

TERMODINÁMICA

2

SISTEMAS ABIERTOS: CAMBIOS DE FASE

Termodinámica

B2

Principios termodinámicos

2.1. Condiciones de equilibrio en sistemas unicomponente abiertos



Contenido



❑ Sistemas homogéneos

- Sistema homogéneo unicomponente abierto
- Potencial químico

❑ Sistemas heterogéneos

- Cambio de fase
- Equilibrio de dos fases
- Equilibrio y estabilidad
- Dominios de estabilidad de fases



Sistemas homogéneos unicomponente abiertos

Abierto: el nr de moles puede variar reversiblemente

$$V = nv \quad \Rightarrow \quad dV = ndv + vdn \quad \Rightarrow \quad ndv = \underbrace{dV - vdn}$$

$$U = nu \quad \Rightarrow \quad ndu = dU - udn$$

$$S = ns \quad \Rightarrow \quad nds = \underbrace{dS - sdn}$$

Comb 1&2: $du = Tds - pdv \cdot n \quad \Rightarrow \quad ndu = Tnds - pndv$

$$dU = TdS - pdV + \underbrace{(u - Ts + pv)} \cdot dn$$

$$g = \mu$$

para un sistema homogéneo unicomponente abierto

Potencial químico

El potencial químico de un sistema termodinámico es el **cambio de energía** que experimentaría el sistema si fuera introducida en éste una **partícula adicional**, manteniendo la **entropía y el volumen constantes**.

- Medida de la tendencia general de la materia al cambio

$$du = Tds - pdv \quad \times n$$

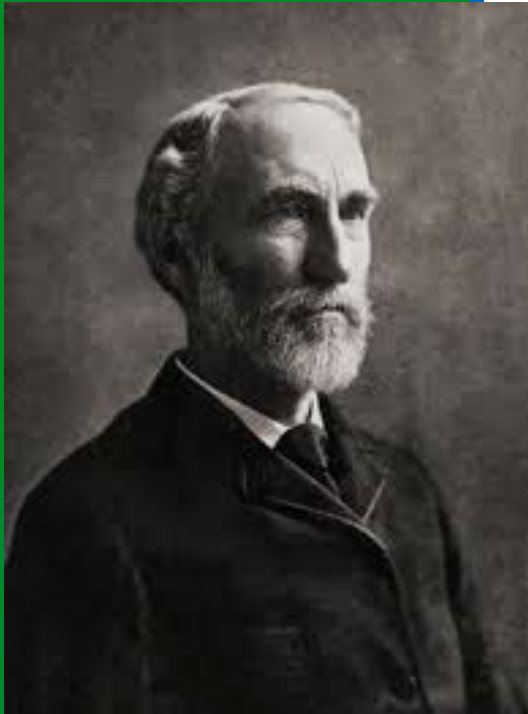
$$dU = TdS - pdV + \underbrace{(u - Ts + pv)}_g dn$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

$$\mu \equiv g$$

- ▶ Es equivalente a la energía libre de Gibbs específica

ORIGEN



Josiah Willard
Gibbs

(New Haven, EE UU, 1839 - id., 1903) Físico y químico estadounidense. A la edad de quince años ingresó en la Universidad de Yale, donde obtuvo el primer doctorado en ingeniería concedido por esta.

Centró durante un tiempo su atención en el estudio:

- Máquina de vapor → Análisis del equilibrio de la máquina
- Variables involucradas en el equilibrio químico
- Regla de las fases; grados de libertad de un sistema fisicoquímico en función de los componentes y fases de la materia.
- Función de estado termodinámico;
Energía libre de Gibbs (G) → Espontaneidad

También escribió grandes títulos como *“Métodos gráficos en termodinámica de fluidos y Sobre el equilibrio de sustancias heterogéneas”*

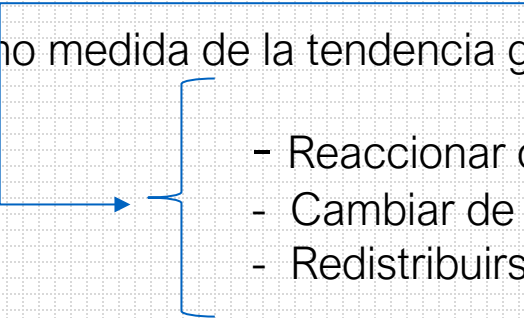
Sus hallazgos en el campo de la termodinámica tuvieron una repercusión trascendental en la mecánica cuántica moderna por el desarrollo de una herramienta científica, la mecánica estadística.

Definió así el potencial químico:


“si se añade una cantidad infinitesimal de cualquier sustancia a una masa homogénea cualquiera en un estado de tensión hidrostática, de tal forma que la masa permanece homogénea y su entropía y volumen permanece constante, el incremento de la energía interna de la masa dividida por la cantidad de la sustancia en la masa considerada.”

