

POTENCIALES TERMODINÁMICOS: PRINCIPIOS EXTREMALES Y EJEMPLOS

Potencial de Helmholtz o Energía Libre. Consideremos un sistema en contacto con un reservorio a T^r . ¿cuál es la condición matemática que nos da el estado de equilibrio?

$$d(U + U^r) = 0 \quad (\text{Extremo}) \quad d^2(U + U^r) = d^2U > 0 \quad (\text{Min})$$

$$d(S + S^r) = 0 \quad (S_T = \text{cte})$$

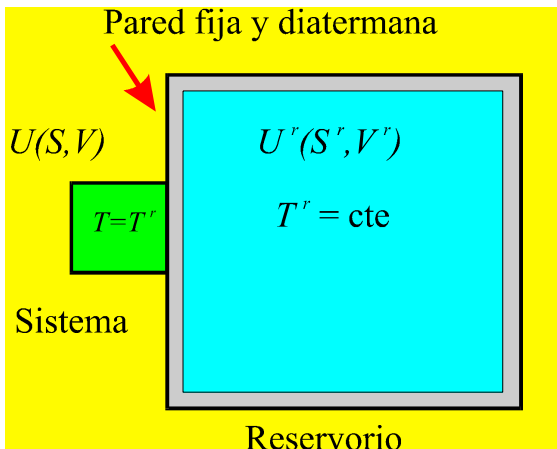
$$d(U + U^r) = dU + T^r dS^r = 0$$

$$dU - T^r dS = 0 \quad d(U - T^r S) = 0$$

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

$$dF = d(U - TS) = 0$$

$$T = T^r$$



Principio de Mínimo del Potencial de Helmholtz: El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno en un sistema en contacto térmico con un reservorio de calor es aquel que *minimiza el potencial de Helmholtz sobre el conjunto de estado para los que $T = T^r$.*

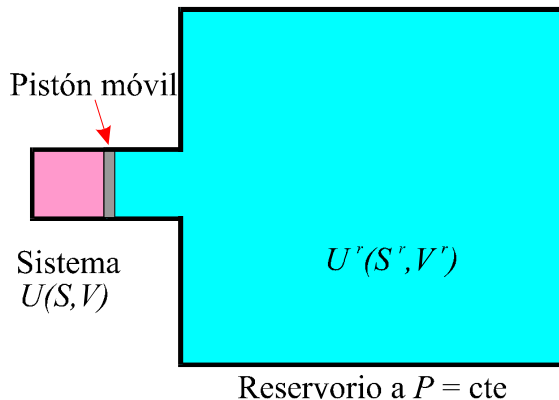
Entalpía. Consideremos un sistema en contacto con un reservorio a presión constante P^r . ¿cuál es la condición matemática que nos da el estado de equilibrio?

$$d(U + U^r) = dU - P^r dV^r = dU + P^r dV = 0$$

$$d(U + P^r V) = 0 \quad d^2H = d^2(U + P^r V) = d^2U > 0$$

$$dH = d(U + PV) = 0$$

$$P = P^r$$



Principio de Mínimo de la Entalpía: El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno en un sistema en contacto con un reservorio de presión es aquel que *minimiza la entalpía sobre el conjunto de estado para los que presión es la presión del reservorio $P = P^r$.*

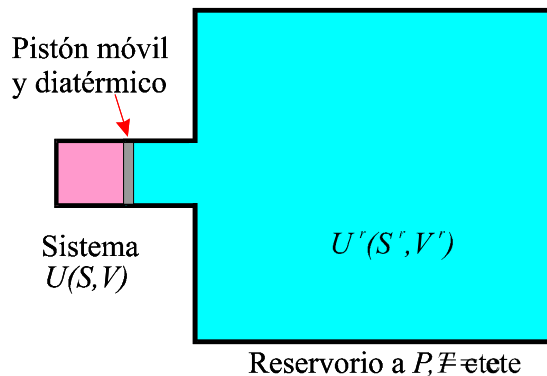
Potencial (o energía libre) de Gibbs. Consideremos un sistema en contacto con un reservorio a presión constante P^r y temperatura constante T^r . ¿cuál es la condición matemática que nos da el estado de equilibrio?

