

5. Potenciales Termodinámicos

- * Introducción
- * Principio de mínima energía
- * Transformaciones de Legendre
- * Funciones (o potenciales) termodinámicas. Principios de mínimo.
- * Energía libre (potencial) de Helmholtz
- * Entalpía.
- * Energía libre de Gibbs.
- * Calor y trabajo en función de potenciales termodinámicos
- * Potenciales termodinámicos en sistemas magnéticos

INTRODUCCIÓN

* Hemos señalado repetidamente que la ecuación fundamental relaciona entre sí todos los parámetros extensivos del sistema.

Ej: Para un sistema “simple” de 1 componente: $U = U(S, V, N)$

* También hemos indicado que la energía o bien la entropía (una sola de ellas) escrita en función de algunos parámetros intensivos es una ecuación de estado, **no la fundamental**, ni se puede obtener ésta de aquélla.

Ej: en el gas de vdW es útil la expresión $u = cRT - \frac{a}{v}$

PERO ...con eso solamente no se puede obtener la presión, ni la ec fundamental. Hay que considerar **la expresión $u(T, v)$ como la ec. de estado térmica** (en rep entrópica) donde se ha despejado u .

La finalidad de este capítulo es mostrar que:

* Hay otras funciones de parámetros intensivos y extensivos (que no son U ni S) que **SÍ SON EQUIVALENTES** a la ecuación fundamental. Se llaman **POTENCIALES TERMODINÁMICOS**

* Los potenciales termodinámicos tienen propiedades importantes

* Los potenciales termodinámicos permiten estudiar de forma **equivalente**, pero **mucho más simple**, la termodinámica de sistemas **no aislados**.

PRINCIPIO DE ENERGÍA MÍNIMA

Consideremos un sistema compuesto de dos subsistemas 1 y 2 . Sean S y U la entropía total y energía interna totales y X_j^1 ($=V, N_1, N_2\dots$) un parámetro extensivo del subsistema 1 que puede variar libremente

Para entropía $S = \text{cte}$ dada, el valor de equilibrio de cualquier parámetro no restringido del subsistema 1, X_j^1 ($= X_j - X_j^2$), es el que hace **mínima** la energía interna total U .

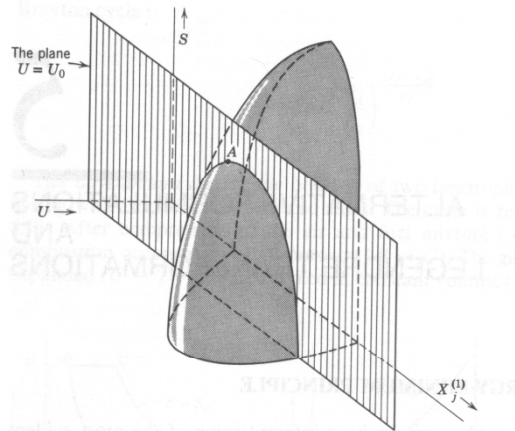


Ilustración del principio de entropía máxima
(Postulado II o 2º principio de Termodinámica)

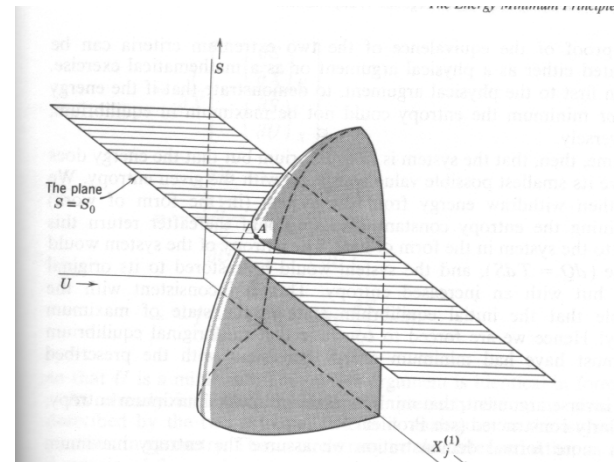


Ilustración del principio de energía mínima



¡ Falta demostrar matemáticamente la equivalencia !

Pequeño teorema

Sobre funciones implícitas: sea $\psi(x, y)$.

