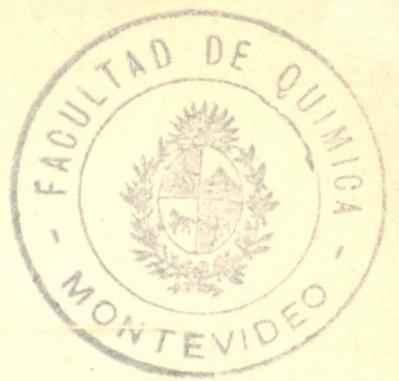


Corvoq. 13



ANALES
DE LA
FACULTAD DE QUÍMICA
Y
FARMACIA

1954

vol. 3

MONTEVIDEO

1954

*1961/11/16
ej. 5*

Tesis de Doctorado *

LAS ECUACIONES DE GIBBS-HELMHOLTZ

R. C. USERA

Profesor Titular de Química Física

1) INTRODUCCION

Las ecuaciones de G. H., expresiones conjuntas de 1^{er.} y 2^o principios de la Termodinámica, han sido y son objeto de numerosos trabajos de diversa índole, tendientes, unos a su deducción, y otros a sus aplicaciones (afinidad, etc.). El presente tiene por finalidad el establecimiento, en forma completamente general, de las mencionadas ecuaciones, tarea ésta intentada pero no realizada, por Perrin, Eucken, Bruhat, etc., además, del desarrollo, también original, del teorema de Helmholtz, más justicieramente denominado, teorema de Gibbs-Helmholtz.

2) ANTECEDENTES

Existencia de las funciones de estado denominadas energía ligada, energía libre de Helmholtz y energía libre de Gibbs **

Es sabido que en todo ciclo isotérmico que un sistema cualquiera recorra reversiblemente (Usera, Capítulos de Termodinámica General y Química, Cap. 8, P. 9), se verifica invariablemente que

$$\Delta E = {}_r(Q - W)_T = 0 \quad (1)$$

$${}_r(W)_T = 0 \quad (2)$$

$${}_r(Q)_T = 0 \quad (3)$$

* Presentada el 19-IV-1947. Aprobada el 8-IX-1947.

** En el curso de esta exposición reproduciremos, con frecuencia textualmente, trozos de nuestros "Capítulos de Termodinámica General y Química" (A. E. Q., Montevideo, 1946). También, como en esta publicación, nos atenderemos a las convenciones admitidas por Lewis y Randall (Thermodynamics, etc.).

Tales antecedentes permiten probar que el trabajo, y por consiguiente, el calor intercambiados sobre cualquier transformación isotérmica y reversible entre dos estados determinados, esto es, correspondientes a un mismo cambio de estado sobre distintos procesos, son respectivamente iguales.

Con tal fin, consideremos un sistema, cualquiera sea, que evoluciona entre dos estados extremos, 1 y 2, isotérmica y reversiblemente. Si, para concretar, consideramos las transformaciones distintas I (1, 2), II (2, 1) y III (1, 2), de igual sentido la primera y última, y de opuesto sentido la segunda, podríamos constituir dos ciclos, también isotérmicos y reversibles, 1, I, 2, II, 1 por una parte, y 1, III, 2, II, 1 por otra, los que abreviadamente representaremos con las letras A y B respectivamente. Ahora bien; conforme a las relaciones (1) y (2) sobre cada ciclo se verifica:

$${}_r(W_A = W_I + W_{II})_{,T} = 0 \quad (4)$$

$${}_r(Q_A = Q_I + Q_{II})_T = 0 \quad (5)$$

$${}_r(W_B = W_{III} + W_{II})_T = 0 \quad (6)$$

$${}_r(Q_B = Q_{III} + Q_{II})_T = 0 \quad (7)$$

Restando, miembro a miembro, (6) de (4), y (7) de (5), resultan

$${}_r(W_I - W_{III})_T = 0 \quad (8)$$

$${}_r(Q_I - Q_{III})_T = 0 \quad (9)$$

de donde ${}_r(W)_{I,T} = {}_r(W)_{III,T} \quad (10)$

y ${}_r(Q)_{I,T} = {}_r(Q)_{III,T} \quad (11)$

que es lo que queríamos demostrar.

