

Tema-06: POTENCIALES TERMODINÁMICOS

6.1 ECUACIONES DE GIBBS

6.2 POTENCIALES TERMODINÁMICOS PARA SISTEMAS CERRADOS

- 6.2.1 Ec. característica: $U(S,V)$
- 6.2.2 Obtención de los potenciales termodinámicos
- 6.2.3 Otros potenciales energéticos
- 6.2.4 Significado físico de los potenciales energéticos
- 6.2.5 Potenciales entrópicos

6.3 RELACIONES DE GIBBS, MAXWELL, CLAUSIUS

- 6.3.1 Relaciones de Gibbs-Helmholtz (obtenidas por 1ª derivación)
- 6.3.2 Relaciones de Maxwell (obtenidas por 2ª derivación)
- 6.3.3 Relaciones de Clausius (obtenidas por 3ª derivación)

6.4 MÍNIMA INFORMACIÓN

- 6.4.1 Árbol de derivación de un potencial
- 6.4.2 Mín. info, para obtener los potenciales termodinámicos
- 6.4.3 Mín. info, para obtener las propiedades de un estado de equilibrio

6.5 DERIVADAS PARCIALES

- 6.5.1 Derivadas parciales inmediatas
- 6.5.3 Derivadas parciales de potenciales: u, h, a, g ; en relación con las variables de la ec. estado térmica: T, P, v
- 6.5.3 Derivadas parciales de potenciales: u, h, a, g ; en relación con "s" y las variables de la ec. estado térmica: T, P, v

6.6 RELACIONES GENERALIZADAS

- 6.6.1 Relaciones generalizadas para: du, dh, ds ; en variables: T, P
- 6.6.2 Relaciones generalizadas para: du, dh, ds ; en variables: T, P
- 6.6.3 Para: c_p, c_v

6.7 OTRAS EC. CARACTERÍSTICAS

- 6.7.1 Ec. características de un sistema abierto monocomponente
- 6.7.2 Ec. características de un sistema cerrado monorreactivo, fuera del equilibrio

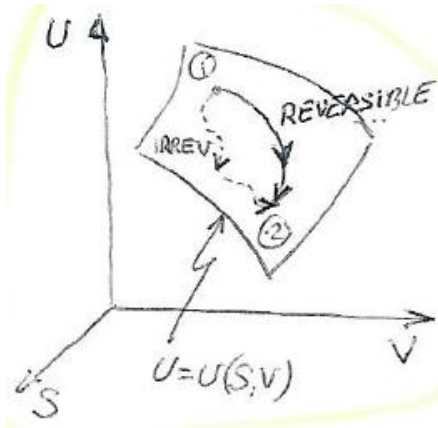
6.1 ECUACIONES DE GIBBS

- Sea:
- un sistema cerrado homogéneo (\Rightarrow 2 grados de libertad \Rightarrow 2 variables de estado)
 - sistema simple, con una única variable métrica, que sea el volumen: $X_i \rightarrow V$

a/ con el 1º Ppio. hemos definido "U", mediante la Ec. de Estado Calórica (3.31): $U = U(T, V)$ [J]

b/ con el 2º Ppio. hemos definido "S", que podría expresarse: $S = S(T, V)$ [J]

Eliminando "T" de ambas $\Rightarrow U = U(S, V)$ [J] (6.1)



- expresa la ec. de una superficie que contiene a los ptos. que representan estados de equilibrio de un sistema termod. en un espacio: $U - S - V$. Es decir: representa los estados de cualquier proceso cuasiestático, realizado por el sistema.

- su expresión diferencial, podemos obtenerla considerando un proceso elemental cualquiera sobre dicha superficie, por ejemplo: tomando procesos reversibles, (6.1) queda:

$$dS \stackrel{(4.17)}{=} \frac{\delta Q^{rev}}{T} \stackrel{(3.24)}{=} \frac{dU + \delta W^{rev}}{T} \stackrel{(3.4)}{=} \frac{dU + P_e \cdot dV}{T} \stackrel{(3.12)}{=} \frac{dU + P \cdot dV}{T}$$

si sólo existe trabajo volumétrico \Rightarrow cuasiestat. y $r = 0$

1ª Ec. de Gibbs: $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$ [J] (6.2)

- expresión diferencial de una sucesión elemental de estados.
- válida para cualquier proceso elemental cuasiestático, en los que necesariamente el sistema evoluciona por estados de la superficie (6.1). Es decir: al expresar una relación entre la variación de propiedades de estado entre dos estados de equilibrio, es válida para cualquier proceso cuasiestático entre ellos (reversible y/o irreversible).
- además, como: $H \stackrel{(3.28)}{=} U + P \cdot V \Rightarrow dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP \stackrel{(6.2)}{=} T \cdot dS + V \cdot dP$

2ª Ec. de Gibbs: $dH = T \cdot dS + V \cdot dP$ [J] (6.3)

- (idem)

• Caso particular:

- Sea:
- un sistema cerrado homogéneo (\Rightarrow 2 grados de libertad \Rightarrow 2 variables de estado)
 - sistema simple con una única variable métrica, que sea el volumen: $X_i \rightarrow V$
 - efectuando un proceso cíclico cuasiestático

- (6.2) queda: $\oint dU = \oint T \cdot dS - \oint P \cdot dV = 0 \Rightarrow \frac{\oint T \cdot dS}{\oint P \cdot dV} = 1$ [-] (6.4)

0 (1.6) ciclo

- que es la expresión geométrica de que el Jacobiano: $\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1$ (ver Apéndice Matemático en ANEXO E.2)

6.2 POTENCIALES TERMODINÁMICOS PARA SISTEMAS CERRADOS

Se llaman “Ec. Características” o “Potenciales Termodinámicos” a ciertas funciones de estado, que expresadas en unas variables concretas (llamadas “variables naturales”) tienen naturaleza matemática de función potencial, pues por derivaciones sucesivas proporcionan una descripción completa del estado de equilibrio termodinámico de un sistema.

Es decir, proporcionan info acerca de:

- las condiciones de equilibrio y estabilidad.
- las ecuaciones estado, tanto térmica como calórica (vía primera derivación)
- los módulos termodinámicos: coef. térmicos y coef. calóricos (vía segunda derivación)
- la interrelación entre los módulos termodinámicos y las variables: T, P, V ; en las sustancias puras homogéneas.

Sea: - un sist. cerrado, homogéneo (2 variables de estado), monocomponente
 - sistema simple, con una única variable métrica, que sea el volumen: $X_i \rightarrow V$

Ec. Característica	Ec. Características alternativas ó, Potenciales Termodinámicos
$U(S, V) \rightarrow$ potencial E. Interna	$\left\{ \begin{array}{l} H(S, P) \rightarrow$ potencial Entalpía $A(T, V) \rightarrow$ potencial energía libre de Helmholtz ó, función de trabajo $G(T, P) \rightarrow$ potencial energía libre de Gibbs ó, entalpía libre de Gibbs (se obtienen mediante transformaciones de Legendre) \end{array} \right.

6.2.1 Ec. característica: $U(S, V)$

Nos limitamos a: - un sist. cerrado, homogéneo (2 variables de estado), monocomponente
 - sistema simple, con una única variable métrica, que sea el volumen: $X_i \rightarrow V$

Partimos de (6.2): $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$ [J] \rightarrow 1ª Ec. Gibbs (6.5)

- que representa una variación elemental de estado de un sistema, en un espacio $U - S - V$, como lugar geométrico de todos los estados de equilibrio.

- integrando (6.5): $U = U(S, V)$ [J] (6.6)

que es la llamada “Ec. Característica”, que por derivaciones sucesivas proporciona una descripción completa del estado de equilibrio termodinámico del sistema.

Diferenciando (6.6): $dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \cdot dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \cdot dV$ [J]

- por lo que: $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v = T(S, V)$ [K] (6.7)

$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s = -P(S, V)$ [Pa] (6.8)

- es decir: $(T, -P) \rightarrow$ son las variables conjugadas de (S, V) en el potencial de U

Demo: veamos como (6.5) contiene la descripción completa del estado termodinámico de la sustancia:

- eliminando S de (6.7) y (6.8): $V = V(P, T)$ [m^3] → conduce a Ec. Est. Térmica: $P(T, V)$ (6.9)

- eliminando V de (6.7) y (6.8): $S = S(P, T)$ [$\frac{J}{K}$] → conduce a Ec. Est. Calórica: $U(T, V)$ (6.10)
 con (6.6) ⇒ $U(T, P, V)$ y con (6.9) ⇒ $U(T, V)$

- (3.35): $c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial s} \right|_v = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v \stackrel{(6.7)}{=} T \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v = \frac{T}{\left. \frac{\delta T}{\delta s} \right|_v} \stackrel{(6.7)}{=} \frac{\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v}{\left. \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right|_v}$ → Calor Específ. Isócoro

análogamente se pueden obtener, en función de las derivadas parciales de u respecto de s y v :

$c_p = T \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p = \frac{U_{s,v} \cdot U_{ss,v}}{U_{ss,v} \cdot U_{vv,s} - (U_{s,v})^2}$ → Calor Específico Isóbaro

$\alpha = \frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{v} \cdot \frac{U_{s,v}}{(U_{s,v})^2 - U_{ss,v} \cdot U_{vv,s}}$ → Coef. Expansión Isóbaro

$\kappa_T = -\frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{v} \cdot \frac{U_{ss,v}}{U_{ss,v} \cdot U_{vv,s} - (U_{s,v})^2}$ → Coef. Compresibilidad Isotermo

Nomenclatura: para simplificar la escritura: $Z_{X,Y} = \left. \frac{\partial z}{\partial X} \right|_Y$; $Z_{Y,X} = \left. \frac{\partial z}{\partial Y} \right|_X$; $Z_{XY} = \frac{\partial^2 z}{\partial X \partial Y} = \left. \frac{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial X} \right)}{\partial Y} \right|_X$

6.2.2 Obtención de los potenciales termodinámicos

El inconveniente de la ec. Característica $U(S, V)$ es que utiliza como variables independientes: la entropía (no medible directamente) y el volumen (medible pero, a veces tedioso), por lo que sería bueno encontrar una alternativa en sus variables conjugadas T y P , que si son directamente medibles.

