

7. Estabilidad de sistemas termodinámicos. Principio de le Chatelier

* Hasta ahora hemos trabajado frecuentemente con la condición de equilibrio $dS = 0$ a $U = \text{cte}$, o $dU = 0$ a $S = \text{cte}$. Similarmente mediante otras funciones termodinámicas.

*En este capítulo queremos explorar las consecuencias de exigir que el **equilibrio sea estable**: $d^2S < 0$, a $U = \text{cte}$ o $d^2U > 0$ a $S = \text{cte}$

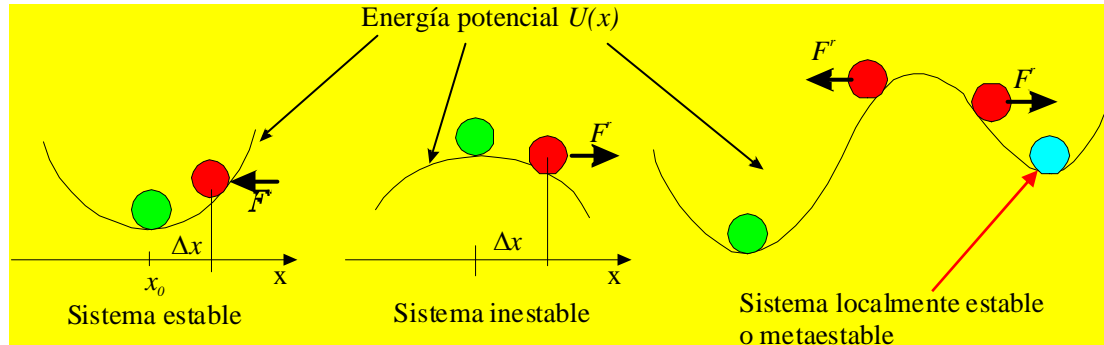
Adelantamos las principales conclusiones, que son:

1) $c_p \geq c_v > 0$
 $\kappa_T \geq \kappa_S > 0$

2) **Principio de le Chatelier**: Un sistema estable, al aplicarle cualquier perturbación (o por una fluctuación espontánea) éste reacciona oponiéndose a la perturbación inicial e intentando restaurar el equilibrio.

Un sistema inestable reacciona apartándolo más todavía del equilibrio.

Estabilidad en Mecánica



Desplazamiento producido por medios externos: Δx (se supone eq. en $x_0 = 0$)

Fuerza aplicada por el sistema como respuesta a la perturbación exterior

$$F^r = -\frac{dU}{dx}$$

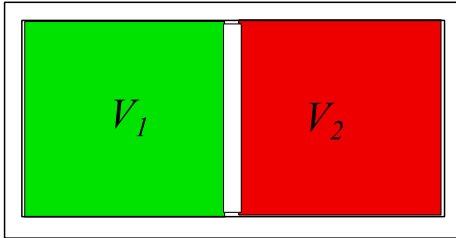
Equilibrio: $F^r = 0 \Leftrightarrow \frac{dU}{dx} = 0$

<u>Estabilidad:</u>	$F^r(x < 0) > 0 \Rightarrow \frac{dF}{dx} < 0 \Leftrightarrow \frac{d^2U}{dx^2} < 0$	Localmente estable
----------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------	--------------------

U cóncava: estable

Estabilidad intrínseca de los sistemas termodinámicos. Volumen

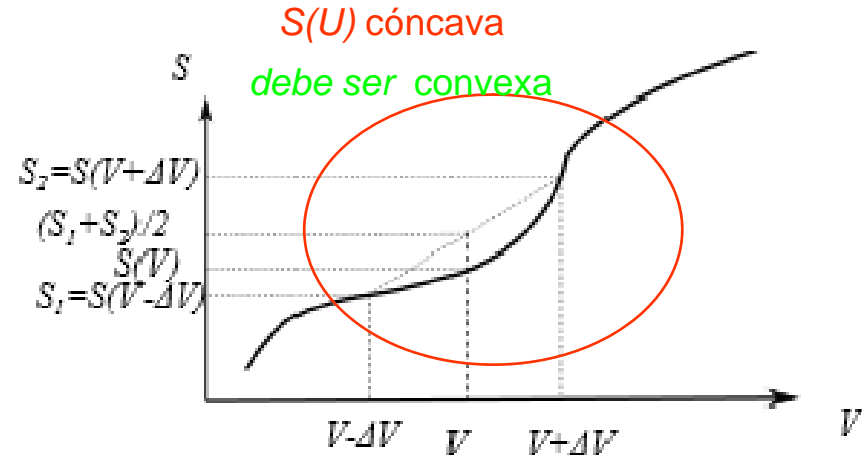
Consideremos dos sistemas iguales cuya ecuación fundamental $S(U, V, N)$ es como la figura y separados por una pared móvil.