De lo expuesto resulta que, para un mismo sistema y entre dos estados extremos determinados, las cantidades de calor y de trabajo correspondientes a diversos procesos reversibles e isotérmicos, son, las equidenominadas, iguales entre sí, **independientemente de los estados intermedios**. Por consiguiente, es pertinente afirmar (C. T. G. y Q., Cap. 9 y 3) que, **bajo las expresadas condiciones de isothermicidad y reversibilidad, las cantidades de calor y trabajo constituyen variaciones de funciones de estado del sistema, que se denominan respectivamente, y en general, energía ligada y energía libre, de Helmholtz, y representaremos con las letras K y A.**

Convendremos en identificar la cantidad de calor intercambiada isotérmicamente y también reversiblemente, con el **incremento de la energía ligada**

$${}_r(Q)_T = \Delta K, \quad (12)$$

y a la cantidad de trabajo, bajo las mismas condiciones, con el **decremento de la energía libre de Helmholtz**

$${}_r(W)_T = -\Delta A \quad (13)$$

Por consiguiente, reemplazando en (1) según (12) y (13) resulta

$$\Delta E = \Delta K + \Delta A \quad (14)$$

excluyendo las condiciones restrictivas ahora innecesarias.

En particular, cuando el proceso es **isóbaro** además de **reversible** e **isotermo**, y por consiguiente, corresponde utilizar la relación

$$\Delta H = {}_r(Q - W')_{T,P} \quad (15)$$

donde ΔH y W' representan respectivamente el **incremento de la entalpía** y el **trabajo neto** (C. T. G. y Q., Cap. 4, P. 8), renovando las anteriores consideraciones, se llega a la conclusión de que la **cantidad de calor** y la **cantidad de trabajo neto** intercambiadas reversible, isóbara e isotérmicamente constituyen también variaciones de funciones de estado, la **energía ligada**, K , y la **energía libre de Gibbs**, F .

Convendremos en poner

$${}_r(W')_{T,P} = -\Delta F \quad (16)$$

y, como anteriormente,

$${}_r(Q)_{T,P} = \Delta K \quad (17)$$

de modo que, sustituyendo en (15) según (16) y (17), resulta

$$\Delta H = \Delta K + \Delta F \quad (18)$$

Finalmente, conviene destacar que de (14) y (18) se deducen respectivamente,

$$E = K + A \quad (19)$$

y

$$H = K + F \quad (20)$$

Por otra parte, siendo la cantidad de calor intercambiada reversible e isotérmicamente igual al producto de la temperatura absoluta invariable que caracteriza al proceso por el incremento entrópico correspondiente (C. T. G. y Q., Cap. 10),

$${}_r(Q)_T = T \Delta S \quad (21)$$

corresponde poner

$$\Delta K = T \Delta S \quad (22)$$

y

$$K = TS \quad (23)$$

motivo por el cual la energía ligada es también denominada **termotropía**. Luego, las relaciones (14) y (18) pueden escribirse de este modo:

$$\Delta E = T \Delta S + \Delta A \quad (24)$$

$$\Delta H = T \Delta S + \Delta F, \quad (25)$$

como también las (19) y (20) de este otro,

$$E = TS + A \quad (26)$$

y

$$H = TS + F \quad (27)$$

A partir de (26) y (27) surgen las nuevas expresiones de las energías libres de Gibbs y Helmholtz, que son respectivamente

$$F = H - TS \quad (28)$$

y

$$A = E - TS \quad (29)$$

3) ECUACIONES DE GIBBS-HELMHOLTZ

Las ecuaciones (24) y (25) han sido denominadas **preecuaciones de G. H.**, y constituyen los antecedentes necesarios en el desarrollo que nos hemos propuesto. Se trata de establecer mediante las citadas relaciones otras expresiones que den cuenta de la variación del incremento de A o F en función de la temperatura a causa del cambio que experimenta por el mismo motivo el incremento de la energía ligada o termotropía. Por consiguiente, es preciso determinar, en primer término, la relación existente entre el incremento de la energía ligada, el incremento de la energía libre, o más precisamente, su decremento, y la temperatura.

a) Teorema de Helmholtz o de Gibbs-Helmholtz.*

Procederemos por partes.

1) La variación relativa del incremento de la energía ligada experimentado por un sistema al pasar de una isoterma a otra correspondiente, supuestas ambas recorridas reversiblemente, es igual a la variación relativa de las pertinentes temperaturas absolutas.

