V constante:**

$$\Delta U = W_s + T\Delta S - T S_{gen}$$

$$U_2 - U_1 = W_s + T(S_2 - S_1) - T S_{gen}$$

Despejando  $W_s$

### Entropía y Equilibrio

De la desigualdad de Clausius:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

a T y V constantes  $\delta Q = dU$ , entonces:

$$TdS - dU \geq 0 \quad \text{ó} \quad dU - TdS \leq 0$$

$$dA \leq 0$$

Entonces para un cambio espontáneo de 1 a 2 se requiere que:

$$A_2 - A_1 \leq 0$$

Equivalentemente para Gibbs.

### Potencial Químico

De la definición de la Energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS, \quad G = U + PV - TS, \quad \text{diferenciando se tiene:}$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Pero de la primera ley se tiene:  $dU = Q + W = TdS - PdV$

$$\text{Entonces: } dG = VdP - SdT, \quad \text{y } G = G(T,P)$$

Por otra parte, diferenciando G numéricamente, se tiene:

$$W_s = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) + T S_{gen}$$

U - TS es la energía libre de Helmholtz A.

$$W_s = A_2 - A_1 + T S_{gen}$$

Si no hay irreversibilidades, el trabajo máximo que se puede obtener es  $\Delta A$ , puede verse como:

$$W_{id} = W_{real} - W_{no\ id}$$

**Para un cambio a T y P constante:**

$$dU = -PdV + \delta W_s + TdS - T S_{gen}$$

$$\Delta U = -P\Delta V + W_s + T\Delta S - T S_{gen}$$

$$U_2 - U_1 = -P(V_2 - V_1) + W_s + T(S_2 - S_1) - T S_{gen}$$

$$W_s = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) + T S_{gen}$$

H - TS es la energía libre de Gibbs G.

$$W_s = G_2 - G_1 + T S_{gen}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_j} dn_2 + \dots$$

Las dos primeras diferenciales parciales corresponden al volumen y la entropía (con signo contrario). Las siguientes corresponden al efecto sobre la energía de Gibbs de adicionar pequeñas cantidades de un componente manteniendo todas las demás cantidades constantes.

El efecto de adicionar pequeñas cantidades a la mezcla será mayor para un componente que para otros, y dado que G se relaciona con la condición de equilibrio, ésta diferencial está asociada con una propiedad conocida como el **potencial químico**,  $\mu_i$ .

Por lo que dG es:

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Dado que esta ecuación es suficiente para expresar el estado termodinámico de una mezcla, a ésta se le denomina Ecuación Fundamental.

Es posible obtener otras formas de la Ecuación fundamental partiendo de la primera ley y de las definiciones de entalpía y Energía libre de Helmholtz:

**Para la Energía Interna:**

$$dU = TdS - PdV, \quad \text{entonces } U = U(S,V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V,S,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{V,S,n_j} dn_2 + \dots$$

Pero de la segunda ley, dU también tiende a un mínimo en el equilibrio, entonces

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_j} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V,S,n_j} \quad \text{son equivalentes al potencial químico.}$$

**Para la entalpía:**

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP, \quad \text{entonces } dH = TdS + VdP, \quad \text{entonces } H = H(S,P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n_i} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{P,S,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{P,S,n_j} dn_2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_j} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{P,S,n_j} \quad \text{son equivalentes al potencial químico.}$$

**Para la Energía Libre de Helmholtz:**

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT, \quad \text{entonces } dA = -SdT - PdV, \quad \text{entonces } A = A(T,V)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{T,V,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T,V,n_j} dn_2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_j} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{T,V,n_j} \text{ son equivalentes al potencial químico.}$$

**Criterios del Equilibrio:**

Dado que de la segunda ley  $dU - TdS \leq 0$  (a volumen constante), se tiene que los cambios espontáneos a energía interna constante son aquellos donde la entropía crece. La entropía crecerá hasta donde pueda (máximo)

Por otro lado, los cambios espontáneos para entropía constante, son aquellos donde la energía interna disminuye (hasta un mínimo).