

Tema 2. Funcións Termodinámicas.

As funcións de Gibbs e Helmholtz

O criterio de espontaneidade $dS > 0$ para un proceso espontáneo serve só para un sistema illado. Xa que logo, nos distintos procesos discutidos no tema anterior, tiñamos que considerar o cambio de entropía de o sistema e dos arredores para determinar o signo de ΔS_{tot} para saber se o proceso era espontáneo ou non. Aínda que de grande importancia teórica, este criterio é moi restrictivo debido as súas aplicacións prácticas. Neste tema definiremos novas funcións de estado que nos permitan determinar a espontaneidade dun proceso en sistemas non illados.

Procesos a temperatura e volume constante

Para un sistema pechado que sofre un proceso a temperatura e volume constante o criterio de espontaneidade $dS > 0$ non se cumpre. Para obter un criterio para este tipo de proceso comezaremos combinando o primeiro principio da termodinámica coa desigualdade de Clausius

$$dU \leq TdS - PdV$$

E posto que o proceso se realiza a volume constante $dV=0$ $\delta w=0$

$$dU \leq TdS \quad \text{volume constante}$$

A igualdade cúmprese nos procesos reversibles mentres que a desigualdade nos procesos irreversibles.

A inecuación pódese escribir:

$$dU - TdS \leq 0$$

Posto que a temperatura é constante podemos engadir o termo $-SdT$

$$dU - TdS - SdT \leq 0 \quad T \text{ e } V \text{ constantes}$$

Ou o que é o mesmo

$$d(U - TS) \leq 0$$

Podemos así definir unha nova función de estado

$$A = U - TS$$

De xeito que

$$dA \leq 0 \quad T \text{ e } V \text{ constantes.}$$

A cantidade A denomínase *enerxía de Helmholtz* ou *función de Helmholtz*. Nun sistema onde a súa temperatura e volume son constantes a función de Helmholtz diminuíra ata que todos os procesos espontáneos teñan lugar, momento no cal o sistema atópase en equilibrio e A será un mínimo. No equilibrio $dA=0$.

Nun cambio isoterma dende un estado inicial ata un estado final temos:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

e se o proceso é tamén a volume constante

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \leq 0$$

Un proceso con $\Delta A > 0$ non terá lugar espontaneamente nun sistema a T e V constante.

Ademais de empregarse como criterio de espontaneidade nun proceso a T e V constante, a enerxía de Helmholtz ten unha interpretación física importante.

Nun proceso a T constante

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Neste proceso os estados inicial e final son estados de equilibrio e non temos que ir dun o outro mediante un proceso irreversible. Podemos obter máis información se estudiamos un proceso reversible entre ámbolos dous estados. Se o proceso é reversible:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (T \text{ constante})$$

Substituíndo:

$$\Delta A = \Delta U - q_{\text{rev}}$$

Tendo en conta o primeiro principio

$$\Delta A = w_{\text{rev}} \quad (T \text{ constante})$$

Se $\Delta A < 0$ o proceso terá lugar espontaneamente e w_{rev} representa o traballo que pode realizar o sistema se o proceso realízase reversiblemente. Esta cantidade é o máximo traballo que se pode obter do sistema. Se $\Delta A > 0$ o proceso non terá lugar espontaneamente e w_{rev} será o traballo que se debe exercer sobre o sistema para realizar o proceso dun xeito reversible.

Procesos a temperatura e presión constante

Posto que moitos dos procesos físicos e químicos teñen lugar a presión constante sería desexable ter un criterio de espontaneidade para estes procesos.

Combinando o primeiro e segundo principio temos:

$$dU \leq TdS - PdV$$

ou:

$$dU - TdS + PdV \leq 0$$

Posto que T e P son constantes ($dT=0$, $dP=0$) podemos engadir á inecuación os termos $-SdT$ e VdP

$$dU - TdS - SdT + PdV + VdP \leq 0 \quad (T \text{ e } P \text{ const.})$$

e polo tanto

$$d(U - TS + PV) \leq 0 \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

Podemos así definir unha nova función de estado

$$G = U - TS + PV$$

de xeito que:

$$dG \leq 0 \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

A nova función de estado G denomínase *enerxía de Gibbs* ou *función de Gibbs*. Nun sistema pechado a T e P constantes a función de Gibbs diminuíra como resultado dos procesos espontáneos ata que o sistema acade o equilibrio, momento no cal $dG=0$.

Podemos tamén escribir:

$$G = H - TS$$

Nun proceso a T constante que transcorre dende un estado inicial ata un final:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T \text{ constante})$$

Se tamén a presión é constante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

Onde a desigualdade cúmprese para os procesos irreversibles e a igualdade para os reversibles.

