

Características del Equilibrio Termodinámico

Aquí se hace un planteamiento del equilibrio termodinámico en sistemas de naturaleza variada. Para ello, se analizan los estados de equilibrio verdadero y aparente, se lleva a cabo un prelude matemático, con la fusión de la primera y segunda leyes de la termodinámica; y finalmente se dan los cuatro criterios de equilibrio más empleados.

DANIEL BOGOYA MALDONADO
Ingeniero Químico, M.I.S.
Profesor Asistente
Universidad Nacional

La condición de equilibrio

El estado de equilibrio de un sistema, se identifica por la total autoinercia macroscópica, para cualquier cambio posible. En el equilibrio, cesan todos los potenciales energéticos que sean capaces de modificar el estado de un sistema, en forma espontánea. Es importante anotar, que es posible modificar el estado de un sistema que esté en equilibrio termodinámico, pero en forma inducida, intercambiando energía con cualquier sistema donde se esté llevando a cabo alguna transformación espontánea.

Estado verdadero de equilibrio

En la práctica, un estado verdadero de equilibrio es improbable de alcanzar; porque generalmente en todo sistema se llevan a cabo variaciones continuas en las propiedades, en las resistencias y en los estímulos para que tal sistema cambie su estado. En el estado verdadero de equilibrio de un sistema, hay un balance total de todos los estímulos que puedan causar un cambio, lo cual trae consigo una constancia en el valor de todas las propiedades características del sistema; es decir, el sistema debe perdurar indefinidamente en el mismo estado, sin cambio alguno.

Estado aparente de equilibrio

En la mayoría de los estudios, se confunde el estado de equilibrio verdadero con otros estados don-

de, sin ser realmente de equilibrio, los potenciales que inducen el cambio tienden a cero; así como la velocidad del cambio, que es proporcional al potencial que lo induce, también tiende a cero. Otras veces se confunde el estado de equilibrio verdadero, con otros estados donde macroscópicamente no se puede detectar cambio alguno, aunque realmente se produzcan cambios desde el punto de vista microscópico.

En los dos casos mencionados, se puede identificar a tal estado de un sistema, como de equilibrio aparente. También suelen identificarse como de equilibrio macroscópico.

Prelude matemático

El tratamiento matemático, que permite estudiar la condición de equilibrio, consiste en vincular las ecuaciones que rigen cualquier transformación de un sistema. Se trata de las ecuaciones que plasman a la primera y segunda leyes de la termodinámica.

Este tratamiento matemático, se realiza con los mismos fundamentos que tuvo Josiah Willard Gibbs en su monografía "On the equilibrium of the heterogeneous substances", publicada en 1878 por Transactions of the Connecticut academy of arts and sciences. Las variaciones de los diversos analistas del equilibrio termodinámico, radican solamente en la explicación misma.

Aplicación de la primera ley de la termodinámica

Para un sistema cerrado, constituido por una sustancia pura compresible, donde se desprecian los cambios en energías cinética y potencial, la primera ley se plantea así:

$$du = \delta q - \delta w \quad (1)$$

donde,

du : variación diferencial de la energía interna del sistema.

δq : diferencial de calor intercambiado entre el sistema y sus alrededores. Este diferencial toma valores positivos cuando el sistema toma calor de los alrededores, pero negativos cuando el calor fluye en sentido contrario.

δw : diferencial de trabajo intercambiado entre el sistema y sus alrededores. Este diferencial toma valores positivos cuando el sistema efectúa trabajo sobre los alrededores, pero negativos cuando los alrededores efectúan trabajo sobre el sistema.

Por tratarse de un sistema cerrado, constituido por una sustancia pura compresible, el diferencial de trabajo se puede evaluar así:

$$\delta w = Pdv \quad (2)$$

donde,

P : presión del sistema.

dv : variación diferencial del volumen del sistema.

Aplicación de la segunda ley de la termodinámica

Para el sistema en cuestión, la restricción impuesta por la segunda ley se plantea así:

$$\delta q \leq Tds \quad (3)$$

donde,

T : temperatura del sistema.

ds : variación diferencial de la entropía del sistema.