Si mantenemos $\psi = cte$ y $y = y(x)$. Queremos obtener la derivada de y : $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\psi$

$$0 = d\psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x dy \Rightarrow \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x dy = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y dx \Rightarrow$$

$$\frac{dy}{dx} \equiv \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\psi = -\frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x}$$

Ejemplo: Sea la función

$$\psi(x, y) = x^2 + y^2$$

Hacemos $\psi = cte \equiv a$

$$\psi(x, y) = x^2 + y^2 = a$$

Entonces, despejando:

$$y = \sqrt{a - x^2}$$

Hacemos las derivadas:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y = 2x \quad ; \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x = 2y \Rightarrow \frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x} = \frac{x}{y}$$

Por otro lado:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\psi = (\text{derivar})... = \frac{-2x}{2\sqrt{a-x^2}} = -\frac{x}{y}$$

Demostración del principio de energía mínima

Sea $S(U, X, \dots)$, $X \equiv X_j^1$ Y aceptamos como válido (PII) que $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$; $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$

Teorema anterior

Comentario en pág. siguiente

Definimos: $\Pi \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -\langle T \rangle \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$ (en eq.) \Rightarrow **U extremo**

recordar: $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X \equiv \frac{1}{T} > 0$ (Post III)

Escribimos Π en función de U y X , $\Pi(U, X)$:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial X}\right)_U = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial U}\right)_X \Pi + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial X}\right)_U = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial X}\right)_U =$$

$\Pi = 0$ (en eq.)

$$= -\frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} \right] = -\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X^2} = -\langle T \rangle \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$

U mínima

Por ejemplo: si $X = V_1$, $U = U_1 + U_2$,
 $dV_1 = -dV_2 \Rightarrow$
 $\Pi = (dU/dV_1)_S = (dU_1 + dU_2)/dV_1 = P_2 - P_1 = 0$ en eq.

Comentario sobre $\langle T \rangle$

$S(U, X, \dots)$, $X \equiv X_j$ La identificación de $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = T$

que hace Callen (wikipedia reproduce el error), es correcta sólo si las dos partes del sistema están a la misma temperatura (si la pared es diatérmica). En caso contrario, dado que X es un parámetro extensivo del subsistema 1 $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X$ es una media adecuadamente ponderada de las temperaturas de las dos partes, que es esencialmente positiva y no invalida el razonamiento anterior.

En efecto, supongamos que el sistema está dividido en dos partes por una pared adiabática y $X = V_1$ el volumen del lado 1, siendo $V = V_1 + V_2 = cte$. La derivada $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X$ es el incremento de entropía total dS dividido por el de energía cuando se suministra al sistema total una energía dU en forma de calor.

Se tiene $dS = dS_1 + dS_2$ y $dU = dU_1 + dU_2$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V_1} = \frac{dU_1 + dU_2}{dS_1 + dS_2}$$

Será T_1 si toda la energía se da al lado 1 y T_2 si se da al lado 2. En general será una media ponderada (por porcentaje de reparto de la energía dada) de T_1 y T_2 , >0 en cualquier caso.

TRANSFORMACION DE LEGENDRE (una variable)

Sea $Y = F(X)$ una función de la variable X y sea P su derivada: $P = \frac{dY}{dX} = P(X)$

Dos preguntas:

a) ¿ Podemos despejar P y sustituirlo en la definición de Y , conservando toda la información ?

b) ¿ Podemos escribir otra función de P que contenga la misma información que la ecuación $Y = F(X)$?

