

En un proceso que ocurre a $T, X, \{\mu_j\}$ constantes donde no se realiza trabajo por ó sobre el sistema, la ecuación (6.69) nos indica que

$$(\Delta\Omega)_{T,X,\{\mu_j\}} \leq 0. \quad (6.90)$$

De esta forma, *un estado de equilibrio con $T, X, \{\mu_j\}$ fijos, es un estado de mínima energía libre de Landau.*

Es importante notar que si conocemos uno de los potenciales en forma explícita en términos de sus variables naturales, entonces tenemos toda la información del sistema y podemos, así, calcular cualquier parámetro. Por ejemplo, si conocemos $A = A(T, V)$, entonces $dA = -SdT - PdV$. De aquí las ecuaciones (6.41) y (6.42), con el número de partículas fijo,

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

Ahora, por definición $A = U - TS$, lo cual implica que la energía interna la podemos determinar a partir de $U = A + TS$, o bien

$$\begin{aligned} U &= A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left[-\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \right], \\ \Rightarrow U &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_V. \end{aligned} \quad (6.91)$$

Esta relación es conocida como la *ecuación de Gibbs-Helmholtz*.

La entalpía se calcula a partir de $H = U + PV = A + TS + PV$, con lo cual tenemos

$$H = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V - V \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T. \quad (6.92)$$

Para la energía libre de Gibbs partimos de $G = A + PV$, o bien

$$\begin{aligned} G &= A - V \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -V^2 \left[-\frac{A}{V^2} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \right] \\ \Rightarrow G &= -V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{A}{V} \right) \right]_T. \end{aligned} \quad (6.93)$$

Ejemplo 6.3: Dada la energía libre de Helmholtz para n moles de un gas ideal monoatómico,

$$A = -nRT - nRT \ln \left[\frac{V}{V_0} \frac{n_0}{n} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right],$$

determine todas las cantidades termodinámicas.

Ya que $da = -sdT - Pdv$, tenemos para la entropía (molar)

$$s = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = \frac{5}{2}R + R \ln \left[\frac{v}{v_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right],$$

La energía interna (molar)

$$u = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{T} \right) \right]_v = \frac{3}{2}RT.$$

Para la presión tenemos

$$P = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{v},$$

La entalpía

$$h = u + Pv = \frac{5}{2}RT,$$

y la energía libre de Gibbs

$$g = a + Pv = -RT \ln \left[\left(\frac{v}{v_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right].$$

6.6. Condición general para el equilibrio térmico

Supongamos que un sistema Σ interactúa con su entorno. Entonces, si entra calor, el cambio de entropía se relaciona con el flujo de calor por medio de

$$dQ \leq T_0 dS,$$

donde T_0 es la temperatura del entorno, y la igualdad se satisface para procesos reversibles. Si el entorno ejerce una presión P_0 y es la única fuente de trabajo, entonces $dW = -P_0 dV$, con lo cual $dU \leq T_0 dS - P_0 dV$, y así definimos una nueva cantidad por medio de la diferencial

$$d\mathcal{A} \equiv dU - T_0 dS + P_0 dV \leq 0, \quad (6.94)$$

o bien

$$\mathcal{A} = U + P_0 V - T_0 S, \quad (6.95)$$

llamada la *disponibilidad* del sistema. Debemos notar que tanto T_0 como P_0 están referidos al entorno y pueden ser diferentes a los parámetros del sistema Σ . Por otro lado, la ecuación (6.94) expresa el hecho de que en cualquier cambio natural, la disponibilidad del sistema nunca aumenta. Entonces, para un sistema en dicho entorno, la condición para el equilibrio térmico es que la disponibilidad sea mínima. Luego,

$$d\mathcal{A} = dU - T_0 dS + P_0 dV = 0, \quad (6.96)$$

para todos los posibles desplazamientos desde el equilibrio. \mathcal{A} se llama disponibilidad ya que nos entrega una medida de la máxima cantidad de trabajo que se puede extraer de un sistema en dicho entorno.

En un cambio de estado dado, la mayor cantidad de trabajo que se puede extraer será en un cambio reversible. Para un cambio infinitesimal $dU = TdS - PdV$, y

$$dA = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV.$$

Supongamos ahora que operamos un motor entre el sistema y el entorno de manera que la entropía del sistema cambia. Pero, ya que el proceso es reversible, la entropía del universo es constante y el trabajo realizado por el motor es

$$dW_M = -(\dot{d}Q + dQ_0) = -(T - T_0)dS,$$

el cual resulta ser el máximo trabajo que se puede obtener desde el sistema en un cambio entrópico. La cantidad $(P - P_0)dV$ es el trabajo mecánico neto realizado sobre el pistón. Siempre y cuando $T \neq T_0$ y $P \neq P_0$ podremos seguir extrayendo trabajo y reducir el valor de la disponibilidad. Luego, $A - A_{min}$ es la cantidad máxima de trabajo que se puede extraer de dicho entorno.

La condición general para el equilibrio, es decir, que la disponibilidad sea mínima se reduce bastante en ciertos casos particulares.

1. Sistema isocórico termalmente aislado ($dV = 0$). Ya que, en general, el sistema está aislado, $T \neq T_0$, entonces

$$dA = (T - T_0)dS = 0,$$

de donde tenemos que $dS = 0$ (S será, por supuesto, un máximo). Además, $dV = 0$, de manera que P no queda directamente definido. Con esto, $dA = dU = 0$, y así, el conjunto de condiciones apropiadas para el sistema es

$$dS = 0, \quad dV = 0, \quad dU = 0.$$

2. Sistema isobárico termalmente aislado ($dP = 0$). De nuevo, $T \neq T_0$ implica que $dS = 0$. Ya que el volumen puede cambiar se requiere que $P = P_0$, de manera que $dP = 0$. Con esto tenemos que

$$dA = dU + PdV = dH = 0,$$

ya que P es constante. Las condiciones apropiadas de este sistema son

$$dS = 0, \quad dP = 0, \quad dH = 0.$$

3. Sistema isocórico sin aislamiento térmico ($dV = 0$). La entropía puede cambiar, entonces $T = T_0$ o $dT = 0$. También $dV = 0$, y P no puede ser establecido. Así,

$$dA = dU - TdS = dA = 0,$$

con T constante. Luego, las condiciones apropiadas para este sistema son

$$dT = 0, \quad dV = 0, \quad dA = 0.$$

4. Sistema isobárico sin aislamiento térmico ($dP = 0$). Como en (3) tenemos $dT = 0$ y así $T = T_0$. Como en (2), ya que el volumen puede cambiar, $P = P_0$ y $dP = 0$. Luego,

$$dA = dU - TdS + PdV = dG = 0,$$

con T y P constantes. De esta manera, las condiciones apropiadas para este sistema son

$$dT = 0, \quad dP = 0, \quad dG = 0.$$

Resumiendo, el conjunto de cuatro condiciones para el equilibrio son dadas en la tabla adjunta:

$dS = 0$	$dV = 0$	$dU = 0$
$dS = 0$	$dP = 0$	$dH = 0$
$dT = 0$	$dV = 0$	$dA = 0$
$dT = 0$	$dP = 0$	$dG = 0$

en la cual los potenciales aparecen con sus variables propias. La naturaleza extrema que implican las relaciones de la tabla son fácilmente identificadas con referencia a (6.94). Por ejemplo, si consideramos la tercera condición, A es definida por $A = U - TS$, de manera que

$$dA = dU - T_0dS + P_0dV = dA + (T - T_0)dS + SdT + P_0dV.$$