Por simetría, la posición con la pared en el centro y $V_1 = V_2 = V$ es de equilibrio.

Nos preguntamos si la pared puede moverse a otra situación de equilibrio con los volúmenes desiguales.

La respuesta es que **ocurrirá si la entropía es mayor que la inicial.**



Si $S(V)$ fuera **cóncava** la mover la pared hacia la izquierda el sistema 1 tendrá un volumen $V-\Delta V$ y el 2 $V+\Delta V$

Veamos, la entropía inicial es: $S_i = 2S(U, V, N)$

Y la final: $S_f = S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N) > 2S(U, V, N)$

$\Delta V \rightarrow 0$ (ΔV pequeño):

$$S(V + \Delta V) = S(V) + \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 + \dots$$

$$S(V - \Delta V) = S(V) - \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 + \dots$$

$$S(V + \Delta V) + S(V - \Delta V) - 2S(V) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2$$

El sistema se descompondría en 2 partes de diferente v (o densidad)

Al contrario, si $S =$ convexa:

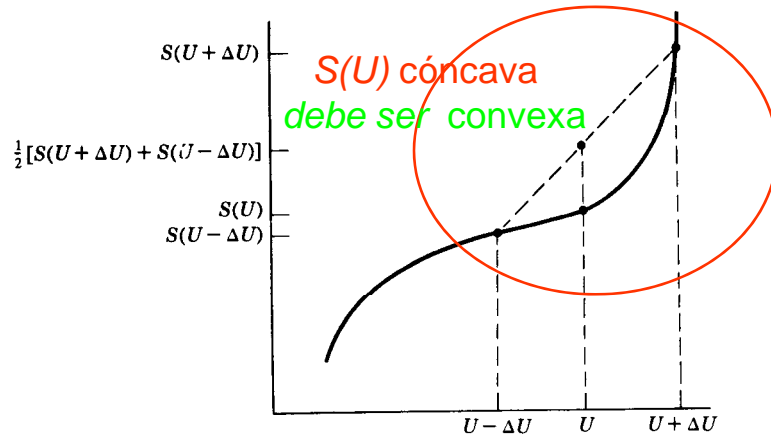
$$S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N) < 2S(U, V, N)$$

Estabilidad global

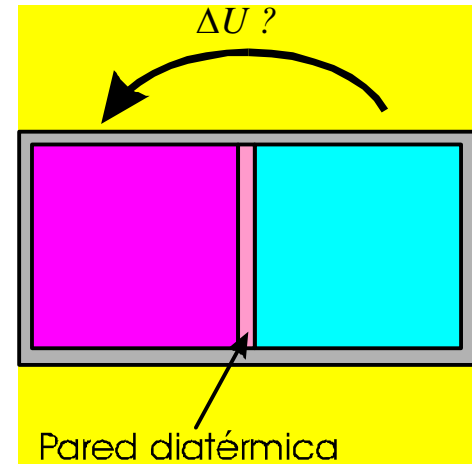
$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} < 0$$

Estabilidad local

Estabilidad intrínseca de los sistemas termodinámicos. Energía



Consideremos dos sistemas iguales cuya ecuación fundamental $S(U, V, N)$ es como la figura y separados por una pared diatérmica.