Dos respuestas:

a) NO

b) **SÍ**, la función más simple que sirve es $\psi(P) = Y - PX = F(X) - PX$, donde X se sustituye en función de P mediante la ecuación $P = Y'(X)$

$\psi(P)$ se llama **transformada de Legendre de Y**

Demostración . . . =>

Pregunta a)

$$\text{Sea } Y = \frac{1}{4} X^2; P = \frac{dY}{dX} = \frac{1}{2} X \text{ o bien } X = 2P \Rightarrow Y = P^2$$

Intentemos reconstruir la función inicial a partir de la última relación:

$$Y = P^2 = \left(\frac{dY}{dX} \right)^2 \Rightarrow dX = \frac{dY}{\sqrt{Y}} \Rightarrow X = \int \frac{dY}{\sqrt{Y}} = 2\sqrt{Y} + cte(??) \leftarrow \text{Cte indeterminada}$$

Más grave aún en varias variables:

$$\text{Sea } Y = \frac{1}{4} (X_1^2 + X_2^2); P_1 = \frac{\partial Y}{\partial X_1} = \frac{1}{2} X_1 \text{ o bien } X_1 = 2P_1 \Rightarrow Y = P_1^2 + \frac{1}{4} X_2^2$$

Intentemos reconstruir:

$$Y = P_1^2 + \frac{1}{4} X_2^2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1} \right)^2 + \frac{1}{4} X_2^2 \Rightarrow \frac{\partial Y}{\partial X_1} = \sqrt{Y - \frac{1}{4} X_2^2} \Rightarrow Y(X_1, X_2) = \int \sqrt{Y - \frac{1}{4} X_2^2} dX_1 + f(X_2)$$

??

Ejemplo termodinámico: gas ideal:

Necesitamos además saber $Pv = RT$

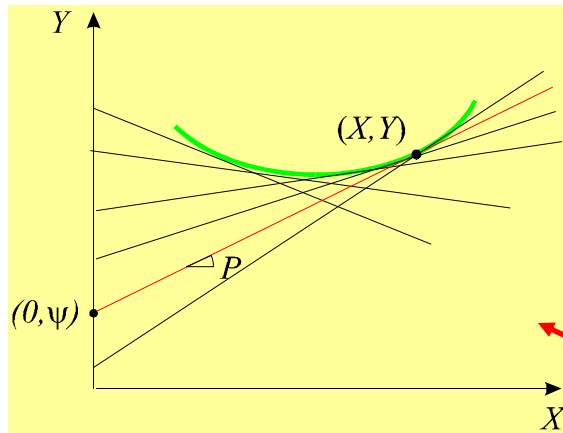
Si conocemos $u = cRT$
y queremos construir
la ec fundamental molar

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv = c \frac{R}{u} du + \frac{R}{v} dv$$

$$s = s_0 + cR \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

Pregunta b)

Geoméricamente: Sea Y una función cualquiera de x (línea verde)



La curva $Y = Y(X)$ como envolvente de un haz de rectas

Sea $P \equiv \frac{dY}{dX}$

Busquemos ψ (ordenada en el origen) para la recta tangente en (X, Y)

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \Rightarrow \psi = Y - PX$$

b1) el conocimiento de $\psi(P)$ da un haz de rectas que permite construir $Y(X)$.

b2) Dado $Y(X)$ podemos encontrar $\psi(P)$.

Analíticamente:

b2) Dado $Y(X)$ obtenemos la derivada: $P(X) \equiv dY/dX$

Despejamos $X = X(P)$ y sustituimos en $Y(X) \Rightarrow Y(P)$

$$\psi(P) = Y - PX = Y(P) - P X(P)$$

Inversamente:

b1) Dado $\psi(P)$ obtenemos la derivada: $X = -d\psi/dP$

Despejamos $P = P(X)$ y sustituimos en $\psi(P) \Rightarrow \psi(X)$

$$Y(X) = \psi + PX = \psi(X) - XP(X)$$

$\psi(P) = Y(P) - P X(P)$ es equivalente a $Y(X)$, siendo $P \equiv dY/dX$

$\psi(P)$: TRANSFORMADA DE LEGENDRE

demostrar

Demostración del punto anterior ("mini-teorema"): Si $Y = Y(X)$, $P \equiv dY/dX$ y $\psi(P) = Y - PX$ es la transformada de Legendre (sustituido todo en función de P), entonces $X = -d\psi(P)/dP$

En efecto:
$$\psi = Y - PX \Rightarrow \frac{d\psi}{dP} = \frac{dY}{dX} \frac{dX}{dP} - X - P \frac{dX}{dP} = P \frac{dX}{dP} - X - P \frac{dX}{dP} = -X$$