Es esta una consecuencia inmediata del teorema de Carnot y del teorema de las temperaturas absolutas: en todo ciclo de Carnot desarrollado reversiblemente, cualquiera sea el sistema, se verifica que

$$\frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I} = \frac{T_I - T_{II}}{T_I} \quad (30)$$

Ahora bien; de acuerdo a (21) y (22) resulta que

$${}_r(Q)_T = T \Delta S = \Delta K \quad (31)$$

y por tanto,

$$Q_I = T_I \Delta S = (\Delta K)_I \quad (32)$$

$$Q_{II} = T_{II} \Delta S = (\Delta K)_{II} \quad (33)$$

prescindiendo de la mención de condiciones restrictivas. I y II se refieren a las isothermas correspondientes, esto es, a transformaciones isotérmicas de estados extremos equidenominados (iniciales o finales) isentrópicos, y por consiguiente, caracterizadas por iguales incrementos entrópicos,

$$(\Delta S)_I = (\Delta S)_{II} \quad (34)$$

Luego, sustituyendo en (30) según (32) y (33), tendremos,

$$\frac{T_I \Delta S - T_{II} \Delta S}{T_I \Delta S} = \frac{(\Delta K)_I - (\Delta K)_{II}}{(\Delta K)_I} = \frac{T_I - T_{II}}{T_I} \quad (35)$$

2) Por otra parte, sobre cada isoterma correspondiente, el incremento de la energía ligada es igual y de signo contrario al propio incre-

* En el desarrollo que se inicia a continuación, se utiliza un aspecto o propiedad del ciclo de Carnot que, generalmente, no se destaca suficientemente: la independencia de la eficiencia del mismo de la extensión o longitud de las isothermas y también de las adiabáticas, además del agente de transformación, etc.

mento parcial de la energía libre, cualquiera sea su modalidad, provocado por variación exclusiva de la entropía. En efecto; según (24) y (14), (18) y (25), resulta,

$$\Delta A = \Delta E - \Delta K = \Delta E - T \Delta S \quad (36)$$

$$\Delta F = \Delta H - \Delta K = \Delta H - T \Delta S \quad (37)$$

y para la entropía como única extensidad variable, respectivamente,

$$\Delta_s A = - T \Delta S \quad (38)$$

$$\Delta_s F = - T \Delta S \quad (39)$$

La simple inspección de las relaciones (32), (33), (38) y (39) revela los resultados anunciados:

$$(40) \quad (\Delta K)_I = (-\Delta_s A)_I \quad (\Delta K)_I = (-\Delta_s F)_I \quad (42)$$

$$(41) \quad (\Delta K)_{II} = (-\Delta_s A)_{II} \quad (\Delta K)_{II} = (-\Delta_s F)_{II} \quad (43)$$

3) Reemplazando (35) según (40), (41), (42) y (43) resultan

$$\frac{(\Delta K)_I - (\Delta K)_{II}}{(\Delta K)_I} = \frac{(-\Delta_s A)_I - (-\Delta_s A)_{II}}{(-\Delta_s A)_I} = \frac{T_I - T_{II}}{T_I} \quad (44)$$

$$\frac{(\Delta K)_I - (\Delta K)_{II}}{(\Delta K)_I} = \frac{(-\Delta_s F)_I - (-\Delta_s F)_{II}}{(-\Delta_s F)_I} = \frac{T_I - T_{II}}{T_I} \quad (45)$$

(Nótese que constituyen nuevas expresiones de la eficiencia o rendimiento del ciclo de Carnot, inclusive diferenciadas.)

De (44) y (45) resulta que la variación relativa del incremento de la energía ligada experimentado por un sistema al pasar de una isoterma a otra correspondiente, supuestas ambas recorridas reversiblemente, cualquiera sea el sistema, es igual a la variación relativa del incremento parcial de la energía libre de Helmholtz o de la energía libre de Gibbs, si se procede isobáricamente y, en cualquiera de los dos casos, por variación exclusiva de la entropía.

Consideramos muy importante destacar aquí, que en tanto los decrecimientos parciales de A y F se originan por variación exclusiva de S, como ya se dijo, la variación relativa, provocada por el cambio de temperatura, exige la constancia de S a causa del carácter isentrópico de las adiabáticas que relacionan los estados homólogos de las isotermas correspondientes.

