

UNIDAD 9: EQUILIBRIO QUÍMICO Y DE FASE. ENERGÍA LIBRE

9.A. Potenciales termodinámicos. Sistemas homogéneos cerrados multicomponentes: combinación del 1º y 2º principios de la Termodinámica. La energía interna, la entalpía, la función de Helmholtz y la energía libre como potenciales extensivos termodinámicos. Relaciones Termodinámicas entre propiedades. Relaciones de Maxwell.

9.B. Energía Libre y equilibrio químico. Energía libre de Gibbs. Cálculo de ΔG en algunos ejemplos concretos. Energías libres normales. Dependencia de G con T . Dependencia de G con P . Relación cuantitativa entre ΔG y la constante de equilibrio de una reacción. Concepto de fugacidad.

9.C Equilibrio de Fase. El problema del equilibrio de fase. Esencia del problema. Termodinámica clásica de los equilibrios de fase. Sistema de un componente. Ecuación de Clapeyron. Regla de la fase. Sistema multicomponente.

9.A.

Relaciones Termodinámicas entre propiedades

Las propiedades temperatura (T), presión (P), volumen (V) y masa (m) pueden medirse directamente. Otras propiedades como la densidad y el volumen específico se determinan de éstas mediante algunas relaciones simples:

$$\delta = m / V \quad ; \quad v = V / m$$

Sin embargo, propiedades como energía interna (U), la entalpía (H) y la entropía (S) no son fáciles de determinar, debido a que no es posible medirlas directamente o relacionarlas con propiedades que se calculan fácilmente por medio de algunas relaciones simples. Por consiguiente, es esencial desarrollar algunas relaciones fundamentales entre propiedades Termodinámicas comunes, y expresar las propiedades que no es factible medir de manera directa en términos de propiedades fáciles de medir.

Para ello tomaremos en consideración las expresiones del primer y segundo principio de la Termodinámica aplicados a sustancias simples compresibles.

Sistemas homogéneos, cerrados, mono o multicomponentes , de composición invariable

En un sistema homogéneo todas las propiedades tienen un valor uniforme en todo el sistema; por ejemplo, una propiedad como la densidad tiene el mismo valor de un punto a otro, en un sentido macroscópico.

Una fase es un sistema homogéneo. Un sistema cerrado es aquel que no intercambia materia con el medio, aunque sí puede intercambiar energía. En un sistema cerrado en el que no se produzca reacción química, la cantidad de sustancia de un único componente, o bien de cada componente en caso de ser una mezcla, es constante. Esta restricción puede expresarse como:

$$dn_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (9.1)$$

donde n es el número de moles de la especie i , y m es el número de especies presentes. Para un sistema cerrado homogéneo que lleva a cabo un proceso reversible, intercambiando con el entorno calor y trabajo de frontera, se cumple la siguiente combinación del 1º y 2º Principios de la Termodinámica:

$$dU = T dS - P dV \quad (9.2)$$

que surge de combinar: $dQ = dU + P dV$ (1º Principio)

$$dQ = T dS \quad (2º Principio)$$

donde dU , dS y dV son respectivamente pequeños cambios de energía, entropía y volumen del sistema, resultantes de la interacción. Cada una de estas propiedades es una función de estado cuyo valor en un estado prescrito es independiente de la historia del sistema.

La expresión 9.2 relaciona la propiedad U , con las propiedades S y V , que resultan ser las variables independientes. Es decir que representan la función:

$$U = U(S, V) \quad (9.3)$$

que tiene diferencial exacta:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (9.4)$$

Comparando (9.2) y (9.4) resulta:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (9.5)$$

y

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad (9.6)$$

La gran utilidad de las expresiones (9.5) y (9.6) es que relacionan propiedades no medibles con propiedades medibles.

Teniendo en cuenta ahora la propiedad entalpía (H), que se define como $H = U + P V$, resulta que

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$\text{despejando } dU \quad dU = dH - P dV - V dP \quad (9.7)$$

$$\text{Reemplazando (9.7) en (9.2)} \quad dH - P dV - V dP = T dS - V dP$$

$$\text{Operando se llega a} \quad dH = T dS + V dP \quad (9.8)$$

$$\text{Obteniéndose la relación funcional} \quad H = H(S, P) \quad (9.9)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \quad (9.10)$$

Que permite deducir que

Siendo
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad (9.11)$$

y
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (9.12)$$

Nuevamente las expresiones (9.11) y (9.12) relacionan propiedades medibles con propiedades no medibles

Definiendo una nueva propiedad denominada “Energía de Helmholtz”, que simbolizaremos con “A”, de forma que

$$A = U - T S \quad (9.13)$$

Diferenciando
$$dA = dU - T dS - S dT \quad (9.14)$$

Despejando dU de (9.14) y reemplazando en (9.2) se llega a la siguiente expresión:

$$dA = - S dT - P dV \quad (9.15)$$

Obteniéndose la relación funcional
$$A = A (T , V) \quad (9.16)$$

Con lo cual :
$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \quad (9.17)$$

