

Significado Físico de los Potenciales Termodinámicos

Gonzalo Abal – julio 2003
Instituto de Física – Facultad de Ingeniería

revisado: junio 2004

Abstract

En estas notas justificamos la definición de los potenciales termodinámicos mostrando que éstas funciones se extreman bajo ciertas condiciones de equilibrio.

1 Introducción

Los potenciales termodinámicos (U, H, A, G) son propiedades de estado extensivas. Para cierta masa de control de una sustancia pura, compresible y simple, las definiciones de H, A y G en términos de la energía interna¹ (U), la presión (P), la temperatura (T) y la entropía (S) son:

$$\begin{aligned} H &= U + PV && \text{entalpía} \\ A &= U - TS && \text{función de Helmholtz} \\ G &= H - TS && \text{función de Gibbs.} \end{aligned} \tag{1}$$

Como resultado de la segunda ley, una u otra de éstas funciones se minimizan en estados de equilibrio termodinámico bajo ciertas condiciones bastante generales.

La segunda ley nos dice que la entropía de un sistema aislado sólo puede aumentar. En consecuencia *en un estado de equilibrio la entropía de un sistema aislado es máxima*. Si no lo fuera, el sistema tendría una transición espontánea a un nuevo estado de equilibrio, con $\Delta S > 0$, hasta alcanzar el máximo valor de S .

2 Equilibrio en un sistema aislado

Para un sistema aislado, es equivalente decir que el estado de equilibrio tiene *máxima entropía* S o que tiene *mínima energía* U . El argumento que muestra esto es sencillo y se basa en considerar el sistema compuesto que se muestra en la figura 1. Dicho sistema se compone de dos partes (1) y (2) separadas por un tabique móvil y diatermo. El conjunto se encuentra aislado y tiene energía $U = U_1 + U_2$ y entropía $S = S_1 + S_2$. Además, como el volumen total es fijo (de

¹No tendremos en cuenta términos cinéticos y potenciales en la energía. La generalización, reemplazando U por la energía total E , es inmediata.

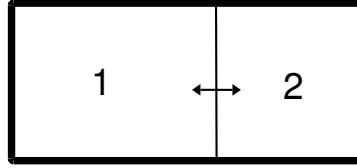


Figure 1: Sistema aislado compuesto por dos subsistemas (1) y (2) que pueden intercambiar calor y trabajo.

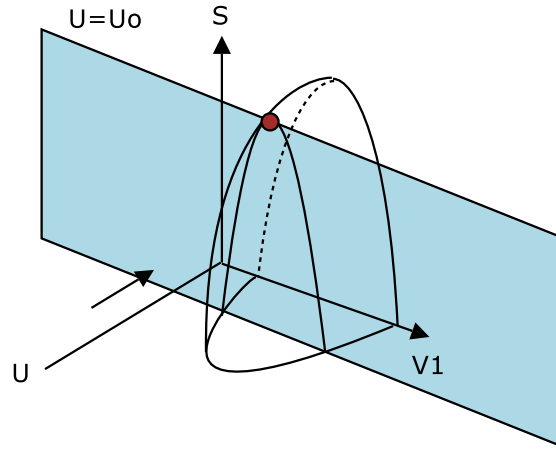


Figure 2: La superficie del sistema compuesto contiene sus posibles estados de equilibrio. Los ejes son entropía total S , energía U (crece en el sentido de la flecha) y alguna variable extensiva de uno de los subsistemas, por ejemplo V_1 . El plano azul corresponde a una configuración con cierto valor de la energía total, $U = U_0$. El estado de equilibrio (se indica con un punto rojo) maximiza la entropía S .

otro modo habría intercambio de trabajo con el ambiente y el sistema conjunto no estaría aislado), se tiene $V = V_1 + V_2$. En equilibrio, éstos volúmenes tienen ciertos valores, $V = V_1^{eq} + V_2^{eq}$, que maximizan la entropía total S . Si U no fuera mínimo en equilibrio, entonces se podría extraer (en un proceso virtual) algo de trabajo del sistema compuesto sin que esto variase su entropía. Luego, el trabajo se podría reinjectar como calor y esto haría que la entropía S aumente en tanto la energía permanece constante. De modo que en el proceso virtual $\Delta S > 0$ y $\Delta U = 0$. Es decir que si U no fuera mínimo entonces tampoco S sería máxima². Entonces, el estado de equilibrio de un sistema aislado se puede caracterizar como el de máxima entropía (entre los de cierta energía U_0) o como el de mínima energía interna (entre los de cierta entropía S_0).

Desplazamientos infinitesimales (es decir, fluctuaciones) en torno del estado

²Ya que existiría un estado con igual energía pero mayor entropía

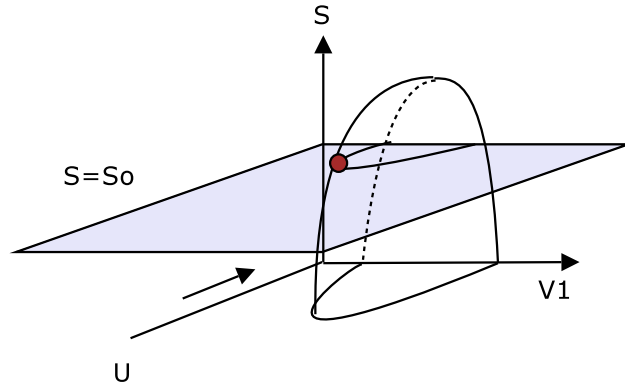


Figure 3: La superficie horizontal contiene los estados con cierto valor de la entropía total, $S = S_0$. También se puede ver el estado de equilibrio (punto rojo), como aquél que minimiza la energía U , para cierta entropía dada.

