



# *TEMA 13*

## *POTENCIALES TERMODINÁMICOS*

---

- 1. INTRODUCCIÓN*
- 2. TRANSFORMADA DE LEGENDRE*
- 3. REPRESENTACIONES TERMODINÁMICAS EN TÉRMINOS DEL POTENCIAL DE HELMHOLTZ*
- 4. ENTALPÍA Y POTENCIAL DE GIBBS*
  - a- ENTALPÍA*
  - b- POTENCIAL TERMODINÁMICO DE GIBBS*
- 5. RELACIONES ENTRE REPRESENTACIONES TERMODINÁMICAS: ECUACIONES DE GIBBS-HELMHOLTZ*
- 6. TRANSFORMADAS DE LEGENDRE A PARTIR DE LA REPRESENTACIÓN ENTRÓPICA: FUNCIONES DE MASSIEU-PLANCK*



# REFERENCIAS

---



**J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica) (1989):**  
**Capítulo 10: (Funciones termodinámicas)**

**F. Tejerina (Termodinámica: Tomo 1) (1976):**  
**Capítulo 11: (Potenciales termodinámicos)**



# 1. INTRODUCCIÓN

→ *Dos potenciales termodinámicos:  $U$  y  $S$*        $U=U(S,V,...)$        $S=S(U,V,...)$

→ *Algunas de sus variables naturales no son muy prácticas*

↔ *(Dificultad en la realización experimental)*

⇒ *Deducir otras funciones (Potenciales termodinámicos)*

↔ *Transformada de Legendre*



## 2. TRANSFORMACIÓN DE LEGENDRE

- Supongamos que partimos de una función  $\phi = \phi(x_1, x_2, \dots)$  y queremos obtener  $\psi = \psi(y_1, x_2, \dots)$  que contenga la misma información

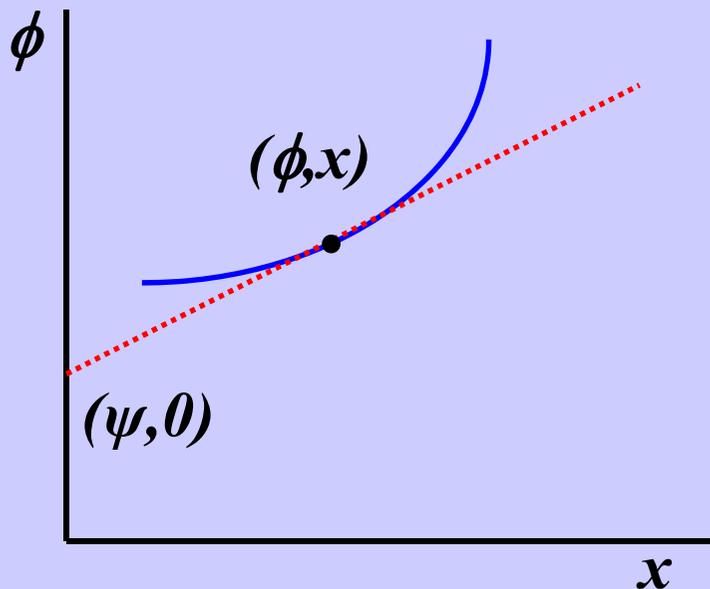
$\leftrightarrow$  *Transformada de Legendre*  $\rightarrow$  *Representación geométrica*

- Una curva está bien definida por:

\* Un conjunto de puntos que cumplen una función: P.j.  $\phi = \phi(x)$

\* Una familia de líneas tangentes a dicha curva (Pendiente  $d\phi/dx$  y su ordenada en el origen  $\psi$ )  $\leftrightarrow \psi = \psi(d\phi/dx)$

$\Rightarrow \phi = \phi(x)$  y  $\psi = \psi(d\phi/dx)$  contendrán la misma información



$$\phi - \Psi = \left( \frac{d\phi}{dx} \right) (x - 0)$$

$$\Psi = \phi - x \left( \frac{d\phi}{dx} \right)$$

*La función  $\psi$  es la Transformada de Legendre de la función  $\phi$  respecto a la variable  $x$*