Si $S(U)$ fuera cóncava pasaría una cantidad de energía ΔU (en forma de calor) de uno a otro aumentando la entropía total.

$$S_i = 2S(U, V, N);$$

$$S_f = S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) > 2S(U, V, N) = S_i$$

⇒ El sistema se descompondría en dos con diferente U

Lo importante sobre todo es que serían diferentes u y s (densidades de energía y de entropía)

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) < 2S(U, V, N)$$

Estabilidad global

$\Delta U \rightarrow 0$ (ΔU pequeño):

$$S(U + \Delta U) = S(U) + \frac{\partial S}{\partial U} \Delta U + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + \dots$$

$$S(U - \Delta U) = S(U) - \frac{\partial S}{\partial U} \Delta U + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + \dots$$

$$S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U) - 2S(U) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} < 0$$

Estabilidad local

Regla de la palanca

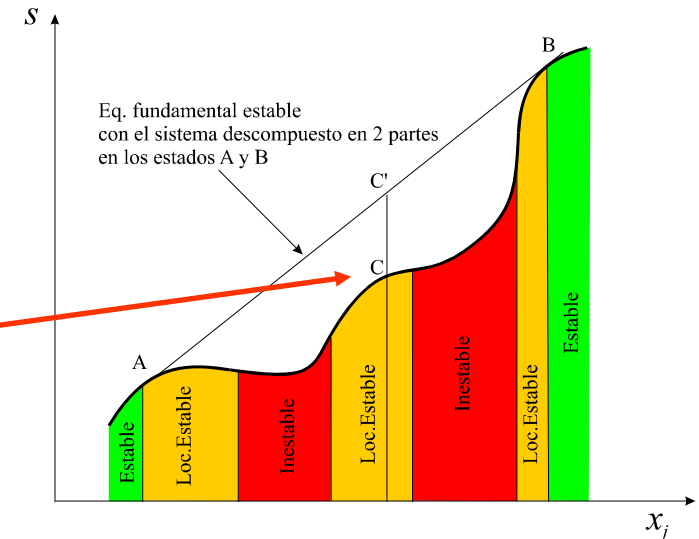
Sea x un parámetro extensivo molar cualquiera

Ec fundamental subyacente $s(x)$ deducida de la Mecánica Estadística imponiendo sólo la cond. de equilibrio

Sistema **en zona roja (inestable)** se descompone en dos partes, en A y B, con distinto valor de x

Sistema **en zona ámbar (estado C, localmente estable)** puede permanecer en C, pero con una perturbación (o fluctuación) suficientemente fuerte se descompondrá en 2 partes y ya no volverá a C.

Sistema en **zona verde: estable**



Semáforo de la estabilidad

La línea recta tangente en A y en B representa la entropía molar media del sistema más estable pero descompuesto en dos partes con diferente valor del parámetro intensivo molar x

Es decir, si $x = x_C = X_C/N$, el estado más estable no es el C, homogéneo, sino que el sistema se descompone en dos, una parte en A y otra en B, de modo que:

$$N_A = \frac{x_B - x_C}{x_B - x_A} N \quad N_B = \frac{x_C - x_A}{x_B - x_A} N$$

Y la entropía no es Ns_C sino: $S = s_A N_A + s_B N_B = Ns_{C'} > Ns_C$

Varias variables. Ej. U y V

$S(U, V, N)$ CONVEXA exige que la matriz "hessiana":

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

Sea definida negativa, para lo cual :

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U} \right)_{V, N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V, N} = -\frac{1}{T^2 N c_V} < 0 \Rightarrow \boxed{c_V > 0}$$

Y además, como los dos valores propios son negativos, el determinante es positivo:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 > 0 \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} < 0 \Rightarrow \left[\frac{\partial(P/T)}{\partial V} \right]_{U, N} < 0$$

También $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} = \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial V} \right)_{U, N} < 0$, pero no añade nada nuevo

Condiciones de estabilidad para los potenciales termodinámicos

Energía:

Si $S(U, V, N)$ es convexa, $U(S, V, N)$ debe ser CÓNCAVA

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix} \quad \text{Sea definida positiva}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{T}{Nc_V} > 0 \Rightarrow \boxed{c_V > 0}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{1}{V k_S} > 0 \Rightarrow \boxed{k_S > 0}$$

Transformaciones de Legendre: Sea X un parámetro extensivo y $P \equiv \frac{\partial U}{\partial X}$

$$P \equiv \frac{\partial U}{\partial X} \Leftrightarrow X = - \frac{\partial U[P]}{\partial P} \quad \frac{\partial X}{\partial P} = - \frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)^{-1}; \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} > 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2} < 0$$