Analogamente o que se fixo con ΔA podemos pescudar o significado físico de ΔG imaxinando un proceso reversible a temperatura e presión constante entre dous estados de equilibrio. Para este proceso:

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

Tendo en conta o primeiro principio e que $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$

$$\Delta G = w_{\text{rev}} + P\Delta V$$

Posto que o traballo de expansión reversible a P constante e $-P\Delta V$ a cantidade $w_{\text{rev}} + P\Delta V$ representa o traballo reversible distinto do traballo de expansión (eléctrico, superficial etc.), w_{nonPV} . Temos entón que para un proceso reversible a T e P constante

$$\Delta G = w_{\text{nonPV}} \quad (\text{reversible, } T \text{ e } P \text{ constantes})$$

Se $\Delta G < 0$ o proceso terá lugar espontaneamente e w_{nonPV} será o traballo diferente do de expansión que o sistema pode exercer sobre os arredores se o proceso lévase a cabo reversiblemente. Este traballo é o máximo traballo que se pode obter do proceso. Se $\Delta G > 0$ o proceso non terá lugar e w_{nonPV} representa o traballo que hai que exercer sobre o sistema para que o proceso teña lugar dun xeito reversible. Este traballo será o mínimo traballo que hai que exercer sobre o sistema para que o proceso teña lugar.

Ecuacións de Gibbs

Para un proceso reversible onde só se efectúa traballo de expansión combinando o primeiro e segundo principio temos:

$$dU = TdS - PdV$$

Se consideramos U como función de S e V

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Comparando ambas ecuacións

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Posto que $H = U + PV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Substituíndo a expresión para dU

$$dH = TdS - PdV + VdP + PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

Expresando H como función de S e V

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

Comparando termos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

A función de helmholtz é $A = U - TS$ e polo tanto

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Substituíndo a expresión para dU

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dA = -SdT - PdV$$

Expresando A como función de T e V

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$

Comparando termos

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

A enerxía de Gibbs é $G = H - TS$ e polo tanto

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Como $dH = TdS + VdP$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Expresando G como función de T e P

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

Comparando termos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Relacións de Maxwell

Tendo en conta as anteriores relacións entre variables termodinámicas derivadas parciais e posto que todas as variables termodinámicas son funcións de estado ou o que é o mesmo as súas diferenciais son exactas polo que se cumpre:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial X \partial Y}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial Y \partial X}\right)$$

Podemos obter novas relacións entre derivadas parciais desta variables termodinámicas.

No caso de U

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

Polo tanto

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}$$

Aplicando o mesmo proceso a H

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

Polo tanto

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_P}$$

Facendo o mesmo con A

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial(-S)}{\partial V}\right)_T$$

Polo tanto

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

E finalmente aplicando o mesmo proceder con G

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right)_T = \left(\frac{\partial(-S)}{\partial P}\right)_T$$

Polo tanto

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

Destas catro relacións (denominadas relacións de Maxwell) as mais importantes son as dúas últimas xa que relacionan as derivadas da entropía con derivadas parciais de variables facilmente medibles (P,T,V)

Coeficientes térmicos

As derivadas parciais entre as variables P,T e V normalmente pódense determinar experimentalmente pero non se atopan tabuladas como tales senón en forma dos seguintes coeficientes térmicos:

coeficiente de dilatación térmica:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

coeficiente piezotérmico

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

compresibilidade isotérmica:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

compresibilidade adiabática

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

Pola regra da permutación das derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

Reordenando

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

e substituíndo as expresión dos coeficientes térmicos

$$\beta P = -\frac{\alpha V}{-\kappa V} = \frac{\alpha}{\kappa}$$

Magnitudes molares parciais:

Ata o de agora os nosos sistemas non cambiaban de composición durante o proceso polo que non tiñamos que especificar o número de moles de cada un dos compoñentes do sistema. Pero en xeral se a composición cambia as variables extensivas son tamén funcións dos números de moles de cada compoñente. Para especificar o estado do sistema no só teremos que especificar dúas variables intensivas (escolleremos a T e a P posto que a maioría dos procesos que estudiaremos serán a T e P constantes) senón tamén os números de moles de cada sustancia do sistema. Temos así que para unha propiedade extensiva calquera Y esta é función de T P e n_i ($i=1,\dots,N$) onde N é o número de compoñentes do sistema: Se definimos a propiedade molar parcial como:

$$\overline{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

entón

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \overline{Y}_i dn_i$$

No caso da enerxía de Gibbs:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \sum_i \overline{G}_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \overline{G}_i dn_i$$

Definimos o potencial químico do compoñente i nun sistema de unha soa fase μ_i como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Podemos escribir dG como:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Se o sistema está formado por varias fases: $\alpha, \beta, \dots$

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$dG = \sum_{\alpha}^{n^\circ \text{ fases}} dG^\alpha$$

$$dS = \sum_{\alpha}^{n^\circ \text{ fases}} dS^\alpha$$

$$dV = \sum_{\alpha}^{n^\circ \text{ fases}} dV^\alpha$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i^{n^\circ \text{ fases}} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

A condición de equilibrio a T e P constantes implica que $dG=0$ polo tanto

$$\sum_{\alpha} \sum_i^{n^\circ \text{ fases}} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0$$

Que é a condición de equilibrio material.

Esta condición é independente das circunstancias polas que se acadou o equilibrio.