Ejemplo: Sea $Y = X^2/4$

Conocemos $Y(X)$:
$$P = \frac{dY}{dX} = \frac{1}{2}X \Rightarrow X = 2P \quad Y = \frac{1}{4}X^2 = P^2 \quad \psi = Y - PX = P^2 - P \cdot 2P = -P^2$$

Conocemos $\psi(P) = -P^2$
$$X \equiv -\frac{d\psi}{dP} = 2P \Rightarrow P = \frac{1}{2}X \quad \psi = -P^2 = -\frac{1}{4}X^2$$

$$Y = \psi + PX = -\frac{1}{4}X^2 + \frac{X}{2}X = \frac{1}{4}X^2$$

Transformación de Legendre: Varias variables

Sea la función $Y(X_0, X_1, X_2, \dots, X_t)$ \longrightarrow Definimos: $P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k}$ ($k = 0, 1, 2, \dots, t$)

$$dY = \sum_{k=0}^t \frac{\partial Y}{\partial X_k} dX_k = \sum_{k=0}^t P_k dX_k$$

Se puede hacer la transformación respecto a algunas variables sólo (de 0 a $n \leq t$)

Definimos $\psi(P_0, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, \dots, X_t) \equiv Y[P_0, P_1, \dots, P_n] \equiv Y - \sum_{k=0}^{n \leq t} P_k X_k$ (Sustituimos en función de P_k)

$$d\psi = dY - \sum_{k=0}^n P_k dX_k - \sum_{k=0}^n X_k dP_k = \sum_{k=n+1}^t P_k dX_k - \sum_{k=0}^n X_k dP_k \quad \begin{matrix} \longrightarrow \frac{\partial \psi}{\partial P_k} = -X_k (k = 0, 1, \dots, n) \\ \longrightarrow \end{matrix}$$

Transformación inversa: Sea $\psi(P_0, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, \dots, X_t) \equiv Y[P_0, P_1, \dots, P_n]$

Definimos $Y(X_1, \dots, X_t) \equiv Y[P_0, \dots, P_n] + \sum_{k=0}^{n \leq t} P_k X_k$ (Sustituimos en función de X_k)

$$dY = dY[P_0, \dots, P_n] + \sum_{k=0}^n P_k dX_k = \sum_{k=0}^t P_k dX_k$$

Potenciales termodinámicos I

Relación fundamental: $U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$, Parámetros extensivos: S, V, N_1, N_2, \dots

Derivadas: $T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i}$ $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i}$ $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}}$ $dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$

Transformación de Legendre respecto de S: **Función de Helmholtz:**

$$F(T, V, N_1, N_2, \dots) \equiv U - TS$$

Diferencial: $dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$

Propiedad: a $T, N_i = \text{ctes} \rightarrow dW = -PdV = dF$ (En proc. Irreversibles a $T = \text{cte}$, $W = \Delta F + T\Delta S - Q > \Delta F$)

Derivadas: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_i}$ $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_i}$ $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_{j \neq i}}$

Transformación de Legendre respecto de V: **Entalpía:** $H(S, P, N_1, N_2, \dots) \equiv U + PV$

Diferencial: $dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$

Propiedad: a $P, N_i = \text{ctes} \rightarrow dQ = TdS = dH$ (En procesos irreversibles a $P = \text{cte}$ $Q = \Delta H < T\Delta S$)

Derivadas: $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, N_i}$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, N_i}$ $\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S, P, N_{j \neq i}}$

Funciones (o potenciales) termodinámicas II

Transformación de Legendre respecto de S y V: **Energía libre de Gibbs**

$$G(T, P, N_1, N_2, \dots) \equiv U - TS + PV$$

Diferencial: $dG = dF + PdV + VdP = -SdT + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$

Derivadas: $S \equiv -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N_i}$ $V \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N_i}$ $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_{j \neq i}}$

Propiedad: Para un sólo componente: $G = U - TS + PV = \mu N \Leftrightarrow \mu = G / N \equiv g$

Transformación de Legendre respecto de T y μ : **gran potencial canónico:**

$$\Phi(T, V, \mu) \equiv U[T, \mu] = U - TS - \mu N$$

Diferencial: $dU[T, \mu] = -SdT - PdV - \mu dN$ (para 1 componente)