El modo de generar nuevos potenciales termodinámicos, que suministren la misma información del sistema, es utilizar las transformaciones de Legendre.

Objetivo: sea una relación $U = U(X_1, X_2, \dots, X_n)$, se desea encontrar un método mediante el que una o varias variables α_i conjugadas de las X_i , es decir: $\alpha_i = \frac{\partial U}{\partial X_i}$, puedan usarse como variables independientes y obtener una nueva función de estas α_i , que nos dé la misma información que la relación inicial: $U = U(X_1, X_2, \dots, X_n)$

Transformaciones de Legendre: (recordando Anexo-C)

Sea una función de varias variables: $\phi = \phi(X_1, X_2, \dots, X_n)$, si se cambian m de las n variables (p.ej.: las m primeras) por sus respectivas variables conjugadas, se tendrá el siguientes conjunto de ecuaciones:

$\phi = \phi(X_1, X_2, \dots, X_n)$ (6.11)

$\alpha_k = \frac{\partial \phi}{\partial X_k}$ → α_k es la variable conjugada de X_k ⇒ "m" ecuaciones (6.12)

y se define una nueva función: $\psi = \phi - \sum_{k=1}^{k=m} \alpha_k \cdot X_k$ (6.13)

Eliminando ϕ y las m variables X_k entre estas ecuaciones, se obtiene una nueva función → ψ

$\psi = \psi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m, X_{m+1}, \dots, X_n)$ → Transformada de Legendre, de ϕ respecto a las X_k (6.14)

OJO: se puede demostrar que si hay n pares de variables conjugadas, el número de transformadas de

Legendre posibles es: $2^n - 1$
 En nuestro caso: $U = U(S, V)$ ⇒ $2^2 - 1 = 3$ → $\begin{cases} H(S, P) \\ A(T, V) \\ G(T, P) \end{cases}$

6.2.3 Otros potenciales energéticos

Nos limitamos a: - sistemas cerrados homogéneos
 - con una única variable métrica, que sea V (sistema simple)

Partimos de la Ec. Característica: $U = U(S, V)$

A/ 1ª Ec. Gibbs: "Energía Interna"

• Ec. Característica: "Energía Interna" $\rightarrow \boxed{U = U(S, V)}$ [J] (6.6)

- recordando el Apto. 6.1 $\rightarrow dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T} \stackrel{(3.24)}{=} \frac{dU + \delta W}{T} \stackrel{(3.4) \text{ y } (3.12)}{=} \frac{dU + P \cdot dV}{T}$

• 1ª Ec. Gibbs $\rightarrow \boxed{dU = T \cdot dS - P \cdot dV}$ [J] (6.5)

- variables conjugadas: $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v = T(S, V)$ [K] $\rightarrow T$ es conjugada de S (6.7)

$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s = -P(S, V)$ [Pa] $\rightarrow -P$ es conjugada de V (6.8)

B/ 2ª Ec. Gibbs: Potencial ó función: "Entalpía"

Se elige para el cambio: $-P$ como conjugada de V

Es decir, se cambia el par de variables (S, V) de U , por el par (S, P) , generando una nueva función H

- (6.11): se reduce a $\rightarrow U = U(S, V)$ (que queremos cambiar) (6.15)

- (6.12): $-P$ conjugada de V , con (6.8) $\rightarrow -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s$ (6.16)

- (6.13): transformada de Legendre queda $\rightarrow \psi = U - (-P) \cdot V = U + P \cdot V \stackrel{(3.27)}{=} H$

- eliminando U y V del sist. de ec., $\psi = H$ queda $\rightarrow H = H(S, P)$

• Potencial ó función: "Entalpía" (3.28) $\rightarrow \boxed{H(S, P) = U + P \cdot V}$ [J] (6.17)

- derivando (6.17) $\rightarrow dH = \underbrace{dU + P \cdot dV + V \cdot dP}_{(6.5)}$

• 2ª Ec Gibbs $\rightarrow \boxed{dH = T \cdot dS + V \cdot dP}$ [J] (6.18)

C/ 3ª Ec. Gibbs: Potencial ó función: "Helmholtz"

Se elige para el cambio: T como conjugada de S

Es decir, se cambia el par de variables (S, V) de U , por el par (T, V) , generando una nueva función A

- (6.11): se reduce a $\rightarrow U = U(S, V)$ (que queremos cambiar) (6.19)

- (6.12): T conjugada de S , con (6.7) $\rightarrow T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v$ (6.20)

- (6.13): transformada de Legendre queda $\rightarrow \psi = U - T \cdot S$ (que llamaremos: A)

- eliminando U y S del sist. de ec., $\psi = A$ queda $\rightarrow A = A(T, V)$

• Potencial ó función: "Helmholtz" $\rightarrow \boxed{A(T, V) = U - T \cdot S}$ [J] (6.21)

- derivando (6.21) $\rightarrow dA = \underbrace{dU - T \cdot dS}_{(6.5)} - S \cdot dT$

• 3ª Ec. Gibbs $\rightarrow \boxed{dA = -S \cdot dT - P \cdot dV}$ [J] (6.22)

D/ 4ª Ec. Gibbs: Potencial ó función: "Gibbs"

Se eligen para los cambios: $-P$ como conjugada de V y T como conjugada de S

Es decir, se cambia el par de variables (S, V) de U , por el par (T, P) , generando una nueva función G

- (6.11): se reduce a $\rightarrow U = U(S, V)$ (que queremos cambiar) (6.23)

- (6.12): T conjugada de S , con (5.3a) $\rightarrow T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v$ (6.24)

- (6.12): $-P$ conjugada de V , con (5.3b) $\rightarrow -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s$ (6.25)

- (6.13): transformada de Legendre queda $\rightarrow \psi = U - (-P) \cdot V - T \cdot S$ (que llamaremos: G)

- eliminando U, S y V del sist. de ec., $\psi = G$ queda $\rightarrow G = G(T, P)$

• Potencial ó función: "Gibbs" $\rightarrow \mathbf{G(T, P) = U - T \cdot S + P \cdot V = H - T \cdot S}$ [J] (6.26)

- derivando (6.26) $\rightarrow dG = \underbrace{dU - T \cdot dS - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP}_{(6.6) = -P \cdot dV}$

• 4ª Ec. Gibbs $\rightarrow \mathbf{dG = -S \cdot dT + V \cdot dP}$ [J] (6.27)

Nota: Sistema Cerrado, Composición Variable

- habrá que añadir a los segundos miembros de las variaciones de los potenciales, los

términos: $\sum_{i=1}^{i=n} \mu_i \cdot dn_i$ | $\mu_i =$ variación potencial con n_i
 $n_i =$ nº moles del componente i

permaneciendo ctes. las otras dos variables y el resto de N_i :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, P, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T, V, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (6.28)$$

- en este caso podrían obtenerse más potenciales termodinámicos ya que hay "i" pares más de variables conjugadas \rightarrow los pares: (μ_i, n_i)

6.2.4 Significado físico de los potenciales energéticos

En determinados procesos, las relaciones de ΔU y ΔH con el calor (Q), son:

■ Energía Interna: $\Delta U = Q_V$ [J] → proceso isócoro (6.29)

Demo: (3.24) y (3.5): $\Delta U = Q - W = Q - \int_i^f P_e \cdot dV$

si: $V = cte$: $\Delta U = Q_V$

■ Entalpía: $\Delta H = Q_{P=P_e=cte}$ [J] → proceso isóbaro, a la presión exterior (6.30)

Demo: (3.28): $H = U + P \cdot V$

diferenciando: $dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$

(3.24): $dH = (\delta Q - \delta W) + P \cdot dV + V \cdot dP = \delta Q - P_e \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP$

si: $P = P_e = cte$: $\Delta H = Q - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P \Rightarrow \Delta H = Q_{P=P_e=cte}$

Ahora vamos a ver las relaciones, en determinados procesos, de ΔA y ΔG con el trabajo (W).

