

Clase 17

Energía Libre de Helmholtz (**F**)

- La **energía libre** (**F**) de un sistema se define como:

$$F = U - TS$$

- La ecuación de Euler implica que:

$$F = U - TS = -PV + \mu N$$

- Y el diferencial de **F** es:

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN$$

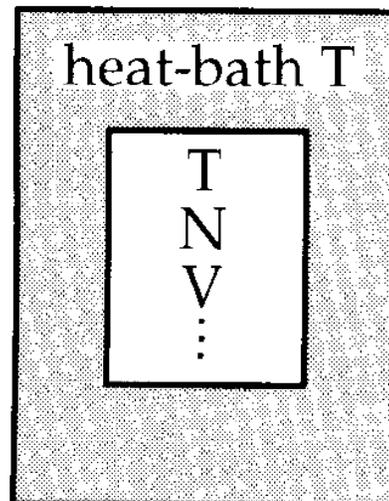
- Por lo tanto el potencial **F** no depende de **S**, sino que de **T**.

Energía Libre de Helmholtz (**F**)

- Es fácil ver que **F** contiene toda la información necesaria para derivar las ecuaciones de estado que describen al sistema:

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N,\dots} \quad -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N,\dots} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V,\dots}$$

- Para entender la importancia de la energía libre consideremos un sistema no aislado en un baño de calor que lo mantiene a temperatura **T** constante.



Energía Libre de Helmholtz (**F**)

- Si el sistema total (sistema + baño de calor) está aislado entonces podemos aplicar la 2da ley:

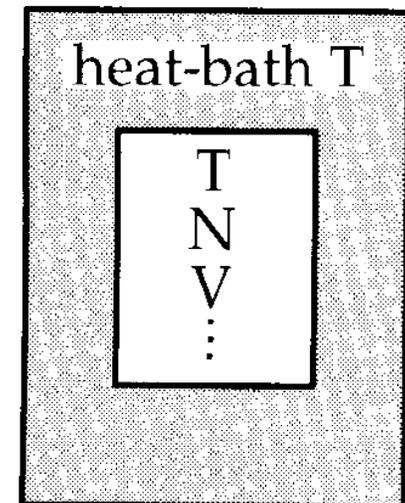
$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{bath} \geq 0$$

- Si permitimos que el sistema y el baño intercambien calor y trabajo:

$$dU_{sys} = \delta Q_{sys} + \delta W_{sys} \quad ; \quad dU_{bath} = \delta Q_{bath} + \delta W_{bath}$$

- Y como el sistema total está aislado tenemos:

$$\delta Q_{sys} = -\delta Q_{bath} \quad ; \quad \delta W_{sys} = -\delta W_{bath}$$



Energía Libre de Helmholtz (**F**)

- Por lo tanto, dependiendo de si el proceso mediante el cual el sistema y el baño intercambian energía es reversible o irreversible tenemos que:

$$TdS_{sys} = \delta Q_{sys}^{rev} \geq \delta Q_{sys}^{irr} \quad ; \quad \delta W_{sys}^{rev} \leq \delta W_{sys}^{irr}$$

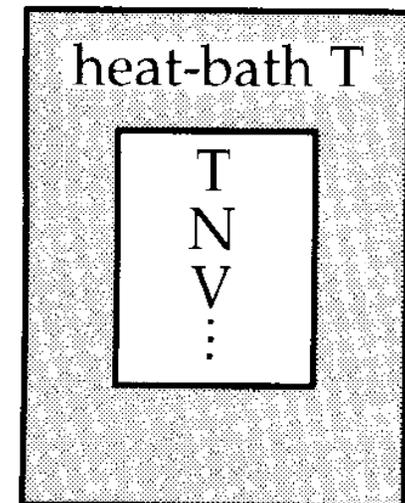
- Por lo tanto:

$$dU_{sys} - TdS_{sys} = \delta W_{sys}^{rev} \leq \delta W_{sys}^{irr}$$

- Como la temperatura es constante (**dT=0**):

$$dF_{sys} = d(U_{sys} - TS_{sys}) = \delta W_{sys}^{rev} \leq \delta W_{sys}^{irr}$$

- A temperatura constante los cambios en la energía libre corresponden al trabajo intercambiado de forma reversible, y a un límite superior al trabajo intercambiado de forma irreversible. **F** es la energía total disponible en el sistema para hacer trabajo.