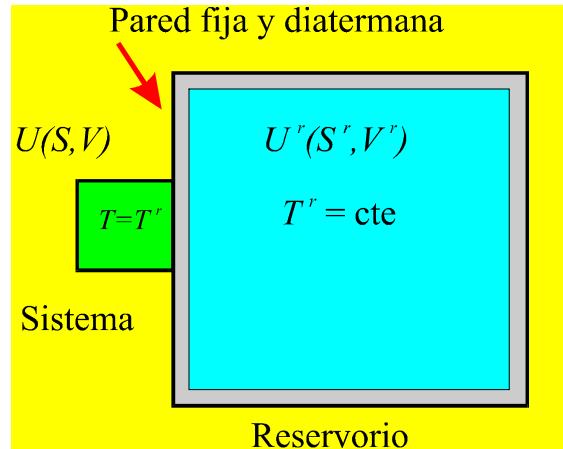
Derivadas: $S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V, \mu}$ $P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T, \mu}$ $N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T, V}$ Re l. Euler : $U = TS - PV + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$

La transformación **respecto de todos los parámetros extensivos se anula:**

U = función homogénea de 1^{er} grado

$$U[T, P, \mu_1, \dots, \mu_N] = U - TS + PV - \sum_{i=1}^n \mu_i N_i = U - U = 0$$

Principios de mínimo de los potenciales: E.L. de Helmholtz



E. L. de Helmholtz: Sistema en equilibrio en contacto con un reservorio a $T^r = cte = T$, con el que puede intercambiar calor pero no trabajo ni partículas ($V = cte$ generalmente). **Mantenemos el conjunto a $S_{total} = cte$ (al sistema le da igual esto)**

Para el sistema total en equilibrio U_T cumple que $dU_T = 0, d^2U_T = 0$

$$0 = dU + dU^r = dU + T^r dS^r = dU - T dS \Rightarrow dF = d(U - TS) = 0$$

$$d^2F = d^2(U - T^r S) = d^2U = d^2(U + U^r) = d^2U^T > 0$$

$S = \text{variable indepte: } \frac{\partial S}{\partial S} = 1, \frac{\partial^2 S}{\partial S^2} = 0, \frac{\partial S}{\partial X} = 0$

$d^2U^r = 0, \text{ ej. } \left(\frac{\partial^2 U^r}{\partial V^{r^2}} \right)_S = -\frac{\partial P^r}{\partial V^r} = 0$ (Reservorio muy grande)

Ejemplo: dos gases ideales separados por una pared móvil, mantenidos a T cte. Volúmenes finales? ($N_1 = N_2$)

$$U = cNRT \quad F = U - TS$$

$$S = S_0 + cNR \ln \frac{U}{U_0} + NR \ln \frac{V}{V_0} \Rightarrow F = cNRT - TcNR \ln \frac{NcRT}{U_0} - NRT \ln \frac{V}{V_0} = f(T) - NRT \ln \frac{V}{V_0}$$

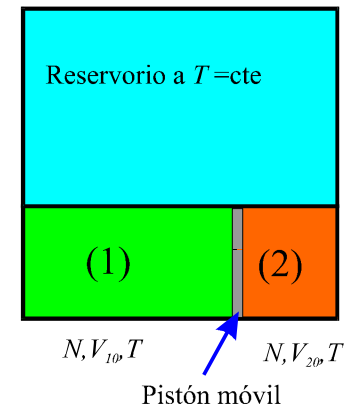
$$F_T = f(T) - NRT \left(\ln \frac{V_1}{V_0} + \ln \frac{V_2}{V_0} \right)$$

$$0 = dF_1 + dF_2 = -NRT \left(\frac{dV_1}{V_1} + \frac{dV_2}{V_2} \right)$$

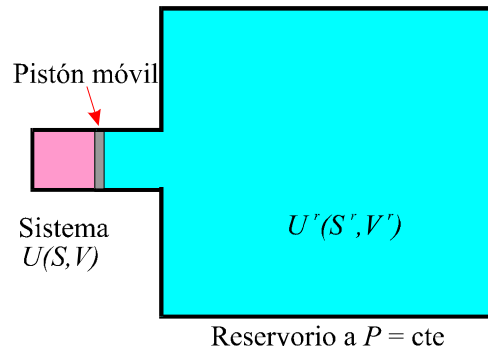
$$\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} = 0 \Rightarrow V_1 = V_2$$

