

# ECUACIONES FUNDAMENTALES Y RELACIONES DE MAXWELL

TERMODINAMICA QUIMICA - 2015740 – 3  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

PROFESOR: JAIME AGUILAR ARIAS

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

1

## PRIMERA Y SEGUNDA LEYES

Para un sistema cerrado:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Para un proceso reversible, donde solo hay trabajo PV:

$$\delta Q_{rev} = TdS \quad \delta W_{rev} = -PdV$$

$$dU = TdS - PdV$$

El principio de conservación de la energía establece que  $dU$  es independiente del tipo de proceso. (Lo que no se produzca como trabajo, se convertirá en disipación térmica)

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

2

## PRIMERA Y SEGUNDA LEYES

$$dU = TdS - PdV$$

### ECUACIÓN FUNDAMENTAL

Ecuación que relaciona propiedades termodinámicas de manera directa y exacta.

De ella es posible extraer toda la información termodinámica de un sistema.

Así, para la Energía Interna, se puede escribir:

$$U = U(S, V)$$

A partir de U, S y V constituyen un conjunto a partir del cual se pueden obtener expresiones para las demás propiedades.

3

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

## ECUACIÓN FUNDAMENTAL

$$U = U(S, V)$$

Desde el punto de vista matemático, la función U es **solamente** función de S y V.

Tal que al escribir:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV$$

Se obtiene una ecuación diferencial **Exacta**

4

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

## ECUACIÓN FUNDAMENTAL

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV$$

$$dU = TdS - PdV$$

Igualando términos:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

5

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

## ECUACIÓN FUNDAMENTAL PARA LA ENTALPÍA

$$dU = TdS - PdV$$

$$H \equiv U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

Esta es otra forma de la Ec. Fundamental, con el conjunto:

$$H = H(S, P)$$

6

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

## ENERGÍAS LIBRES

Resulta útil tener propiedades que sean función de variables medibles (T, P, V).

**Observando:**

$$dU = TdS - PdV$$

Al definir  $H=U+PV$ , se obtuvo:  $dH=TdS+VdP$ .

Al definir  $A=U-TS$ , se obtiene  $dA=-SdT-PdV$ .

Demostración:

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = -SdT - PdV$$

7

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

## ENERGÍAS LIBRES

$$dA = -SdT - PdV$$

$$A = A(T, V)$$

Resulta muy útil tener  $A = A(T, V)$ .

A recibe el nombre de Energía Libre de Helmholtz.

A es por *Arbeit*, o sea Trabajo en Alemán.

8

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

## ENERGÍAS LIBRES

$$dH = TdS + VdP$$

Al definir  $G=H-TS$ , se obtiene:.

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$G = G(T, P)$$

Recibe el nombre de Energía Libre de Gibbs.  
J. Willard Gibbs (1839 - 1903)