

Energía de Helmholtz, Energía de Gibbs y Equilibrio Químico

Definición de energía de Helmholtz

$$A = U - TS$$

Es función de estado, propiedad extensiva y criterio de espontaneidad y equilibrio a volumen y temperatura constantes

Definición de energía de Gibbs

$$G = H - TS$$

Es función de estado, propiedad extensiva y criterio de espontaneidad y equilibrio a presión y temperatura constantes.

Criterios de espontaneidad y equilibrio:

En un sistema aislado (volumen y energía interna constantes):

Si $\Delta S > 0$, el proceso es espontáneo,

Si $\Delta S = 0$, el sistema está en equilibrio,

Si $\Delta S < 0$, el proceso no es espontáneo

A temperatura y presión constantes:

Si $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo;

Si $\Delta G = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio;

Si $\Delta G > 0$, el proceso no es espontáneo.

A volumen y temperatura constantes:

Si $\Delta A < 0$, el proceso es espontáneo;

Si $\Delta A = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio;

Si $\Delta A > 0$, el proceso no es espontáneo.

A presión y entropía constantes:

Si $\Delta H < 0$, el proceso es espontáneo;

Si $\Delta H = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio;

Si $\Delta H > 0$, el proceso no es espontáneo.

A energía interna y volumen constantes:

Si $\Delta U < 0$, el proceso es espontáneo;

Si $\Delta U = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio;

Si $\Delta U > 0$, el proceso es no espontáneo.

Ecuaciones fundamentales de la Termodinámica

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

De aquí se obtienen las relaciones:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{y} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad \text{y} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

$$-P = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad \text{y} \quad -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad \text{y} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

y también las Relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

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

Para una reacción química:

$$\Delta G_{reaccion} = \sum \Delta G_{f(\text{productos})} - \sum \Delta G_{f(\text{reactivos})}$$

$$\Delta A_{reaccion} = \sum \Delta A_{f(\text{productos})} - \sum \Delta A_{f(\text{reactivos})}$$