Por tanto, para F, H y G :

Función de Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{Nc_V}{T} < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{V k_T} > 0$$

$$\boxed{c_V > 0}$$

$$\boxed{k_T > 0}$$

Entalpía:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,N} = \frac{T}{Nc_P} > 0$$

$$c_P > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N} = -k_S V < 0$$

$$k_S > 0$$

Energía libre de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} < 0 \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = -\frac{Nc_P}{T} < 0$$

$$c_P > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = -k_T V < 0$$

$$k_T > 0$$

Por otra parte se ha visto que:

$$c_P - c_V = \frac{Tv\alpha^2}{k_T} \Rightarrow c_P \geq c_V > 0$$

$$\frac{k_S}{k_T} = \frac{c_V}{c_P} \Rightarrow k_T \geq k_S > 0$$

Principio de le Chatelier y le Chatelier-Braun: Ejemplo introductorio

Consideremos en primer lugar un sistema (derecha) que puede intercambiar calor y trabajo con un reservorio (Figura)

Si aumentamos el volumen en ΔV^f (externamente o por una fluctuación) la presión disminuye. El reservorio actúa moviendo la pared intermedia hacia la derecha hasta restablecer la igualdad de presiones.

1) Produce una disminución de volumen: ΔV^r de signo opuesto a ΔV^f ($= -\Delta V^f$ si el reservorio es muy grande)

⇒ **Pr. de le Chatelier**

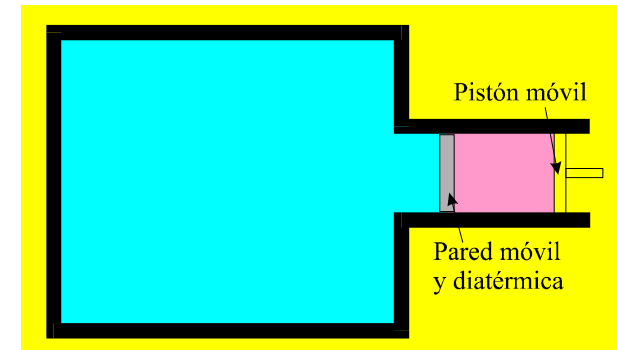
Veamos qué pasa con otro parámetro que no sea el que hemos modificado ni su conjugado de Legendre.

2) Si $\alpha > 0$ al aumentar el volumen su temperatura ha disminuido y el sistema recibe calor del reservorio ⇒ **umenta la presión**: También en sentido contrario de la perturbación inicial, que disminuía la presión. ⇒ **Pr. de le Chatelier-Braun**

Si $\alpha < 0$ el sistema da calor al reservorio, pero también aumenta la presión.

Pero...**un sistema inestable aumenta la perturbación inicial**

Otro ejemplo: Una reacción química se encuentra en su situación de equilibrio. Si añadimos más cantidad de un componente ($\Delta N_i^f > 0$) el equilibrio se ve alterado y parte de lo que hemos añadido reacciona con los demás componentes, disminuyendo la cantidad de ese componente añadido. ($\Delta N_i^r > 0$)



DEMOSTRACIÓN: (recordemos que en formulación entrópica los parámetros intensivos son $1/T$ y P/T , ponemos con superíndice *res* magnitudes del reservorio y sin nada las del sistema)

Sean ΔV^f y ΔU^f los cambios pequeños en V y U del sistema por la acción inicial (en general el superíndice f se refiere a cambios producidos por la acción inicial o **fluctuación**). P_1 y T_1 la temperatura y presión del sistema alcanzadas debido a la acción inicial.

Sean ΔV^r y ΔU^r los cambios producidos en el sistema como respuesta del reservorio (y en general el superíndice r se refiere a la **respuesta**).