Válido para: - sistemas cerrados, uniformes en T y con una única presión en su frontera
 - que realizan procesos cuasiestáticos

■ Función de Helmholtz: $-dA = (\delta W_{T,V}^*)^{max}$ [J] → proceso isócoro, isoterma, reversible (6.31)

Demo: partimos de (6.21): $A = U - T \cdot S$ (3.24)

diferenciando: $dA = dU - T \cdot dS - S \cdot dT \stackrel{\downarrow}{=} (\delta Q - \delta W) - T \cdot dS - S \cdot dT$

(4.31) y (4.72): $\delta Q = T \cdot dS - T \cdot \delta\sigma = T \cdot dS - \delta\psi$

es decir: $\delta Q - T \cdot dS = -T \cdot \delta\sigma = -\delta\psi$ ($\delta\psi \geq 0$)

por lo que: $dA = -\delta W - S \cdot dT - \delta\psi$

si: $T = cte$: $dA = -\delta W_T - \delta\psi \Rightarrow -dA = (\delta W_T)^{max}$

descomponiendo: $\delta W = \delta W_V + \delta W^*$ $\left\{ \begin{array}{l} \delta W_V = \text{trabajo de variación de volumen} \\ \delta W^* = \text{otros trabajos, distintos del volumétrico} \end{array} \right.$

queda: $dA = -[\delta W_V + \delta W^*]_T - \delta\psi$

si el proceso es: $T = cte ; V = cte ; \delta\psi = 0 \Rightarrow -dA = (\delta W_{T,V}^*)^{max}$

■ Función de Gibbs: $-dG = (\delta W_{T,P=P_e=cte}^*)^{max}$ [J] → isócoro, isoterma, reversible (6.32)

Demo: partimos de (6.26): $G = U - T \cdot S + P \cdot V = H - T \cdot S$

diferenciando: $dG = dU - T \cdot dS - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP$

(3.24): $dG = (\delta Q - \delta W) - T \cdot dS - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP$

(4.31) y (4.72): $\delta Q = T \cdot dS - T \cdot \delta\sigma = T \cdot dS - \delta\psi$

es decir: $\delta Q - T \cdot dS = -T \cdot \delta\sigma = -\delta\psi$ ($\delta\psi \geq 0$)

por lo que: $dG = -\delta W - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP - \delta\psi$

descomponiendo: $\delta W = \delta W_V + \delta W^*$ $\left\{ \begin{array}{l} \delta W_V = \text{trabajo de variación de volumen} \\ \delta W^* = \text{otros trabajos, distintos del volumétrico} \end{array} \right.$

queda: $dG = -(\delta W_V + \delta W^*) - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP - \delta\psi$

si proceso y (3.5): $T = cte ; P = P_e = cte ; \delta\psi = 0 \Rightarrow -dG = (\delta W_{T,P=P_e=cte}^*)^{max}$

6.3 RELACIONES DE GIBBS, MAXWELL, CLAUSIUS

6.3.1 Relaciones de Gibbs-Helmholtz (obtenidas por 1ª derivación)

Mediante los siguientes desarrollos llegamos a:

A	(6.22) 3ª Gibbs: $dA = -S \cdot dT - P \cdot dV$	\rightarrow	$\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right _V = -S$	
	(6.21) E. Helmholtz: $A = U - T \cdot S$	\rightarrow	$A = U + T \cdot \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right _V$	[J] (6.33)
	dividiendo por T^2	\rightarrow	$\frac{A}{T^2} = \frac{U}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right _V$	$\left[\frac{J}{K^2} \right]$ (6.34)
	Por otro lado, derivando $\left(\frac{A}{T} \right)$, como producto	\rightarrow	$\left. \frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} \right _V = \frac{1}{T} \cdot \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right _V - \frac{A}{T^2} = -\frac{U}{T^2}$	$\left[\frac{J}{K^2} \right]$ (6.35)

G	(6.27) 4ª Gibbs: $dG = -S \cdot dT + V \cdot dP$	\rightarrow	$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P = -S$	
	(6.26) E. Gibbs: $G = H - T \cdot S$	\rightarrow	$G = H + T \cdot \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P$	[J] (6.36)
	dividiendo por T^2	\rightarrow	$\frac{G}{T^2} = \frac{H}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P$	$\left[\frac{J}{K^2} \right]$ (6.37)
	Por otro lado, derivando $\left(\frac{G}{T} \right)$, como producto	\rightarrow	$\left. \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right _P = \frac{1}{T} \cdot \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$	$\left[\frac{J}{K^2} \right]$ (6.38)

Estas relaciones permiten obtener las ec. estado térmica, calórica y entrópica, como 1ª derivada de los potenciales: A y G .

Son muy utilizadas en aplicaciones prácticas. Recordemos como más importantes:

(6.22): $\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right _V = -S(T, V)$	\rightarrow Ec. Est. Entrópica	;	$\left. \frac{\partial A}{\partial V} \right _T = -P(T, V)$	\rightarrow Ec. Est. Térmica
(6.27): $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P = -S(T, P)$	\rightarrow Ec. Est. Entrópica	;	$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right _T = V(T, P)$	\rightarrow Ec. Est. Térmica
(6.18): $\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right _P = T(S, P)$	\rightarrow menos usada	;	$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right _S = V(S, P)$	\rightarrow menos usada
(6.35): $T^2 \cdot \left. \frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} \right _V = -U(T, V)$	\rightarrow Ec. Est. Calórica			
(6.38): $T^2 \cdot \left. \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right _P = -H(T, P)$	\rightarrow Ec. Est. Calórica			

Ejemplo: Sea la ec. característica: $A(T, V) = 5 \cdot T^2 \cdot V + 4 \cdot V^3 \cdot T$
 Obtener: las ec. de estado térmica y entrópica

Solución:

3ª Gibbs (6.22): $dA = -S \cdot dT - P \cdot dV$

Dif. exacta: $dA = \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_V \cdot dT + \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_T \cdot dV$

O sea: $-P = \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_T = 5 \cdot T^2 + 12 \cdot V^2 \cdot T \Rightarrow \boxed{P + 5 \cdot T^2 + 12 \cdot V^2 \cdot T = 0}$ $\rightarrow f(T, V, P) = 0 \rightarrow$ Ec.Est.Térmica

$-S = \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_V = 10 \cdot T \cdot V + 4 \cdot V^3 \Rightarrow \boxed{S = -10 \cdot T \cdot V - 4 \cdot V^3}$ $\rightarrow S = S(T, V) \rightarrow$ Ec.Est.Entrópica

6.3.2 Relaciones de Maxwell (obtenidas por 2ª derivación)

Se basan en: - teorema de Schwarz: igualdad de derivadas cruzadas.
 - dado que los potenciales son funciones de estado, sus diferenciales son exactas.

$$(6.5) \quad du = T \cdot ds - P \cdot dv \quad \rightarrow \quad \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v = T(s, v) \quad ; \quad \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s = -P(s, v) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s = - \left. \frac{\partial P}{\partial s} \right|_v} \quad \left[\frac{\text{mol.K}}{\text{m}^3} \right] \quad (6.39)$$

$$(6.18) \quad dh = T \cdot ds + v \cdot dP \quad \rightarrow \quad \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_P = T(s, P) \quad ; \quad \left. \frac{\partial h}{\partial P} \right|_s = v(s, P) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_s = \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_P} \quad \left[\frac{\text{m}^3 \cdot \text{K}}{\text{J}} \right] \quad (6.40)$$

$$(6.22) \quad da = -s \cdot dT - P \cdot dv \quad \rightarrow \quad \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_v = -s(T, v) \quad ; \quad \left. \frac{\partial a}{\partial v} \right|_T = -P(T, v) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v} \stackrel{(2.19) \ (2.20)}{=} P \cdot \beta = \frac{\alpha}{\kappa_T} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}} \right] \quad (6.41)$$

$$(6.27) \quad dg = -s \cdot dT + v \cdot dP \quad \rightarrow \quad \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_P = -s(T, P) \quad ; \quad \left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = v(T, P) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P} \stackrel{(2.16)}{=} -\alpha \cdot v \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol.K}} \right] \quad (6.42)$$

Estas relaciones de Maxwell permiten obtener los módulos termodinámicos, con los cuales se pueden determinar los coeficientes térmicos y calóricos de las ec. estado.

6.3.3 Relaciones de Clausius (obtenidas por 3ª derivación)

Aplicando la derivación cruzada a (6.41) y (6.42) de Maxwell, se obtienen derivadas de 3º grado de las funciones: a y g

$$\boxed{a} \quad \boxed{a_{TTv} = a_{TvT}} \quad (\text{demo}) \Rightarrow \frac{\partial \left(\frac{c_v}{T} \right)}{\partial v} \Big|_T = \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{\partial c_v}{\partial v} \Big|_T = T \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v} \quad \left[\frac{J}{m^3 \cdot K} \right] \quad (6.43)$$

Demo: (6.22): $dA = -S \cdot dT - P \cdot dV$

(6.6): $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$

$$(3.35): c_v = \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v = \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v \cdot \frac{\partial s}{\partial s} \Big|_v = \frac{\partial u}{\partial s} \Big|_v \cdot \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v = T \cdot \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v$$

$$a_{TTv} \quad \rightarrow \frac{\partial a}{\partial T} \Big|_v = -S \quad \rightarrow \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \Big|_v = -\frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v = -\frac{c_v}{T} \quad \rightarrow \frac{\partial^3 a}{\partial T^2 \cdot \partial v} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial c_v}{\partial v} \Big|_T$$

$$a_{TvT} \quad \rightarrow \frac{\partial a}{\partial T} \Big|_v = -S \quad \rightarrow \frac{\partial^2 a}{\partial T \cdot \partial v} = -\frac{\partial s}{\partial v} \Big|_T \stackrel{(6.41)}{\uparrow} = -\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v \quad \rightarrow \frac{\partial^3 a}{\partial T \cdot \partial v \cdot \partial T} = -\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v$$

$$a_{TTv} = a_{TvT} \Rightarrow \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial c_v}{\partial v} \Big|_T = \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v = \frac{\partial \left(\frac{c_v}{T} \right)}{\partial v} \Big|_T$$

$$\boxed{g} \quad \boxed{g_{TTP} = g_{TPT}} \quad (\text{demo}) \Rightarrow \frac{\partial \left(\frac{c_p}{T} \right)}{\partial P} \Big|_T = -\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{\partial c_p}{\partial P} \Big|_T = -T \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P} \quad \left[\frac{m^3}{mol \cdot K} \right] \quad (6.44)$$

Demo: (6.27): $dG = -S \cdot dT + V \cdot dP$

(6.18): $dH = T \cdot dS + V \cdot dP$

$$(3.37): c_p = \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P = \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P \cdot \frac{\partial s}{\partial s} \Big|_P = \frac{\partial h}{\partial s} \Big|_P \cdot \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_P = T \cdot \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_P$$

$$g_{TTP} \quad \rightarrow \frac{\partial g}{\partial T} \Big|_P = -S \quad \rightarrow \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \Big|_P = -\frac{\partial s}{\partial T} \Big|_P = -\frac{c_p}{T} \quad \rightarrow \frac{\partial^3 g}{\partial T^2 \cdot \partial P} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial c_p}{\partial P} \Big|_T$$

$$g_{TPT} \quad \rightarrow \frac{\partial g}{\partial T} \Big|_P = -S \quad \rightarrow \frac{\partial^2 g}{\partial T \cdot \partial P} = -\frac{\partial s}{\partial P} \Big|_T \stackrel{(6.42)}{\uparrow} = -\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \quad \rightarrow \frac{\partial^3 g}{\partial T \cdot \partial P \cdot \partial T} = \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P$$

$$g_{TTP} = g_{TPT} \Rightarrow \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial c_p}{\partial P} \Big|_T = -\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P = \frac{\partial \left(\frac{c_p}{T} \right)}{\partial P} \Big|_T$$

Estas relaciones permiten:

- calcular el calor específico isócoro: $c_v(T, v)$, por integración en un proceso a $T = cte$, a partir del conocimiento de c_v a lo largo de una isócara v^0 , es decir de: $c_v(T, v^0)$.