$$d(U + U^r) = dU - T^r dS + P^r dV = 0$$

$$dG = d(U - TS + PV) = 0$$

$$T = T^r \quad P = P^r$$

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



Principio de Mínimo de Potencial de Gibbs: El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno en un sistema en contacto con un reservorio de presión y temperatura es aquel que *minimiza el potencial de Gibbs sobre el conjunto de estados para los que presión y temperatura son constantes (e iguales a las del reservorio $P = P^r$ y $T = T^r$).*

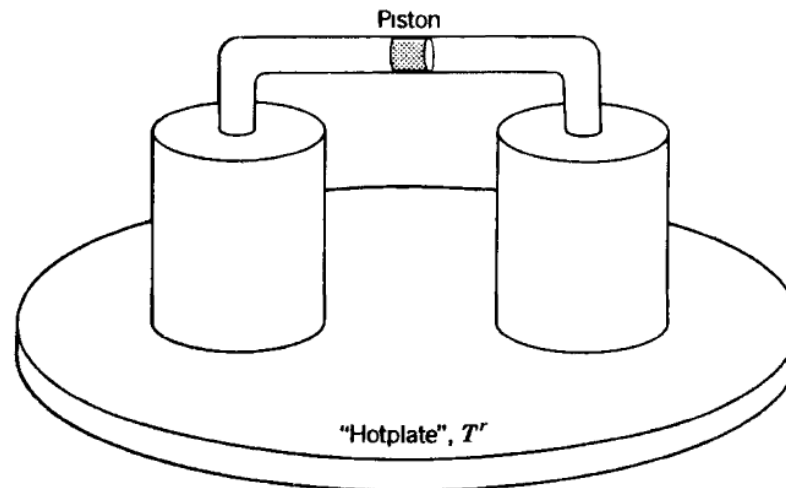
Potencial de Helmholtz: Consideremos ahora un sistema compuesto en contacto con un reservorio térmico y una pared móvil. $F = F_1(T_1, V_1, N_1) + F_2(T_2, V_2, N_2)$.

La condición de mínimo es $dF_1 + dF_2 = 0$ y $T_1 = T_2 = T^r$

También tenemos $V_1 + V_2 = \text{Cte.}$

$$dF_1 + dF_2 = -S_1 dT_1 + P_1 dV_1 - S_2 dT_2 + P_2 dV_2 = (P_1 - P_2) dV_1 = 0$$

$$P^{(1)}(T^r, V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \dots) = P^{(2)}(T^r, V^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}, \dots)$$



¿cuál es el trabajo que podemos extraer de un sistema en contacto con un reservorio a temperatura T' ?

$$\begin{aligned}dW_{\text{RWS}} &= -dU - dU' = -dU - T' dS' \\ &= -dU + T' dS = -d(U - T'S) \\ &= -dF\end{aligned}$$

El trabajo es igual al decrecimiento del potencial de Helmholtz.
Es la energía disponible o “energía libre”.

Entalpia: Es la representación adecuada a sistemas cerrados adiabáticamente y a presión constante. Si no es adiabático, la representación más oportuna es la del potencial de Gibbs. La entalpía tiene la interpretación de “potencial para el calor”.

$$dH = T dS + V dP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

$$dH = dQ \quad (\text{where } P, N_1, N_2, \dots \text{ are constant})$$

Supongamos que un sistema está sometido a presión constante y su volumen cambia de V_i a V_f . ¿Cuál es el flujo de calor?

