

4. Potencials i equilibri

1. Potencials termodinàmics

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

- **Energia interna a volum constant:** $\begin{cases} \text{reversible} & dU = dQ^{\text{rev}} \\ \text{general} & \Delta U = Q^{\text{rev}} \end{cases}$
- **Entalpia a pressió constant:** $\begin{cases} \text{reversible} & dH = dQ^{\text{rev}} \\ \text{general} & \Delta H = Q^{\text{rev}} \end{cases}$
- **E. lliure de Helmholtz isoterma:** $\begin{cases} \text{reversible} & df = dW \\ \text{general} & \Delta F \leq W \end{cases}$
- **E. lliure de Gibbs isoterma i isòbara:** $\begin{cases} \text{reversible} & dG = 0 \\ \text{general} & \Delta G \leq 0 \end{cases}$

2. Relacions de Maxwell

- **Relacions de Maxwell:** igualtat de derivades creuades
 - ♦ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- **Equacions TdS:**
 - ♦ 1a equació TdS: $TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$
 - ♦ 2a equació TdS: $TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp$
 - ♦ 3a equació TdS: $TdS = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V dV$
- **Equacions de l'energia**
 - ♦ 1a equació de l'energia: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$
 - ♦ 2a equació de l'energia: $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

- **Equacions per C_p i C_v**

- ♦ 1a equació per 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 equació per C_p i C_v : $\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$

- **Equacions de Gibbs–Helmholtz:**

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

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

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

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

3. Condicions d'equilibri i estabilitat

- **Condicions d'equilibri:**

- ♦ **U, H, F, G:** mínims
 - ♦ **Entropia:** màxima
 - ♦ **Temperatura i pressió homogènies:** condició per l'equilibri

- **Condicions d'estabilitat:**

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

4. Sistemes monocomponents oberts

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

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

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

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

- ♦ **Energia lliure de Helmholtz:** $dF = \mu dn - SdT - pdV$

- **A l'equilibri estable:** T, P i μ homogenis (variables intensives)
- **Tot potencial** ha de tenir almenys una variable extensiva