La respuesta del reservorio se produce de modo que $U_{total} = cte$ y $V_{total} = cte$ de modo que S_{total} **aumenta**

$$\begin{aligned} \Delta S_{total} &= \Delta S + \Delta S^{res} = \frac{1}{T_1} \Delta U^r + \frac{P_1}{T_1} \Delta V^r - \frac{1}{T^{res}} \Delta U^r - \frac{P^{res}}{T^{res}} \Delta V^r \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T^{res}} \right) \Delta U^r + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P^{res}}{T^{res}} \right) \Delta V^r = \Delta \left(\frac{1}{T} \right)^f \Delta U^r + \Delta \left(\frac{P}{T} \right)^f \Delta V^r \end{aligned}$$

$$\Delta S_{total} > 0 \Leftrightarrow \Delta \left(\frac{1}{T} \right)^f \Delta U^r > 0 \quad (\text{A}) \quad \text{y } (? , \text{ no es obvio}) \quad \Delta \left(\frac{P}{T} \right)^f \Delta V^r > 0 \quad (\text{B})$$

(será cierto si ΔU^r y ΔV^r son independientes, pero no necesariamente)

Tomemos la 2ª desigualdad (B):

$$\Delta \left(\frac{P}{T} \right)^f \Delta V^r = \frac{d}{dV} \left(\frac{P}{T} \right) \Delta V^f \Delta V^r > 0 \Rightarrow \Delta V^f \Delta V^r < 0$$

y también: $\frac{d}{dV} \left(\frac{P}{T} \right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} < 0$ (convexidad)

$$\Rightarrow \Delta V^f \Delta V^r < 0$$

le Chatelier

Multipliquemos por $\frac{d}{dV} \left(\frac{P}{T} \right) < 0$

$$\frac{d}{dV} \left(\frac{P}{T} \right) \Delta V^f \frac{d}{dV} \left(\frac{P}{T} \right) \Delta V^r \cong \frac{\Delta(P/T)^f}{\Delta V^f} \Delta V^f \frac{\Delta(P/T)^r}{\Delta V^r} \Delta V^r = \Delta \left(\frac{P}{T} \right)^f \Delta \left(\frac{P}{T} \right)^r < 0 \quad (\Leftrightarrow \Delta P^f \Delta P^r < 0)$$

Tomemos la 1ª desigualdad (B):

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right)^f \Delta U^r = \frac{d}{dU} \left(\frac{1}{T} \right) \Delta U^f \Delta U^r > 0 \Rightarrow \Delta U^f \Delta U^r < 0$$

Le Chatelier-Braun

Multipliquemos por $\frac{d}{dU} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0$ (convexidad)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dU} \left(\frac{1}{T} \right) \Delta U^f \frac{d}{dU} \left(\frac{1}{T} \right) \Delta U^r &\cong \frac{\Delta(1/T^f)}{\Delta U^f} \Delta U^f \frac{\Delta(1/T^r)}{\Delta U^r} \Delta U^r \\ &= \Delta \left(\frac{1}{T^f} \right) \Delta \left(\frac{1}{T^r} \right) < 0 \quad (\Leftrightarrow \Delta T^f \Delta T^r < 0) \end{aligned}$$

$$\Delta \left(\frac{1}{T^f} \right) = -\frac{\Delta T^f}{(T^f)^2}; \Delta \left(\frac{1}{T^r} \right) = -\frac{\Delta T^r}{(T^r)^2}$$

Principio de le Chatelier y le Chatelier-Braun: Formulación general en representación entrópica

Consideremos un sistema en contacto con un reservorio. Supongamos que por una **acción exterior** producimos un cambio dX_1^f en el parámetro extensivo X_1 del sistema. Entonces el correspondiente parámetro intensivo P_1 cambia :

$$dP_1^f = \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f \quad \text{La fluctuación también afecta a otro parámetro intensivo } P_2 : \quad dP_2^f = \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f$$

Entonces se cumple: $dP_1^f dP_1^r \leq 0$ **LE CHATELIER**

Y también: $dP_2^f dP_2^r \leq 0$ **LE CHATELIER-BRAUN**

Se demuestra (?) exactamente igual que en el caso particular de $X_1 = U$ y $X_2 = V$ usando la condición de convexidad de $S(U, X_1, X_2, \dots)$

Principio de le Chatelier y le Chatelier-Braun: Fluctuaciones

Observar: Las fluctuaciones son la esencia de la Termodinámica

Ej: en un gas la densidad (volumen específico) es el promedio del número de moléculas que hay en un volumen infinitesimal.