$$Q_{i \rightarrow f} \equiv \int dQ = H_f - H_i$$

$$H = H(S, P, N) \quad V = \frac{\partial H}{\partial P} = V(S, P, N)$$

$$Q_{i \rightarrow f} = H(V_f, P, N) - H(V_i, P, N)$$

Proceso Joule-Thomson (Joule-Kelvin). Un gas (no ideal) que se expande a presión constante cambia su temperatura. Aumenta o disminuye dependiendo de el punto

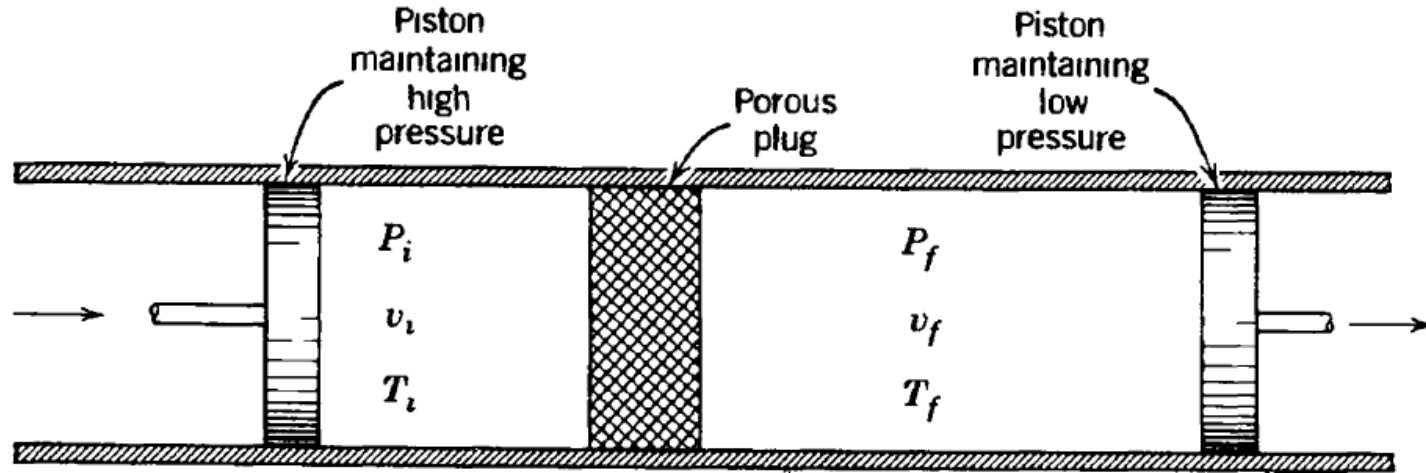


FIGURE 6.2

Schematic representation of the Joule-Thomson process.