→ **Generalizar el resultado anterior:**

$$\Psi = \phi - x \left( \frac{d\phi}{dx} \right)$$

\* **Transformada de Legendre de la función  $\phi = \phi(x_1, x_2, \dots)$  respecto a la variable  $x_1$ :**

$$\Psi(y_1, x_2, \dots) = \phi(x_1, x_2, \dots) - x_1 \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots}$$

$$y_1 = \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots}$$

$$\Rightarrow \Psi = \phi - x_1 y_1$$

\* **Transformada de Legendre respecto de varias variables:**

$$\Psi(y_1, y_2, \dots) = \phi(x_1, x_2, \dots) - x_1 \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots} - x_2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_2} \right)_{x_1, \dots} - \dots$$

$$y_1 = \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots}$$

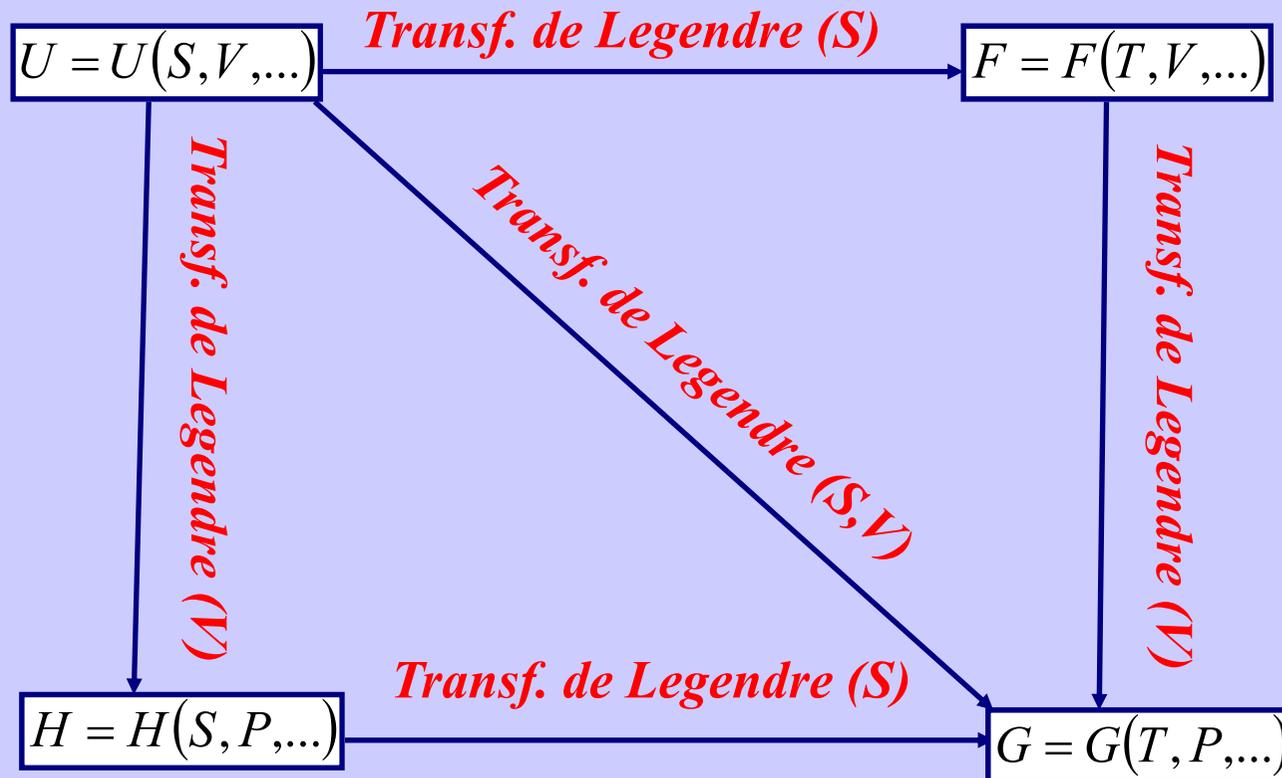
$$y_2 = \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_2} \right)_{x_1, \dots}, \dots$$