Demo: ver (6.58a)

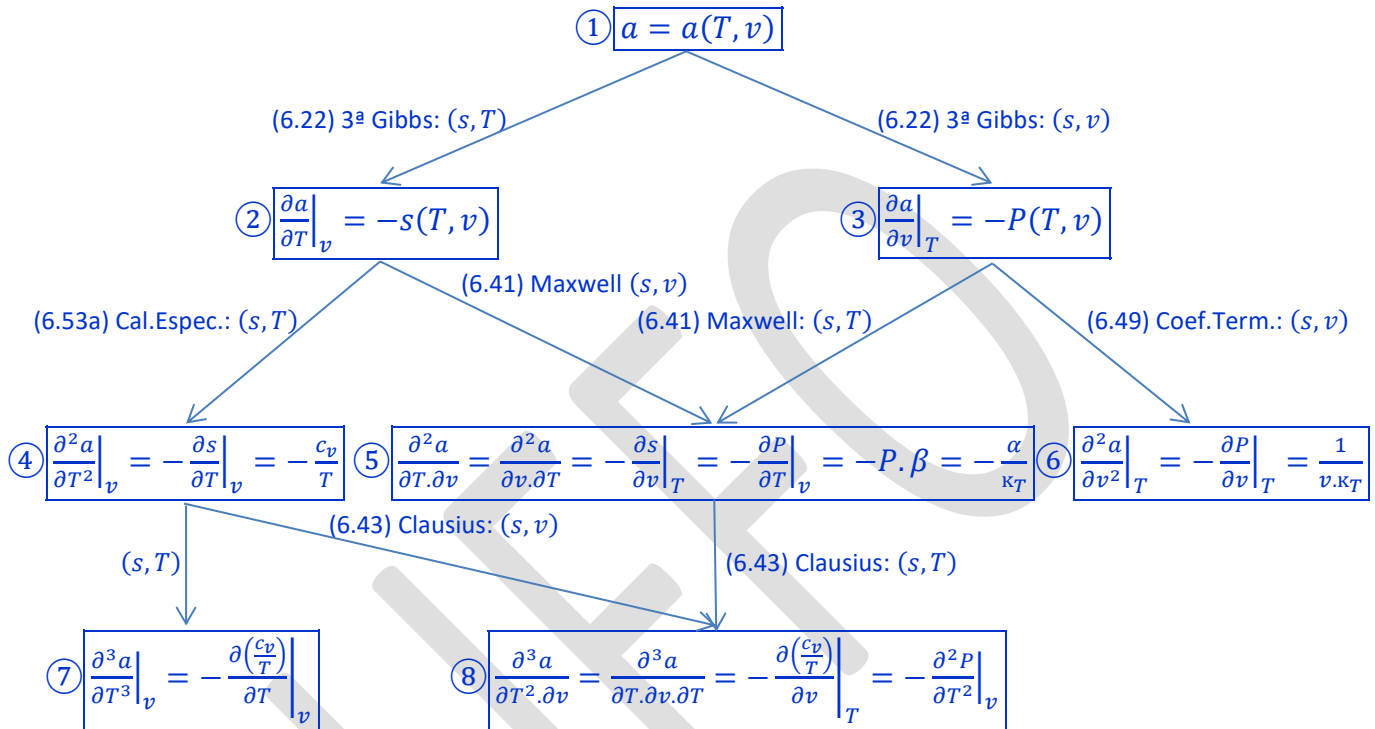
- calcular el calor específico isóbaro: $c_p(T, P)$, por integración en un proceso a $T = cte$, a partir del conocimiento de c_p a lo largo de una isóbara P^0 , es decir de: $c_p(T, P^0)$.

Demo: ver (6.58b)

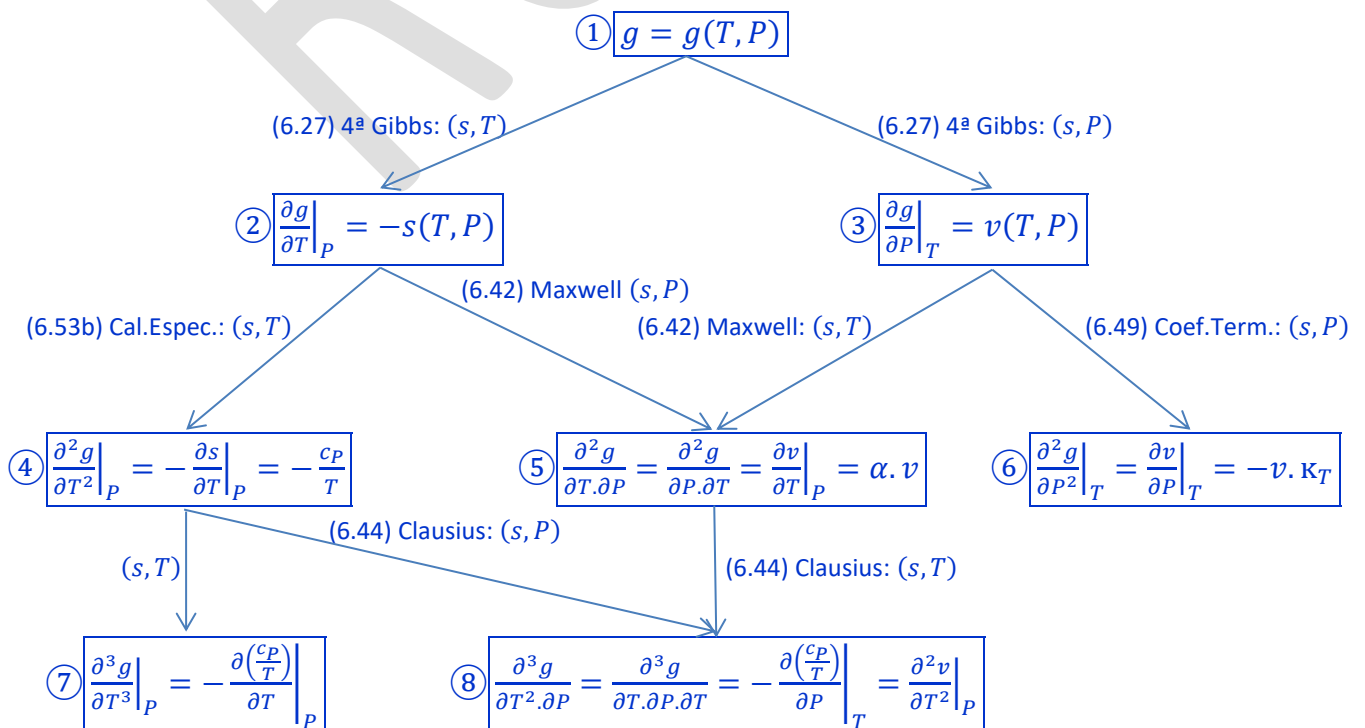
6.4 MÍNIMA INFORMACIÓN

6.4.1 Arbol de derivación de un potencial

a Arbol para el potencial de Helmholtz (6.22) $da = -s \cdot dT - P \cdot dv$ (3ª ec. de Gibbs)



g Arbol para el potencial de Gibbs (6.27) $dg = -s \cdot dT + v \cdot dP$ (4ª ec. de Gibbs)



6.4.2 Mín. info, para obtener los potenciales termodinámicos:

Dada la mayor simplicidad de los módulos y submódulos (coef. térmicos y calóricos) de los potenciales de Helmholtz (a) y Gibbs (g), nos apoyamos en ellos.

A la vista de los árboles de (a) y (g), para obtener los potenciales termodinámicos, basta disponer de:

1º/ Una ec. de estado térmica: $P = P(T, V)$ o bien: $v = v(T, P)$

2º/ Un submódulo, de los siguientes:

$$a_{TTT} = \frac{\partial^3 a}{\partial T^3} \Big|_V = - \frac{\partial \left(\frac{c_v}{T} \right)}{\partial T} \Big|_v \rightarrow \text{conocido a lo largo de una isócara } v^0 \text{ y un valor particular de: } \frac{c_v}{T}$$

$$g_{TTT} = \frac{\partial^3 g}{\partial T^3} \Big|_P = - \frac{\partial \left(\frac{c_p}{T} \right)}{\partial T} \Big|_P \rightarrow \text{conocido a lo largo de una isóbara } P^0 \text{ y un valor particular de: } \frac{c_p}{T}$$

Nota: es indiferente la isócara o la isóbara \rightarrow es más cómodo tomar: $v \rightarrow \infty$ y $P \rightarrow 0$, que coinciden con la del Gas Ideal y son, por tanto, funciones exclusivas de T .

