

4. Potenciales y equilibrio

1. Potenciales termodinámicos

- **Energía interna:** $U(S, V)$ $dU = TdS - pdV$
- **Entalpía:** $H(S, P) = U + pV$ $dH = TdS + VdP$
- **Energía libre de Helmholtz:** $F(T, V) = U - TS$ $dF = -SdT - pdV$
- **Energía libre de Gibbs:** $G(P, T) = U + pV - TS$ $dG = VdP - SdT$

- **Energía interna a volumen constante:** $\begin{cases} \text{reversible} & dU = dQ^{\text{rev}} \\ \text{general} & \Delta U = Q^{\text{rev}} \end{cases}$
- **Entalpía a presión constante:** $\begin{cases} \text{reversible} & dH = dQ^{\text{rev}} \\ \text{general} & \Delta H = Q^{\text{rev}} \end{cases}$
- **E. libre de Helmholtz isoterma:** $\begin{cases} \text{reversible} & df = dW \\ \text{general} & \Delta F \leq W \end{cases}$
- **E. libre de Gibbs isoterma e isobara:** $\begin{cases} \text{reversible} & dG = 0 \\ \text{general} & \Delta G \leq 0 \end{cases}$

2. Relaciones de Maxwell

- **Relaciones de Maxwell:** igualdad de las derivadas cruzadas
 - ♦ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- **Ecuaciones TdS:**
 - ♦ *1a ecuación TdS:* $TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$
 - ♦ *2a ecuación TdS:* $TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp$
 - ♦ *3a ecuación TdS:* $TdS = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V dV$
- **Ecuaciones de la energía**
 - ♦ *1a ecuación de l'energia:* $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$
 - ♦ *2a ecuación de l'energia:* $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

- **Ecuaciones para C_p i C_v**

- ♦ 1a ecuación para C_p i C_v : $C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{VT\beta^2}{\kappa} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

- ♦ 2a ecuación para C_p i C_v : $\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$

- **Ecuaciones de Gibbs–Helmholtz:**

- ♦ 1a ecuación de Gibbs–Helmholtz: $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$

- ♦ 2a ecuación de Gibbs–Helmholtz: $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$

- ♦ 3a ecuación de Gibbs–Helmholtz: $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$

- ♦ 4a ecuación de Gibbs–Helmholtz: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$

3. Condiciones de equilibrio y estabilidad

- **Condiciones de equilibrio:**

- ♦ **U, H, F, G:** mínimos
 - ♦ **Entropía:** máxima
 - ♦ **Temperatura y presión homogéneas:** condición para el equilibrio.

- **Condiciones de estabilidad:**

- ♦ $C_p > C_v > 0$
 - ♦ $\kappa_T > \kappa_S > 0$

4. Sistemas monocomponentes abiertos

- **Potencial químico:** $\mu(p, T) = \frac{G(p, T)}{n}$ $n d\mu = VdP - SdT$

- ♦ $\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{P, S} = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V, S}$

- ♦ **Energía interna:** $dU = \mu dn + TdS - pdV$

- ♦ **Entalpía:** $dH = \mu dn + TdS + VdP$

- ♦ **Energía libre de Helmholtz:** $dF = \mu dn - SdT - pdV$

- **En el equilibrio estable:** T, P i μ homogéneos (variables intensivas)
- **Todo potencial** debe tener al menos una variable extensiva.