

Notas sobre Física General: Potenciales termodinámicos

O. E. Piro

Energía libre de Helmholtz (F)

Para un sistema mecánico actuado sólo por fuerzas conservativas, el trabajo W intercambiado con el medio externo en un movimiento extremadamente lento (cuasi-estacionario) viene dado por:

$$W = -\Delta U. \quad (1)$$

En un sistema termodinámico, debemos agregar el calor en el balance de energía, y el Primer Principio conduce a:

$$W = -\Delta U + Q. \quad (2)$$

En Termodinámica muchas transformaciones se producen mientras el sistema (S) está en contacto con el medio ambiente (fuente térmica) a una temperatura T constante, lo que da lugar a un intercambio de calor (Q) entre el sistema y el medio ambiente.

Supongamos el sistema S en contacto térmico con un medio ambiente a la temperatura T y consideremos una transformación de S entre los estados inicial A y final B . El Segundo Principio puede expresarse mediante la desigualdad de Clausius para la entropía (S):

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (3)$$

donde T es la *temperatura del medio ambiente* o fuente y S la función de estado *entropía del sistema*. Dado que T se mantiene constante durante el proceso, obtenemos:

$$\int_A^B dQ \leq T [S(B) - S(A)], \quad (4)$$

desigualdad que establece un límite superior para el calor Q intercambiado con la fuente a la temperatura T . Este límite superior se obtiene para un proceso $A \rightarrow B$ reversible, en cuyo caso:

$$Q = Q_{\max} = T [S(B) - S(A)]. \quad (5)$$

Reemplazando (4) en (2), resulta:

$$\begin{aligned} W &\leq -\Delta U + T [S(B) - S(A)], \text{ o} \\ W &\leq U(A) - U(B) + T [S(B) - S(A)], \text{ o} \\ W &\leq -\{[U(B) - TS(B)] - [U(A) - TS(A)]\}. \end{aligned} \quad (6)$$

La combinación de funciones de estado en la última de las ecuaciones (6), esto es:

$$F = U - TS \quad (7)$$

resulta ser otra función de estado que se llama **Energía Libre** o **Función de Helmholtz** (F).

En términos de F , la desigualdad (6) se escribe:

$$W \leq -[F(B) - F(A)] = -\Delta F, \quad (8)$$

donde el signo = se aplica a transformaciones ideales reversible y la desigualdad < a los procesos reales irreversibles. Podemos expresar el importante resultado (8) en los siguientes términos (**Teorema de Trabajo Máximo**):

Si el sistema realiza una transformación reversible $A \rightarrow B$ isotérmica, esto es $T(A)=T(B)$ e igual a la temperatura T del medio ambiente (fuente térmica con la que intercambia calor), entonces el trabajo que el sistema realiza durante la transformación es igual a menos el cambio en la energía libre F ($-\Delta F$). Si en cambio el proceso es irreversible, la cantidad $-\Delta F$ es sólo un límite superior (inalcanzable) del trabajo que puede realizar el sistema. Comparando (8) con (1), vemos que la Energía Libre F juega en Termodinámica un papel similar al de la Energía Potencial U en Mecánica, de allí que F se conozca también como un **Potencial Termodinámico**.

Consideremos ahora un sistema aislado mecánicamente (pero no térmicamente) del medio externo con el que se encuentra en contacto térmico a la temperatura constante T . Esto es, el sistema sólo puede efectuar transformaciones isocoras (a volumen $V=\text{cte}$). Para cualquier transformación del sistema bajo estas condiciones ($V=\text{cte}$ y $T=\text{cte}$), tenemos $W=0$ y la Ec (8) se reduce a:

$$\begin{aligned} 0 &\leq F(A) - F(B), \text{ o sea :} \\ F(B) &\leq F(A), \end{aligned} \quad (9)$$

esto es, para un sistema mecánicamente aislado en contacto térmico con un medio externo a temperatura constante *su energía libre no puede aumentar* en el transcurso de una transformación espontánea. Como consecuencia de esto, si la energía libre F es un mínimo, entonces el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. Esto es, cualquier estado próximo al que el sistema pudiera moverse espontáneamente, implicaría necesariamente un *aumento* de F y por lo tanto *violaría el Segundo Principio*. En Mecánica existe equilibrio estable (a energía cinética cero) cuando la energía potencial es mínima. Dado que la condición de equilibrio estable de un sistema termodinámico contenido en un recipiente de paredes rígidas ($V=\text{cte} \rightarrow W=0$) y en contacto térmico con el medio externo a T constante, es que la energía libre sea un mínimo, a ésta última se la suele llamar **Potencial Termodinámico a volumen constante**