$$u_f = u_i + P_i v_i - P_f v_f$$

$$u_f + P_f v_f = u_i + P_i v_i$$

Se conserva la entalpía molar entre la situación inicial y final

$$h_f = h_i$$

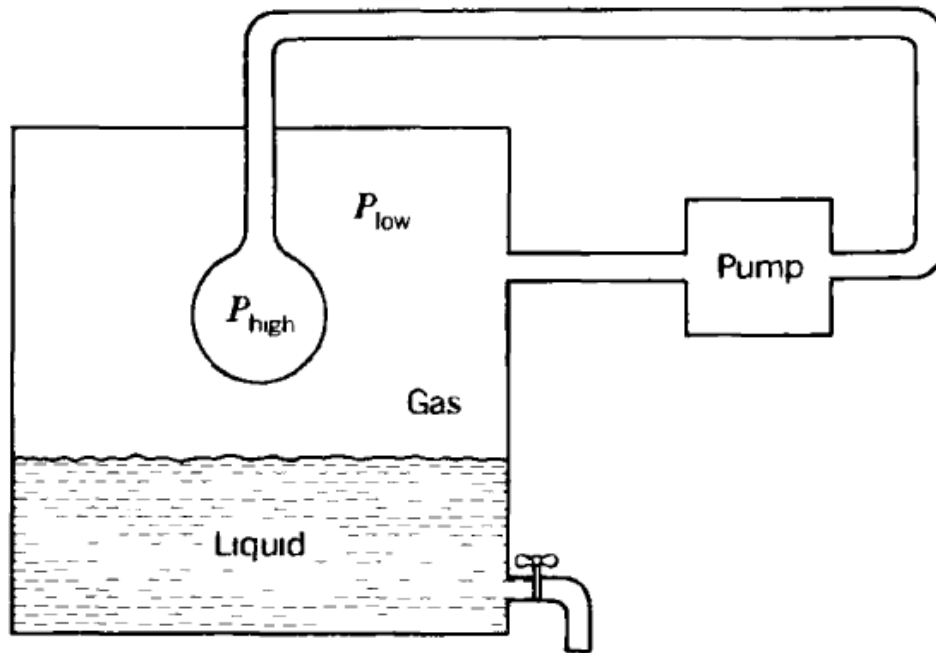


FIGURE 6.3

Schematic apparatus for liquefaction of a gas by throttling process. The pump maintains the pressure difference ($P_{high} - P_{low}$). The spherical termination of the high pressure pipe is a porous ceramic shell through which the gas expands in the throttling process.

¿ Qué cambio de temperatura se produce en ese proceso?

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H, N_1, N_2} dP$$

μ coeficiente JT

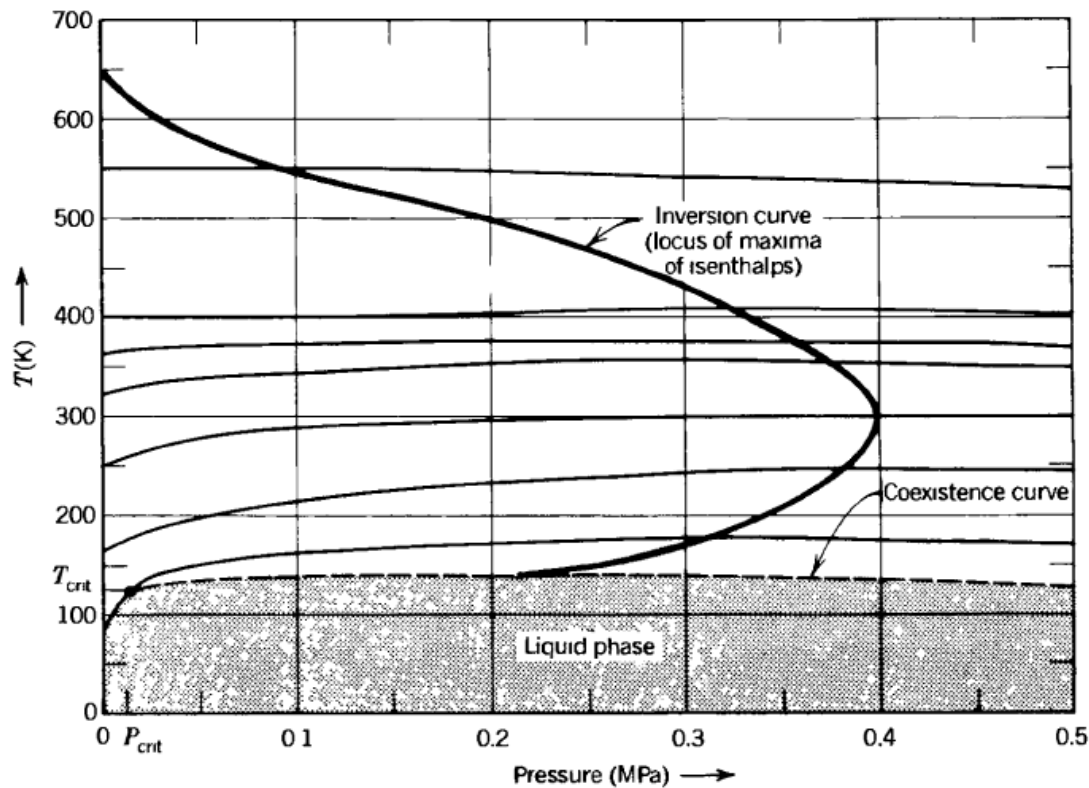


FIGURE 6 4
Isenthalps (solid), inversion temperature (dark), and coexistence curve for nitrogen;
semiquantitative.