$$V_T = V_1 + V_2 = cte \Rightarrow dV_1 = -dV_2$$

F mínimo



Principios de mínimo de los potenciales: Entalpía y E.L. de Gibbs



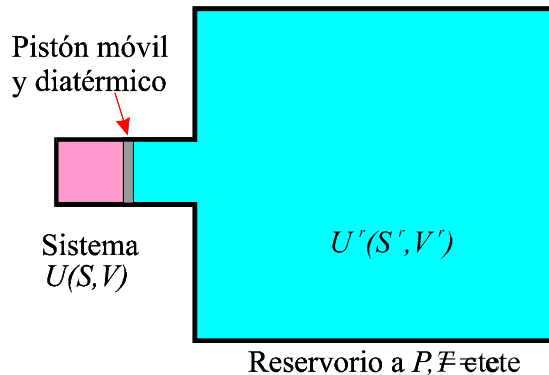
Entalpía

Sistema en equilibrio en contacto con un reservorio a $P^r = \text{cte} = P$, con el que puede intercambiar trabajo pero no calor ni partículas ($S = \text{cte}$ generalmente)

Sistema total: $V^T = V + V^r, dV = -dV^r$ $dH = d(U + PV) = 0$

$$0 = dU + dU^r = dU - P^r dV^r = dU + PdV$$

$$d^2H = d^2(U + P^rV) = d^2U = d^2(U + U^r) = d^2U^T > 0$$



Energía Libre de Gibbs

Sistema en equilibrio en contacto con un reservorio a

$T^r = T = \text{cte}$ y $P^r = P = \text{cte}$ y con el que puede intercambiar trabajo y calor pero no partículas.

Sistema total: $V^T = V + V^r, dV = -dV^r$

A S^T constante U total es mínima: $S^T = \text{cte} \Leftrightarrow dS + dS^r = 0, dU^T = 0, d^2U^T > 0$

$$0 = dU + dU^r = dU + T^r dS^r - P^r dV^r = dU - TdS + PdV \quad dG = d(U - TS + PV) = 0$$

$$d^2G = d^2(U - T^rS + P^rV) = d^2U = d^2(U + U^r) = d^2U^T > 0$$

Otros potenciales termodinámicos. Funciones de Massieu

Cabe definir otras transformaciones de Legendre, por ejemplo respecto de V y N . O en sistemas de varios componentes respecto de algunas N_j , pero no se usan y no tienen nombre.

También se pueden definir transformadas de Legendre en representación entrópica: “Funciones de Massieu”. **Se usan muy poco.**

De $S(U, V, N)$ se pueden definir, entre otros:

$$S\left[\frac{1}{T}\right] = S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \quad (\text{máximo a } T, V \text{ y } N = \text{ctes})$$

$$S\left[\frac{P}{T}\right] = S - \frac{P}{T}V \quad (\text{máximo a } U, P/T, \text{ y } N = \text{ctes})$$

$$S\left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right] = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T} \quad (\text{máximo a } T, P, \text{ y } N = \text{ctes})$$

El calor y el trabajo en función de F

En un proceso cualquiera (reversible o irreversible) se cumple de forma general el 1er Principio de Termodinámica (subíndices $i, f =$ inicial y final):

$$Q + W = \Delta U = \Delta F + \Delta(TS) = F_f - F_i + T_f S_f - T_i S_i$$

Algunos casos particulares interesantes:

a) $T_i = T_f$ $Q + W = \Delta F + T_i(S_f - S_i) = \Delta F + T_i \Delta S \Rightarrow \Delta F \leq W$

b) Si además $V = \text{cte}$ y $W_q = 0$ $W = 0 \Rightarrow Q = \Delta F + T_i \Delta S$ Reversible $\Leftrightarrow \Delta F = 0$

c) Proceso reversible e isoterma: $Q = T \Delta S \Rightarrow W = \Delta F$

El calor y el trabajo en función de H

SIEMPRE: $Q + W = \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = H_f - H_i + P_i V_i - P_f V_f$

a) Si $P_i = P_f$ $Q + W = \Delta H - P_i \Delta V$

b) $P = \text{cte}$, no se añade ni quita materia ($W_q = 0$), reversible o irreversible (porque el sistema no está en equilibrio térmico o químico pero si mecánico)

$$W = -P \Delta V \Rightarrow Q = \Delta H$$

SISTEMAS MAGNÉTICOS. “Entalpía magnética”(Callen, edición antigua)