La expresión (3), es del tipo estrictamente menor para cambios espontáneos o irreversibles; pero exactamente igual para cambios reversibles o entre estados de equilibrio. Aquí se encuentra un aspecto valioso para el tratamiento del equilibrio termodinámico, así como del recorrido mismo hacia el equilibrio.

Reemplazando las expresiones (2) y (3) en la expresión (1), se obtiene:

$$du + Pdv - Tds < 0 \quad (4)$$

$$du + Pdv - Tds = 0 \quad (5)$$

La expresión (4) es válida para transformaciones espontáneas. Y en este análisis, se tomará para estudiar las características de la transformación de un sistema, que avanza hacia la condición de equilibrio termodinámico.

La expresión (5) es válida para transformaciones reversibles, o en el estado de equilibrio. Para el análisis posterior, se tomará específicamente cuando un sistema debe satisfacer el estado de equilibrio termodinámico.

Criterios matemáticos

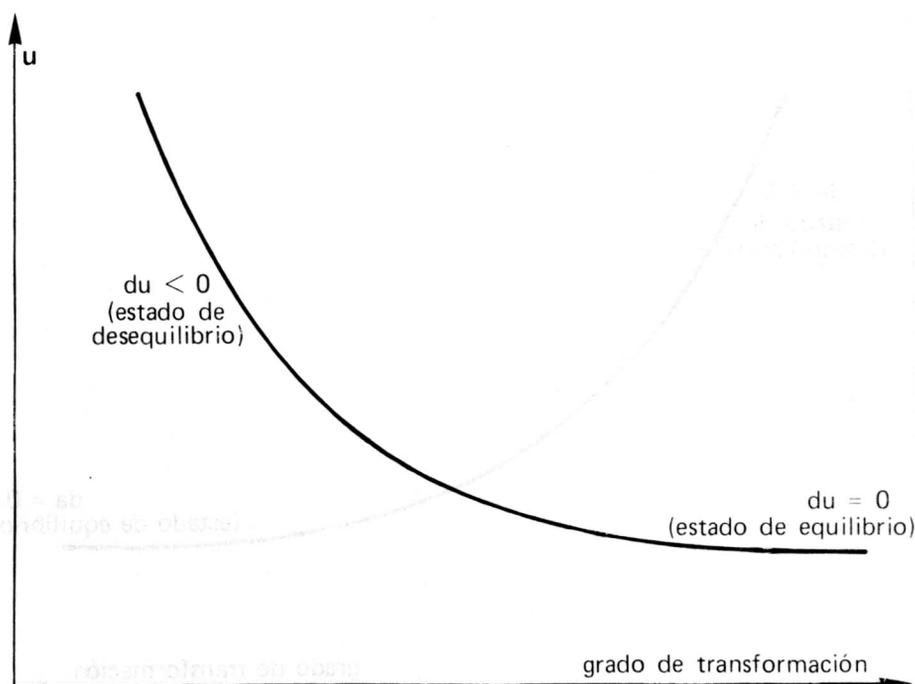
Las expresiones (4) y (5) derivadas en el anterior preludeo, se han constituido para muchos autores de artículos, trabajos y textos, en la base fundamental para establecer diferentes fórmulas, que se conocen como criterios de equilibrio. Todos los criterios formales, son aplicables a casos particulares en donde permanecen constantes algunas propiedades, como presión y temperatura por ejemplo.