$$\Rightarrow \Psi = \phi - x_1 y_1 - x_2 y_2 - \dots$$

↔ **Herramienta matemática para deducir nuevas funciones potenciales a partir de las que ya se conocen**



$$U = U(S, V, \dots):$$





### 3. REPRESENTACIONES TERMODINÁMICAS EN TÉRMINOS DEL POTENCIAL DE HELMHOLTZ

$U = U(S, V, \dots)$ :  $\rightarrow$  *Transformada de Legendre de U respecto a S*

$$F = U - S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \dots}$$

$\leftrightarrow$  *Ecuación de Gibbs para procesos reversibles:*

$$F = U - TS$$

*F: Energía de Helmholtz*

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV + \dots$$

$$F = F(T, V, \dots)$$

$\rightarrow$  *Derivadas primeras:*

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \dots} = -S(T, V, \dots) \Rightarrow S = S(T, V, \dots)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \dots} = -P(T, V, \dots) \Rightarrow P = P(T, V, \dots)$$

$\rightarrow$  *Derivadas segundas:*

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = - \frac{C_V}{T} \Rightarrow C_V = C_V(T, V, \dots)$$

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = \frac{1}{\kappa_T V} \Rightarrow \kappa_T = \kappa_T(T, V, \dots)$$



**\* Sentido de evolución y condiciones de equilibrio:**

$$dF \leq -SdT - PdV$$

→ **Tendencia al equilibrio:**  $dF < 0$

→ **Estado de equilibrio:**  $dF = 0$  y  $d^2F > 0 \Rightarrow$  **Mínimo local de la energía de Helmholtz**

**\* Sistemas abiertos:**

$$dU = TdS + \sum_i A_i da_i + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT + \sum_i A_i da_i + \sum_j \mu_j dn_j$$

**Potencial químico:**

$$\mu_j = \left( \frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{T, a_i, n_{k \neq j}}$$

**Ecuación de Euler para sistemas abiertos:**

$$U = TS + \sum_i A_i a_i + \sum_j \mu_j n_j$$

$$\Rightarrow F = \sum_i A_i a_i + \sum_j \mu_j n_j$$



## 4. ENTALPÍA Y POTENCIAL DE GIBBS

### a)- Entalpía

$U = U(S, V, \dots)$ :  $\rightarrow$  *Transformada de Legendre de U respecto a V*

$$H = U - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \dots}$$

$\leftrightarrow$  *Ecuación de Gibbs para procesos reversibles:*

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP + \dots$$

**H: Entalpía**

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

$\rightarrow$  *Derivadas primeras:*

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, \dots} = T(S, P, \dots) \Rightarrow T = T(S, P, \dots)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, \dots} = V(S, P, \dots) \Rightarrow V = V(S, P, \dots)$$

$\rightarrow$  *Derivadas segundas:*

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P$$

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P = \frac{T}{C_P} \Rightarrow C_P = C_P(S, P, \dots)$$

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S = -\kappa_S V \Rightarrow \kappa_S = \kappa_S(S, P, \dots)$$



*\* Sentido de evolución y condiciones de equilibrio:*

$$dH \leq TdS + VdP$$

→ *Tendencia al equilibrio:*  $dH < 0$

→ *Estado de equilibrio:*  $dH = 0$  y  $d^2H > 0 \Rightarrow$  *Mínimo local de la entalpía*