El potencial químico

Se toma como medida de la tendencia general de la materia al cambio:

- 
- Reaccionar con otras sustancias
 - Cambiar de fase
 - Redistribuirse en otro estado

Su valor está determinado por:

- 
- El tipo de sustancia
 - El medio en el que se encuentra

Cambios de fase

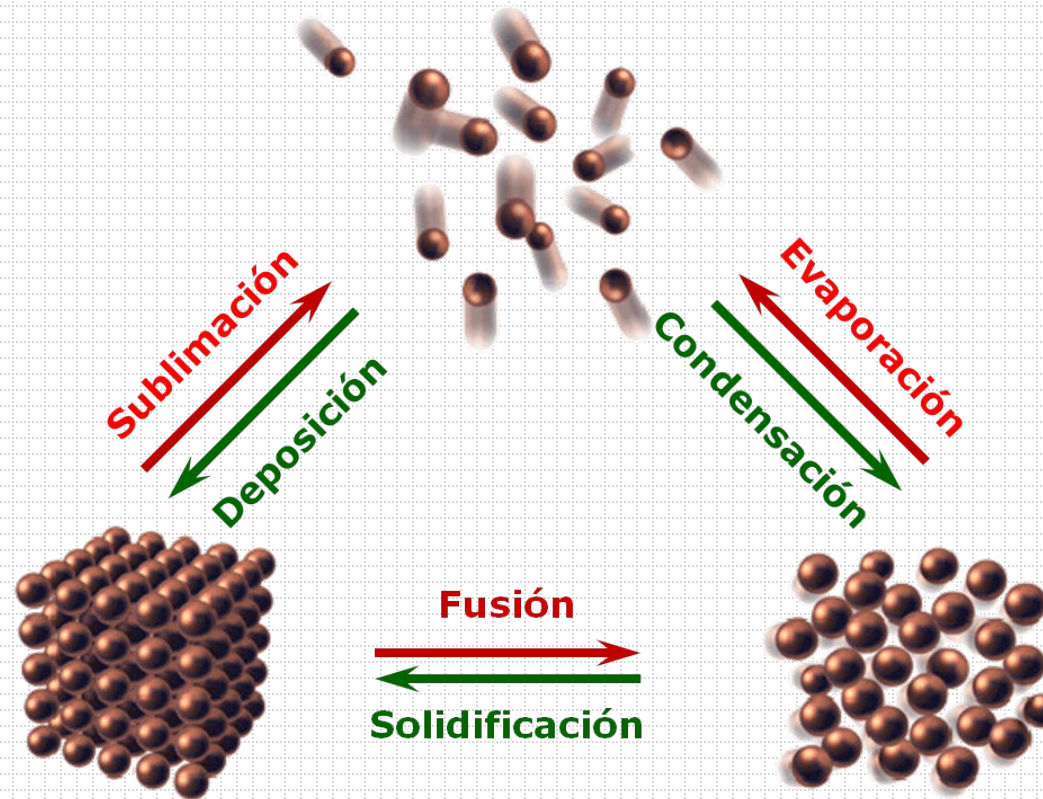
Definición

Un cambio de fase es la **transformación** física que experimenta una sustancia saturada pura **al recibir o ceder** una cierta cantidad de **calor**. En el proceso se produce un **reordenamiento molecular**, que da lugar a la adopción de **nuevas propiedades** (físicas y químicas) y la pérdida de otras.

En general encontramos 3 fases:

- Sólido
- Líquido
- Gas

Cambios de fase



→ Procesos **endotérmicos** (absorben calor):
fusión, evaporación y sublimación.

→ Procesos **exotérmicos** (liberan calor):
congelamiento, condensación y deposición.

Equilibrio de dos fases

1 COMPONENTE



2 Fases:

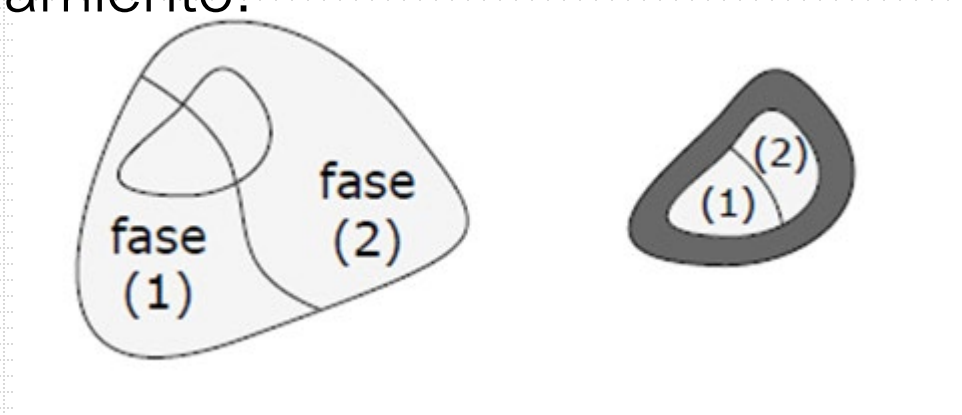
-Líquido

-Sólido

1 Componente: Agua

Equilibrio de dos fases

Condiciones de aislamiento:



$$dU = 0$$

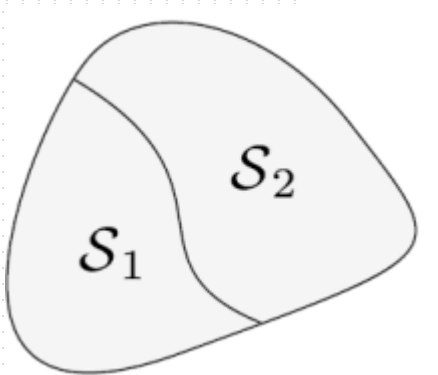
$$dV = 0$$

$$dn^{(j)} = dn^{(1)} + dn^{(2)} = 0$$

Equilibrio de dos fases

1 COMPONENTE, 2 FASES

Condiciones para que **dos fases** estén en equilibrio:



$$dU = dU^{(1)} + dU^{(2)} = 0$$

$$dV = dV^{(1)} + dV^{(2)} = 0$$

$$dn = dn^{(1)} + dn^{(2)} = 0$$

En cada fase : $dU = TdS - pdV + \mu dn$ ← Comb 1&2

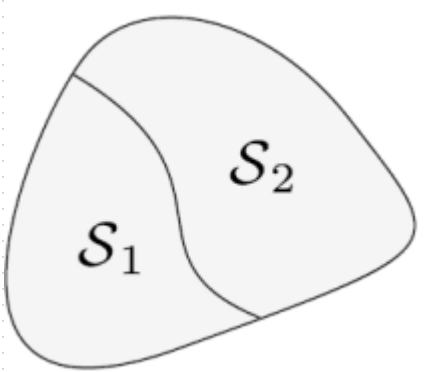
$$dS^{(1)} = \frac{dU^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{p^{(1)}dV^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(1)}dn^{(1)}}{T^{(1)}}$$

$$dS^{(2)} = \frac{dU^{(2)}}{T^{(2)}} + \frac{p^{(2)}dV^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu^{(2)}dn^{(2)}}{T^{(2)}}$$

Equilibrio de dos fases

1 COMPONENTE, 2 FASES

Condiciones para que dos fases estén en equilibrio:



$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0$$

$$dS^{(1)} = \frac{dU^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{p^{(1)}dV^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(1)}dn^{(1)}}{T^{(1)}}$$

$$dS^{(2)} = -\frac{dU^{(1)}}{T^{(2)}} - \frac{p^{(2)}dV^{(1)}}{T^{(2)}} + \frac{\mu^{(2)}dn^{(1)}}{T^{(2)}}$$

$$\underbrace{\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)}_{\equiv 0} \cdot dU^{(1)} + \underbrace{\left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right)}_{\equiv 0} \cdot dV^{(1)} + \underbrace{\left(\frac{-\mu^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}\right)}_{\equiv 0} \cdot dn^{(1)}$$

$T^{(1)} = T^{(2)}$

$p^{(1)} = p^{(2)}$

$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$

Equilibrio y estabilidad

En un sistema cerrado **en equilibrio** termodinámico, el potencial químico de un componente dado es el mismo en todas las fases en las que este esté presente

$$\underbrace{\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)}_{\equiv 0} \cdot dU^{(1)} + \underbrace{\left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right)}_{\equiv 0} \cdot dV^{(1)} + \underbrace{\left(\frac{-\mu^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}\right)}_{\equiv 0} \cdot dn^{(1)}$$

$T^{(1)} = T^{(2)}$

$p^{(1)} = p^{(2)}$

$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$

En un sistema cerrado **en equilibrio** termodinámico, el potencial químico de un componente dado es el mismo en todas las fases en las que este esté presente

Equilibrio y estabilidad

- EN EQUILIBRIO MECÁNICO Y TÉRMICO PERO NO QUÍMICO

$$dS = \left(\frac{-\mu^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} \right) \cdot dn^{(1)} \geq 0$$



2º Principio

- En cuanto a la evolución del sistema aislado:

$$\begin{aligned} & dn^{(1)} < 0 \\ \text{Si } \mu^{(1)} > \mu^{(2)} & \rightarrow -dn^{(1)} > 0 \quad (1) \rightarrow (2) \text{ evolucionara } \mathbf{espontaneamente} \\ \text{Si } \mu^{(2)} > \mu^{(1)} & \rightarrow dn^{(1)} > 0 \quad (2) \rightarrow (1) \text{ evolucionara } \mathbf{espontaneamente} \end{aligned}$$

- Estabilidad de las fases: es estable la fase con menor potencial químico



$\mu \downarrow - \uparrow$ Estabilidad

Dominios de estabilidad de fases