A modo de ejemplo y como una aplicación, calculemos la Energía Libre de Helmholtz de un gas ideal. Tratándose de una función de estado, F dependerá de dos de las tres variables de estado p , V y T . Consideremos su dependencia de T y V , esto es:

$$F = F(T, V) = U(T) - TS(T, V), \quad (10)$$

donde, como hemos visto, la energía interna U de un gas ideal depende sólo de T y viene dada por:

$$U(T) = nC_v T + \text{cte} \quad (11)$$

y la entropía $S(T, V)$ es:

$$S(T, V) = nC_v \ln T + Rn \ln V + \text{cte}. \quad (12)$$

Reemplazando estos valores para U y S en la energía libre (10) resulta:

$$F(T, V) = U(T) - TS(T, V) = nC_v (T - T \ln T) - nRT \ln V + \text{cte}. \quad (13)$$

En un proceso isotérmico reversible cuando el volumen cambia de $V_i \rightarrow V_f$ obtenemos:

$$W = -\Delta F = -[F(T, V_f) - F(T, V_i)] = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right), \quad (14)$$

resultado que hemos calculado directamente a partir de la definición del trabajo de expansión (compresión) isotérmica:

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} p dV. \quad (15)$$

Notar que la energía libre F se define a menos de una constante aditiva, la que se cancela cuando se calculan diferencias ΔF .

Potencial termodinámico a presión constante o energía libre de Gibbs (G)

En muchas transformaciones termodinámicas (en Física, Química y Bioquímica) la presión (p) y temperatura (T) a las que se encuentra sometido el sistema debido al medio circundante no cambian (por ejemplo, durante una transición de fase o en una reacción química a p y T dados). En tales circunstancias es posible definir una función G de estado similar a la energía libre F , pero ahora con la siguiente propiedad: Si G es mínima para determinados valores de p y T , entonces el sistema estará en equilibrio con respecto a toda transformación espontánea a estados próximos manteniendo dichos valores dados para p y T .

Consideremos una transformación isotérmica ($T = \text{cte}$) e isobárica ($p = \text{cte}$) que lleva nuestro sistema desde el estado A al estado B. Si $V(A)$ y $V(B)$ son los volúmenes inicial y final, entonces el trabajo W es:

$$W = p[V(B) - V(A)]. \quad (16)$$

Como la transformación ocurre en contacto con una fuente a $T = \text{cte}$ (isotérmico), podemos aplicar (8), esto es:

$$W = p[V(B) - V(A)] \leq F(A) - F(B), \quad (17)$$

de donde, re-arreglando términos, resulta la desigualdad:

$$F(B) + pV(B) \leq F(A) + pV(A). \quad (18)$$

La combinación de funciones de estado en ambos miembros de (18), esto es:

$$G = F + pV = U - TS + pV = H - TS \quad (19)$$

es otra función de estado llamada **Energía Libre de Gibbs** (G). La desigualdad (18) se escribe entonces como:

$$G(B) \leq G(A). \quad (20)$$

La Ec (20) es de central importancia en Termodinámica. Ella conjuga en una simple desigualdad leyes fundamentales de la Naturaleza expresadas por dos de los principios de la Termodinámica: el *Primer Principio*, esto es la *Conservación de la Energía* y el *Segundo Principio: la entropía del universo es no-decreciente*, esto es permanece constante en procesos reversibles ideales (signo =) o aumenta durante los procesos reales irreversibles (signo <). De la Ec (20) se deduce que durante una transformación isobárica e isotérmica, ***G no puede aumentar***. Por lo tanto, si la presión del sistema (p) y la temperatura de la fuente (T) se mantienen constante, entonces el estado del sistema para el cual G es un mínimo, es un estado de equilibrio termodinámico estable. Esto es, un desplazamiento espontáneo del sistema con p y T constantes a estados vecinos implicarían un aumento de G y por lo tanto una violación del Segundo Principio (la entropía del universo *disminuiría*).