Ahora bien, se tiene la posibilidad

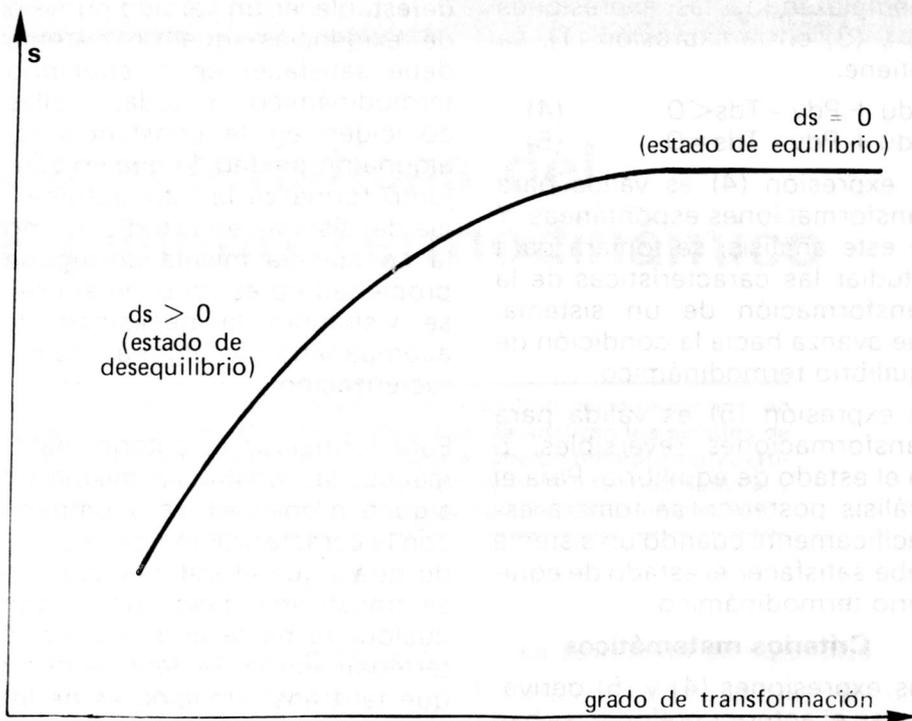
de establecer un variado número de exigencias, que un sistema debe satisfacer en el equilibrio termodinámico. Y todas ellas coinciden en la constancia de alguna propiedad, lo que en conjunto formaliza la total autoinerencia del sistema en estudio. Como la constancia misma de alguna propiedad no es un buen aporte, se vislumbra la necesidad de acompañarla con alguna otra caracterización.

Para formalizar el criterio matemático, la constancia misma de alguna propiedad, se acompaña con la caracterización del recorrido que sigue el sistema, cuando se transforma desde un estado cualquiera hasta el de equilibrio termodinámico. Se debe recordar que tal transformación es de índole espontánea, es decir, obedece la expresión (4).

Del variado número de criterios matemáticos, se desarrolla un conjunto de interés, para la mayoría de situaciones que se analizan termodinamicamente. El desarrollo consiste en tomar como constantes dos propiedades, para despejar de las expresiones (4) y (5), los criterios correspondientes, como se ilustra en seguida.



GRAFICA 1. Comportamiento de la propiedad energía interna de un sistema que avanza espontáneamente hacia la condición de equilibrio, a entropía y volumen constantes.



GRAFICA 2. Comportamiento de la propiedad entropía, de un sistema que avanza espontáneamente hacia la condición de equilibrio, a energía interna y volumen constantes.

Para entropía y volumen constantes

Durante el recorrido hacia el estado de equilibrio: $ds > 0$ (6)

En el estado de equilibrio: $ds = 0$ (7)

Las expresiones (6) y (7), indican que si un sistema progresa hacia

el equilibrio (en forma espontánea), lo hace disminuyendo el valor de su energía interna. Una vez en el equilibrio, el sistema mantiene constante el valor de su propiedad energía interna, que lógicamente es el menor valor posible a los valores de entropía y volumen prefijados; porque el

equilibrio, en este caso, es el fin de una transformación caracterizada por la disminución de energía interna. En la gráfica 1 se ilustra este caso.

Para energía interna y volumen constantes

Durante el recorrido hacia el estado de equilibrio: $ds > 0$ (8)

En el estado de equilibrio: $ds = 0$ (9)

Las expresiones (8) y (9), dejan ver que cuando un sistema avanza hacia la condición de equilibrio (en forma espontánea), lo hace aumentando el valor de su entropía. Logrado el equilibrio, el sistema mantiene constante el valor de su propiedad entropía, que obviamente es el máximo valor posible a los valores de energía interna y volumen prefijados; puesto que finalizada la transformación, finaliza el aumento de entropía, como se muestra en la gráfica 2.

Para temperatura y volumen constantes

Aquí es necesario definir una función de trabajo:

$$a = u - Ts \quad (10)$$

donde, a : energía libre de Helmholtz (o función de trabajo).