Manipulaciones matemáticas:

$$dT = - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Pero

$$dH = T dS + V dP$$

$$dT = - \frac{T(\partial S/\partial P)_T + V}{T(\partial S/\partial T)_P} dP \quad (\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$$

$$-(\partial V/\partial T)_P = -V\alpha$$

$$dT = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1) dP$$

μ_{JT}

Discusión ($dP < 0$):

- Si $T\alpha > 1$ $dT < 0$ el gas se enfría.
- Si $T\alpha < 1$ $dT > 0$ el gas se calienta.

$$\alpha T_{inversion} = 1$$

Para un gas ideal $\alpha = 1/T$ luego $\mu_{JT} = 0$ y el gas ni se calienta ni se enfría.

Gas de van der Waals:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{Tv}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{Rv^2} \right]^{-1}$$

$$\epsilon_1 \equiv \frac{b}{v} \quad \epsilon_2 \equiv \frac{a}{RTv}$$

$$\alpha = \left[\frac{T}{1-\epsilon_1} - \frac{2T}{v} (v-b) \epsilon_2 \right]^{-1}$$
$$= \frac{1}{T} \left[\frac{1}{1-\epsilon_1} - 2(1-\epsilon_1) \epsilon_2 \right]^{-1}$$

$$T_{\text{inv.}} \alpha = 1$$

$$[1 - \epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \dots] = 1$$

$$\epsilon_1 = 2\epsilon_2$$

$$T_{\text{inv.}} \approx \frac{2a}{bR}$$

Potencial de Gibbs. Reacciones químicas.

El potencial de Gibbs es el adecuado en el análisis de situaciones a T y P constantes. Por ejemplo en contacto con la atmósfera. El potencial de Gibbs de un sistema de múltiples componentes se puede relacionar con los potenciales químicos.

$$G = U - TS + PV$$

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots \quad (\text{Euler})$$

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots$$

$$\frac{G}{N} = \mu \quad (\text{Monocomponente}) \quad \frac{G}{N} = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \dots + \mu_r x_r$$

Consideremos una reacción química: $0 \rightleftharpoons \sum_1^r \nu_j A_j$

El cambio en la función de Gibbs al cambiar la composición es:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_J \mu_J dN_J$$

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots \equiv d\tilde{N} \quad dN_J = \nu_J d\tilde{N}$$

Si realizamos la reacción a T y P constante

$$dG = d\tilde{N} \sum_J \nu_J \mu_J = 0$$

$$\sum_J \nu_J \mu_J = 0$$

Equilibrio

Relación con la Entalpía: Calor de reacción

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_1, N_2,}$$

Si variamos la cantidad de sustancia que reacciona (infinitesimal $d\tilde{N}$)

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{N}} d\tilde{N} = \frac{dG}{d\tilde{N}} d\tilde{N} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG}{d\tilde{N}} \right)_{P, N_1, N_2,} d\tilde{N}$$

Pero $dG = \sum_1^r \mu_j dN_j = \left(\sum_1^r \nu_j \mu_j \right) d\tilde{N} \quad \frac{dG}{d\tilde{N}} = \sum_1^r \nu_j \mu_j = 0$ (equilibrio)

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_1^r \nu_j \mu_j \right)_{P, N_1, N_2,}$$

Calor de Reacción : Positivo → Endotérmico. Negativo → Exotérmico.