

Clase 18

Energía Libre (**F**) y Entalpía (**H**) de un Gas Ideal

- En la Clase 7 calculamos la entropía de un gas ideal:

$$S(T, V) = Nk \left(s_0(T_0, V_0) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right)$$

- Podemos re-escribir esta ecuación como **S(U,V,N)** usando que:

$$U = \frac{3}{2}NkT \quad ; \quad PV = NkT$$

- Obteniéndose:

$$S(U, V, N) = Nk \left[s_0(U_0, V_0, N_0) + \ln \left(\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \right]$$

Energía Libre (**F**) y Entalpía (**H**) de un Gas Ideal

- Despejando **U** para obtener **U(S,V,N)** tenemos:

$$U(S, V, N) = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right)$$

- La Energía Libre (**F**) y la Entalpía (**H**) se definen como:

$$F = U - TS$$

$$H = U + PV$$

- Lo que nos interesa es obtener **F(T,V,N) ≠ f(S)** y **H(S,P,N) ≠ f(V)**.

Energía Libre (**F**) y Entalpía (**H**) de un Gas Ideal

- Empezemos por la Energía Libre (**F**) necesitamos una expresión de **T** en función de **S**. Para esto usamos:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{N,V,\dots} = U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right) \frac{2}{3Nk}$$

- Despejando **S** tenemos:

$$S(T, V, N) = Nk \left[s_0 + \ln \left(\left(\frac{3}{2} \frac{NkT}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \right]$$

- Y reemplazando en **F=U-TS** tenemos:

$$F(T, V, N) = \frac{3}{2} NkT - NkT \left[s_0 + \ln \left(\left(\frac{3}{2} \frac{NkT}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \right]$$

Energía Libre (**F**) y Entalpía (**H**) de un Gas Ideal

- Finalmente, usando:

$$U_0 = \frac{3}{2} N_0 k T_0$$

- Tenemos la Energía Libre (**F**) para un gas ideal:

$$F(T, V, N) = NkT \left[\frac{3}{2} - s_0 - \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \right]$$

donde la constante **s₀** determina la energía libre **F₀** correspondiente al estado de referencia (**T₀**, **V₀**, **N₀**) y la ecuación nos permite calcular diferencias de energía libre entre dos estados. También es fácil demostrar que:

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

Energía Libre (**F**) y Entalpía (**H**) de un Gas Ideal

- De forma análoga para calcular la entalpía (**H**) necesitamos una expresión de **P** en función de **V**. Para esto usamos:

$$-P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N,\dots} = -\frac{2}{3}U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \frac{V_0^{2/3}}{V^{5/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right)$$

- Despejando **V** tenemos:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{2}{3} \frac{U_0}{PV_0} \right)^{3/5} \left(\frac{N}{N_0} \right) \exp \left(\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right)$$

- Y reemplazando en **H=U-PV** tenemos:

$$H(S, P, N) = \frac{5}{3}U_0 \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{2}{3} \frac{U_0}{PV_0} \right)^{2/5} \exp \left(\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right)$$

Energía Libre (**F**) y Entalpía (**H**) de un Gas Ideal

- Finalmente, usando:
$$U_0 = \frac{3}{2}N_0kT_0 = \frac{3}{2}P_0V_0$$

- Tenemos la Entalpía (**H**) para un gas ideal:

$$H(S, P, N) = \frac{5}{3}U_0 \left(\frac{N}{N_0}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5} \exp\left(\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - s_0\right)\right)$$

donde la constante **s₀** determina la entalpía **H₀=(5/3)U₀** correspondiente al estado de referencia (**T₀, V₀, N₀**) y la ecuación nos permite calcular diferencias de entalpía entre dos estados. También es fácil demostrar que:

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

Entalpía y Capacidad Calorífica a Presión Constante

- Vimos que la capacidad calorífica a volumen constante **C_V** es la derivada de la energía interna (**U**) con respecto a la temperatura (**T**). Esto se debe a que si **dV=0** para un sistema con **N** constante tenemos:

$$dU = \delta Q|_V \Rightarrow C_V = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