Siendo
$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = - S \quad (9.18)$$

y
$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = - P \quad (9.19)$$

Por último, definiendo otra nueva propiedad denominada “Energía Libre de Gibbs”, cuyo símbolo es “G”, siendo

$$G = H - T S \quad (9.20)$$

Diferenciando:
$$dG = dH - T dS - S dT \quad (9.21)$$

Despejando dH de (9.21) y reemplazando en (9.8) se llega a la siguiente expresión:

$$dG = -S dT + V dP \quad (9.22)$$

Obteniéndose la relación funcional $G = G(T, P)$ (9.23)

Y luego de diferenciar, queda: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ (9.24)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (9.25)$$

Las expresiones (9.2) , (9.8) , (9.15) y (9.22) se denominan ecuaciones Termodinámicas fundamentales y las funciones (9.3) , (9.9) , (9.16) y (9.23) son funciones Termodinámicas fundamentales.

Ecuaciones fundamentales:

$$dU = T dS - P dV$$

$$dH = T dS + V dP$$

$$dA = -S dT - P dV$$

$$dG = -S dT + V dP$$

Funciones fundamentales:

$$U = U(S, V)$$

$$H = H(S, P)$$

$$A = A(T, V)$$

$$G = G(T, P)$$

Una función Termodinámica fundamental proporciona una descripción completa del estado termodinámico. En principio, todas las propiedades de interés del sistema pueden calcularse a partir de una función Termodinámica fundamental por diferenciación y combinación.

Por ejemplo, si se considera la función fundamental $G = G(T, P)$, dado que T y P son las propiedades independientes, las mismas quedan determinadas al fijar un estado de equilibrio. El volumen y la entropía de este estado pueden calcularse por diferenciación mediante las ecuaciones (9.25) y (9.24), respectivamente. Por definición $G = H - T S$, de modo que la entalpía se obtiene mediante:

$$H = G + T S$$

Con H, P y V dados, la energía interna puede calcularse a partir de $U = H - P V$. El calor específico c_p puede calcularse mediante una nueva diferenciación, $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$. Otras propiedades pueden calcularse con operaciones similares.

Las expresiones (9.5), (9.6), (9.11), (9.12), (9.18), (9.19), (9.24) y (9.25) se denominan relaciones resultantes de las ecuaciones fundamentales y son relaciones útiles entre propiedades que permiten hallar propiedades de un estado de equilibrio.

Identidades resultantes de las ecuaciones fundamentales:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\end{aligned}$$

Relaciones de Maxwell

Tomando en consideración las cuatro ecuaciones fundamentales que representan las diferenciales exactas dU , dH , dA y dG , las mismas cumplen la condición que las segundas derivadas parciales cruzadas son iguales. Es decir:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\end{aligned}$$

Éstas se denominan relaciones de Maxwell. Son de gran valor en la Termodinámica porque relacionan propiedades medibles con otras que no lo son. Por ejemplo, brindan un medio para determinar el cambio en la entropía, que no es posible medir directamente, a partir de la medición de los cambios en las propiedades P , V y T . Un ejemplo de la utilidad de estas relaciones se verá posteriormente en la deducción de la ecuación de Clapeyron.

Es importante recordar que las deducciones obtenidas hasta ahora son aplicables a sistemas simples compresibles, homogéneos, de composición invariable y mono o multicomponentes. En este último caso, las propiedades se refieren a las de la mezcla.

Además, las relaciones entre propiedades han sido obtenidas considerando transformaciones reversibles. Pero como las relaciones corresponden a propiedades del sistema, que son función de estado e independientes del camino de la transformación, cuando se trate de procesos reales, y por lo tanto irreversibles, el procedimiento a usar será considerar un camino reversible que una los mismos estados inicial y final de equilibrio y realizar las integraciones para este último.

Criterios de equilibrio

Se dice que un sistema está en equilibrio termodinámico cuando no hay potenciales desbalanceados (o fuerzas impulsoras) dentro del sistema y por lo tanto, cuando se aísla de su

entorno, no experimenta cambios macroscópicos observables. En este sentido es útil distinguir los tres conceptos siguientes, asociados a los sistemas simples compresibles:

- Estado de equilibrio.
- Proceso reversible.
- Estado de equilibrio interno.

Estado de equilibrio: Es aquel estado desde el cual no hay tendencia a apartarse espontáneamente, mediante ciertos cambios o procesos permisibles tales como transferencia de calor, trabajo por desplazamientos de volumen y transferencia de masa a través de los límites del sistema. En un Estado de Equilibrio, los valores de las propiedades son independientes del tiempo y de las historias previas del sistema, además son estables, esto es, no sujetos a cambios “catastróficos” debidos a leves variaciones de las condiciones externas. Se cumplen simultáneamente tres equilibrios

Equilibrio Térmico: La diferencia de temperatura entre el sistema y el medio es nula y la temperatura dentro del sistema es uniforme.