4) En el caso particular de isotermas correspondientes caracterizadas por temperaturas indefinidamente próximas (ciclo de Carnot a variación infinitesimal de la temperatura), de modo que

$$T_I - T_{II} = dT \quad (46)$$

las relaciones (44) y (45) toman las siguientes formas,

$$\frac{d(\Delta K)}{(\Delta K)_I} = \frac{d(\Delta_s A)}{(\Delta_s A)_I} = \frac{dT}{T_I} \quad (47)$$

y

$$\frac{d(\Delta K)}{(\Delta K)_I} = \frac{d(\Delta_s F)}{(\Delta_s F)_I} = \frac{dT}{T_I} \quad (48)$$

5) Estamos en condiciones de enunciar el teorema de G. H. Si a partir de (47) y (48), previa introducción en esas expresiones de las derivadas parciales cuando corresponda, despejamos, en cada caso, el incremento de K, resultan, prescindiendo del índice destinado a caracterizar la isoterma (I), a fin de alcanzar mayor generalidad.

$$\Delta K = -(\Delta_s A) = T \left[\frac{\delta(-\Delta_s A)}{\delta T} \right]_S \quad (49)$$

donde S al pie del paréntesis recto destaca la invariabilidad de la entropía durante el cambio infinitesimal de temperatura (transformación adiabática). Del mismo modo hallamos

$$\Delta K = -(\Delta_s F) = T \left[\frac{\delta(-\Delta_s F)}{\delta T} \right]_S \quad (50)$$

(49) y (50) constituyen la expresión matemática del teorema de Gibbs-Helmholtz que enunciaremos así:

En toda transformación isotérmica que un cierto sistema puede recorrer reversiblemente, el incremento de la energía ligada es igual al producto de la temperatura absoluta propia de la isoterma considerada por la derivada del decremento parcial de la energía libre de Helmholtz, o también de la energía libre de Gibbs si se opera isobáricamente, determinado por la variación exclusiva de la entropía.

Remitimos al lector a la lectura de Perrin, **Les Principes**, página 165 y sgts.; **Les éléments**, pág. 437; a Bruhat, **Thermodynamique**, página 164 y sgts.; etc., etc., y en particular al excelente trabajo de J. Palacios titulado "La fórmula de Gibbs-Helmholtz y el concepto de la afinidad", **Anales de Sociedad Española de Física y Química**, tomo XXVIII, marzo de 1930, pág. 223. Surgirá con evidencia la sencillez, precisión y claridad de nuestra demostración.

b) Las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz.

Si en las relaciones (36) y (37) reemplazamos el incremento de la energía ligada, respectivamente, según (49) y (50), resultan

$$\Delta A = \Delta E + T \left[\frac{\delta (\Delta_s A)}{\delta T} \right]_S \quad (51)$$