De 1º/ y 2º/ se pueden obtener directamente los potenciales " a ", o bien " g " y de ahí, el resto de potenciales y ec. estado, por simple derivación usando las relaciones de Gibbs-Helmholtz (ver Aptdo. 5.3):

$$U = \frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \Big|_V \quad [J] \tag{6.45}$$

$$H = \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \Big|_P \quad [J] \tag{6.46}$$

Demo:

Arbol "a"

- $\rightarrow \frac{\partial^3 a}{\partial T^2 \cdot \partial v} = \frac{\partial^3 a}{\partial T \cdot \partial v \cdot \partial T} = - \frac{\partial \left(\frac{c_v}{T} \right)}{\partial v} \Big|_T = - \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \Rightarrow d \left(\frac{c_v}{T} \right) = \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \cdot dv$
- integramos $\rightarrow \int \frac{c_v(T;v)}{T} d \left(\frac{c_v}{T} \right) = \int_{v_0}^v \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \cdot dv \Rightarrow \frac{c_v(T;v)}{T} = \frac{c_v(T;v_0)}{T} + \int_{v_0}^v \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \cdot dv$
- además $\rightarrow \frac{\partial^3 a}{\partial T^3} \Big|_v = - \frac{\partial \left(\frac{c_v}{T} \right)}{\partial T} \Big|_v \Rightarrow d \left(\frac{c_v}{T} \right) = \frac{\partial \left(\frac{c_v}{T} \right)}{\partial T} \Big|_v \cdot dT$
- integramos $\rightarrow \int \frac{c_v(T;v_0)}{T} d \left(\frac{c_v}{T} \right) = \int_{T_0}^T \frac{\partial \left(\frac{c_v}{T} \right)}{\partial T} \Big|_{v_0} \cdot dT \Rightarrow \frac{c_v(T;v_0)}{T} = \frac{c_v(T_0;v_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\partial \left(\frac{c_v}{T} \right)}{\partial T} \Big|_{v_0} \cdot dT$

Arbol "g"

- $\rightarrow \frac{\partial^3 g}{\partial T^2 \cdot \partial P} = \frac{\partial^3 g}{\partial T \cdot \partial P \cdot \partial T} = - \frac{\partial \left(\frac{c_p}{T} \right)}{\partial P} \Big|_T = \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \Rightarrow d \left(\frac{c_p}{T} \right) = \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \cdot dP$
- integramos $\rightarrow \int \frac{c_p(T;P)}{T} d \left(\frac{c_p}{T} \right) = \int_{P_0}^P \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \cdot dP \Rightarrow \frac{c_p(T;P)}{T} = \frac{c_p(T;P_0)}{T} + \int_{P_0}^P \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \cdot dP$
- además $\rightarrow \frac{\partial^3 g}{\partial T^3} \Big|_P = - \frac{\partial \left(\frac{c_p}{T} \right)}{\partial T} \Big|_P \Rightarrow d \left(\frac{c_p}{T} \right) = \frac{\partial \left(\frac{c_p}{T} \right)}{\partial T} \Big|_P \cdot dT$
- integramos $\rightarrow \int \frac{c_p(T;P_0)}{T} d \left(\frac{c_p}{T} \right) = \int_{T_0}^T \frac{\partial \left(\frac{c_p}{T} \right)}{\partial T} \Big|_{P_0} \cdot dT \Rightarrow \frac{c_p(T;P_0)}{T} = \frac{c_p(T_0;P_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\partial \left(\frac{c_p}{T} \right)}{\partial T} \Big|_{P_0} \cdot dT$

Los términos recuadrados se obtienen del valor de:

- c_v a lo largo de una isócara $c_v(T; v_0)$, se suele tomar la isócara $v \rightarrow \infty$ por corresponder al caso sencillo de comportamiento como G.I.
- c_p a lo largo de una isóbara $c_p(T; P_0)$, se suele tomar la isóbara $P \rightarrow 0$ por corresponder al caso sencillo de comportamiento como G.I.

A partir de aquí ya podemos calcular todas las funciones termodinámicas, porque podemos alcanzar el vértice superior del árbol en cuestión

6.4.3 Mín. info, para obtener las propiedades de un estado de equilibrio

- Caso particular:**
- sistema cerrado homogéneo.
 - con una única variable métrica, que sea V (sistema simple)

Para obtener las propiedades de un estado de equilibrio, se necesita conocer una de las siguientes alternativas:

a/ Una ec. característica (potencial termodinámico): contiene toda la info que se puede necesitar de un sistema en equilibrio.

b/ Dos ecuaciones de estado, siempre que sean compatibles.

Por ejemplo: $V = V(T, P)$
 $S = S(T, P)$ } ya que a partir de ellas se puede obtener, en este caso, el potencial G , por integración.

c/ Tres coef. termodinámicos + una cte. de integración: $\alpha(T, P)$, $\kappa_T(T, P)$, $c_p(T, P)$ + la densidad de un estado de referencia ρ^0

- con: $\alpha(T, P)$, $\kappa_T(T, P)$ y ρ^0 → se obtiene la ec. estado térmica: $v = v(T, P)$

- con: $v = v(T, P)$ y $c_p(T, P)$ → pueden obtenerse las variaciones de: ΔU , ΔH y ΔS

Demo:

dado que: $dv = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \cdot dT + \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \cdot dP = \alpha \cdot v \cdot dT - \kappa_T \cdot v \cdot dP \Rightarrow \frac{dv}{v} = \alpha \cdot dT - \kappa_T \cdot dP$

integrando: $\int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = \int_{T_0}^T \alpha \cdot dT - \int_{P_0}^P \kappa_T \cdot dP$ (si: α y κ_T ctes) $\Rightarrow \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = \alpha \cdot (T - T_0) - \kappa_T \cdot (P - P_0)$

de donde: $v = v(T, P)$ → ec. estado térmica

con la ec. estado térmica y c_p se pueden obtener: ΔU , ΔH y ΔS , según la alternativa d/

d/ Una combinación adecuada, como:

Por ejemplo: - ec. estado térmica: $f(v, T, P) = 0$

- $c_v(T, v)$, o bien: $c_p(T, P)$

Nota: - la más utilizada es la "d/", por ser fácil su determinación experimental.

- resolución: integrando las expresiones para du , dh y ds del Apdo. 5.8.4 (ver ejercicios)

6.5 DERIVADAS PARCIALES

6.5.1 Derivadas parciales inmediatas

Algunas derivadas parciales en termodinámica son meras definiciones → no se pueden reducir más
 Su valor viene dado por la info que tenemos del sistema termodinámico → ¡se deben memorizar!

I De la 1ª ec. de Gibbs

Aplicada a: - sistemas cerrados homogéneos monocomponentes
 - con una única variable métrica, que sea V (sistema simple)
 - en proceso cíclico cuasiestático: (5.2) → $dU = T \cdot dS - P \cdot dV = 0$

$$\bullet \oint dU = 0 \Rightarrow \oint T \cdot dS = \oint P \cdot dV \Rightarrow \frac{\oint T \cdot dS}{\oint P \cdot dV} = 1 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1} \quad (6.47)$$

II Coef. Térmicos: $(\alpha, \kappa_T, \beta)$ → (derivadas parciales constituidas exclusivamente por las variables de estado de la ec. estado térmica)

si tomamos: $v = v(T, P)$

$$\text{tenemos: } dv = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \cdot dT + \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \cdot dP = \alpha \cdot v \cdot dT - \kappa_T \cdot v \cdot dP \Rightarrow \frac{dv}{v} = \alpha \cdot dT - \kappa_T \cdot dP$$

$$\bullet (2.16) \text{ Coef. expansión isóbaro} \rightarrow \alpha = \frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \Rightarrow \boxed{\alpha \cdot v = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P} \quad \left[\frac{m^3}{mol \cdot K} \right] \quad (6.48)$$

$$\bullet (2.17) \text{ Coef. compresibilidad isoterma} \rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \Rightarrow \boxed{-\kappa_T \cdot v = \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T} \quad \left[\frac{m^3}{mol \cdot Pa} \right] \quad (6.49)$$

$$\bullet (2.18) \text{ Coef. piezométrico} \rightarrow \beta = \frac{1}{P} \cdot \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v \Rightarrow \boxed{\beta \cdot P = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v} \quad \left[\frac{Pa}{K} \right] \quad (6.50)$$

$$\bullet (6.33/34): \Rightarrow \boxed{\beta \cdot P = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v = \frac{\alpha}{\kappa_T}} \quad \left[\frac{Pa}{K} \right] \quad (6.51)$$

$$\bullet (6.44) \text{ además se cumplirá Schwarz} \Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial \alpha}{\partial P} \right|_T = -\left. \frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right|_P} \quad \left[\frac{1}{K \cdot Pa} \right] \quad (6.52)$$

III Coef. Calóricos: (c_v, c_p) → (Calores Específicos) (ANEXO E.2) (6.5)

$$\bullet (3.35) \text{ calor espec. isócora} \rightarrow c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial s} \right|_v \stackrel{\downarrow}{=} \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v \stackrel{\downarrow}{=} \boxed{c_v = T \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v} \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (6.53a)$$

$$\bullet (3.37) \text{ calor espec. Isóbaro} \rightarrow c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial s} \right|_P \stackrel{\downarrow}{=} \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P \stackrel{\uparrow (6.18)}{=} \boxed{c_p = T \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P} \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (6.53b)$$

IV De la Entropía: (s) → (en relación con las variables de la ec. estado térmica)

- Respecto a T → ver (6.53a) y (6.53b)
- Respecto a v :

