

Clase 4 Condiciones de Equilibrio

Supongamos un sistema aislado de un solo componente dividido en dos subsistemas con distinta temperatura, presión y número de partículas por una pared interna.

¿Cuáles son las condiciones que me impone mi ligadura externa?:

$$\begin{cases} U_A + U_B = U \Rightarrow dU_A + dU_B = 0 \quad (1) \\ V_A + V_B = V \Rightarrow dV_A + dV_B = 0 \quad (2) \\ N_A + N_B = N \Rightarrow dN_A + dN_B = 0 \end{cases}$$

-Si la pared interna es rígida, impermeable y diatérmica ¿Cuál será el estado de equilibrio que esperamos alcanzar?

¿Cómo escribimos la entropía de mi sistema?

$$S = S_A(U_A, V_A, N_A) + S_B(U_B, V_B, N_B)$$

¿La entropía anterior es el máximo valor que corresponde a los valores de U, V y N?

Cuando el sistema alcance el estado de equilibrio las energías U_A, U_B deberán maximizar la entropía y por lo tanto para variaciones entorno al equilibrio $dS = 0$:

$$dS = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B = 0$$

Usando (1) $dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A \quad \forall dU_A \Rightarrow T_A = T_B$

¿Es el máximo valor de S para U, V y N?

Durante el proceso para alcanzar el equilibrio $dS > 0$, si consideramos $T_A < T_B$, viendo la relación $dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A > 0$ lo que implica que $dU_A > 0$, en consecuencia, la energía se transfirió desde el sistema a mayor temperatura al de menor.

-Si la pared es móvil, impermeable y diatérmica ¿Cuál es será el estado de equilibrio?

$$dS = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_A}{\partial V_A} dV_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B + \frac{\partial S_B}{\partial V_B} dV_B = 0$$

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{P_A}{T_A} dV_A + \frac{1}{T_B} dU_B + \frac{P_B}{T_B} dV_B = 0$$

Usando (1) y (2) $dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B}\right) dV_A \quad \forall dU_A \text{ y } dV_A \Rightarrow T_A = T_B \text{ y } P_A = P_B$

¿Es el máximo valor de S para U, V y N?

Observar que según Gibb Duhem $d\mu = sdT + vdP$, podemos escribir $\mu(T, P)$ y así tenemos determinado μ .

¿Ocurriría lo mismo si el sistema tuviese un gas diferente en cada compartimiento?

$$-N_1 d\mu_1 - N_2 d\mu_2 + SdT + VdP = 0$$

-Y si la pared es permeable y diatérmica:

$$dS = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_A}{\partial N_A} dN_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B + \frac{\partial S_B}{\partial N_B} dN_B = 0$$

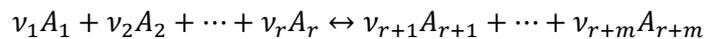
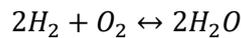
Usando (1) y (3) $dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}\right) dN_A$

$$\forall dU_A, dV_A \text{ y } dN_A \Rightarrow T_A = T_B \text{ y } \mu_A = \mu_B$$

Observar que si consideramos que el sistema esta inicialmente en equilibrio térmico de modo que $dS = -\left(\frac{\mu_A}{T} - \frac{\mu_B}{T}\right) dN_A > 0$ para el proceso en el cual se produce el intercambio de materia, entonces si $\mu_A > \mu_B$ entonces $dN_A < 0$ y en consecuencia el flujo de materia se da desde el sistema con mayor potencial químico al de menor.

Equilibrio químico

Una reacción química es un proceso en el que cambian los números de moles de las diversas sustancias del sistema, aumentando unos a expensas de la disminución de otros. Las relaciones entre los cambios de los números de moles están regidas por las leyes de la química (que básicamente expresan la conservación de la materia) y se describen por medio de ecuaciones químicas.



Escrita así, identificamos a A_i ($i=1,\dots,r$) como los reactivos y a A_i ($i=r+1,\dots,r+m$) como los productos. Los ν_i son los llamamos coeficientes estequiométricos. En las expresiones serán negativos para los reactivos y positivos para los productos. Sin embargo, la elección de quienes son productos y quienes reactivos es arbitraria, la convención es tomar la reacción directa (\rightarrow) a aquella que es exotérmica.

