

Señ combinaciones (útiles) de U + variables de estado

Enfalsia (H)

$$\boxed{dU = Tds - PdV}$$

$U(S, V)$

$$H = U + PV \quad (1)$$

$$dH = Tds - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP$$

$$dH = Tds + VdP \quad (2) \Rightarrow H \equiv H(S, P)$$

H es útil en procesos a $P = \text{cte}$

$$dH = Tds \Big|_P = dU + PdV = dQ_{\text{rev}} = C_P dT$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \underline{Q_{\text{rev}}} \quad (4)$$

$$T \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (5)$$

Energía libre de Helmholtz (P o A)

$$F = U - TS \quad (6)$$

$$dF = \cancel{TdS} - PdV - \cancel{TdS} - SdT$$

$$\boxed{dF = -SdT - PdV} \quad (7) \Rightarrow F = F(T, V)$$

si $T = \text{cte}$

$$dF = -PdV \Rightarrow \boxed{\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = W_{\text{rev.}}} \quad (8)$$

$$\underline{S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V} \quad \text{y} \quad \underline{P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T}$$

Energía libre de Gibbs

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (9)$$

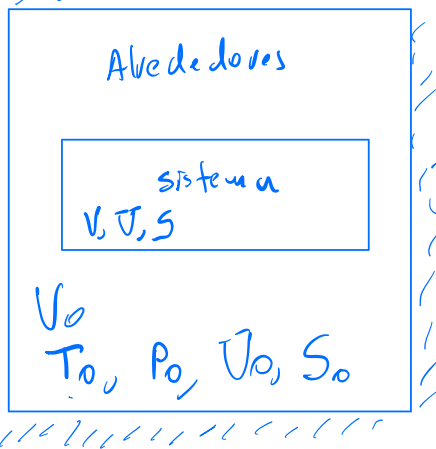
$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = VdP - SdT \quad (10) \quad G \equiv G(P, T)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad \text{y} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Condiciones de equilibrio

Sea un sistema en contacto con los alrededores



En una transformación termodinámica, el cambio de U_0 del entorno

$$dU_0 = T_0 dS_0 - P_0 (-dV) = -dU \quad (1)$$

por lado, de la 2^{da} ley

$$dS^{\text{tot}} = dS_0 + dS \geq 0 \quad (2) \text{ y } (3)$$

de (1)

$$dS_0 = - \left(\frac{dU + P_0 dV}{T_0} \right) \quad (4)$$

de (2) $\times T_0$

$$T_0 dS^{\text{tot}} = -dU - P_0 dV + T_0 dS \geq 0$$

$$\boxed{dU + p_0 dV - T_0 ds \leq 0} \quad (5)$$

• Sistema con $S = \text{cte}$ y $V = \text{cte}$

$$\boxed{dU \leq 0} \quad (6) \quad \text{en el equilibrio } U \text{ se minimiza}$$

• Sistema $S = \text{cte}$ y $p = \text{cte}$

$$\underline{dU + p_0 dV} \leq 0$$

Pero

$$dH = \underline{dU + p_0 dV} + V dp_0$$

$$\boxed{dH \leq 0} \quad (7) \quad \text{En el equilibrio se minimiza la entalpía}$$

• Sistema con $V = \text{cte}$ y $T = \text{cte}$

$$-T_0 ds \leq 0$$

$ds \geq 0$ se maximiza la entropía

• Sistema a $V = \text{cte}$ y $T = \text{cte}$

$$\underline{dU - T_0 ds} \leq 0$$

pero

$$dF = \underline{dU - T_0 ds} - \cancel{s dt_0} \leq 0$$

$$\boxed{dF \leq 0} \quad (9)$$

se minimiza F

• Sistema a $P = \text{cte}$ y $T = \text{cte}$

$$dU + P_0 dV - T_0 ds \leq 0$$

pero

$$dG = \underline{dU} + \underline{P_0 dV} + \cancel{V dP_0} - \underline{T_0 ds} - \cancel{s dt_0}$$

$$\boxed{dG \leq 0} \quad (10)$$

en el equilibrio se minimiza G

Restricciones (ctes)	condición de equilibrio
U, V	$ds \geq 0$
S, V	$dU \leq 0$
S, P	$dH \leq 0$
U, T	$dF \leq 0$
P, T	$dB \leq 0$