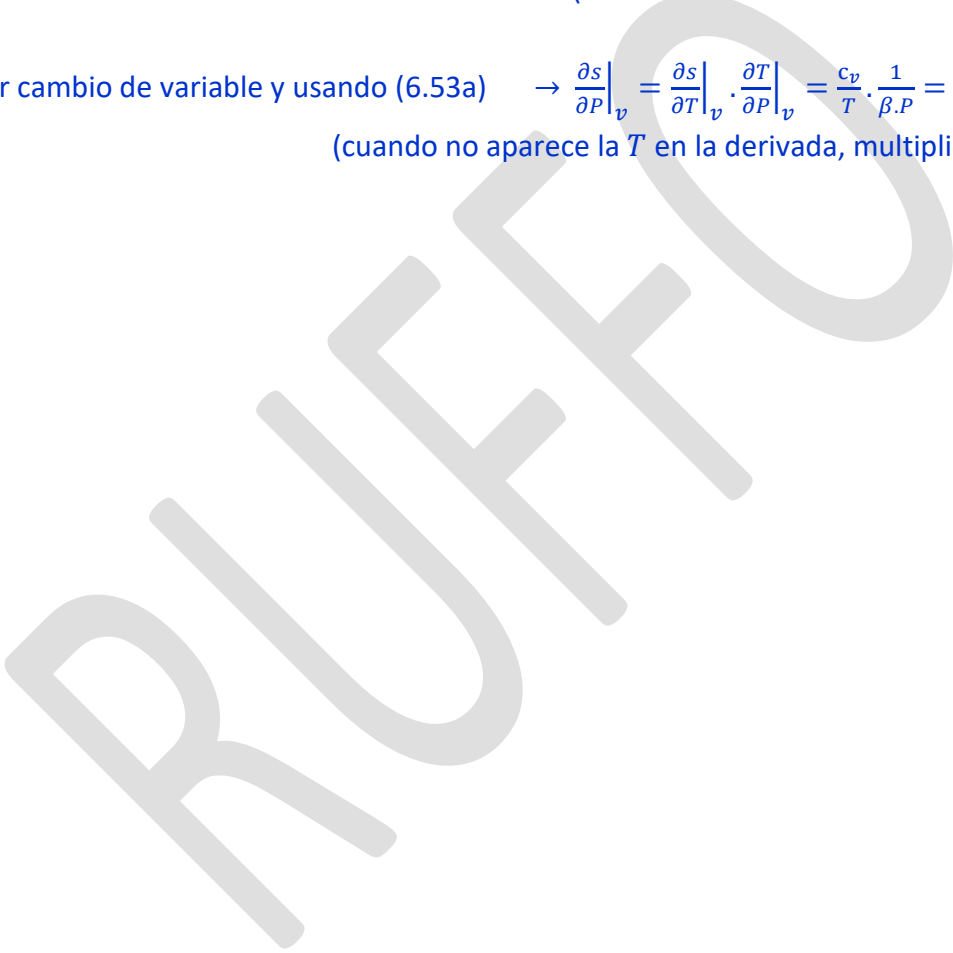
- de las relaciones de Maxwell (6.41) → $\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v = \beta \cdot P = \frac{\alpha}{\kappa_T}$ $\left[\frac{J}{m^3 \cdot K} \right]$ (6.41)
 (se usa cuando tenemos: $s = s(T; P) \Rightarrow$ Maxwell)

- por cambio de variable y usando (6.53b) → $\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_P = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_P \stackrel{(6.53b)}{=} \frac{c_P}{T} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot v} \stackrel{(6.48)}{=} \left[\frac{J}{m^3 \cdot K} \right]$ (6.54)
 (cuando no aparece la T en la derivada, multiplicar y dividir por " ∂T ")

- Respecto a P :

- de las relaciones de Maxwell (6.42) → $\left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P = -\alpha \cdot v$ $\left[\frac{m^3}{mol \cdot K} \right]$ (6.42)
 (se usa cuando tenemos: $s = s(T; P) \Rightarrow$ Maxwell)

- por cambio de variable y usando (6.53a) → $\left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_v = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_v = \frac{c_v}{T} \cdot \frac{1}{\beta \cdot P} = \frac{c_v}{T} \cdot \frac{\kappa_T}{\alpha} \left[\frac{m^3}{mol \cdot K} \right]$ (6.55)
 (cuando no aparece la T en la derivada, multiplicar y dividir por " ∂T ")



6.5.2 Derivadas parciales de potenciales: u, h, a, g en relación con las variables de la ec. estado térmica: T, P, v

- Metodología:**
- a/ realizar el árbol
 - b/ escribir el potencial en función de las variables deseadas (a la izquierda)
 - c/ " " " " " " sus variables naturales según Gibbs (a la derecha) y derivar mediante la regla de la cadena

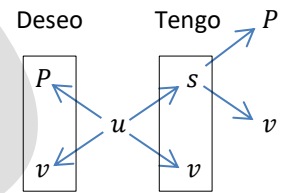
Procedimiento: → una etapa

1º/ Eliminación de Potenciales (de la derivada):

- los potenciales siempre han de estar en el numerador de la derivada parcial.
- de no ser así, aplicaremos la regla de la inversa y la regla de la permutación circular.

Ejemplo-1: Calcular la derivada parcial: $\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_P$

- deseamos ver $u = u(P, v)$, es decir: como función de (P, v)
- tenemos u en var. naturales: $(s, v) \rightarrow (6.5)$ 1ª Gibbs: $du = T \cdot ds - P \cdot dv$
- por tanto, creamos la función: $u = u[s(P, v), v]$



¡OJO!: todas las ramas del árbol deben acabar en las var. deseadas

- derivando (regla de la cadena):

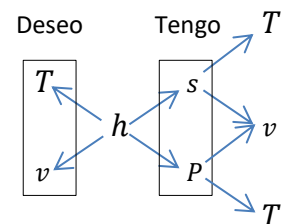
$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_P = \underbrace{\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v}_{T} \cdot \underbrace{\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_P}_{\frac{1}{\alpha \cdot v}} + \underbrace{\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s}_{-P} = T \cdot \underbrace{\frac{c_P}{T}}_{(6.54) \text{ Entropía}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\alpha \cdot v}}_{(6.5)} - P = \frac{c_P}{\alpha \cdot v} - P$$

(6.5)

- por lo que: $\boxed{\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_P = \frac{c_P}{\alpha \cdot v} - P}$

Ejemplo-2: Calcular la derivada parcial: $\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_v$

- deseamos ver $h = h(T, v)$, es decir: como función de (T, v)
- tenemos h en var. naturales: $(s, P) \rightarrow (6.18)$ 2ª Gibbs: $dh = T \cdot ds + v \cdot dP$
- por tanto, creamos la función: $h = h[s(T, v), P(T, v)]$



- derivando (regla de la cadena):

$$\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_v = \underbrace{\left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_P}_{T} \cdot \underbrace{\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v}_{\frac{c_v}{T}} + \underbrace{\left. \frac{\partial h}{\partial P} \right|_s}_{v} \cdot \underbrace{\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v}_{\beta} = T \cdot \underbrace{\frac{c_v}{T}}_{(6.53a) \text{ Coef. calóricos}} + v \cdot \underbrace{\beta}_{(2.19) \text{ Coef. Térmicos}} = c_v + \beta \cdot v \cdot P$$

(6.18)

- por lo que: $\boxed{\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_v = c_v + \beta \cdot v \cdot P}$

Que es la derivada parcial que relaciona:

- un potencial: h
- variables de la ec. estado térmica: T, P, v

6.5.3 Derivadas parciales de potenciales: u, h, a, g en relación con "s" y las variables de la ec. estado térmica: T, P, v

Procedimiento: → dos etapas, a aplicar en el siguiente orden:

1º/ Eliminación de Potenciales (de la derivada):

- los potenciales siempre han de estar en el numerador de la derivada parcial.
- de no ser así, aplicaremos la regla de la inversa y la regla de la permutación circular.

Ejemplo: Calcular la derivada parcial: $\left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_a$

- permutación circular: $\left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_a \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial a} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial a}{\partial v} \right|_s = -1 \rightarrow \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_a = \frac{-1}{\left. \frac{\partial s}{\partial a} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial a}{\partial v} \right|_s}$

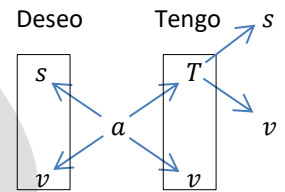
regla de la inversa

- aplicamos Apdo. 6.5.2:

numerador: $\left. \frac{\partial a}{\partial s} \right|_v = \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v = -s \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v$
 (6.22) 3ª Gibbs

denomin.: $\left. \frac{\partial a}{\partial v} \right|_s = \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s + \left. \frac{\partial a}{\partial v} \right|_T = -s \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s - P$
 (6.22) 3ª Gibbs

- por lo que: $\left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_a = - \frac{-s \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v}{-s \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s - P} = - \frac{s \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v}{s \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s + P} \rightarrow \textcircled{1}$



2º/ Eliminación de la Entropía (de la derivada):

- la entropía siempre han de estar en el numerador de la derivada parcial.
- de no ser así, aplicaremos la regla de la inversa y la regla de la permutación circular.