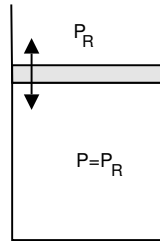


Figure 4: Sistema que puede intercambiar trabajo con una reserva a $P = P_R$.

de equilibrio satisfacen,

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (\text{máxima}) \quad (2)$$

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0 \quad (\text{mínima}) \quad (3)$$

Esta situación se muestra esquemáticamente en las figuras 2 y 3, donde se ilustra la superficie correspondiente a los estados de equilibrio del sistema conjunto cortada por planos de energía constante o entropía constante respectivamente. Por mas detalles, consultar la bibliografía [1, 2].

3 Equilibrio con una reserva de trabajo

Consideramos ahora un un sistema en equilibrio con una reserva de trabajo³ a cierta presión $P = P_R$, como se muestra en la figura 4. La condición de máxima entropía o menor energía para el sistema conjunto (es decir, incluyendo a la reserva) se puede traducir en una condición que involucre sólo a variables del sistema. En efecto, cualquier fluctuación en torno al equilibrio del sistema

³Una reserva de trabajo entrega o recibe trabajo a presión constante.

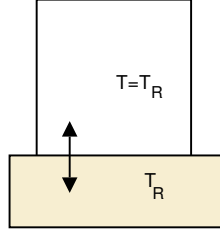


Figure 5: Sistema que intercambia calor con una reserva térmica a $T = T_R$.

conjunto satisface la eq. (3),

$$dU_{total} = dU + dU_R = 0. \quad (4)$$

Pero, para la reserva de trabajo $dU_R = -\delta W_R = \delta W = PdV$, de modo que en términos de variables del sistema (4) se escribe

$$dU_{total} = dU + PdV = d(U + PV) = dH = 0. \quad (5)$$

Es decir que, la entalpía del sistema, H , tiene un extremo en este tipo de equilibrio ($P = cte$). Considerando variaciones de segundo orden, se puede demostrar [1] que el extremo es un mínimo.

4 Equilibrio con una reserva de calor

Otro caso de interés es el caso de un sistema en equilibrio térmico con una reserva de calor a temperatura $T = T_R$. En este caso, mostrado en la figura 5, consideramos que no hay intercambio de trabajo y $dS_R = \delta Q_R/T_R = -\delta Q/T$. Usando la condición de equilibrio, eq. (2), cualquier fluctuación satisface

$$dS_{total} = dS + dS_R = dS - dU/T = 0, \quad (6)$$

ya que, para el sistema, $dU = \delta Q$. Esta condición, junto al hecho de que $T = T_R$, implica que la energía de Helmholtz del sistema, $A = U - TS$, tiene un extremo en equilibrio

$$dS_{total} = d(S - U/T) = -dA/T = 0 \implies dA = 0. \quad (7)$$

De nuevo, considerando términos de segundo orden, se puede mostrar que el extremo es un mínimo [1]. Es decir, que en un equilibrio en contacto con una reserva térmica ($T = cte$.) se minimiza la función de Helmholtz.

5 Equilibrio con reservas de trabajo y calor

El caso en el cual el sistema en equilibrio intercambia simultáneamente calor con una reserva a $T = T_R$ y trabajo con una reserva de trabajo a $P = P_R$ es de gran interés, ya que el ambiente usualmente funciona como reserva de calor y trabajo a temperatura y presión fijas. En este caso, teniendo en cuenta que la presión y

la temperatura no cambian, la primera ley para el sistema da $\delta Q = dU + PdV$. Entonces, la condición de equilibrio (2) se traduce en

$$dS_{total} = dS + dS_R = 0 \implies -\frac{1}{T}d(U + PV - TS) = 0. \quad (8)$$

Por lo tanto, la energía de Gibbs $G = H - TS$ tiene un extremo en equilibrio

$$dS_{total} = 0 \implies dG = 0. \quad (9)$$

y considerando términos de segundo orden se puede mostrar que el extremo es un mínimo [1]. Es decir que, si el sistema está en equilibrio en contacto con reservas de trabajo y calor a $P = P_R$ y $T = T_R$, se minimiza la energía de Gibbs.

En suma, hemos mostrado brevemente cual es la fundamentación física de la denominación “potenciales termodinámicos” para las funciones U, H, A, G . En situaciones de equilibrio uno de estos potenciales se minimiza simultáneamente con la maximización de la entropía del conjunto aislado.

References

- [1] Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics, H.B. Callen, 2nd ed., John Wiley and Sons, 1985.
- [2] Thermal Physics, C. Kittel and H. Kroemer, W.H. Freeman and Co. 1990.