Equilibrio Mecánico: La diferencia de presión entre el sistema y el medio es nula y la presión dentro del sistema es uniforme

Equilibrio Químico: No hay fuerza impulsora que haga que el sistema cambie de composición o que provoque flujos netos de masa entre regiones internas del sistema o con el entorno

Proceso reversible: Un cambio en el Estado de Equilibrio de un sistema se denomina “proceso”. En un proceso reversible la tendencia para que se produzca un cambio en el estado del sistema es infinitesimal. El sistema se mantiene en un estado de virtual equilibrio a lo largo del proceso. Esto requiere que las diferencias de potencial (entre sistema y medio ambiente) que provoca el proceso, sea sólo infinitesimal, entonces la dirección del proceso puede ser invertida por un aumento o disminución infinitesimal en el potencial, para el sistema o para el medio ambiente. Cualquier proceso real o natural ocurre irreversiblemente. Podemos imaginar al proceso reversible como un límite al que se puede aproximar pero nunca alcanzar.

Estado de Equilibrio Interno: En este caso, aún cuando la fuerza impulsora no sea infinitesimal, y el sistema esté sometido a un proceso irreversible como resultado de una interacción con su medio ambiente, las propiedades del mismo se mantienen uniformes en cada estado por los cuales pasa el sistema. En la práctica, tal estado es imposible de alcanzar, pero el concepto es útil para simplificar el análisis termodinámico.

El objeto de esta sección es encontrar criterios de equilibrio que permitan dilucidar si un sistema en un estado dado está o no en equilibrio.

Potenciales extensivos termodinámicos.

El balance de energía (1° principio de la Termodinámica) para sistemas simples compresibles cerrados, en forma diferencial es:

$$dU = dQ - dW$$

Si el único modo de trabajo posible es por el cambio de volumen y además la presión es uniforme con la posición en el sistema¹ (Estado de equilibrio interno) es $dW = P dV$. Luego, el 1° Principio queda:

$$dQ = dU + P dV \quad (9.26)$$

En un estado de equilibrio interno la temperatura también es uniforme con la posición en el sistema², por lo que el balance de entropía se expresa como

$$dS = dQ/T + dS_{gen} \quad (9.27)$$

Eliminando dQ de las expresiones (9.26) y (9.27):

$$T dS - dU - P dV = T dS_{gen}$$

Vimos que dS_{gen} es positiva en los procesos reales y nula en ausencia de irreversibilidades

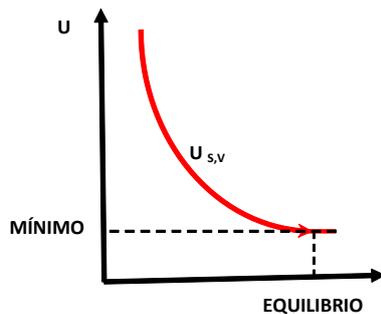
Por lo tanto se cumple siempre que $T dS - dU - P dV \geq 0$

o lo que es lo mismo: $dU \leq T dS - P dV \quad (9.28)$

Si se tratara de una transformación a $S = \text{constante}$ y $V = \text{constante}$, la expresión resultaría:

$$dU_{SV} \leq 0 \quad (9.29)$$

La expresión (9.30) permite deducir que en un proceso real o espontáneo, a S y V constantes, la U_{SV} va disminuyendo hasta llegar a un nuevo equilibrio en el cual U_{SV} será un mínimo.



Luego, a U_{SV} se lo denomina **potencial termodinámico** porque **permite predecir el sentido de una transformación real o espontánea** que es hacia su disminución hasta alcanzar el valor mínimo cuando llegue a un nuevo equilibrio, para el caso de transformaciones a S y V constantes.

Con idéntico razonamiento se llega a otros potenciales termodinámicos. Así que:

En procesos a S y P constantes, el potencial termodinámico es H_{SP} , siendo

$$dH_{SP} \leq 0 \quad (9.30)$$

En procesos a T y V constantes, el potencial termodinámico es A_{VT} , siendo

$$dA_{VT} \leq 0 \quad (9.31)$$

¹ Así no existen fuerzas desequilibradas entre partes del sistema

² Si no se cumple esta condición, habrá transferencia de calor espontánea de una zona a otra del sistema, aunque éste se encuentre aislado

En procesos a T y P constantes , el potencial termodinámico es G_{PT} , siendo

$$dG_{PT} \leq 0 \quad (9.32)$$

Dado que los procesos de cambio de fase y gran cantidad de reacciones químicas transcurren a T y P constantes, será G_{PT} la función potencial relevante para analizar el equilibrio en dichos procesos.