- De forma análoga si transferimos calor a presión constante tenemos que:

$$dH = d(U + PV)|_P = \delta Q|_P$$

- Lo que implica que:

$$C_P = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

Entalpía y Capacidad Calorífica a Presión Constante

- Usando estas ecuaciones, para un gas ideal con:

$$U = \frac{3}{2}NkT \quad ; \quad H = \frac{5}{2}U = \frac{5}{2}NkT$$

- Tenemos que:

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \quad ; \quad C_P = \frac{5}{2}Nk$$

- A presión constante la capacidad calorífica es mayor porque parte del calor absorbido se va a hacer trabajo mediante un cambio de volumen **dV** en vez de a aumentar la temperatura. Podemos derivar la ecuación de Mayer:

$$c_P - c_V = \frac{C_P - C_V}{N_A} = \frac{N}{N_A}k = R$$

Entalpía Libre de Gibbs (**G**)

- Para describir **sistemas isotermales e isobáricos** (por ejemplo reacciones químicas lentas a presión atmosférica) es conveniente construir un potencial termodinámico que dependa de **T** y **P** en vez de **S** y **V**. La **entalpía libre de Gibbs** (**G**, a.k.a energía libre de Gibbs o potencial de Gibbs) se define como:

$$G = U - TS + PV$$

- La ecuación de Euler implica que:

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

- Y el diferencial de la entalpía libre de Gibbs es:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Entalpía Libre de Gibbs (**G**)

- Al igual que los otros potenciales que hemos visto, **G** contiene toda la información necesaria para derivar las ecuaciones de estado el sistema:

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

- Le ecuación de Euler implica **G=μN** por lo que la última de estas ecuaciones es obvia, y la entalpía libre de Gibbs por partícula en sistemas que posean solo una especie es exactamente lo mismo que el potencial químico. En sistemas con muchas especies de partículas la forma más general de la ecuación de Euler implica:

$$G = \sum_{i=1}^K \mu_i N_i$$

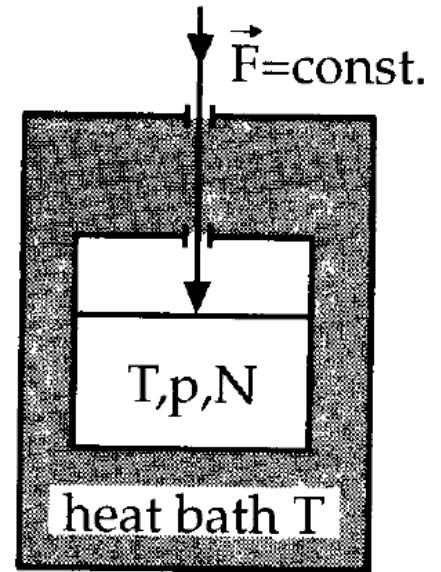
donde **K** es el número de especies.

Entalpía Libre de Gibbs (**G**)

- Es particularmente útil para describir sistemas isotermales e isobáricos como el de la figura. En este caso si consideramos que el sistema más el baño de calor en el que está sumergido componen el Universo, entonces para el cambio en la entropía tenemos que:

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

- Donde la igualdad se cumple durante procesos reversibles y la desigualdad durante procesos irreversibles. En el caso de procesos reversibles tenemos:



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

- Y de forma general para procesos reversible o irreversibles tenemos:

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

Entalpía Libre de Gibbs (**G**)