* Las fluctuaciones aparecen en **pequeñas** regiones de un sistema aislado, manteniéndose la energía constante. Un región de esas se puede considerar "subsistema" y el resto (mucho mayor) "reservorio".

*En un **sistema estable** la respuesta del resto del sistema es **anular las fluctuaciones** espontáneas que se producen.

* En un **sistema inestable** la respuesta del resto tiende a **aumentar la fluctuación** y termina por apartar todo el sistema de la situación de equilibrio inicial.

Crítica del principio de le Chatelier

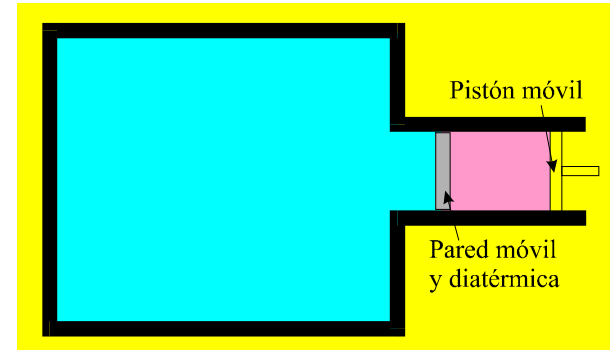
- No hay duda de su validez si el reservorio es **infinitamente grande** y la perturbación infinitesimal. De hecho los parámetros intensivos del reservorio no varían y en el equilibrio final los del sistema son iguales a los iniciales, o sea que la respuesta no sólo es de signo contrario sino igual en valor: $\Delta P_r = -\Delta P_f$. *Esto en particular indica la estabilidad de un sistema respecto de fluctuaciones en pequeñas partes del mismo.*
- En cambio no siempre se cumple cuando el reservorio es finito o el cambio grande aunque sí la mayoría de las veces.
- En particular si P es la presión no necesariamente $\Delta P_f \Delta P_r < 0$
- En todos estos casos excepcionales el comportamiento obedece al postulado II, pero de ahí no se deduce el principio de le Chatelier

Ejemplo 1

El sistema es un sólido con gran κ_T y pequeña α (*es de goma*). El reservorio es un gas ideal a $P = P_1$ y $T = T_1$. Se suministra una energía ΔU al sistema en forma de calor, a $V = \text{cte}$. Luego la pared se hace móvil y diatérmica.

Cambios iniciales: $\Delta U = N_s C_{V_s} \Delta T^f \Rightarrow \Delta T^f = \frac{\Delta U}{N_s C_{V_s}} > 0$

$$\Delta P^f = \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V \Delta U = (\text{reducir}) = \frac{\alpha}{\kappa_T} \frac{\Delta U}{N_s C_{V_s}} > 0$$



Vamos a poner datos numéricos razonables: $V_{1s} = 20 \text{ cm}^3$, $P_1 = 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm), $\Delta U = 1000 \text{ J}$, $N_s = N_g = 1 \text{ mol}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $C_{Vg} = 3R/2$, $C_{Vs} = 3R$, $\alpha = 10^{-5} \text{ K}$, $\kappa_T = 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ (y $V_{1g} = 24.94 \text{ litros}$)

Se tiene pues: $\Delta T^f = 1000 / (1 \times 3 \times 8.3145) = 40.1 \text{ K}$

$$\Delta P^f = (10^{-5} / 10^{-7}) 1000 / (1 \times 3 \times 8.3145) = 4009 \text{ Pa}$$

Es decir el sólido (*sistema*) ha alcanzado una temperatura $T_2 = 340.1 \text{ K}$

presión $P_2 = 104009 \text{ Pa}$

Ahora hacemos la pared móvil y diatérmica.

En la nueva situación de equilibrio la temperatura T_3 y presión P_3 del gas y del sólido son iguales y la energía se conserva respecto de la situación.