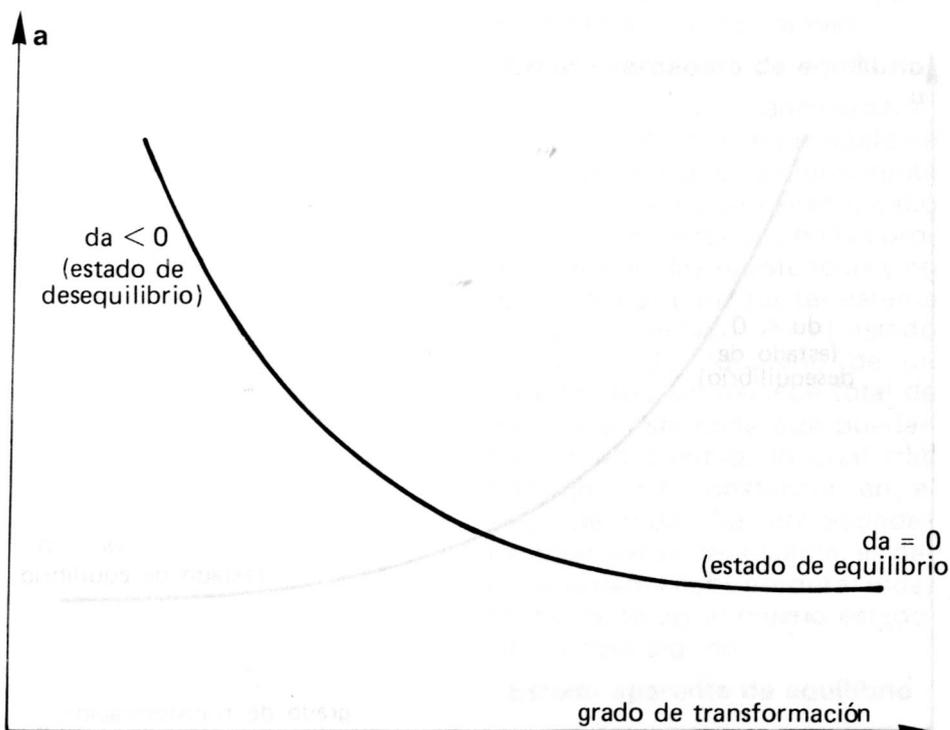
Así se tiene, durante el recorrido hacia el estado de equilibrio: $da < 0$ (11)

en el estado de equilibrio: $da = 0$ (12)

Las expresiones (11) y (12), indican que cuando un sistema progresa hacia el equilibrio (en forma espontánea), lo hace disminuyendo el valor de su propiedad energía libre de Helmholtz. Ya en el equilibrio, el sistema mantiene constante el valor de esta función de trabajo, que naturalmente es el mínimo valor posible a los valores de temperatura y volumen prefijados; porque al cesar la transformación, también cesa la disminución de energía libre de Helmholtz. La gráfica 3 representa este comportamiento.

Para temperatura y presión constantes

Aquí es necesario definir otra función de trabajo:



GRAFICA 3. Comportamiento de la propiedad energía libre de Helmholtz, de un sistema que avanza espontáneamente hacia la condición de equilibrio, a temperatura y volumen constantes.

$$g = h - Ts \quad (13)$$

donde,

g: energía libre de Gibbs (o función de trabajo).

h: entalpía.

A su vez, la entalpía viene dada como:

$$h = u + Pv \quad (14)$$

Así se tiene,

durante el recorrido hacia el estado de equilibrio: $dg < 0$ (15)

