

TEMA 2

FUNCIONES TERMODINAMICAS

2.1.- Las funciones de Gibbs y Helmholtz; ¿qué es la energía libre? (ver tabla)

2.2.- Ecuaciones de Gibbs (ver tabla)

coeficiente de dilatación térmica: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

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

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

2.3.- Relación de reciprocidad de Euler:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y} \right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X} \right)_Y$$

donde $M = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y$ y $N = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X$

2.4.- Relaciones de Maxwell (ver tabla)

2.5.- Cálculo de cambios en las funciones de estado.

$$\Delta S = \int \frac{C_P(T)}{T} dT - \int \alpha V dP \quad \Delta H = \int C_P dT + \int (V - TV\alpha) dP$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{a } T = \text{cte}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad \text{a } T = \text{cte}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

2.6.- Magnitudes molares parciales:

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

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

2.7.-Potencial químico: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$; equilibrio material: $\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$

TABLA: Funciones de estado de la energía termodinámica: U, H, A y G

	Nombre	Ecuación determinante	Ecuación de Gibbs	Coeficientes de la ecuación diferencial		Relación de Maxwell
U	Energía interna	$\Delta U = q + w$	$dU = TdS - PdV$	$T = (\partial U / \partial S)_V$	$-P = (\partial U / \partial V)_S$	$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V$
H	Entalpía	$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP$	$T = (\partial H / \partial S)_P$	$V = (\partial H / \partial P)_S$	$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P$
A	Energía de Helmholtz	$A = U - TS$	$dA = -SdT - PdV$	$-S = (\partial A / \partial T)_V$	$-P = (\partial A / \partial V)_T$	$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$
G	Energía de Gibbs	$G = H - TS$ $G = A + PV$	$dG = -SdT + VdP$	$-S = (\partial G / \partial T)_P$	$V = (\partial G / \partial P)_T$	$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$

Estas ecuaciones se aplican a un sistema de masa y composición química fijas, para las cuales sólo es posible trabajos sobre presión - volumen. Si se incluyen otros términos en el trabajo, o si la composición o la masa pueden variar, entonces nuevos términos aparecerán en las ecuaciones.