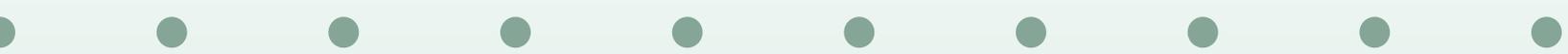


Equilibrio y cinética: Criterios de espontaneidad y equilibrio

Jesús Hernández Trujillo, F.Q.- UNAM

Agosto de 2023



Proceso espontáneo
Energías de Helmholtz y
Gibbs
Ecuaciones
fundamentales de la
termodinámica
Potenciales químicos
Equilibrio termodinámico

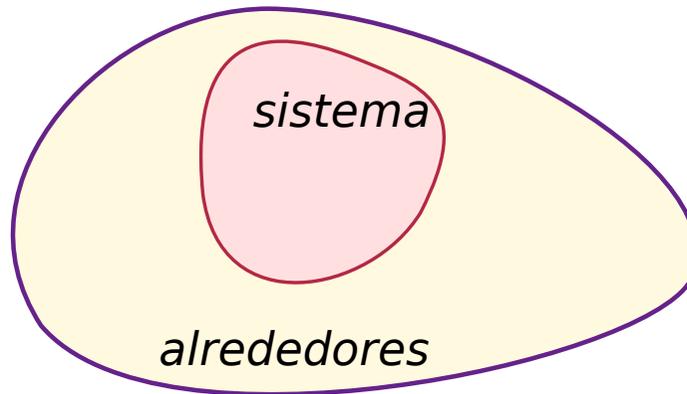
Contenido:

1. Proceso espontáneo
2. Energías de Helmholtz y Gibbs
3. Ecuaciones fundamentales de la termodinámica
4. Potenciales químicos
5. Equilibrio termodinámico

Proceso espontáneo

- Proceso espontáneo: Aquel que ocurre de manera natural

$$dS_{total} = dS_{sist} + dS_{alred} \geq 0 \quad (1)$$



Desigualdad de Clausius

Objetivo: estudiar el proceso en términos de las propiedades del sistema solamente

- Aprox: alrededores siempre en equilibrio:

$$dS_{alred} = \frac{\dot{d} Q_{alred}}{T} = -\frac{\dot{d} Q_{sist}}{T}$$

Sustituir en (1)

$$dS_{sist} \geq -dS_{alred} = \frac{\dot{d} Q_{sist}}{T}$$

Proceso espontáneo
Energías de Helmholtz y
Gibbs
Ecuaciones
fundamentales de la
termodinámica
Potenciales químicos
Equilibrio termodinámico

Por lo tanto:

$$TdS \geq \delta Q, \quad \text{donde } dS \equiv dS_{sist}, \quad \delta Q \equiv \delta Q_{sist} \quad (2)$$

Al combinar la segunda ley, (2), con la primera,

$$\delta Q = dU - \delta W \quad (3)$$

se obtiene:

$$dU \leq TdS + \delta W \quad (4)$$

Energías de Helmholtz y Gibbs

Proceso espontáneo
Energías de Helmholtz y
Gibbs
Ecuaciones
fundamentales de la
termodinámica
Potenciales químicos
Equilibrio termodinámico

Ejercicio: Utiliza

$$d(TS) = TdS + SdT \quad (5)$$

y (4) para demostrar que

$$d(U - TS) \leq -SdT + \delta W \quad (6)$$

Definición:

$A = U - TS$ se llama la **energía libre de Helmholtz**

Por lo tanto:

$$dA \leq -SdT + \delta W \quad (7)$$

■ A T constante:

$$dA \leq \delta W \quad (8)$$

- La igualdad se cumple en un proceso reversible
- ΔA es W máximo en un proceso isotérmico

■ A T y V constantes (y sólo W de expansión):

$$dA \leq 0 \quad (9)$$

- Una vez que se alcanza el equilibrio: $dA = 0$

La ec. (9) es la condición de espontaneidad y equilibrio a T y V constantes

Ahora, considera

$$\delta W = -pdV + \delta W' = -d(pV) + Vdp + \delta W' \quad (10)$$

donde $\delta W'$ es trabajo de no expansión

Ejercicio: Utiliza (4), (5) y (10) para obtener:

$$d(U + pV - TS) \leq -SdT + Vdp + \delta W' \quad (11)$$

Definición:

$G = U + pV - TS = H - TS$ se llama la
energía libre de Gibbs

Por lo tanto:

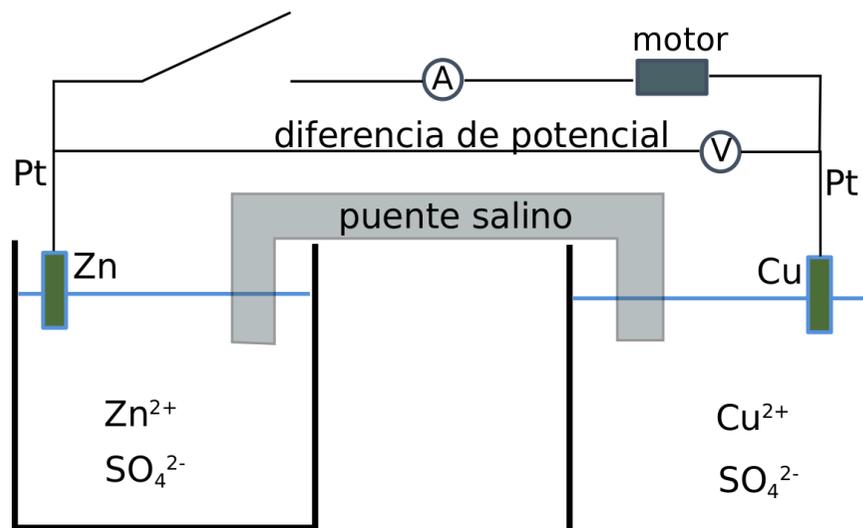
$$dG \leq -SdT + Vdp + \delta W' \quad (12)$$

■ A T y p constantes:

$$dG \leq dW' \quad (13)$$

- En un proceso reversible a T y p constantes, $dG = dW'$ es el trabajo máximo de no expansión disponible.

Ejemplo:



Al cerrar el circuito:

1. Se disuelve Zn
2. Se deposita Cu en el electrodo
3. El motor funciona

Reacción global:



En condiciones experimentales ordinarias, $d\dot{W}' = 0$. En tal caso:

$$dG \leq -SdT + Vdp \quad (14)$$

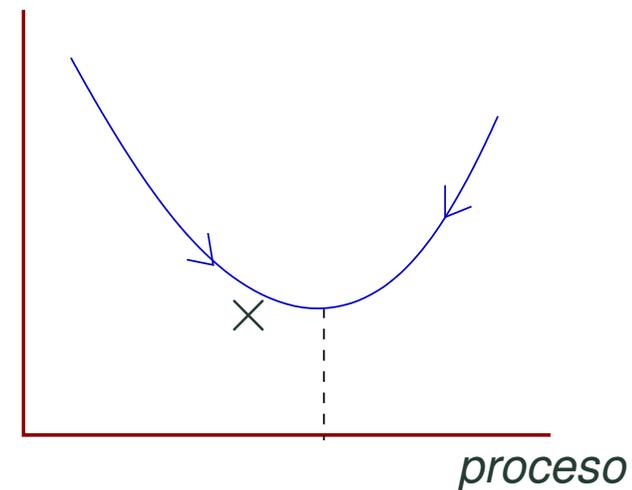
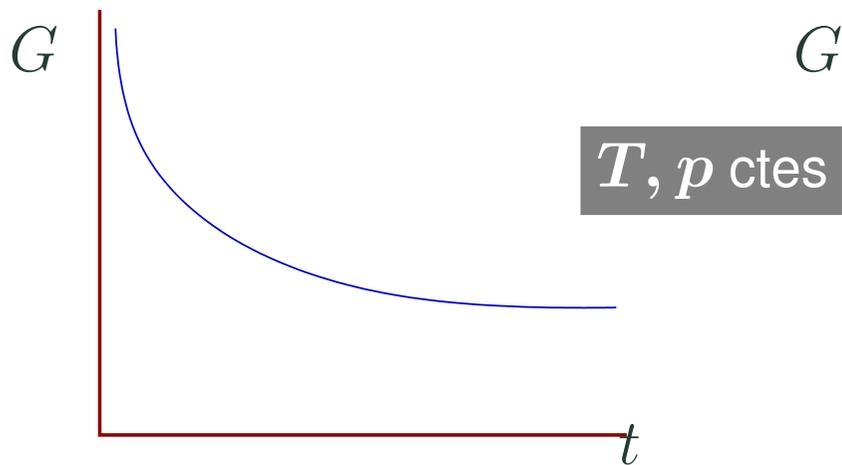
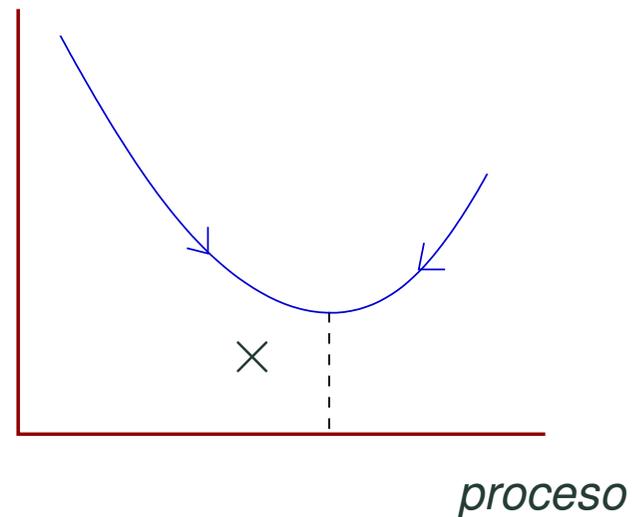
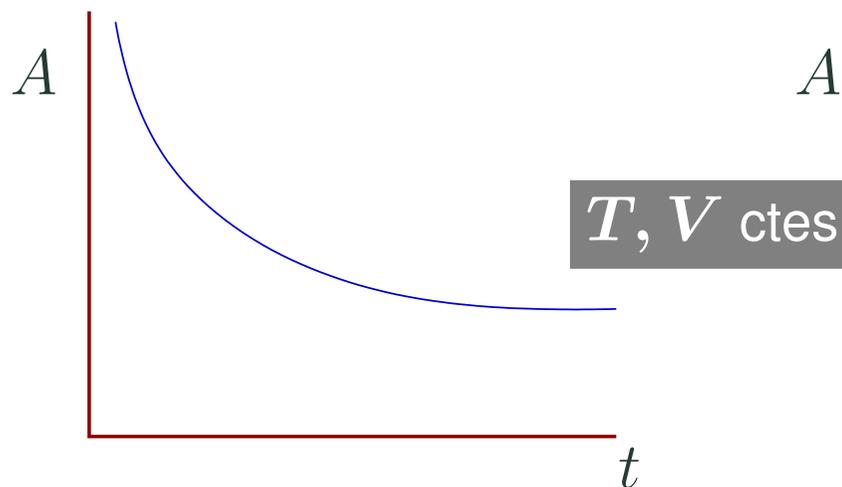
A T y p constantes:

$$dG \leq 0 \quad (15)$$

- Una vez que se alcanza el equilibrio, $dG = 0$

La ec. (15) es la condición de espontaneidad y equilibrio a T y p constantes cuando sólo se realiza trabajo de expansión

Gráficamente:



Ecuaciones fundamentales de la termodinámica

A partir de las funciones compuestas para una sustancia pura

$$H = U + pV \quad (16)$$

$$A = U - TS \quad (17)$$

$$G = H - TS \quad (18)$$

En combinación con $dU = TdS - pdV$ y $dW' = 0$, se obtiene:

$$dU = TdS - pdV \quad (19)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (20)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (21)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (22)$$

*Ecuaciones
fundamentales
de la termodinámica*

Proceso espontáneo
Energías de Helmholtz y
Gibbs
Ecuaciones
fundamentales de la
termodinámica
Potenciales químicos
Equilibrio termodinámico

- U , H , A y G son propiedades del sistema y funciones de estado:

$$\begin{aligned}U &= U(S, V, N) & H &= H(S, p, N) \\A &= A(T, p, N) & G &= G(T, p, N)\end{aligned}$$

Sus formas diferenciales a N constante son las ecs. (19)-(22).