Las variaciones de los números de moles no son independientes entre sí, ya que si tuvimos un grado de avance $d\xi$ en la reacción, esos deben cumplir:

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_{r+1}}{\nu_{r+1}} = \dots = d\xi$$

Si bien en general las reacciones químicas ocurren en recipientes abiertos, a P y T constantes, en este caso consideraremos el caso particular de un recipiente cerrado donde U y V serán constantes y podemos escribir:

$$dS(U, V, N_i) = - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i = - \sum \frac{\mu_i \nu_i}{T} d\xi$$

En equilibrio químico las variaciones de los números de moles: $dN_i = 0$.

¿Significa esto que la reacción no está ocurriendo?

No, significa que ocurre en ambos sentidos con igual velocidad.

$$dS = - \sum \frac{\mu_i \nu_i}{T} d\xi = 0 \forall d\xi \Rightarrow \sum \mu_i \nu_i = 0 \quad (1)$$

Para conocer la composición del sistema consideremos que $N_i = N_i^0 + \nu_i \xi$, como:

$$\mu_i(U, V, N_1, \dots, N_n) = \mu_i(U, V, \xi, \text{comp. inicial})$$

Si conocemos la composición inicial, U y V, la ecuación (1) tiene solo como incógnita ξ y nos permite determinar ξ y a partir de esta los N_i .

El potencial electroquímico

Es posible extender nuestro formalismo para considerar términos de trabajo tales como el trabajo eléctrico que nos permitirá estudiar reacciones electroquímicas. En este caso a la ecuación de Gibbs le sumamos un término de trabajo eléctrico relacionado al transporte de energía por los iones:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \phi_E dq$$

Con $dq = zFdN$, siendo z el número iónico, $F = eN_A = 9,64885 \times 10^4 \frac{C}{mol}$ la constante de Faraday que corresponde a la carga eléctrica de un mol de protones.

$$dU = TdS - pdV + (\mu + zF\phi_E)dN$$

O en la representación entrópica

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu + zF\phi_E}{T}dN$$

De esta forma podemos interpretar la presencia de un campo eléctrico adicionando un término al potencial químico, definimos el potencial electroquímico como $\tilde{\mu} = \mu + zF\phi_E$

Consideremos un sistema compuesto por dos subsistemas, con una pared rígida, fija y permeable a partículas cargadas y cada subsistema con un potencial ϕ_{E_i} definido. El sistema total está aislado.

Las condiciones para el sistema son:

$$\begin{aligned} dV_t &= dV_1 = dV_2 = 0 \\ dU_t &= 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2 \\ dN_t &= 0 \Rightarrow dN_1 = -dN_2 \end{aligned}$$

El diferencial de entropía:

$$dS = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 - \frac{\tilde{\mu}_1}{T_1}dN_1 - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2}dN_2$$

En equilibrio $dS = 0$, usando las condiciones de cierre:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 - \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T_1} - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2}\right)dN_1$$

Llegamos a: $T_1 = T_2$ y $\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2$. La cantidad $\tilde{A} = (\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2)$ que se define como la afinidad electroquímica es nula en el equilibrio.

Funciones Respuesta

Las funciones respuesta, son magnitudes que pueden medirse y caracterizan el comportamiento termodinámico de un material, es decir, dan información de como se modifican las variables de estado cuando otras variables de estado son modificadas en forma controlada.

Coefficiente de dilatación térmica: incremento relativo de volumen por unidad de aumento de temperatura, a presión constante:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

¿Cómo interpreto un valor positivo?

Al aumentar la T a presión constante aumenta el volumen.

¿Puede ser negativo?

El agua cerca del punto de fusión.

Calor específico a presión constante (capacidad calorífica molar a presión constante): cantidad de calor que es necesario agregar cuasiestáticamente por mol para un incremento unitario de temperatura, a presión constante.

$$c_p = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p = \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

Calor específico a volumen constante (capacidad calorífica molar a volumen constante): cantidad de calor que es necesario agregar cuasiestáticamente por mol para un incremento unitario de temperatura, a volumen constante.

$$c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_V = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V$$

también puedo escribir $c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V$ si asocio la variación de entropía con la primera ley.

¿Qué representa un calor específico alto?

Necesitaré grandes cantidades de calor para producir incrementos de temperatura.

Compresibilidad isotérmica: disminución relativa de volumen por unidad de aumento de presión, a temperatura constante:

$$k_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$$

¿Por qué el signo menos?

Porque que si es >0 cuando aumente la presión disminuye el volumen.

Compresibilidad adiabática: disminución relativa de volumen por unidad de aumento de presión, a entropía constante:

$$k_S = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_S$$

Dado que en las funciones respuesta hay derivadas de o respecto a derivadas primeras de la ecuación fundamental (como veremos mas adelante) se las denomina también derivadas segundas.