*\* Sistemas abiertos:*

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

*Potencial químico:*

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}}$$

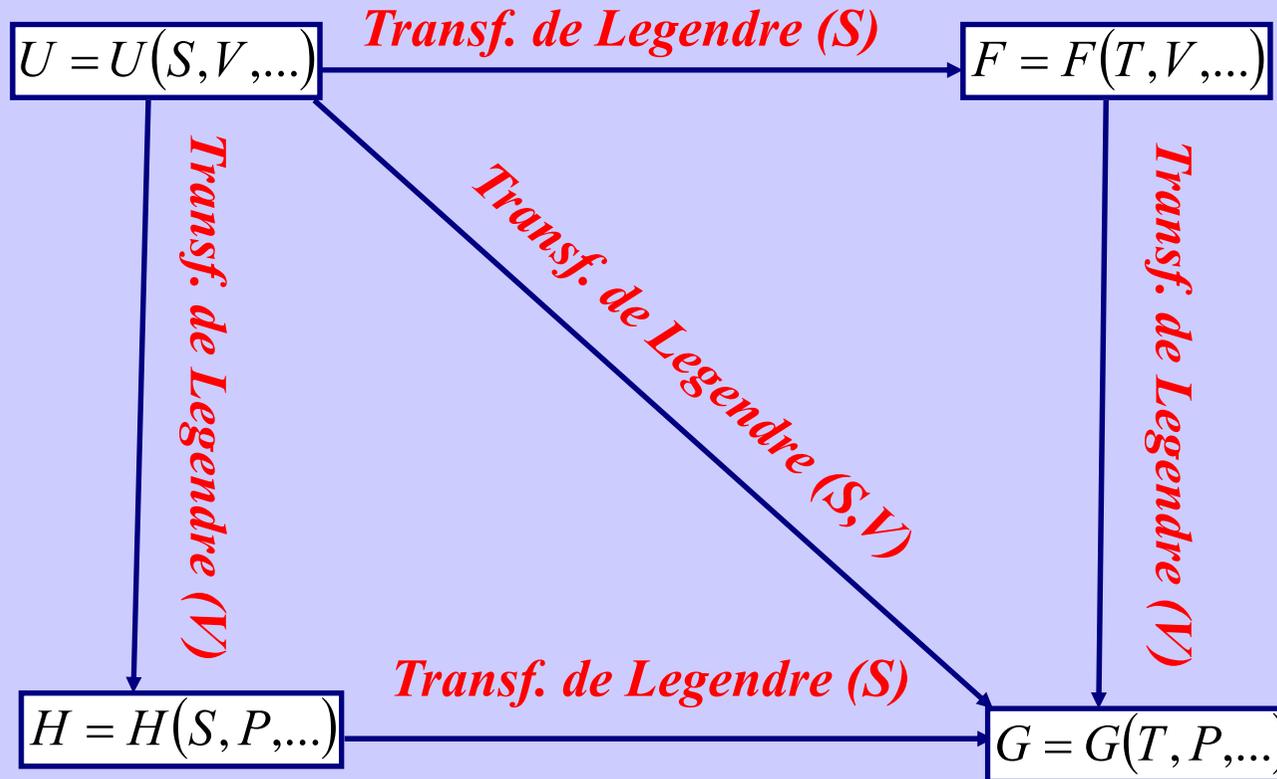
*Ecuación de Euler para sistemas abiertos:*

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$\Rightarrow H = TS + \sum_i \mu_i n_i$$



$$U = U(S, V, \dots):$$





## **b)- Potencial termodinámico de Gibbs**

$U = U(S, V, \dots)$ :  $\rightarrow$  **Transformada doble de Legendre de  $U$  respecto a  $S$  y  $V$**

$\Rightarrow H = H(S, P, \dots)$ :  $\rightarrow$  **Transformada de Legendre de  $H$  respecto a  $S$**

$\Rightarrow F = F(T, V, \dots)$ :  $\rightarrow$  **Transformada de Legendre de  $F$  respecto a  $V$**

$$G = F - V \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \dots}$$

$$dF = -SdT - PdV + \dots$$

$$G = F + PV = U - TS + PV$$

$$dG = -SdT + VdP + \dots$$

**$G$ : Energía de Gibbs**  $G = G(T, P, \dots)$

$\rightarrow$  **Derivadas primeras:**

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \dots} = -S(T, P, \dots) \Rightarrow S = S(T, P, \dots)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \dots} = V(T, P, \dots) \Rightarrow V = V(T, P, \dots)$$