Ejemplo: - numerador: $\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v = \frac{1}{\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v} = \frac{1}{\frac{c_v}{T}} = \frac{T}{c_v}$
 (6.53b)

denomin.: $\left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_T \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v = -1 \rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s = \frac{-1}{\left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_T \cdot \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v} = - \frac{\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v}{\left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_T} = - \frac{\beta \cdot P}{\frac{c_v}{T}} = - \frac{\beta \cdot P \cdot T}{c_v}$

- $\textcircled{1} \rightarrow \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_a = - \frac{s \cdot \frac{T}{c_v}}{s \cdot \left(- \frac{\beta \cdot P \cdot T}{c_v} \right) + P} = \frac{s \cdot \frac{T}{c_v}}{P \cdot \left(\frac{\beta \cdot s \cdot T}{c_v} - 1 \right)} = \frac{s \cdot T}{P \cdot (\beta \cdot s \cdot T - c_v)} \rightarrow \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_a = \frac{1}{P \cdot \left(\beta - \frac{c_v}{s \cdot T} \right)}$

Que es la derivada parcial que relaciona:

- un potencial: a
- entropía: s
- variables de la ec. estado térmica: T, P, v

6.6 RELACIONES GENERALIZADAS

En este apartado nos referimos a las relaciones generalizadas para: du, dh, ds ; en función de las variables de la ec. estado térmica: T, P, v

Válido para: - sistemas cerrados homogéneos.
- con una única variable métrica, que sea V (sistema simple).

Objetivo: se desea obtener expresiones para du, dh, ds , en función de parejas de variables de la ec. estado térmica: $(T, P), (T, v)$

Nota: en función de la pareja (P, v) no es tan interesante, por evitar la T (fácilmente medible)

Partimos de las ec. de los potenciales: $\left[\begin{array}{l} u = u(s, v) \\ h = h(s, P) \end{array} \right]$
y de la 1ª Gibbs, (6.5): $du = T \cdot ds - P \cdot dv$

du, dh → vienen dadas en función de sus variables naturales, lo que nos obliga a realizar un cambio de variables (a la pareja deseada de variables de la ec. estado térmica) y por tanto, a una derivación mediante la regla de la cadena.

6.6.1 Relaciones generalizadas para: du, dh, ds ; en variables: T, P

Se utilizan para calcular: du, dh, ds ; cuando se conocen:

- la ec. estado térmica $\rightarrow f(T, P, v) = 0$
- el calor específico isóbaro $\rightarrow c_p$

A1/ Energía Interna: du

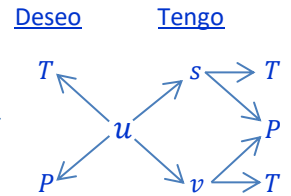
$$du = \left(c_p - P \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right) \cdot dT - \left(T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P + P \cdot \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \right) \cdot dP \quad \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (6.56a)$$

Demo:

- deseo: $u = u(T, P) \rightarrow (6.6) \quad du = \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_P \cdot dT + \frac{\partial u}{\partial P} \Big|_T \cdot dP$

- tengo: $u = u(s, v) \rightarrow (6.5) \text{ 1ª Gibbs: } du = T \cdot ds - P \cdot dv$

- derivamos $\frac{\partial u}{\partial T} \Big|_P$ y $\frac{\partial u}{\partial P} \Big|_T$ por la parte conocida del árbol (en cadena)



$$\frac{\partial u}{\partial T} \Big|_P = \underbrace{\frac{\partial u}{\partial s} \Big|_v \cdot \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_P}_{\text{1ª Gibbs (6.5)}} + \underbrace{\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_s \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P}_{\text{(6.53b) Coef. calóricos}} = T \cdot \underbrace{\frac{c_p}{T}}_{\text{(6.5) 1ª Gibbs}} - P \cdot \underbrace{\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P}_{\text{(2.16) Coef. Térmicos}} = c_p - P \cdot \alpha \cdot v$$

$$\frac{\partial u}{\partial P} \Big|_T = \underbrace{\frac{\partial u}{\partial s} \Big|_v \cdot \frac{\partial s}{\partial P} \Big|_T}_{\text{1ª Gibbs (6.5)}} + \underbrace{\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_s \cdot \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T}_{\text{(6.42) Maxwell}} = T \cdot \underbrace{\left(-\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right)}_{\text{(6.5) 1ª Gibbs}} - P \cdot \underbrace{\frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T}_{\text{(2.16) Coef. Térmicos}} = T \cdot \underbrace{(-\alpha \cdot v)}_{\text{(2.16) Coef. Térmicos}} - P \cdot \underbrace{(-\kappa_T \cdot v)}_{\text{(2.17) Coef. Térmicos}}$$

A2/ Entalpía: dh

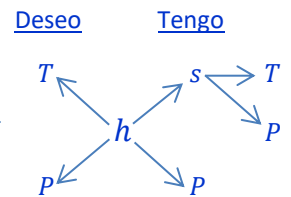
$$dh = c_p \cdot dT + \left(v - T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right) \cdot dP \quad \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (6.56b)$$

Demo:

- deseo: $h = h(T, P) \rightarrow dh = \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P \cdot dT + \frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T \cdot dP$

- tengo: $h = h(s, P) \rightarrow (6.18) \text{ 2ª Gibbs: } dh = T \cdot ds + v \cdot dP$

- derivamos $\frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P$ y $\frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T$ por la parte conocida del árbol (en cadena)



$$\frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P \stackrel{\text{(3.37) Coef. calóricos}}{=} c_p$$

$$\frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T = \underbrace{\frac{\partial h}{\partial s} \Big|_P \cdot \frac{\partial s}{\partial P} \Big|_T}_{\text{2ª Gibbs (6.18)}} + \underbrace{\frac{\partial h}{\partial P} \Big|_s}_{\text{(6.42) Maxwell}} = T \cdot \underbrace{\left(-\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right)}_{\text{(6.18) 2ª Gibbs}} + v \cdot \underbrace{1}_{\text{(2.16) Coef. Térmicos}} = T \cdot \underbrace{(-\alpha \cdot v)}_{\text{(2.16) Coef. Térmicos}} + v = v \cdot (1 - \alpha \cdot T)$$

A3/ Entropía: ds

$$ds = \frac{c_p}{T} \cdot dT - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \cdot dP = \frac{c_p}{T} \cdot dT - \alpha \cdot v \cdot dP \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (6.56c)$$

(2.16) Coef. Térmicos

Demo:

- partimos de (6.5) 1ª Gibbs: $ds = \frac{du + P \cdot dv}{T}$

- siendo (6.56a): $du = \left(c_p - P \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right) \cdot dT - \left(T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P + P \cdot \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \right) \cdot dP$

- y: $dv = \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \cdot dT + \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \cdot dP$

- queda: $ds = \frac{1}{T} \cdot \left[\left(c_p - P \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right) \cdot dT - \left(T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P + P \cdot \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \right) \cdot dP + P \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \cdot dT + P \cdot \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \cdot dP \right]$

$$ds = \frac{1}{T} \cdot \left[c_p \cdot dT - T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \cdot dP \right] = \frac{c_p}{T} \cdot dT - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \cdot dP$$

6.6.2 Relaciones generalizadas para: du, dh, ds ; en variables: T, v

Se utilizan para calcular: du, dh, ds ; cuando se conocen:

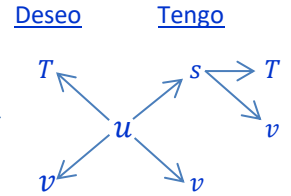
- la ec. estado térmica $\rightarrow f(T, P, v) = 0 \rightarrow$ caso de:
 - ec. Van der Waals
 - ec. Dieterici y Redlich
 - ec. Kwong
- el calor específico isócoro $\rightarrow c_v$

B1/ Energía Interna: du

$$du = c_v \cdot dT + \left(T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v - P \right) \cdot dv \quad \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (6.57a)$$

Demo:

- deseo: $u = u(T, v) \rightarrow du = \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v \cdot dT + \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T \cdot dv$
- tengo: $u = u(s, v) \rightarrow (6.5) 1^a \text{ Gibbs: } du = T \cdot ds - P \cdot dv$
- derivamos $\frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v$ y $\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T$ por la parte conocida del árbol (en cadena)



$$\frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v \stackrel{\text{Coef. calóricos}}{=} c_v$$

(3.35) Coef. calóricos

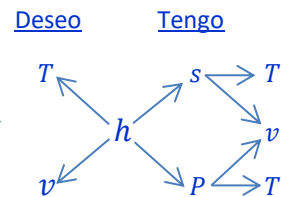
$$\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T = \underbrace{\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_s}_{1^a \text{ Gibbs (6.5)}} + \underbrace{\frac{\partial u}{\partial s} \Big|_v}_{(6.5) 1^a \text{ Gibbs}} \cdot \underbrace{\frac{\partial s}{\partial v} \Big|_T}_{(6.41) \text{ Maxwell}} = -P + T \cdot \underbrace{\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v}_{(2.19) \text{ Coef. Térmicos}} = -P + T \cdot (\beta \cdot P)$$

B2/ Entalpía: dh

$$dh = \left(c_v + v \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v \right) \cdot dT + \left(T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v + v \cdot \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T \right) \cdot dv \quad \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (6.57b)$$

Demo:

- deseo: $h = h(T, P) \rightarrow dh = \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_v \cdot dT + \frac{\partial h}{\partial v} \Big|_T \cdot dv$
- tengo: $h = h(s, P) \rightarrow (6.18) 2^a \text{ Gibbs: } dh = T \cdot ds + v \cdot dP$
- derivamos $\frac{\partial h}{\partial T} \Big|_v$ y $\frac{\partial h}{\partial v} \Big|_T$ por la parte conocida del árbol (en cadena)



$$\frac{\partial h}{\partial T} \Big|_v = \underbrace{\frac{\partial h}{\partial s} \Big|_P}_{2^a \text{ Gibbs (6.18)}} \cdot \underbrace{\frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v}_{(6.53a) \text{ Coef. calóricos}} + \underbrace{\frac{\partial h}{\partial P} \Big|_s}_{(6.18) 2^a \text{ Gibbs}} \cdot \underbrace{\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v}_{(6.53b) \text{ Coef. calóricos}} = T \cdot \frac{c_v}{T} + v \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v = c_v + v \cdot \beta \cdot P$$

$$\frac{\partial h}{\partial v} \Big|_T = \underbrace{\frac{\partial h}{\partial s} \Big|_P}_{2^a \text{ Gibbs (6.18)}} \cdot \underbrace{\frac{\partial s}{\partial v} \Big|_T}_{(6.41) \text{ Maxwell}} + \underbrace{\frac{\partial h}{\partial P} \Big|_s}_{(6.18) 2^a \text{ Gibbs}} \cdot \underbrace{\frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T}_{(2.19) \text{ Coef. Térmicos}} = T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v + v \cdot \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T = T \cdot \beta \cdot P + v \cdot \left(\frac{-1}{\kappa_T \cdot v} \right)$$