Energía Libre de Helmholtz (**F**)

- Para procesos isotermales reversibles podemos escribir:

$$dS_{bath} = -dS_{sys} = -\frac{\delta Q_{sys}^{rev}}{T} = \frac{1}{T}(dU_{sys} - \delta W_{sys}^{rev})$$

- Recordando que:

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{bath} \geq 0$$

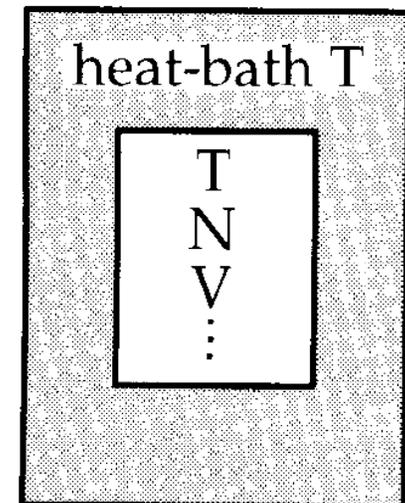
- Tenemos:

$$TdS_{tot} = TdS_{sys} - dU_{sys} + \delta W_{sys}^{rev} = 0$$

$$TdS_{tot} = -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{rev} = 0$$

- O equivalentemente para procesos isotermales irreversibles:

$$TdS_{tot} = -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{irr} \geq 0$$



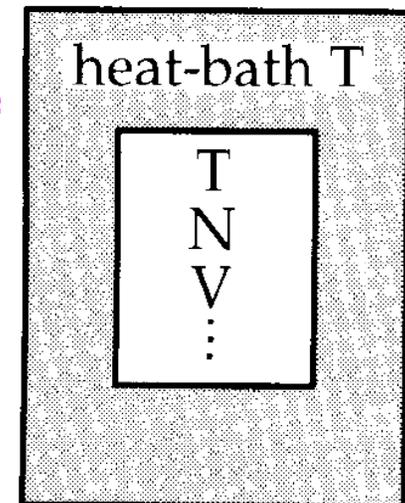
Energía Libre de Helmholtz (**F**)

$$TdS_{tot} = -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{rev} = 0$$

$$TdS_{tot} = -dF_{sys} + \delta W_{sys}^{irr} \geq 0$$

- Estas dos ecuaciones implican que si el sistema total alcanza eventualmente el equilibrio termodinámico (lo que solo puede suceder si deja de hacer trabajo, i.e. $\delta \mathbf{W}_{sys} = \mathbf{0}$), entonces **al mismo tiempo que la entropía del sistema total (aislado) alcanza un máximo, la energía libre del sistema (no aislado) alcanza un mínimo**. La energía libre nos provee entonces de una condición de equilibrio para sistemas isotermales no aislados.

- Por lo tanto, **en un sistema isotermal los procesos que implican una disminución de la energía libre suceden de forma espontánea e irreversible** ya que tienden hacia el equilibrio.



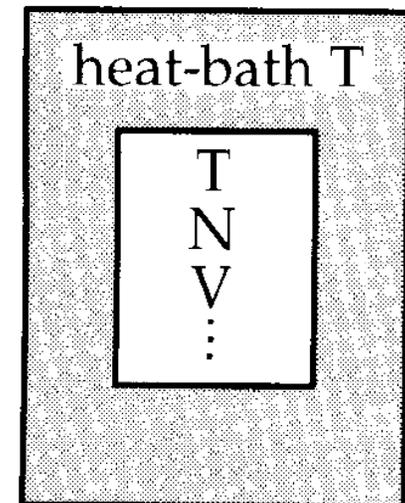
Energía Libre de Helmholtz (**F**)

- Por lo tanto en un sistema isotermal que solo intercambia calor con su entorno ($\delta \mathbf{W}_{sys} = \mathbf{0}$ y $d\mathbf{T} = \mathbf{0}$) se cumple que:

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \leq 0$$

- O sea, estos sistemas tienden naturalmente a minimizar su energía libre al mismo tiempo que tienden a maximizar la entropía del Universo. O sea para este tipo de sistemas en equilibrio la 2da ley de la termodinámica toma la siguiente forma:

$$dF = 0 \quad ; \quad F = F_{min}$$



Entalpía (**H**)