y

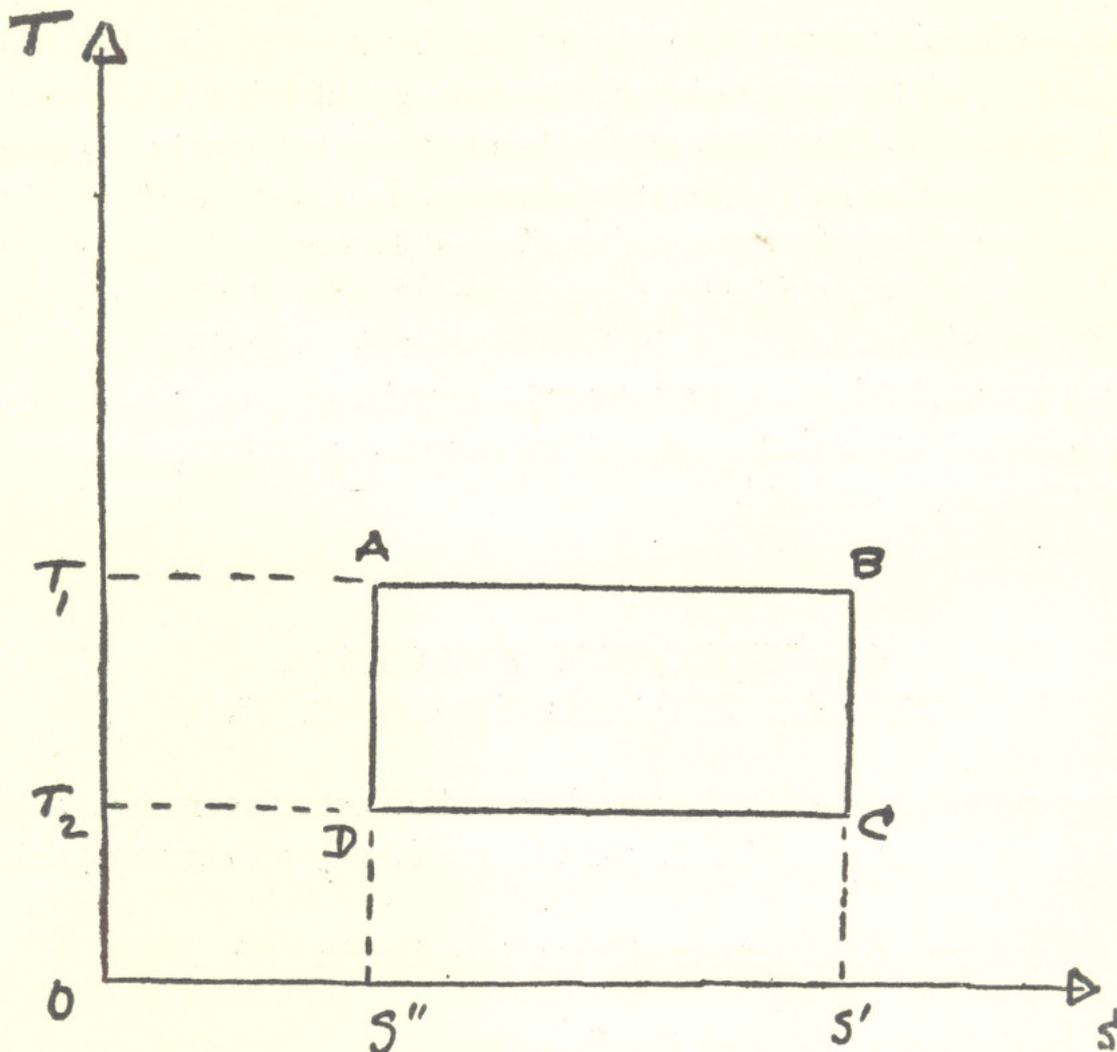
$$\Delta F = \Delta H + T \left[\frac{\delta (\Delta_s F)}{\delta T} \right]_{S, P} \quad (52)$$

que son las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz, denominadas, respectivamente, primera y segunda. La letra S, utilizada como subíndice interior al paréntesis, significa constancia de las restantes extensidades, excluída la entropía. Se destaca la intensidad invariable, presión, en (52).

c) Representación gráfica.

Mediante un diagrama entrópico (Gibbs), más exactamente, un diagrama entropía-temperatura, la precedente exposición resulta más

sencilla aún. Es sabido que tomando en abscisas la entropía, y en ordenadas, la temperatura absoluta, a todo ciclo de Carnot recorrido reversiblemente corresponde un rectángulo cuya área es la variación absoluta del incremento de la energía ligada al pasar de una a otra isoterma correspondientes, y, también, la variación absoluta del decremento de la energía libre, cualquiera sea su modalidad, conforme a (38) y (39), cuando se trate de decrecimientos parciales debidos únicamente a la variación de la entropía, y se cumplan las restantes condiciones ya mencionadas. En efecto:



$$(53) \quad \text{área } S''ABS' = T_I (S' - S'') = T_I \frac{Q_I}{T_I} = Q_I = (\Delta K)_I = (-\Delta_s A)_I$$

$$(54) \quad \text{área } S''DCS' = T_{II} (S' - S'') = T_{II} \frac{Q_{II}}{T_{II}} = Q_{II} = (\Delta K)_{II} = (-\Delta_s A)_{II}$$

$$(55) \quad \text{área ABCD} = Q_I - Q_{II} = (K)_I - (\Delta K)_{II} = (-\Delta_S A)_I - (-\Delta_S A)_{II}$$

La variación relativa de (ΔK) o de $(-\Delta_S A)$ resulta ser representable por el cociente,

(56)

$$\frac{\text{área ABCD}}{\text{área S'ABS'}} = \frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I} = \frac{(\Delta K)_I - (\Delta K)_{II}}{(\Delta K)_I} = \frac{(-\Delta_S A)_I - (-\Delta_S A)_{II}}{(-\Delta_S A)_I}$$

etcétera, etc.

