

# Nueva deducción de las ecuaciones de Gibbs - Helmholtz

Dr. RODOLFO C. USERA

Catedrático de Química-Física

Facultad de Química y Farmacia, Montevideo

Las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz, expresiones conjuntas del primer y segundo principios de la Termodinámica, que incluyen, además, la ley de variación de la correspondiente energía libre con la temperatura, motivan el presente trabajo, que constituye una nueva deducción de las mismas.

## Antecedentes

Supongo que el lector conoce las ecuaciones

$$\Delta A = \Delta E - \Delta K = \Delta E - T\Delta S \quad [1]$$

$$\text{y } \Delta F = \Delta H - \Delta K = \Delta H - T\Delta S \quad [2]$$

denominadas, frecuentemente, pre-ecuaciones de Gibbs-Helmholtz (i), correspondientes a modificaciones isoterma que puede experimentar un cierto sistema, cuya composición química admito invariable. Destacaré, solamente, que con las letras E, H, A, F, K, S y T, represento, respectivamente, a la energía interna, a la entalpía, a la energía libre o energía libre de Helmholtz, a la entalpía libre o energía libre de Gibbs, a la energía ligada o termentropía, a la entropía y a la temperatura.

Con el fin de reducir la extensión de este trabajo, me limitaré a considerar el comportamiento de la entalpía libre en función de la temperatura.

## Teorema de Gibbs-Helmholtz

Paso a demostrar que:

*En toda modificación isoterma (ii), el incremento de la energía ligada es igual al producto de la temperatura absoluta propia de la isoterma considerada, por la derivada parcial del decremento de la entalpía libre con la temperatura.*

Con tal fin, me ocuparé, en primer término, de la variación correlativa con la temperatura, de la variación simple ordenada —el incremento—, de la entalpía libre, o dicho de otro modo, del comportamiento del incremento relativo  $\Delta(\Delta F)/\Delta T$ , y especialmente, de  $\delta(\Delta F)/\delta T$ , límite de esa relación incremental. Por consiguiente, tendré que considerar sucesivamente:

- 1.º La variación simple ordenada de F, incremento, a temperatura invariable;
- 2.º La variación correlativa del incremento de F con la temperatura.

La ecuación [2] que caracteriza al incremento de F durante una modificación isoterma, puede ponerse en correspondencia, término a

(i) Véase R. C. Usera, "Capítulos de Termodinámica General y Química".

(ii) Que el sistema debe recorrer reversiblemente para que los efectos exteriores (calor y trabajo) midan variaciones funcionales.



término, con esta otra (suma de incrementos parciales):

$$\Delta F = \Delta F_i + \Delta F_{ii} \quad [3]$$

donde

$$\Delta F_i = \Delta H \quad [4]$$

y 
$$\Delta F_{ii} = \Delta_s F = - \Delta K \quad [5]$$

$\Delta F_i$  representa el complemento de  $\Delta F_{ii}$  a  $\Delta F$ , que puede ser positivo, negativo o nulo. Por otra parte,  $\Delta_s F$  incluye, únicamente, los cambios energéticos que se reducen directa o indirectamente, a variaciones impuestas por modificaciones entrópicas (iii).

Por otra parte, la variación correlativa media de  $\Delta F$  con  $T$ , exige considerar, por lo menos, dos incrementos totales de  $F$  correspondientes a otras tantas isothermas del mismo sistema, las que, dada la finalidad perseguida, deben, de acuerdo con el principio de separación y limitación de variables, desarrollarse entre estados extremos isentrópicos (iguales entropías iniciales e iguales entropías finales, aunque distintas las primeras de las segundas) con lo que resulta, inútil parece destacarlo, que el incremento de entropía es el mismo en ambos procesos. Esta limitación es necesaria para investigar el cambio operado en  $\Delta F$  al pasar de una a otra isoterma, motivado por la variación exclusiva de la intensidad de  $K$  que es  $T$ , en tanto su extensidad,  $S$ , permanece constante.

Además, de lo expuesto surge que las modificaciones que conducen de uno a otro estado inicial, y de uno a otro estado final de las isothermas, son isentrópicas.

