

Clase 6: Potenciales Termodinámicos

Se podría decir que todos los fenómenos termodinámicos pueden estudiarse con lo visto hasta ahora. Sin embargo, dependiendo del tipo de proceso, se definen ciertas funciones de estado. La primera y la segunda ley nos proveyeron dos funciones, la energía E y la entropía S , que dependen solo del estado del sistema y no del proceso. Como ya hemos visto, esta es una propiedad muy importante. Entre otras cosas, significa que los diferenciales dE o dS son diferenciales exactos y, por lo tanto, se pueden escribir siguiendo cualquier proceso reversible, aunque el proceso real haya sido irreversible. Lo mismo vale para ΔE o ΔS (en rigor, esto mismo puede hacerse para cualquier propiedad del estado, p , V , T , etc). Se podría decir, sin exagerar mucho, que el estudio de la termodinámica consiste en gran medida, en la búsqueda de funciones de estado útiles.

Esto no es así para cantidades como el trabajo W y el calor Q , que sí dependen del proceso real, pues son cantidades intercambiadas durante el proceso. Sin embargo, vamos a ver que, bajo ciertas circunstancias, estas magnitudes pueden calcularse a partir de funciones de estado que llamamos *potenciales termodinámicos*.

Vamos a analizar los más comunes.

• Entalpía H

Veamos que esta función, bajo ciertas condiciones, se puede vincular al Q intercambiado en un proceso.

Se define como:

$$H = E + pV$$

que es, obviamente, una función de estado. Para ver sus propiedades, empecemos diferenciando la función:

$$dH = \underbrace{dE + pdV}_{dQ_R} + Vdp = dQ_R + Vdp$$

donde $dQ_R \equiv$ cantidad infinitesimal de calor en un proceso reversible.

En principio, si el proceso es a $p = cte \Rightarrow dH|_p = dQ_R|_p$, es decir:

$p = cte \Rightarrow \Delta H|_p = Q_R|_p$ el calor intercambiado en un proceso isobárico reversible es igual a la variación de la entalpía entre los estado inicial y final.

Notar asimismo que $dH|_p = C_p dT$ y $C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$

donde, $|_p$ indica, en este caso, que $p_i = p_f$, es decir que, por ser función de estado, no importan las presiones intermedias, solo la inicial y la final.

Notemos que, para un gas ideal, $H = H(T)$ y $\Delta H = C_p \Delta T$ vale cualquiera sea el proceso (es decir, pasa lo mismo que con E). Si el sistema no es un gas ideal, en general, $E = E(T, V)$ y $H = H(T, p)$.

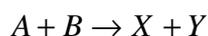
Qué pasa si el proceso no es reversible? Supongamos un sistema que realiza una evolución tal que $p_i = p_f = p_{ext}$ con $p_{ext} = cte$ (1)

En general, este es un proceso irreversible (no importan las presiones intermedias o no están definidas). En este caso, el calor intercambiado será, aplicando el primer principio:

$$Q = \Delta E + p_{ext}(V_f - V_i) = (E_f + \underbrace{p_{ext} V_f}_{=p_f}) - (E_i + \underbrace{p_{ext} V_i}_{=p_i}) = H_f - H_i$$

es decir, en este caso también el Q intercambiado viene dado por la variación de entalpía, o sea que el sistema intercambiará la misma cantidad de Q al pasar del estado inicial al final, cualquiera sea el camino seguido en la evolución, mientras se cumpla la condición (1). Notar lo conveniente de esta propiedad, ya que, para calcular el Q, hace falta, en general, calcularlo sobre el proceso real. En este caso, puede calcularse evaluando la entalpía en el estado inicial y final.

La condición (1) no es tan rara. Por ejemplo, las reacciones químicas, en general, se producen a $T = cte$ y $p = cte$. Supongamos una reacción en la que vamos a suponer que los reactivos se transforman totalmente en los productos:



El cambio térmico que acompaña a una reacción a $p = cte$ es igual a la variación de entalpía:

$$Q|_p = \Delta H = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} \equiv Q \text{ de la reacción}$$

Si $\Delta H > 0 \rightarrow$ reacción endotérmica: los reactivos han absorbido una cierta cantidad de Q para que la reacción se lleve a cabo.

Si $\Delta H < 0 \rightarrow$ reacción exotérmica: los reactivos ceden una cierta cantidad de Q al medio para que la reacción se lleve a cabo.

Observar que el cambio térmico que acompaña a una reacción en una dirección es de igual magnitud pero de signo contrario al de la reacción inversa. Notar asimismo que el calor de la reacción solo depende de las sustancias iniciales y finales y no de las reacciones intermedias. Estos hechos son consecuencia de que H es función de estado.