Nota.— Consideramos importante señalar aquí el significado de la letra S (entropía) ubicada entre el símbolo Δ y la letra subsiguiente, a modo de subíndice. Expresa, según lo expresamos oportunamente, no una restricción, sino, al contrario, destaca la causa de la variación. Claro está que al propio tiempo descubre al lector las causas de variación no consideradas, o fijadas expresamente. En el presente caso, la letra mencionada utilizada en la forma referida, **significa además que las restantes extensidades permanecen constantes**, lo que puede expresarse usando subíndices adecuados colocados exteriormente. Volveremos en la oportunidad.

4) DEDUCCION ANALITICA DE LAS ECUACIONES DE G. H.

Complementando el anterior desarrollo, estableceremos a continuación, las ecuaciones de G. H. por vía analítica y en concordancia con aquél.

a) Comenzaremos por considerar la relación (29)

$$A = E - TS \quad (29)$$

cuya diferencial es

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (57)$$

Por otra parte, conforme a la mencionada convención de Lewis y Randall,

$$dE = Q - W \quad (58)$$

(donde Q y W pueden representar indistintamente cantidades infinitesimales o finitas). Por otra parte, W que, en general, simboliza suma de los diversos trabajos posibles, puede expresarse mediante la relación

$$W = \sum_{i=1}^{i=n} Y_i dX_i \quad (59)$$

suma de trabajos elementales generalizados, producto cada uno de ellos, de una fuerza generalizada, Y_i , cualquiera sea, por un desplazamiento generalizado elemental, dX_i , correspondiente. Ahora bien; en el caso de que el proceso se desarrolle a desplazamientos generalizados todos nulos, la expresión (58) se reducirá a la siguiente,

$$(dE = Q)_{x_1, \dots} \quad (60)$$

Si, por otra parte, el intercambio de la cantidad elemental de calor se efectúa reversiblemente, y

$$_r(Q = TdS) \quad (61)$$

resulta, sustituyendo en (60) según (61), que

$$(dE = TdS)_{x_1, \dots} \quad (62)$$

Finalmente, reemplazando en (57) según (62) obtenemos

$$(dA = SdT)_{x_1, \dots} \quad (63)$$

de donde

$$\left(\frac{\delta A}{\delta T} = -S \right)_{x_1, \dots} \quad (64)$$

o

$$\left(-\frac{\delta A}{\delta T} = S \right)_{x_1, \dots} \quad (65)$$

que expresa que, bajo las mencionadas condiciones restrictivas, la entropía del sistema es igual a la derivada parcial de la energía libre de Helmholtz con respecto a la temperatura absoluta precedida de signo negativo.

Sustituyendo en (29) según (65) en definitiva hallamos

$$A = E + T \left(\frac{\delta A}{\delta T} \right)_{x_1, \dots} \quad (66)$$

expresión que se acostumbra denominar **ecuación de Helmholtz**, y se refiere a **un estado cualquiera del sistema**. Por consiguiente la relación (66) es aplicable a los estados extremos de una transformación isotérmica, 1 y 2.

$$A_1 = E_1 + T_1 \left(\frac{\delta A_1}{\delta T} \right)_{x_1, \dots} \quad (67)$$

y

$$A_2 = E_2 + T_2 \left(\frac{\delta A_2}{\delta T} \right)_{x_1, \dots} \quad (68)$$

El incremento de A sobre la mencionada isoterma será igual a

$$A_2 - A_1 = E_2 - E_1 + T \left(\frac{\delta A_1}{\delta T} - \frac{\delta A_2}{\delta T} \right)_{x_1, \dots} \quad (69)$$

esto es,

$$\Delta A = \Delta E + T \left(\frac{\delta \Delta A}{\delta T} \right)_{x_1, \dots} \quad (70)$$

que es la denominada primera ecuación de G. H. o ecuaciones de G. H. para la energía libre de Helmholtz.

Análogamente, a partir de la relación (28)

$$F = H - TS = E + PV - TS \quad (28)$$

y de su diferencial

$$dF = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \tag{71}$$

llegaremos a la segunda ecuación de G. H.