Ahora bien; sobre las citadas isothermas correspondientes a las temperaturas  $T$  y  $T'$ , tales que

$$\Delta S = \text{constante} \quad (S_1 = S_4 \quad ; \quad S_2 = S_3)$$

de acuerdo con [2] y [3], debe verificarse que

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = \Delta F_i + \Delta_s F \quad [6]$$

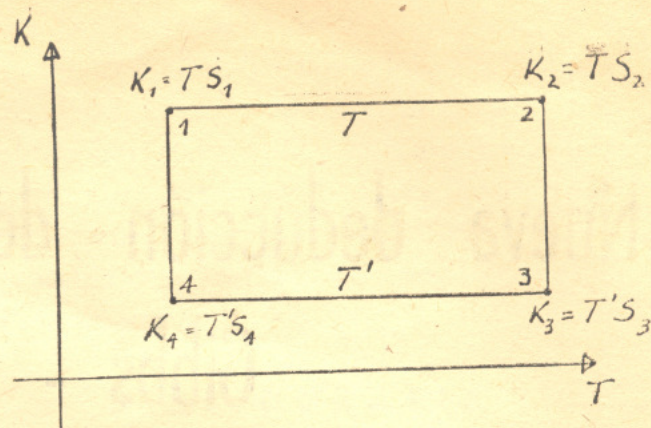
y

$$\Delta F' = \Delta H' - T'\Delta S = \Delta F'_i + \Delta_s F' \quad [7]$$

donde

$$- \Delta K = - T\Delta S = \Delta_s F \quad [8]$$

y 
$$- \Delta K' = - T'\Delta S = \Delta_s F' \quad [9]$$



Luego, entre las relaciones correlativas del decremento de la energía ligada a la respectiva temperatura absoluta, de acuerdo con [8] y [9], se verifica, por ser común el incremento entrópico, que

$$\Delta S = \frac{\Delta K}{T} = \frac{\Delta K'}{T'} \quad [10]$$

y por consiguiente,

$$\frac{\Delta_s F}{T} = \frac{\Delta_s F'}{T'} \quad [11]$$

Por tanto, la variación correlativa media de  $\Delta_s F$  con la temperatura, es igual a

$$\frac{\Delta_s F - \Delta_s F'}{T - T'} = \frac{\Delta_s F}{T} = \frac{\Delta_s F'}{T'} \quad [12]$$

y, por consiguiente, para una determinada isoterma,

$$- \Delta K = \Delta_s F = T \frac{\Delta_s F - \Delta_s F'}{\Delta T} \quad [13]$$

Para dos isothermas indefinidamente próximas, esto es, cuando

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta_s F - \Delta_s F'}{\Delta T} = \frac{\delta \Delta_s F}{\delta T} \quad [14]$$

entonces

$$- \Delta K = \Delta_s F = T \frac{\delta \Delta_s F}{\delta T} \quad [15]$$

Es suficiente que las modificaciones que reconocen como estados extremos los iniciales

(iii) La Letra S interpuesta entre  $\Delta$  y  $F$ , significa que el incremento en cuestión obedece sólo a cambios experimentados por la entropía.



o los finales de las isothermas, sean sólo isentrópicas?

Desde luego que no. Siendo que sobre esas modificaciones isentrópicas se produce la variación exclusiva de  $\Delta F$  con  $T$ , es necesario admitir, además, que de acuerdo con el principio citado de separación y limitación de variables, y también con el de independencia de los pequeños efectos, no debe afectar sino a la función directa de  $T$  que es  $K = TS$ . Por consiguiente, es necesario que esas modificaciones sean, además, de efectos exteriores nulos ( $Q = 0$ ;  $W = 0$ ). Se trataría de meros cambios internos, sin repercusión fuera del sistema, y, por tanto, isoenergéticos e isentálpicos, esto es, tales que

$$\Delta E = 0 \quad [16]$$

$$\Delta H = 0 \quad [17]$$

Luego, siendo  $[\Delta F = -\Delta K]_{\Delta H=0}$

$$F_1 - F_4 = -(K_1 - K_4) \quad [18]$$

$$F_2 - F_3 = -(K_2 - K_3) \quad [19]$$

y, entre [18] y [19], restando miembro a miembro,

$$F_1 - F_4 - F_2 + F_3 = -K_1 + K_4 + K_2 - K_3 \quad [20]$$

de donde

$$\begin{aligned} (F_1 - F_2) - (F_4 - F_3) &= \\ &= [-(K_1 - K_2)] - [-(K_4 - K_3)] \end{aligned} \quad [21]$$

esto es,

$$\Delta F - \Delta F' = (-\Delta K) - (-\Delta K') \quad [22]$$

$$= \Delta_s F - \Delta_s F' \quad [23]$$

En consecuencia,

$$\frac{\Delta_s F - \Delta_s F'}{\Delta T} = \frac{\Delta F - \Delta F'}{\Delta T} \quad [24]$$

y

$$\frac{\delta \Delta_s F}{\delta T} = \frac{\delta \Delta F}{\delta T} \quad [25]$$