- **Función de Helmholtz o energía libre de Helmholtz F**

Esta función es útil en problemas en los que T y V son las variables independientes convenientes.

$$F = E - TS$$

Se puede escribir una combinación de la primera y de la segunda ley en términos de los diferenciales de esta función:

$$dF = dE - TdS - SdT$$

Como $dE = dQ - pdV = TdS - pdV$ (notar – vale la pena repetirlo – que los diferenciales de las funciones de estado siempre se pueden calcular siguiendo un camino reversible).

$$\Rightarrow dF = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - pdV$$

Ahora las variables independientes son T y V , por lo que F es conveniente en procesos en los que $T = cte$ o $V = cte$. Por ejemplo, si $T = cte$:

$dF = -pdV \Rightarrow$ su variación es igual a menos el trabajo reversible, por lo que a veces se la llama “función trabajo”. Vamos a ver que la condición $T = cte$ es, en realidad, demasiado restrictiva.

- **Función de Gibbs o energía libre de Gibbs G .**

Esta función es útil en problemas en los que T y p son las variables independientes convenientes. Hay varias “combinaciones” para escribir la función de Gibbs:

$$\begin{aligned} G &= E + pV - TS \\ G &= H - TS \\ G &= F + pV \end{aligned}$$

Diferenciando cualquiera de estas expresiones:

$$dG = dF + pdV + Vdp$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

por lo que es una función conveniente para procesos a $T = cte$ o $p = cte$. Nuevamente, vamos a ver que estas condiciones son demasiado restrictivas.

Las definiciones de estas funciones pueden parecer bastante arbitrarias y, en cierta medida, lo son. En realidad, uno puede “inventarse” la función que más le convenga, de acuerdo a cuáles son las variables independientes más convenientes para el sistema bajo estudio. Hay una “receta” para generar la función conveniente, que es lo que se llama una transformación de Legendre. Supongamos que el estado del sistema se describe por una función de dos variables $f(x, y)$ tq:

$$df = udx + vdy$$

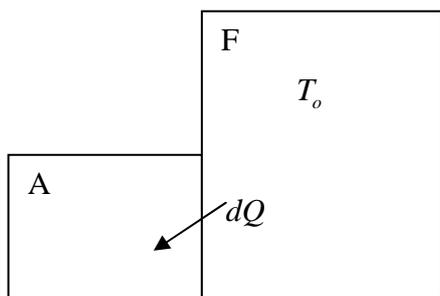
y se quiere cambiar la descripción a una que involucre una nueva función $g(u, y)$; entonces:

$$g = f - ux \Rightarrow dg = -xdu + vdy$$



Hemos encontrado algunas propiedades de estas funciones. Ahora vamos a ver qué conclusiones se pueden sacar de ellas:

- Supongamos un sistema A que intercambia Q con una fuente a T_o , de tal manera que:



$$T_A^i = T_A^f = T_o \quad (2) \text{ (no importan las temperaturas intermedias)}$$

Ya vimos que:

$$dS_A + dS_F \geq 0$$

Como dQ es el calor que absorbe (o cede) A, para la fuente:

$$dS_F = -\frac{dQ}{T_o}$$

$$dS_A - \frac{dQ}{T_o} \geq 0 \Rightarrow T_o dS_A \geq dQ = dE_A + dW_A$$

Esto permite encontrar una cota superior para el trabajo W_A que puede hacer un sistema en contacto con una fuente:

$$dW_A \leq -dE_A + T_o dS_A \quad \text{Como } E_A \text{ y } S_A \text{ son funciones de estado, y } T_o = cte, \text{ se puede integrar y}$$

resulta:

$$W_A \leq -\Delta E_A + T_o \Delta S_A$$

Consideremos el caso particular en que $T_A^i = T_A^f = T_o$ (notar que no tiene por qué ser una transformación isotérmica):

$$W_A \leq E_A^i - E_A^f - T_o (S_A^i - S_A^f) = (E_A^i - \underbrace{T_o}_{=T_A^i} S_A^i) - (E_A^f - \underbrace{T_o}_{=T_A^f} S_A^f)$$

$\Rightarrow \boxed{W_A \leq -\Delta F_A|_T = F_A^i - F_A^f|_T}$ donde $|_T$ significa que se cumple la condición (2), el signo = corresponde a que el proceso sea reversible y F_A es la función de Helmholtz del sistema A.

Esto significa que si el sistema intercambia Q con una fuente a $T_o = cte$ y se cumple la condición (2), el trabajo que puede dar el sistema está acotado por $-\Delta F_A|_T$. Notar asimismo que $-\Delta F_A|_T$ es la máxima energía que el sistema puede “liberar” para transformar en trabajo bajo las condiciones antedichas, por lo que a F se lo suele llamar *energía libre*.