- (19)–(22) describen el equilibrio sin referencia explícita a los alrededores.
- Estas ecuaciones permiten obtener expresiones útiles.

Por ejemplo, A partir de (19), se obtiene una definición termodinámica de la temperatura:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

Ejercicios

1. Obtén (22) a partir de (18) y (19)
2. Obtén las relaciones de Maxwell correspondientes a (19)–(22)

Una de esas relaciones es:

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

Potenciales químicos

Proceso espontáneo
Energías de Helmholtz y
Gibbs
Ecuaciones
fundamentales de la
termodinámica
Potenciales químicos
Equilibrio termodinámico

Considera un sistema de k componentes y una sola fase en un estado dado por

$$p, T, n_1, n_2, \dots, n_k$$

⇒ *Es decir, hay que especificar $k + 2$ variables macroscópicas.*

La energía libre de Gibbs es:

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (23)$$

Durante un cambio infinitesimal

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_{j \neq k}} dn_k \quad (24)$$

Además:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V \quad (25)$$

Por lo tanto:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (26)$$

Definición: Potencial químico (sistema de una fase):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (27)$$

Al sustituir ec. (27) en (26):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Además:

*Ecuaciones fundamentales
de la termodinámica
(una fase, equilibrio
mecánico y térmico,
sólo trabajo p - V)*

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (28)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (29)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (30)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (31)$$

Además:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (32)$$

Equilibrio:

Todo sistema aislado alcanza finalmente una condición en que sus propiedades no cambian con el tiempo. Ésta es la condición de equilibrio

Un sistema se encuentra en **equilibrio** cuando:

1. Sus propiedades son constantes con el tiempo y
2. Al eliminar el contacto del sistema con los alrededores sus propiedades no cambian.

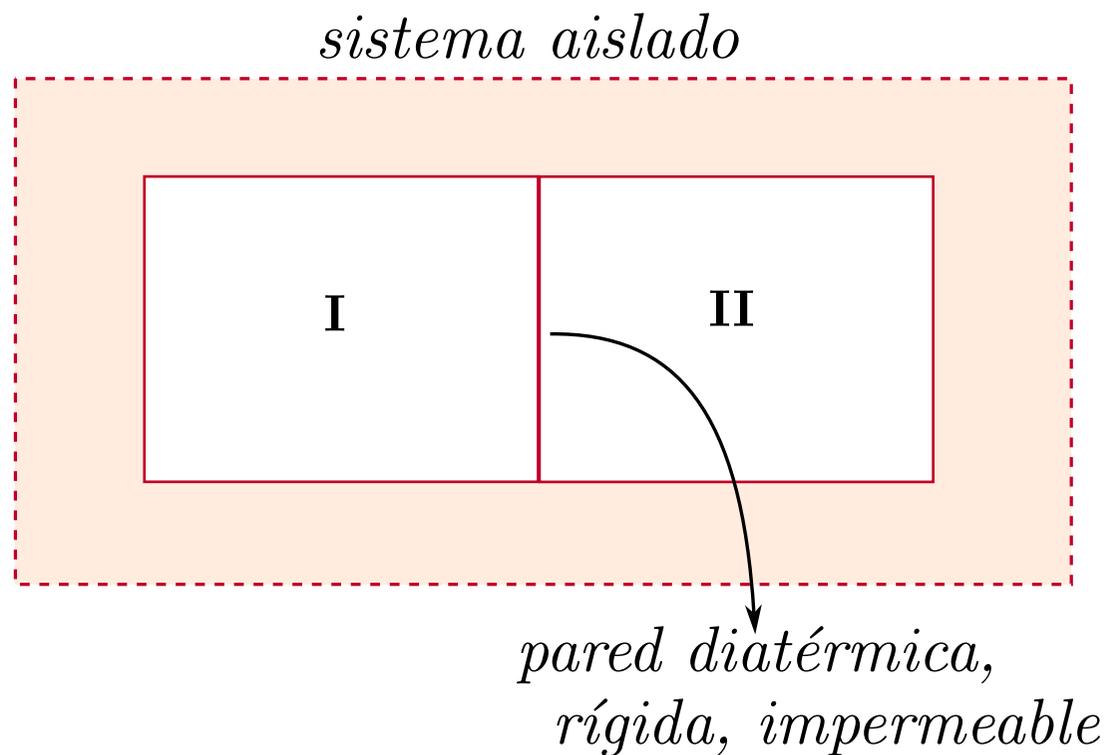
→ Si sólo se cumple 1, el sistema se encuentra en **estado estacionario**