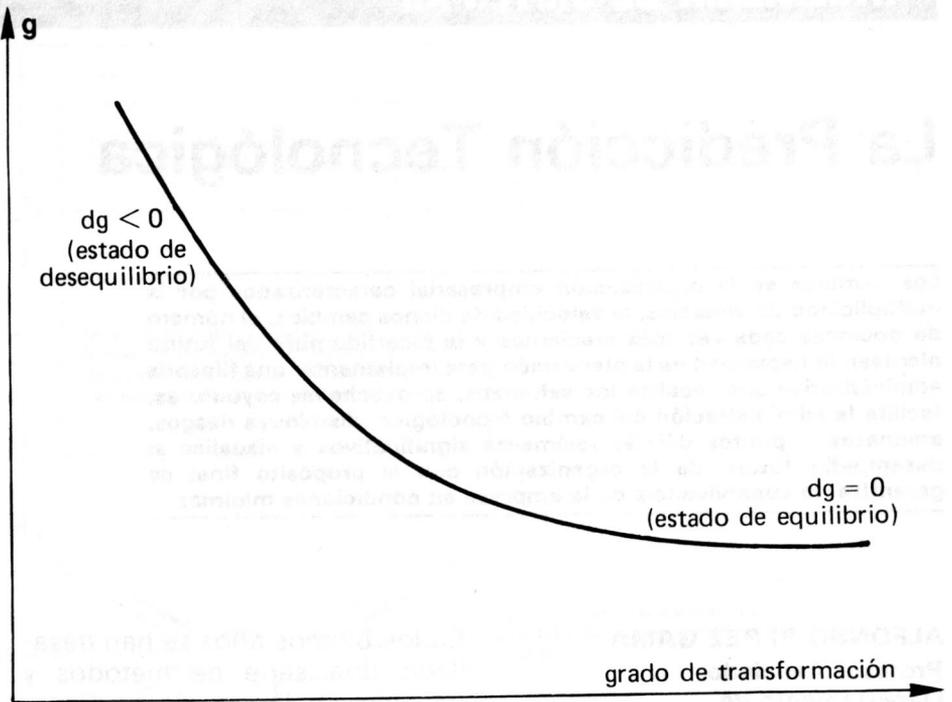
en el estado de equilibrio:

$$dg = 0 \quad (16)$$

Las expresiones (15) y (16), implican que si un sistema avanza hacia el equilibrio (en forma espontánea), lo hace disminuyendo el valor de su energía libre de Gibbs. En el equilibrio, el sistema mantiene constante el valor de su propiedad energía libre de Gibbs, que consecuentemente es el mínimo valor posible a los valores de temperatura y presión prefijados; puesto que finalizada la transformación, finaliza también la disminución de energía libre de Gibbs, como se puede apreciar en la gráfica 4.

Conclusiones

- El estado de equilibrio termodinámico de un sistema, se identifica por su total autoinercia. Este equilibrio se estudia a-



GRAFICA 4. Comportamiento de la propiedad energía libre de Gibbs, de un sistema que avanza hacia la condición de equilibrio, a presión y temperatura constantes.

compañado de la característica del recorrido que sigue tal sistema, cuando se transforma desde un estado cualquiera hasta el de equilibrio, obligatoriamente en forma espontánea.

- La fusión de la primera y segunda leyes de la termodinámica, es la que permite derivar

criterios matemáticos para la condición de equilibrio.

- Del variado conjunto de criterios de equilibrio, los más empleados son los que se explican a la luz del comportamiento de las propiedades: energía interna, entropía, energía libre de Helmholtz y energía libre de Gibbs.

BIBLIOGRAFIA

1. Balzhiser, R., Termodinámica química para Ingenieros. Ed. Prentice Hall. 1a. edición. 1974.
2. Bogoya, D., Desarrollo termodinámico de una variable impulsora de cambio en sistemas reactivos. XII Congreso Colombiano de Ingeniería Química. 1981.
3. Castellan, G., Fisicoquímica. Ed. Fondo Educativo Interamericano. 2a. edición. 1971.
4. Denbigh, K., The principles of chemical equilibrium. Ed. Cambridge University Press. 3a edición. 1971.
5. Eggers, Fisicoquímica. Ed. Limusa Wiley. 1a. edición. 1977.
6. Holman, J. P., Thermodynamics. Ed. Mc. Graw Hill. 3a. edición. 1980.
7. Levine, Physical Chemistry. Ed. Mc. Graw Hill. 1a. edición. 1978.
8. Reynolds, W.C., Ingeniería Termodinámica. Ed. Mc. Graw Hill. 2a. edición. 1980.
9. Smith, J., Introduction to Chemical Engineering thermodynamics. Ed. Mc. Graw Hill. 3a. edición. 1975.