Por consiguiente, sustituyendo en [15] según [25], resulta que,

$$\Delta K = -T \left[ \frac{\delta \Delta F_P}{\delta T} \right]_{x_i, s} \quad [26]$$

o bien,

$$\Delta K = T \left[ \frac{\delta(-\Delta F_P)}{\delta T} \right]_{x_i, s} \quad [27]$$

conforme al enunciado del teorema.

A partir de la expresión [1], habría resultado,

$$\Delta K = T \left[ \frac{\delta(-\Delta A)}{\delta T} \right]_{x_i, s} \quad [28]$$

En [26], [27] y [28] he destacado las restricciones propias de las variaciones correlativas consideradas, y la necesaria, isobaría, para que al decremento de la entalpía libre en una modificación isoterma, corresponda el trabajo neto reversible.  $X_i$  significa cualquier desplazamiento generalizado.

### Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz

Sustituyendo en [2] según [26], resulta una de las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz,

$$\Delta F = \Delta H + T \left[ \frac{\delta \Delta F_P}{\delta T} \right]_{x_i, s} \quad [29]$$

La otra se obtiene entre [1] y [28]

$$\Delta A = \Delta E + T \left[ \frac{\delta \Delta A}{\delta T} \right]_{x_i, s} \quad [30]$$

*Nota final.* — Considero conveniente destacar que la exigencia

$$\Delta H_{1,4} = \Delta H_{2,3} = 0 \quad [31]$$

concordante con [17], importa admitir, al propio tiempo, que

$$\Delta H_{1,2} = \Delta H_{4,3} \quad [32]$$

de modo que [22] resultaría restando miembro a miembro [7] de [6], y simplificando según [32].

Esta limitación última se confirma al utilizar las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz. En efecto; cuando  $\Delta H$  (o  $\Delta E$ ) permanece invariable, o se le supone expresamente constante sobre las isothermas consideradas, la ecuación se usa directamente, tal cual. En cambio, cuando  $\Delta H$  (o  $\Delta E$ ) varía, es preciso "corregir", sustituyendo el incremento de la entalpía (o de la energía) por la ecuación que da



cuenta de esa variación en función de la temperatura.

Diré, finalmente, que también resulta [32], y por consiguiente [22], si se admite que

$$\Delta H_{1,4} = \Delta H_{2,3} \quad [33]$$

no es necesariamente igual a cero, pero esta última admisión no estaría de acuerdo con el principio de limitación de variables, etc.

### Bibliografía

*Lewis and Randall*, Thermodynamics, etc.  
*Epstein*, Text-book of Thermodynamics.  
*Noyes and Sherrill*, A course of Study in Chemical Principles.  
*Keenan*, Thermodynamics.  
*Mac Dougall*, Thermodynamics and Chemistry.  
*Bruhat*, Thermodynamique.

*Page*, Introduction to theoretical physics.  
*Allen and Maxwell*, A text-book of heat.  
*Zemansky*, Heat and Thermodynamics.  
*Plank*, Termodinámica.  
*Palacios*, Termodinámica.  
*Palacios*, Anales de la Sociedad Española de Física y Química, tomo XXVII.  
*Fermi*, Thermodynamics.  
*Adams and Hilding*, Fundamentals of Thermodynamics.  
*Hoare*, A text-book of Thermodynamics.  
*Dodge*, Chemical Engineering Thermodynamics.  
*Steiner*, Introduction to chemical thermodynamics.  
*Guggenheim*, Modern Thermodynamics by the methods of W. Gibbs.  
*Guichard*, La genese et la valeur de la connaissance positive.  
*Pearson*, La Gramática de la Ciencia.  
*Jevons*, Los principios de las ciencias.  
*Usera*, Capítulos de Termodinámica General y Química.