Supongamos que el sistema A se encuentra aislado *dinámicamente* (es decir, no puede realizar trabajo de ningún tipo); entonces:

$$0 \leq -\Delta F_A|_T = F_A^i - F_A^f|_T \Rightarrow \boxed{F_A^f \leq F_A^i} (*)$$

es decir, bajo estas condiciones (contacto térmico con fuente, condición (2) y dinámicamente aislado), su energía libre de Helmholtz no puede aumentar durante el proceso. Esto significa que el sistema va a evolucionar hasta que su energía libre alcance un mínimo, que, entonces, corresponde al estado de equilibrio. Esto es así porque, de lo contrario, cualquier evolución posterior produciría $\Delta F_A > 0$, lo que contradice (*).

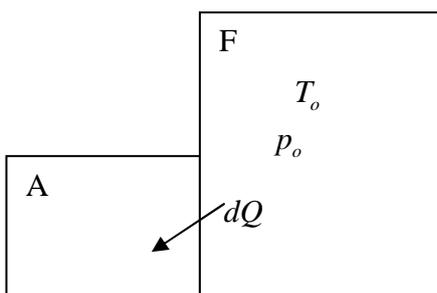
- Supongamos ahora que el sistema A intercambia Q con un medio a $T_o = cte$ y $p_o = cte$. de tal manera que:

$$T_A^i = T_A^f = T_o \quad (2) \text{ (no importan las temperaturas intermedias), y}$$

$$p_A^i = p_A^f = p_o \quad (3) \text{ (no importan las presiones intermedias).}$$

Este es un caso particular del anterior, por lo que podemos plantear:

$$W_A = W_{NV} - W_{ext} = W_{NV} + p_o \Delta V_A \leq -\Delta F_A|_T$$



donde calculamos el trabajo termodinámico de A como $-W_{ext}$ (menos el trabajo externo), y consideramos que el sistema puede realizar otros trabajos. A estos últimos los llamamos “trabajo de no volumen W_{NV} ”.

Si la transformación es, además, tal que $p_A^i = p_A^f = p_o$ (no tiene por qué ser isobárica):

$$W_{NV} \leq -\Delta F_A|_T - p_o \Delta V_A = - \left[(F_A^f + \underbrace{p_o V_A^f}_{=p_A^f}) - (F_A^i + \underbrace{p_o V_A^i}_{=p_A^i}) \right]$$

$$\Rightarrow \boxed{W_{NV} \leq -\Delta G_A|_{T,p}}$$

Es decir que, si ahora el proceso es tal que el sistema intercambia calor con una fuente tal que $T_A^i = T_A^f = T_o$ y $p_A^i = p_A^f = p_o$, la función de Gibbs pone una cota al trabajo de no volumen que el sistema pueda realizar (por eso también se la llama energía libre). Si este trabajo es nulo, entonces el sistema evolucionará de tal manera que:

$$\boxed{0 \leq -\Delta G_A|_{T,p} \Rightarrow G_A^f \leq G_A^i}$$

y el estado de equilibrio corresponderá a un mínimo de la función de Gibbs.

-----⊗-----

Relaciones de Maxwell

Las relaciones de Maxwell son cuatro relaciones diferenciales útiles y totalmente generales que se derivan a partir del hecho que, para una función de estado $f(x,y)$ se cumple:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Recordemos que esta propiedad se demuestra aplicando el teorema de Stokes:

$$\oint df = \oint \left(\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \right) = \oint \nabla f \cdot d\vec{r} = \iint_{A(c)} d\vec{A} \cdot \underbrace{(\nabla \times \nabla f)}_{=0} = 0$$

Las relaciones de Maxwell se derivan a partir de E, H, F y G .

1) $E = E(V, S)$

$$dE = TdS - pdV = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S dV$$

de donde:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = T \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = -p$$

Por lo que, las derivadas cruzadas:

$$\boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V} \quad 1^{ra} \text{ relación de Maxwell}$$

Nota: qué tipo de transformación es una a $S=cte$? Respuesta: transformación adiabática reversible.

$$2) H = H(p, S)$$

$$dH = TdS + Vdp = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p dS + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S dp$$

de donde:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V$$

Las derivadas cruzadas, entonces:

$$\boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p} \quad 2^{\text{da}} \text{ relación de Maxwell}$$

$$3) F = F(T, V)$$

$$dF = -SdT - pdV = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV$$

por lo que:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p$$

y las cruzadas:

$$\boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V} \quad 3^{\text{ra}} \text{ relación de Maxwell}$$

$$4) G = G(T, p)$$

$$dG = -SdT + Vdp = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp$$

por lo que:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V$$

y las derivadas cruzadas:

$$\boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = -\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} \quad 4^{\text{ta}} \text{ relación de Maxwell}$$

- Nótese que la tercera y la cuarta nos permiten ver cómo varía la entropía con magnitudes más medibles como la presión y el volumen. Además, si bien las relaciones de Maxwell se refieren a las derivadas cruzadas, las primeras derivadas también pueden resultar útiles en muchos casos de interés.