En efecto;

$$dE = Q - W = Q - PdV - W' \tag{72}$$

donde, W' representa trabajo neto, o más exactamente, suma de trabajos excluido el de expansión-compresión a presión constante. Por consiguiente, renovando lo expuesto ya, pondremos

$$W' = \sum_{i=2}^{i=n} Y_i dX_i$$

siendo

$$X_i = V$$

Ahora bien; si convenimos en operar a presión constante, y a todo otro X_i también constante, exceptuado el volumen, la relación (72) se reducirá a

$$(dE = TdS - PdV)_{P, X_2, \dots} \tag{73}$$

supuesto

$${}_rQ = TdS$$

Por consiguiente, sustituyendo en (71) según (73) resulta

$$(dF = -SdT)_{P, X_2, \dots} \tag{74}$$

de donde

$$\left(\frac{\delta F}{\delta T} = -S \right)_{P, X_2, \dots} \tag{75}$$

$$o \quad \left(- \frac{\delta F}{\delta T} = S \right)_{P, X_2, \dots} \quad (76)$$

Luego, reemplazando en (28) según (76), sale

$$F = H + T \left(\frac{\delta F}{\delta T} \right)_{P, X_2, \dots} \quad (77)$$

que es frecuente denominar **ecuación de Gibbs**, y se refiere a un estado cualquiera del sistema.

Ahora bien; para los estados extremos de una transformación isotérmica y también isobárica, tendremos

$$F_1 = H_1 + T \left(\frac{\delta F_1}{\delta T} \right)_{P, X_2, \dots} \quad (78)$$

$$y \quad F_2 = H_2 + T \left(\frac{\delta F_2}{\delta T} \right)_{P, X_2, \dots} \quad (79)$$

El incremento de F sobre la isoterma será

$$\Delta F = \Delta H + T \left(\frac{\delta \Delta F}{\delta T} \right)_{P, X_2, \dots} \quad (80)$$

resultante de restar (78) de (79). (C. Q. G. y Q., Cap. 11, pág. 9.)

Nueva nota.

Nuestra "Nota" anterior (pág. 170), debe ser completada aquí a fin de que la concordancia entre los dos establecimientos que hemos desarrollado, sea total. Las condiciones restrictivas mencionadas en la segunda deducción parece no coincidieran con las menciones de variabilidad exclusiva y también restricciones de la primera. La circunstancia de que en el primer desarrollo se haya definido y utilizado el concepto de **isoterma correspondiente**, y se **eludan los trabajos adiabáticos** así como los **isotérmicos**, permite en ese caso reducir las limitaciones en la formulación, que son implícitas. En el segundo desarrollo son ineludibles.

Finalmente, a fin de señalar la constancia del "Contenido químico" se acostumbra por algunos autores, en vista de ulteriores aplicaciones, a destacar esa condición mediante la expresión en forma de subíndice de la invariabilidad del **número molar**, por ejemplo, de una especie química simbólica. Es lo que hemos hecho en nuestros "Capítulos de Termodinámica General y Química" (Cap. 11).

Bibliografía

- Lewis and Randall; Thermodynamics, etc., Mc. Graw-Hill, 1923.
Epstein; Text-book of Thermodynamics, Wiley, 1937.
Noyes and Sherrill; A course of Study in Chemical Principles, Macmillan, 1938.
Keenan; Thermodynamics, Wiley, 1941.
Mac Dougall; Thermodynamics and Chemistry, Wiley, 1939.
Bruhat; Thermodynamique, Masson.
Page; Introduction to theoretical physics, Van Nostrand, 1945.
Jellinek; Lehrbuch der Physikalschen Chemie, Enke.
Allen and Maxwell; A text-book of heat, Macmillan.
Zemansky; Heat and Thermodynamics, Mc Graw-Hill.
Plank; Termodinámica, Calpe.
Palacios; Termodinámica, Madrid.
Palacios; Anales de Sociedad Española de Física y Química, tomo XXVIII.
Duhem; Thermodynamics and Chemistry, Herman.
Fermi; Thermodynamics, Prentice.
Adams and Hilding; Fundamentals of Thermodynamics, Harper.
Hoare; A text-book of Thermodynamics, Arnold.
Dodge; Chemical Enrineering Thermodynamics, Mc. Graw-Hill.
Steiner; Introduction to chemical thermodynamics, Mc. Graw-Hill.
Guggenheim; Modern Thermodynamics by the methods of W. Gibbs, Methuen.
Butler; Chemical Thermodynamics, Mac Millan.
Duhem; Traité d'énergétique, Gauthier-Villars.
Michaud; Energétique, Gauthier-Villars.
Perrin; Les principes, Herman.
Perrin; Les éléments, Michel.
Gibbs; The colleted works, Longmans.
Etcétera, etc.