- Lo que implica que para sistemas isobáricos-isotermiales:

$$dG = d(U - TS + PV) = \delta W_{otro}^{rev} \leq \delta W_{otro}^{irr}$$

- El cambio en la entalpía libre corresponde al trabajo (excluyendo trabajo contra la presión externa) hecho por el sistema de forma reversible durante un proceso isotermal e isobárico (**dT=0** y **dP=0**). Para proceso irreversibles dG es siempre menor que el trabajo intercambiado (recordar convención de signos para el trabajo).
- En un sistema isotermal e isobárico fuera de equilibrio, suceden procesos irreversibles que siempre disminuyen la entalpía libre de Gibbs. Por lo tanto la 2da ley implica que en estos sistemas el equilibrio termodinámico se alcanza cuando:

$$dG = 0 \quad ; \quad G = G_{min}$$

Entalpía Libre de Gibbs (**G**) y Espontaneidad

- En la clase anterior vimos que una reacción química que sucede de forma isobárica y adiabática tenderá a suceder de forma espontánea si $\Delta H < 0$. Esto debido a que a presión constante $\Delta H = \Delta Q_P$, por lo que las reacciones con $\Delta H > 0$ requieren energía para poder suceder (reacciones endotérmicas). Este criterio es solo una aproximación ya que ignora varias posibilidades:
 - La energía necesaria para la reacción puede venir de dentro del sistema. Por ejemplo de la energía cinética de las partículas (asociada a la temperatura).
 - La entalpía siempre disminuye de forma espontánea ($dH < 0$) para sistemas isobáricos y adiabáticos ($dP = 0$ y $dS = 0$). Si la entropía no es constante (i.e. proceso no adiabático), entonces la espontaneidad de un proceso depende tanto de la disminución en la entalpía como del aumento en la entropía.
- En algunos casos una reacción puede ser espontánea con $\Delta H > 0$ si es que la reacción implica un aumento lo suficientemente grande en la entropía del sistema. Y viceversa, una reacción con $\Delta H < 0$ puede no ser espontánea si es que implica una disminución muy grande de la entropía del sistema..

Entalpía Libre de Gibbs (**G**) y Espontaneidad

- En un sistema isobárico e isothermal **G** siempre tiende a minimizarse, y la espontaneidad de una reacción química está dada por la condición:

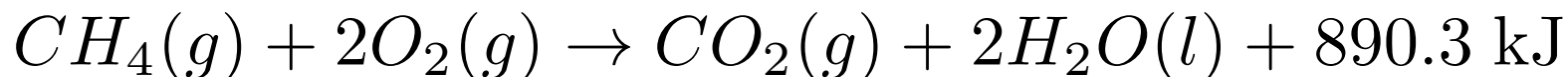
$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

- Esto implica que hay varias formas en las cuales una reacción puede ser espontánea:

- **$\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$** : Siempre es espontánea.
- **$\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$** : Es espontánea solo si **$|\Delta H| > |T\Delta S|$**
- **$\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$** : Es espontánea solo si **$|T\Delta S| > |\Delta H|$**
- **$\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$** : Nunca es espontánea.

Entalpía Libre de Gibbs (**G**) y Espontaneidad

- Ejemplo: consideremos la siguiente reacción isothermal e isobárica en condiciones standard (**P=1 atm, T=293.15 K**):



- En esta reacción la suma de las entalpías de formación de los productos menos la suma de las entalpías de formación de los reactantes es:

$$\Delta H = \Delta Q|_p = -890.3 \text{ kJ}$$

- Pero en esta reacción transformamos metano y oxígeno molecular en forma gaseosa en dióxido de carbono en forma gaseosa y agua en forma líquida. Por lo tanto la entropía del sistema disminuye. La **entropía molar standard (S^0)** corresponde a la entropía de un mol de una molécula en su forma elemental en condiciones standard. El cambio en entropía durante una reacción es la suma de **S^0** sobre los productos menos la suma de **S^0** sobre los reactantes. **S^0** se puede medir experimentalmente y existen tablas disponibles para distintos elementos y moléculas.

$$\Delta S = S^0(CO_2) + 2S^0(H_2O) - S^0(CH_4) - 2S^0(O_2) = -0.2424 \text{ kJ K}^{-1}$$

Entalpía Libre de Gibbs (**G**) y Espontaneidad

- Como la reacción sucede a **T=293.15 K**, entonces tenemos que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -890.3 \text{ kJ} - 293.15 \text{ K} \cdot (-0.2424 \text{ kJ K}^{-1})$$

$$\Delta G = -819.24 \text{ kJ} < 0$$

- Esta reacción sucede de forma espontánea en condiciones standard debido a que la disminución de la entropía a temperatura ambiente no es lo suficientemente grande como para compensar la disminución en la entalpía. Si la temperatura fuese mucho más alta y el cambio en la entropía aún fuese negativo, entonces la reacción podría dejar de ser espontánea.