Una interesante aplicación de (20) es el de las transiciones de fase en Física, esto es las transformaciones líquido \leftrightarrow vapor, sólido \leftrightarrow líquido y sólido \leftrightarrow vapor. Conforme sabemos, las mismas ocurren justamente a p y T constantes. Pero la fracción (en peso) de una u otra fase en la transformación puede variar entre el 0 y el 100%. Sin embargo, cualquiera sean las fracciones relativas de las fases se tiene siempre una situación de equilibrio. Esto implica que ese equilibrio es indiferente y, por lo tanto, el valor de G para las fases que se inter-convierten es la misma. Por ejemplo, la energía de Gibbs para un gramo de agua a 100°C y una atmósfera de presión es igual que el de un gramo de vapor de agua a esa misma temperatura y presión.

Una aplicación química:

Una mezcla de gases de H_2 y O_2 mantenida en un recipiente a p y T constantes reaccionará de acuerdo a la ecuación: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ hasta alcanzar un equilibrio. ¿Cómo se encuentra a esos valores de p y T las proporciones de equilibrio para H_2 , O_2 y H_2O ? Respuesta: por la condición de que la función de Gibbs G para la mezcla de H_2 , O_2 y H_2O sea mínima.

Significado de la tendencia de G a disminuir en un proceso

El empleo de la energía libre de Gibbs en Química y Química Biológica es más común que la energía libre de Helmholtz, debido a que usualmente estamos interesados en las condiciones de equilibrio y la dirección de reacciones químicas en procesos a T y p constantes, en lugar de T y V constantes.

La condición (20) se puede re-escribir, empleando la relación (19), en la siguiente forma:

$$\Delta G \leq 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S \leq 0, \quad (21)$$

indicando que los procesos espontáneos de la Naturaleza ocurren potenciados por la disminución de la entalpía y/o el aumento de la entropía del sistema. Según cuál parte es la más importante, se suele decir que el proceso (o la reacción) es ‘impulsado por la entalpía’ o ‘impulsado por la entropía’. Sin embargo, la correcta interpretación es que los procesos son impulsados por la tendencia de la entropía total (sistema + ambiente = ‘el universo’) a aumentar siempre. En efecto,

$$\Delta G \leq 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S \leq 0 \Rightarrow \frac{\Delta H}{T} - \Delta S \leq 0 \Rightarrow \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0, \quad (22)$$

donde ΔS es el cambio de entropía del *sistema* (indiquémoslo como ΔS^{sist}). Vamos a probar ahora que $-\Delta H/T$ no es sino el cambio de entropía del *medio ambiente* (fuente). En efecto, de acuerdo a la definición de la función de estado entalpía:

$$H = U + pV, \quad (23)$$

resulta que el cambio de entalpía ΔH en un proceso a presión constante es:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + W. \quad (24)$$

Por el primer principio $\Delta H = \Delta U + W = \Delta Q$, esto es igual al calor recibido por el sistema, (cuando ΔQ es positivo) o cedido por el sistema (cuando ΔQ es negativo). Así $-\Delta H$ es el calor recibido por el medio (cuando ΔQ es negativo) o cedido por este medio (cuando ΔQ es positivo). Como se trata de un proceso a T constante, entonces $-\Delta H/T$ resulta ser el cambio de la entropía del medio ambiente (indiquémosla como ΔS^{med}). De esta manera, la última de las desigualdades (22) puede escribirse:

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0 \Rightarrow \Delta S^{sist} + \Delta S^{med} = \Delta(S^{sist} + S^{med}) = \Delta S^{Univ} \geq 0, \quad (25)$$

indicando que lo que subyace en la condición $\Delta G \leq 0$ para procesos termodinámicos posibles en la Naturaleza es que la **entropía del Universo nunca disminuye**, esto es S^{Univ} se mantiene constante en procesos ideales reversibles y siempre aumenta en los procesos reales irreversibles. Es un hecho notable que la contribución del medio ambiente a la entropía del Universo esté automáticamente incluida en la desigualdad $\Delta G \leq 0$, que involucra sólo la energía libre de Gibbs G del *sistema* (y no la del medio ambiente).