El cambio de energía del sólido es:

$$\Delta U_s^r = (NC_{Ps} - PV\alpha)\Delta T^r + (P\kappa_T - T\alpha)V\Delta P^r \cong NC_{Ps}(T_3 - T_2)$$

Y el del gas $\Delta U_g^r = N_g C_{Vg}(T_3 - T_1)$

Debe ser $\Delta U_g^r + \Delta U_s^r = 0$ Luego:

$$N_g C_{Vg}(T_3 - T_1) = N_s C_{Ps}(T_2 - T_3) \Rightarrow T_3 = \frac{1}{3}T_1 + \frac{2}{3}T_2 = 326.7 \text{ K}$$

$\Delta T_c^r = T_2 - T_3 = -13.4 \text{ K}$ Luego: $\Delta T_s^r \Delta T_s^f = -13.4 \text{ K} \times 40.1 \text{ K} < 0$ (LeCh OK)

Pero...también debe ser: $\Delta V_g^r + \Delta V_s^r = 0 \Rightarrow V_{g3} \cong V_{g1}$

Y $P_3 = \frac{N_g RT_3}{V_{g3}} = \frac{T_3}{T_1} P_1 = 108900 \text{ Pa}$

$\Delta P^r = P_3 - P_2 = 108900 - 104009 = 4891 \text{ Pa} > 0$ $\Delta P^r \Delta P^f > 0 !!!$

En cambio sí que ocurre que:

$$\Delta\left(\frac{P}{T}\right)^r \Delta\left(\frac{P}{T}\right)^f = \left(\frac{P_3}{T_3} - \frac{P_2}{T_2}\right)\left(\frac{P_2}{T_2} - \frac{P_1}{T_1}\right) = 27.5 \times (-27.5) \frac{\text{Pa}^2}{\text{K}^2} < 0$$

EXCEPTIONS TO THE LE CHATELIER PRINCIPLE

DAVID S. CORTI, ELIAS I. FRANCES
Purdue University • West Lafayette, IN 47907-2100

When studying chemical reactions within a single phase, chemical engineers require knowledge of the equilibrium constants. For a given tempera-

perature, T , and pressure, P , Le Chatelier's principle predicts that the reaction will shift to the right (*i.e.*, more ammonia will be produced) upon the addition of more nitrogen to the

(Chemical Engineering Education, 2003)

PHYSICAL REVIEW A

VOLUME 33, NUMBER 5

MAY 1986

Le Chatelier's principle with multiple relaxation channels

R. Gilmore* and R. D. Levine

The Fritz Haber Research Center for Molecular Dynamics, The Hebrew University, 91904 Jerusalem, Israel

(Received 4 November 1985)

Le Chatelier's principle is discussed within the constrained variational approach to thermodynamics. The formulation is general enough to encompass systems not in thermal (or chemical) equilibrium. Particular attention is given to systems with multiple constraints which can be relaxed. The moderation of the initial perturbation increases as additional constraints are removed. This result is studied in particular when the (coupled) relaxation channels have widely different time scales. A series of inequalities is derived which describes the successive moderation as each successive relaxation channel opens up. These inequalities are interpreted within the metric-geometry representation of thermodynamics.

Ejemplo 2 (Contra-ejemplo)

Sea la reacción entre gases: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{NH}_3$

Consideremos el N_2 como “sistema” y el resto de componentes como reservorios, además de una fuente de trabajo y de calor que mantienen T , y $P = \text{ctes}$.

La Termodinámica predice (y así sucede en efecto, como se verá más tarde) que a P y $T = \text{ctes}$, si la fracción molar de nitrógeno $x(\text{N}_2) < 0.5$ al añadir una pequeña cantidad de N_2 el equilibrio se desplaza hacia la derecha, consumiendo N_2 (de acuerdo con Le Chat.), pero si $x(\text{N}_2) > 0.5$, al añadir un poco de N_2 la reacción se desplaza hacia la izquierda, produciendo más N_2 .

La razón es que las $x(\text{N}_2)$, $x(\text{H}_2)$ y $x(\text{NH}_3)$ no son independientes (están ligadas por la ecuación de reacción) y la situación de mínima G no siempre corresponde con la predicción de Le Chatelier.

En el ejemplo anterior añadir N_2 implica aumentar $x(\text{N}_2)$ pero disminuir $x(\text{H}_2)$. Este segundo efecto prevalece si $x(\text{N}_2)$ es grande (reservorio pequeño). La reacción se desplaza hacia la izquierda produciendo más H_2 , a costa de aumentar más todavía $x(\text{N}_2)$.