Entalpía Libre de Gibbs (**G**) de un Gas Ideal

- Tenemos que:

$$G = U - TS + PV = F + PV$$

- La clase anterior calculamos **F** para un gas ideal, y usando **PV=NkT** tenemos:

$$G = NkT \left[\frac{3}{2} - s_0 - \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \right] + NkT$$

$$G(T, P, N) = NkT \left[\frac{5}{2} - s_0 - \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right) \right]$$

El Gran Potencial Termodinámico (Φ)

- Uno puede querer describir un sistema en el cual el potencial químico se mantiene constante. Esto se logra experimentalmente sumergiendo el sistema en un baño de partículas. Si la concentración de una especie de partículas cambia, esta se ve compensada por una transferencia de partículas desde/hacia el baño. Como un baño de partículas también actúa como un baño de calor (i.e. la transferencia de partículas va de la mano con transferencia de energía en forma de calor), construimos un potencial que sea función de **T** y **μ** en vez de **S** y **N**. El **gran potencial** se define como:

$$\Phi = U - TS - \mu N$$

- La ecuación de Euler implica que:

$$\Phi = U - TS - \mu N = -PV$$

- Y el diferencial total es:

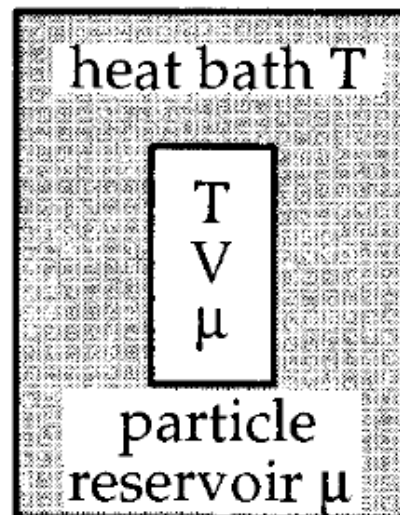
$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu$$

El Gran Potencial Termodinámico (Φ)

- Como todo potencial conserva la información completa sobre el sistema termodinámico:

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

- Este potencial es particularmente útil para describir sistemas con potencial químico y temperatura constante como el de la figura.



El Gran Potencial Termodinámico (Φ)

- De manera análoga a como lo hicimos con **F**, **H**, y **G**, podemos demostrar que **en un sistema isotermal con potencial químico constante, el gran potencial siempre tiende a minimizarse**. Durante procesos reversibles o irreversibles el cambio en la entropía del universo (sistema mas baño de partículas / baño termal) cumple:

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

- En el caso reversible sabemos que:

$$TdS_{bath} = -TdS_{sys} = -(dU_{sys} - \mu dN_{sys} - \delta W_{other}^{rev})$$

donde **δW_{other}** ahora excluye el trabajo químico (debido a cambios en **N**) e incluye el trabajo mecánico (debido a cambios en **V**). Para procesos reversibles o irreversibles tenemos entonces:

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

El Gran Potencial Termodinámico (Φ)

- Si la temperatura y el potencial químico son constantes esto implica que:

$$d\Phi = d(U - TS - \mu N) = \delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}^{irr}$$

por lo tanto, si dejamos evolucionar el sistema de forma irreversible sin ejercer o extraer trabajo ($\delta \mathbf{W} = \mathbf{0}$), el sistema tenderá a minimizar Φ ($d\Phi < 0$) y alcanzará el equilibrio termodinámico cuando se cumpla:

$$d\Phi = 0 \quad ; \quad \Phi = \Phi_{min}$$

Relaciones de Maxwell

- El hecho de que todos estos potenciales termodinámicos (**U**, **F**, **H**, **G**, **Φ**) sean funciones fundamentales implica la existencia de **una serie de relaciones entre distintas variables de estado**.
- Por ejemplo, dado el diferencial total de **U**:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} dN$$

y el hecho de que:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \right)_{V,N}$$