La relación $\Delta H - T\Delta S \leq 0$ muestra que los procesos exotérmicos $\Delta H < 0$ (p. ej. reacciones químicas que liberan calor, como la combustión) y entrópicos $\Delta S > 0$ (p. ej. aquellos con cambio de fase de estructuras ordenadas a fases desordenadas, aumento en el número de moléculas de los productos de reacción comparado con el de moléculas de reactantes, etc) son fuertemente promovidos por el Segundo Principio. Sin embargo, para la viabilidad de una dada transformación es el valor neto resultante de la contribución de ambos términos lo que decide si dicho proceso puede realizarse espontáneamente o no. Casos interesantes son aquellos donde ocurren procesos espontáneos a pesar de ser endotérmicos ($\Delta H > 0$). En esta situación, la contribución entrópica en (21) debe compensar la del término entálpico para dar un aumento neto de S^{Univ} al cabo del proceso (que se caracterizará como ‘impulsado por entropía’). Un caso paradigmático es la disolución en agua a 25°C de la sal de cloruro de amonio (NH₄)Cl (sólido cristalino). En efecto el aumento de entropía $\Delta S = +167.1J / mol.^{\circ}K$, es grande pues la red ordenada del cristal de (NH₄)Cl se dispersa (desordena) en el solvente en iones separados (NH₄)⁺ y Cl⁻. Por el otro lado, la dilución es endotérmica (absorbe calor del medio), siendo el cambio de entalpía $\Delta H = +34.7kJ / mol$. El cambio de la energía libre de Gibbs resultante es negativo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = +34.7kJ / mol - 298K \times 167.1J / mol.K = -15.1kJ / mol < 0.$$

Así, a pesar de ser una reacción endotérmica, la contribución entrópica resulta mayor y la disolución de (NH₄)Cl en agua procede espontáneamente.

Se puede derivar para G un **Teorema de Trabajo Máximo** como en el caso de la Ec. (8) para F . Este teorema resultará de gran importancia en metabolismo biológico, como mostraremos más adelante. En efecto, en lugar de (16)

$$W = p[V(B) - V(A)],$$

admitamos ahora que W no es únicamente ‘trabajo- pV ’ sino que además contiene una contribución que llamaremos (en general) $W(\text{no-}pV)$, entonces:

$$W = p[V(B) - V(A)] + W(\text{no-}pV) \leq F(A) - F(B).$$

Re-arreglando términos, resulta:

$$W(\text{no-}pV) \leq -\{[F(B) + pV(B)] - [F(A) + pV(A)]\} = -[G(B) - G(A)] = -\Delta G,$$

esto es:

$$W(\text{no} - pV) \leq -\Delta G. \quad (26)$$

De esta manera, el trabajo no- pV máximo es igual a $-\Delta G$ para procesos ideales reversibles y es menor que $-\Delta G$ en procesos reales irreversibles.

Consideremos una aplicación del teorema de trabajo no- pV máximo a la Biología:

Los animales operan en condiciones de p y T constantes (especies que bucean a grandes profundidades constituyen una excepción) y la *mayor parte de los procesos que mantienen la vida son eléctricos*, tales como la *actividad nerviosa, muscular*, etc. Podemos preguntarnos: ¿cuánta energía está disponible para sostener este tipo de actividad a partir de la oxidación de un mol de glucosa? ($\text{Glucosa} + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$).

De los experimentos, se obtiene $\Delta H = -2808 \text{kJ} / \text{mol}$; $\Delta S = +182.4 \text{J} / \text{mol.K}$, de donde resulta:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2808 \text{kJ} / \text{mol} - 298 \text{K} \times 182.4 \text{J} / \text{mol.K} = -2862 \text{kJ} / \text{mol}.$$

El ***Teorema de Trabajo no- pV Máximo*** dado por (26) nos indica entonces que la digestión de un mol de glucosa (180.2 g) puede realizar un máximo de trabajo no- pV igual a 2862kJ .

Bibliografía

E. Fermi, Termodinámica, Capítulo V, EUDEBA, Buenos Aires (1968).

P. W. Atkins, Physical Chemistry, Capítulo 5, Freeman and Company, San Francisco (1978).

R. Chang, Química, Capítulo 18, McGraw-Hill, 10° Edición, Buenos Aires (2010).