- De manera análoga a como definimos la energía libre (**F**) para sistemas sujetos a procesos isotermales (**dT=0**), podemos definir otro potencial termodinámico de gran utilidad para describir sistemas sujetos a procesos isobáricos (**dP=0**). Este potencial llamado **entalpía (H)** se define como:

$$H = U + PV$$

- La ecuación de Euler implica:

$$H = U + PV = TS + \mu N$$

- Y su diferencial es:

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN + \dots$$

Entalpía (**H**)

- Al igual que **U**, **S**, y **F**, la entalpía **H** es un potencial termodinámico que contiene toda la información necesaria para derivar las ecuaciones de estado que describen al sistema:

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,N,\dots} \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S,N,\dots} \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,P,\dots}$$

- La entalpía es particularmente útil para describir la termodinámica de las reacciones químicas, las cuales suelen suceder a presión constante.

Entalpía (**H**)

- La entalpía es particularmente útil para lidiar con sistemas isobáricos ($dP=0$), los cuales pueden hacer trabajo cambiando su volumen en contra de una presión externa constante ($\delta W_{vol} = -P dV$). Si separamos el trabajo que hace de forma reversible un sistema debido a cambios de volumen en contra de la presión externa de los otros tipos de trabajo que puede hacer/absorber tenemos:

$$\delta W_{tot}^{rev} = \delta W_{vol}^{rev} + \delta W_{otro}^{rev}$$

- De la 1ra ley tenemos que:

$$dU = \delta Q - P dV + \delta W_{otro}^{rev}$$

- Por otro lado:

$$dH|_P = d(U + PV)|_P = (dU + P dV + V dP)|_P = dU|_P + P dV|_P$$

- Por lo tanto:

$$dH|_P = \delta Q|_P + \delta W_{other}^{rev}|_P$$

Entalpía (**H**)

$$dH|_P = \delta Q|_P + \delta W_{other}^{rev}|_P$$

- Para cambios de estado en un sistema **isobárico** los cambios en la entalpía (**H**) corresponden a la transferencia de calor entre el sistema y el entorno, y a todos los otros tipos de trabajo que el sistema pueda hacer/absorber que no correspondan a cambios de volumen en contra de la presión externa.
- Si el sistema no realiza otros tipos de trabajo (e.g. **N=const, dN=0**) entonces los cambios en la entalpía a presión constante corresponden directamente a la transferencia de calor:

$$dH|_P = \delta Q|_P$$

- Esto es análogo a la equivalencia entre el cambio en la energía interna (**U**) y la transferencia de calor a volumen constante en ausencia de otros tipos de trabajo:

$$dU|_V = \delta Q|_V$$

Entalpía (**H**)

- Para un proceso isobárico y adiabático (**dS=0**) los cambios en la entalpía corresponden solo al trabajo reversible que no sea debido a cambios de volumen, el cual siempre es menor (recordar convención de signos) que el trabajo irreversible.

$$dH|_{P,ad} = \delta W_{otro}^{rev}|_{P,ad} \leq \delta W_{otro}^{irr}|_{P,ad}$$

- Por lo tanto en un sistema isobárico-adiabático que no hacer otros tipos de trabajo, tenemos que para cualquier proceso irreversible:

$$dH \leq 0$$

- O sea que un sistema isobárico-adiabático que está fuera de el equilibrio siempre tenderá de forma espontanea a minimizar su entalpía.

Entalpía (**H**)

- En un sistema isobárico-adiabático que no hace otros tipos de trabajo más allá de sufrir cambios de volumen a presión constante, la 2da ley de la termodinámica implica que el estado de equilibrio termodinámico está dado por:

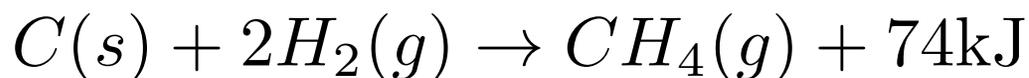
$$dH = 0 \quad ; \quad H = H_{min}$$

- La entalpía es una cantidad análoga a la energía interna, pero que ignora explícitamente los cambios en la energía del sistema debido a los cambios de volumen. Muchas reacciones químicas suceden de forma isobárica y debido a la rapidez de las reacciones también de forma efectivamente adiabática (sin tiempo de transferir calor con el entorno). Por lo tanto una diferencia de entalpía negativa entre los productos y los reactantes es un criterio para saber si una reacción química sucederá de forma espontánea:

$$\Delta H = H_{productos} - H_{reactantes} < 0$$

Entalpía (**H**) y Reacciones Químicas

- Ejemplo: Supongamos que mezclamos un mol de carbón en su forma elemental (grafito **C(s)**, donde **s** significa sólido) con dos moles de hidrógeno en su forma elemental (hidrógeno molecular **H₂(g)**, donde **g** significa gas) con la intención de formar un mol de metano (**CH₄(g)**). Esta es una reacción química que libera **74 kJ** de calor.



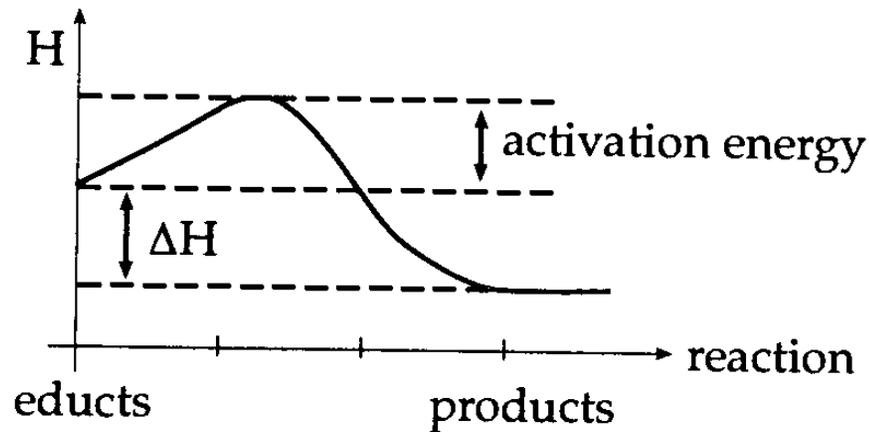
- Si esta reacción sucede de forma isobárica y el calor es liberado en el sistema, entonces tenemos:

$$\Delta H = \Delta Q|_P = -74 \text{ kJ}$$

- Esta es una reacción **exotérmica** (**$\Delta H < 0$**) que tenderá a suceder de forma espontánea hasta que todos los reactantes se hayan convertido en metano y se alcance el equilibrio químico (**$dH = dQ = 0$**).

Entalpía (**H**) y Reacciones Químicas

- La entalpía de los productos es menor que la de los reactantes, ya que la energía potencial química de los productos es menor (configuraciones de electrones en niveles de energía más bajos en las moléculas) y esa energía es liberada en forma de calor durante la reacción (aumentando la entropía del universo pero no necesariamente del sistema). En reacciones químicas reales suele haber una energía de activación asociada a un aumento de entalpía, lo que requiere inyectar un poco de energía para iniciar las reacciones.



- Reacciones con $\Delta H > 0$ se dicen **endotérmicas**, y requieren de una inyección de energía para poder suceder.

Entalpía de Formación (H_f^0) y Ley de Hess

- La **entalpía de formación** es la energía necesaria para formar un mol de una molécula en condiciones standard a partir de sus componentes elementales en forma elemental. En nuestro ejemplo la entalpía de formación del metano es $H_f^0(\text{CH}_4) = -74 \text{ kJ}$. Si la entalpía de formación es negativa una molécula o elemento es estable, si es positiva no es estable. Por ejemplo la entalpía de formación del oxígeno atómico es de **249 kJ** y éste no es estable.



- La **ley de Hess** dice que el cambio en entalpía de una reacción arbitraria es la diferencia entre la suma de la entalpía de formación de los productos y la suma de la entalpía de formación de los reactantes. Es independiente de la forma en la que sucede la reacción ya que **H** es una función de estado.

Entalpía de Formación (H_f^0) y Ley de Hess

- Supongamos que tengo la siguiente reacción:



- El cambio en entalpía durante esta reacción es entonces:

$$\Delta H = H_f^0(C) + H_f^0(D) - H_f^0(A) - H_f^0(B)$$

- La entalpía de formación de una molécula puede consultarse en una tabla:

http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_enthalpy_of_formation