En un sistema magnético a $P = 0$ (los sólidos a P_{atm} se aproximan) el diferencial de la energía es:

$$dU = TdS + \mathbf{B} \cdot d\mathbf{I} + \mu dN$$

Siendo \mathbf{I} el momento magnético total y \mathbf{B} el campo **externo** (no el total).

Para obtener una ecuación equivalente a la fundamental, que contenga S, I y N debemos hacer la transformación de Legendre respecto de B , obteniendo lo que Callen denomina “**entalpía magnética**” (pero el nombre no es universalmente reconocido).

$$H(S, B, N) = U - \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}$$

La propiedad más importante de este potencial es que es mínimo para un sistema a S, N y B dados. Frecuentemente es incluso más importante que la energía, porque difícilmente se puede conseguir fijar S e I para que sea U mínimo.

La **energía libre magnética** (mínima a T, N y B fijados) es $G(T, B, N) = U - TS - \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}$

Trabajo magnético y calor en un sistema magnético

Trabajo: $dW = +\mathbf{B} \cdot d\mathbf{I}$; $W = \int_i^f \mathbf{B} \cdot d\mathbf{I}$

La diferencia con un gas es que B es fijado externamente e I un valor no estadístico, sino siempre bien definido, por lo que el trabajo es así en un proceso reversible o irreversible.

Ese trabajo lo aportan fuentes externas que mantienen o modifican la corriente en la bobina que produce el campo (a través de la ley de inducción de Faraday) o fuerzas externas que mueven el sistema de unas zonas a otras donde el campo cambia (por la fuerza de Lorentz sobre un sistema magnético).

Calor:

Por el primer principio: $Q = \Delta U - W = \Delta U - \int_i^f \mathbf{B} \cdot d\mathbf{I} = \Delta H + \Delta(\mathbf{I} \cdot \mathbf{B}) - \int_i^f \mathbf{B} \cdot d\mathbf{I}$

En un sistema a $B = \text{cte}$ $Q = \Delta H + \Delta(\mathbf{I} \cdot \mathbf{B}) - \int_i^f \mathbf{B} \cdot d\mathbf{I} = \Delta H + \mathbf{B} \cdot \Delta\mathbf{I} - \mathbf{B} \cdot \Delta\mathbf{I} = \Delta H$

En un proceso infinitesimal reversible: $dQ = dU - dW = TdS + \mathbf{B} \cdot d\mathbf{I} - \mathbf{B} \cdot d\mathbf{I} = TdS$

Capacidades caloríficas y otras derivadas en un sistema magnético

Capacidades caloríficas a I y a B ctes:

$$c_I \equiv \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_I = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_I$$
$$c_B \equiv \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_B$$

Susceptibilidades magnéticas (diferenciales) isoterma y adiabática (análogas a las compresibilidades de un gas)

$$\chi_T \equiv \frac{\mu_0}{N} \left(\frac{\partial I}{\partial B} \right)_T \quad \chi_S \equiv \frac{\mu_0}{N} \left(\frac{\partial I}{\partial B} \right)_S$$

En Electromagnetismo se define $\frac{\chi}{1+\chi} = \frac{\mu_0}{V} \frac{I}{B_{\text{int}}}$ que es ligeramente diferente y no se especifica si es isoterma o adiabática aunque **no son iguales**.

Magnitud sin nombre similar a la expansión térmica de un gas:

$$\beta \equiv \frac{\mu_0}{N} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_B$$

Esta magnitud (normalmente negativa) regula el calor cedido por un cuerpo al aplicar un campo, como se verá en el capítulo de relaciones de Maxwell.