Tipos de equilibrio:

- (a) **Mecánico:** La fuerza neta que actúa sobre el sistema es cero (no hay turbulencia o aceleración).
- (c) **Térmico:** No hay cambio en las propiedades del sistema cuando está en contacto con los alrededores.
- (b) **Químico:** No hay reacciones químicas netas o transferencia neta de masa de una parte del sistema a otro.

Equilibrio termodinámico: Se cumplen (a) – (c)

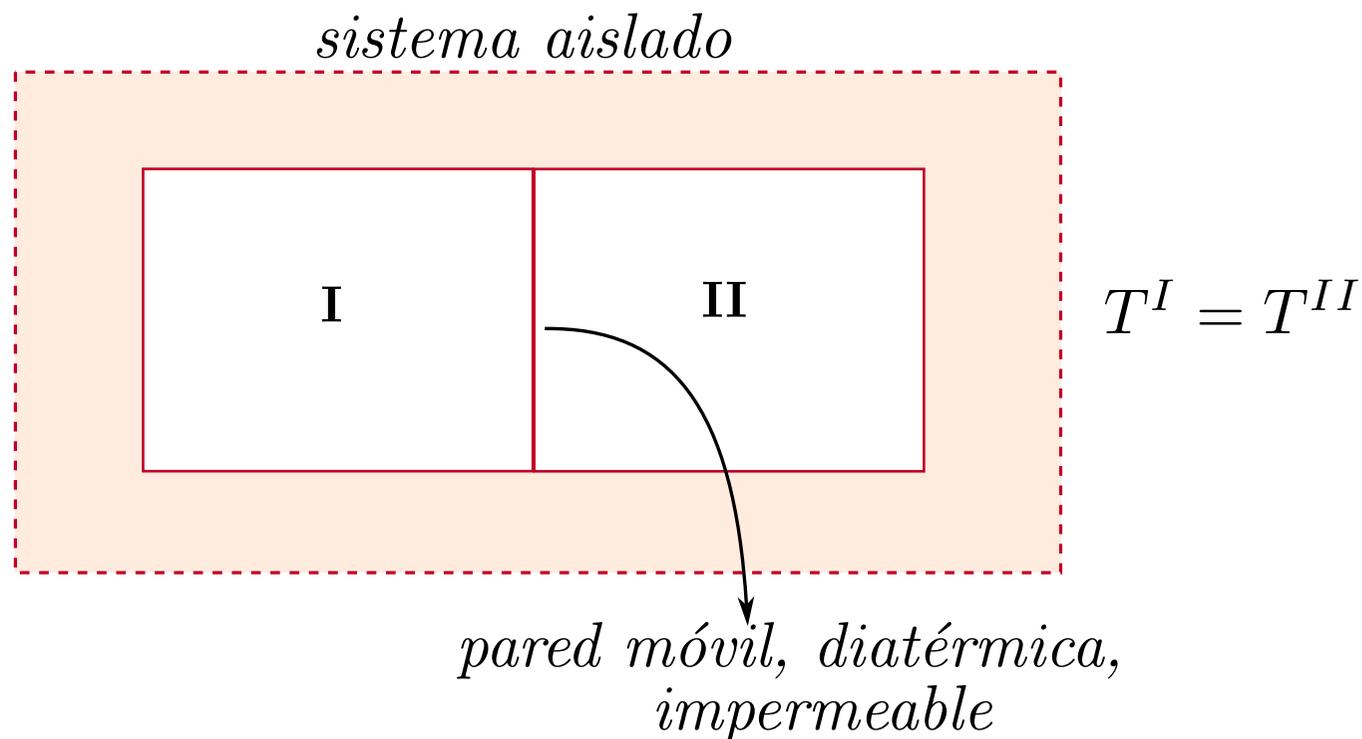
Equilibrio térmico:



Igualdad de temperaturas: $T^I = T^{II}$.

Proceso espontáneo
Energías de Helmholtz y
Gibbs
Ecuaciones
fundamentales de la
termodinámica
Potenciales químicos
Equilibrio termodinámico

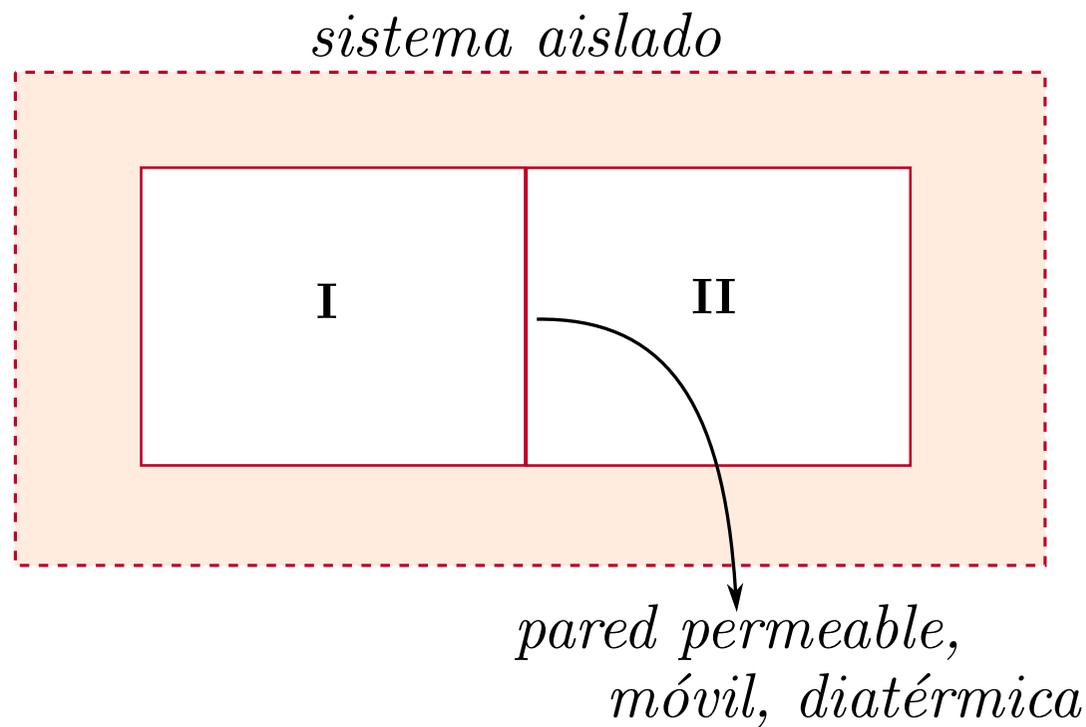
Equilibrio mecánico:



Igualdad de presiones. $p^I = p^{II}$

Proceso espontáneo
Energías de Helmholtz y
Gibbs
Ecuaciones
fundamentales de la
termodinámica
Potenciales químicos
Equilibrio termodinámico

Equilibrio químico:



Igualdad de potenciales químicos: $\mu^I = \mu^{II}$

Proceso espontáneo
Energías de Helmholtz y
Gibbs
Ecuaciones
fundamentales de la
termodinámica
Potenciales químicos
Equilibrio termodinámico