B3/ Entropía: ds

$$ds = \frac{c_v}{T} \cdot dT + \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v \cdot dv \quad \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (6.57c)$$

Demo:

- queremos: $s = s(T, v)$
- partimos de (6.5) 1ª Gibbs: $ds = \frac{du + P \cdot dv}{T} \quad \left[\frac{J}{mol} \right]$
- con (6.57a) queda:

$$ds = \frac{1}{T} \cdot \left[c_v \cdot dT + \left(T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v - P \right) \cdot dv + P \cdot dv \right]$$

$$ds = \frac{1}{T} \cdot \left[c_v \cdot dT + T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v \cdot dv \right] = \frac{c_v}{T} \cdot dT + \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v \cdot dv$$

6.6.3 Relaciones generalizadas para: c_p y c_v

$$\boxed{c_v} \quad c_v(T, v) = c_v^*(T) + T \cdot \int_{\infty}^v \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \cdot dv \quad \left[\frac{J}{mol.K} \right] \quad (6.58a)$$

Demo:

- la variación de c_v con v , se obtiene a partir de la 1ª relación de Clausius, (6.43): $\frac{\partial c_v}{\partial v} \Big|_T = T \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v$
- integrando, con v en un proceso a $T = cte$ y conociendo c_v en el estado de partida, suponiendo GI $\Rightarrow P^0 \rightarrow 0 \Rightarrow v^0 \rightarrow \infty$, es decir: $c_v(T, v^0 \rightarrow \infty) = c_v^*(T)$
- (6.43), en proceso $T = cte$: $dc_v = T \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \cdot dv$
- integrando, con $T = cte$: $\int_{c_v^*(T)}^{c_v(T,v)} dc_v = \int_{\infty}^v T \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \cdot dv \quad \rightarrow c_v(T, v) - c_v^*(T) = T \cdot \int_{\infty}^v \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v \cdot dv$
- resoluble obteniendo $\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v$ derivando la ec. estado térmica ($v = cte$) y luego integrando, con $T = cte$

$$\boxed{c_p} \quad c_p(T, P) = c_p^*(T) - T \cdot \int_0^P \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \cdot dP \quad \left[\frac{J}{mol.K} \right] \quad (6.58b)$$

Demo:

- la variación de c_p con P , se obtiene a partir de la 2ª relación de Clausius, (6.44): $\frac{\partial c_p}{\partial P} \Big|_T = -T \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P$
- integrando, con P en un proceso a $T = cte$ y conociendo c_p en el estado de partida, suponiendo GI $\Rightarrow P^0 \rightarrow 0$, es decir: $c_p(T, P^0 \rightarrow 0) = c_p^*(T)$
- (6.44), en proceso $T = cte$: $dc_p = -T \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \cdot dP$
- integrando, con $T = cte$: $\int_{c_p^*(T)}^{c_p(T,P)} dc_p = \int_0^P -T \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \cdot dP \quad \rightarrow c_p(T, P) - c_p^*(T) = T \cdot \int_0^P \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P \cdot dP$
- resoluble obteniendo $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \Big|_P$ derivando la ec. estado térmica ($P = cte$) y luego integrando, con $T = cte$

$$\boxed{c_p - c_v} \quad c_p - c_v = -T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right)^2 \cdot \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T = \frac{T \cdot v \cdot \alpha^2}{\kappa_T} > 0 \quad \left[\frac{J}{mol.K} \right] \quad (6.59)$$

Demo:

- experimentalmente es fácil obtener c_p (sobre todo a P bajas).
- c_v sólo puede evaluarse a partir de c_p y de los datos: T, P, v , de la sustancia.
- para evaluar: $c_p - c_v$, nos apoyamos en: $s(T, v) = s[T, P(T, v)]$
- sabemos: $\frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v = \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_P + \frac{\partial s}{\partial P} \Big|_T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v$ $\rightarrow \frac{c_p}{T} = \frac{c_p}{T} - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v$ $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \Big|_P \cdot \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T = -1 \right)$
- Coef. calóricos (6.53a) \uparrow (6.42) Maxwell Permutación circular
- (6.53b) Coef. calóricos
- por lo que: $c_p - c_v = T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v = -T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right)^2 \cdot \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T = -T \cdot \underbrace{(\alpha \cdot v)^2}_{(2.16)} \cdot \underbrace{\left(-\frac{1}{v \cdot \kappa_T} \right)}_{(2.17)} = \frac{T \cdot v \cdot \alpha^2}{\kappa_T}$

Notas:

- $c_p - c_v > 0 \rightarrow$ ya que: $\kappa_T > 0$, siempre (ver estabilidad del equilibrio de sistemas termodinámicos)
- $c_p - c_v = 0$: a/ cuando: $\frac{\delta v}{\delta T} \Big|_P = 0 \rightarrow$ caso del agua entorno a $T = 4^\circ C$, donde adquiere más densidad.
b/ cuando $T \rightarrow 0$, si el resto de términos permanecen finitos en ese estado.
- **Sólidos y Líquidos:** $\frac{\delta v}{\delta T} \Big|_P \ll 1$, en la mayoría de los estados de equilibrio $\Rightarrow c_p \cong c_v = c$
- **Gases Ideales:** $\left. \begin{array}{l} (2.28a) \text{ con: } \alpha = \frac{1}{T} \\ (2.28b) \text{ con: } \kappa_T = \frac{1}{p} \end{array} \right\} \Rightarrow (6.59): c_p^* - c_v^* = \frac{P \cdot v}{T}$
 $(5.13): c_p^* - c_v^* = R \rightarrow$ Relación de Mayer (ver: 3.40)

$$\frac{c_p}{c_v}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\partial v / \partial P|_T}{\partial v / \partial P|_s} = \frac{\kappa_T}{\kappa_s} = \gamma$$

(≥ 1) [-] → es la llamada Relación de Reech (6.60)

Demo:

$$\frac{c_p}{c_v} \stackrel{(6.53b)}{=} \frac{T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P}{T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v} \stackrel{\text{permut. Circular}}{=} \frac{-\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_T}{-\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_T} \stackrel{\text{regla inversa}}{=} \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s} \stackrel{(2.17)}{=} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s} \stackrel{(2.18)}{=} \frac{-v \cdot \kappa_T}{-v \cdot \kappa_s} = \frac{\kappa_T}{\kappa_s}$$

κ_T = coef. compresibilidad isoterma

κ_s = coef. compresibilidad isoentrópico

(o: adiabático)

RUFFO

6.7 OTRAS EC. CARACTERÍSTICAS

6.7.1 Ec. características de un sistema abierto monocomponente

En sistemas cerrados a veces es necesario considerar un subsistema abierto (p.ej.: caso de equilibrio de fases).

Sea: - un sistema abierto.
- un solo componente.

- en dicho caso, la cantidad de materia "n" será una nueva variable del sistema, por lo que:

- la ec. característica será:
$$U = U(S, V, n) \quad (6.61)$$

- en forma diferencial:
$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} \cdot dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{n,S} \cdot dV + \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V} \cdot dn \quad (6.62)$$

- $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n}$ y $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{n,S}$ → tienen el mismo significado que en sistemas cerrados, ya que en ellos $n = cte$

- se llama "**potencial químico**" a:
$$\mu(S, V) = \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V}$$

- (6.62) queda:
$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \mu \cdot dn$$

- aplicando la condición de homogeneidad:
$$U = T \cdot S - P \cdot V + \mu \cdot n \rightarrow \mu = \frac{U - T \cdot S + P \cdot V}{n} = \frac{G}{n} = g \quad (6.63)$$

- las ec. de Gibbs para sist. abiertos quedan:
$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + g \cdot dn \quad (6.64a)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + g \cdot dn \quad (6.64b)$$

$$dA = -S \cdot dT - P \cdot dV + g \cdot dn \quad (6.64c)$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + g \cdot dn \quad (6.64d)$$

6.7.2 Ec. características de un sistema cerrado monorreactivo, fuera del equilibrio

Para obtener las condiciones de equilibrio y estabilidad, necesitamos la ec. Característica de un sistema fuera del equilibrio aunque, próximo a él.

Considerando estados fuera de equilibrio pero, lo suficientemente próximos a él como para que queden definidos por las mismas variables que definen el equilibrio, más una adicional (variable interna):

- la ec. característica será:
$$U = U(S, V, \xi) \quad (6.65)$$

siendo ξ dicha variable interna (en el caso frecuente de un sistema monorreactivo, sería el grado de avance de la reacción).

- en forma diferencial:
$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,\xi} \cdot dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{\xi,S} \cdot dV + \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{S,V} \cdot d\xi$$

- se llama (para abreviar):
$$F = - \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{S,V} \quad (6.66)$$

- las ec. de Gibbs quedan:
$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV - F \cdot d\xi \quad (6.67a)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP - F \cdot d\xi \quad (6.67b)$$

$$dA = -S \cdot dT - P \cdot dV - F \cdot d\xi \quad (6.67c)$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP - F \cdot d\xi \quad (6.67d)$$