- Implica que:

$$\left. \frac{\delta T}{\delta V} \right|_{S,N} = - \left. \frac{\delta P}{\delta S} \right|_{V,N}$$

Relaciones de Maxwell

- De forma análoga podemos derivar otras relaciones. Del diferencial total de la energía interna (**U**) surgen tres relaciones:

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

- Si repetimos el proceso para los otros potenciales tenemos que el diferencial de la energía libre (**F**) implica:

$$\begin{aligned} dF &= -S dT - p dV + \mu dN \\ - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} &= - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N}, & - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{V,N} \\ & & - \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T,V} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T,N} \end{aligned}$$

•

Relaciones de Maxwell

- El diferencial total de la entalpía (**H**) implica:

$$dH = T dS + V dp + \mu dN$$

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

- El diferencial de la entalpía libre de Gibbs (**G**) implica:

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

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

$$\left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T,N}$$

-

Relaciones de Maxwell

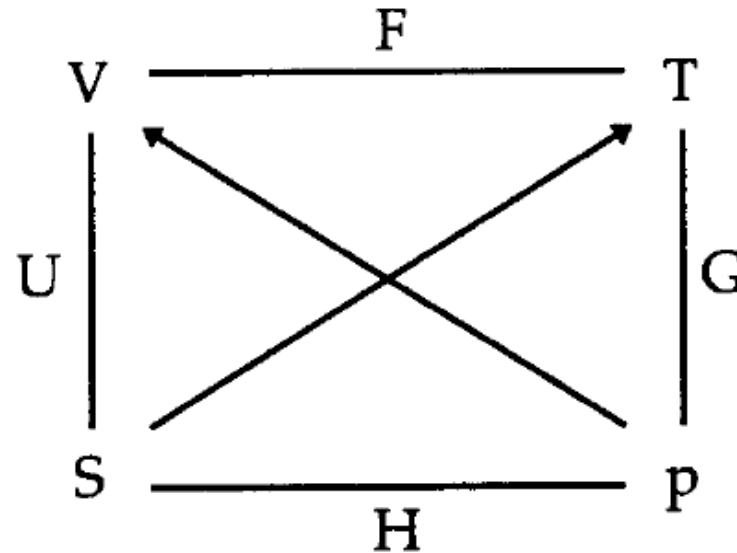
- Y el diferencial del gran potencial (Φ) implica:

$$d\Phi = -S dT - p dV - N d\mu$$

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

- Todas estas relaciones se conocen como **Relaciones de Maxwell**, y son de gran utilidad ya que **permiten determinar ecuaciones de estado desconocidas a partir de otras variables de estado y condiciones que son medibles experimentalmente**. En particular uno suele considerar sistemas con número de partículas constante (**$dN=0$**). En ese caso es posible sistematizar el catalogo completo de las relaciones de Maxwell (asumiendo que no existen otras formas de trabajo) usando el “**Cuadrado Termodinámico**”.

Cuadrado Termodinámico



- Los potenciales en las aristas dependen de las variables de estado que los rodean (**$F(T, V)$** , **$U(S, V)$** , **$H(S, P)$** , etc.). Recordar que **$dN=0$** .
- Las ecuaciones de estado, o sea las derivadas de un potencial con respecto a las variables de estado corresponden a las variables en las esquinas opuestas y el signo está dado por la dirección de la flecha.
- Las relaciones de Maxwell se leen tomando la derivada de las variables a lo largo de un lado del cuadrado, con la variable en la esquina opuesta constante, son iguales a las derivadas en el lado opuesto. El signo está dado por la dirección de las flechas.