$\rightarrow$  **Derivadas segundas:**

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \frac{C_P}{T} \Rightarrow C_P = C_P(T, P, \dots)$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = -\kappa_T V \Rightarrow \kappa_T = \kappa_T(T, P, \dots)$$



**\* Sentido de evolución y condiciones de equilibrio:**

$$dG \leq -SdT + VdP$$

→ **Tendencia al equilibrio:**  $dG < 0$

→ **Estado de equilibrio:**  $dG = 0$  y  $d^2G > 0$  ⇒ **Mínimo local de la energía de Gibbs**

**\* Sistemas abiertos:**

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

**Potencial químico:**

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

**Ecuación de Euler para sistemas abiertos:**

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$\Rightarrow G = \sum_i \mu_i n_i$$

→ **1 compuesto**

$$G = \mu n \rightarrow g = \frac{G}{n} = \mu$$

**Potencial de Gibbs molar**



**\* Sistema simple abierto monocomponente**

**a)- Expresiones de las diferenciales de los potenciales termodinámicos :**

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dn$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

**b)- Potencial químico:**

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

**c)- Ecuación de Euler y las definiciones de los potenciales:**

$$U = T S - P V + \mu n$$

$$F = -P V + \mu n$$

$$H = T S + \mu n$$

$$G = \mu n$$



*\* El coeficiente de dilatación térmica y el de compresibilidad isoterma de cierto gas real vienen dados por las expresiones:*

$$\alpha = \frac{V - b}{TV}$$

$$\kappa_T = \frac{V - b}{pV}$$

*siendo  $b=0.0364$  l/mol.*

*Calcule  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  cuando manteniendo la temperatura constante a 300 K, se comprime un mol de dicho gas desde 1 a 2 bar.*



### d)- Relaciones de Maxwell

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dn$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

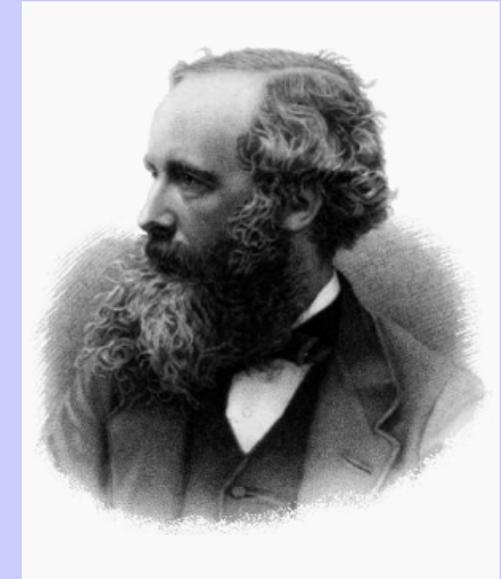
← Condiciones de Schwartz →

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

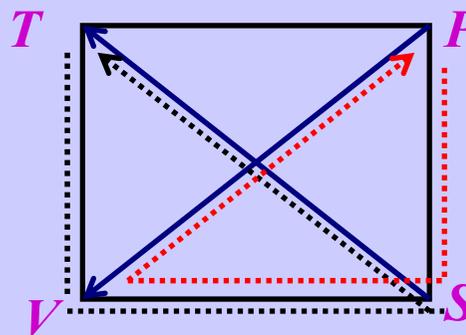
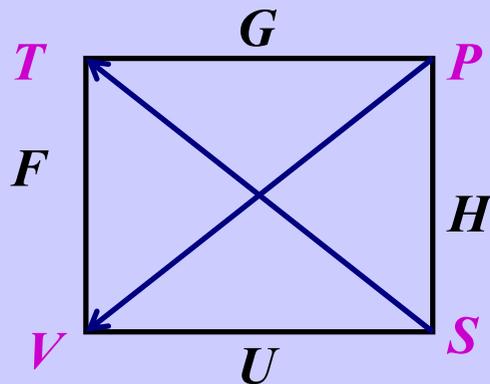
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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



**James Clerk Maxwell**  
(1831-1879)

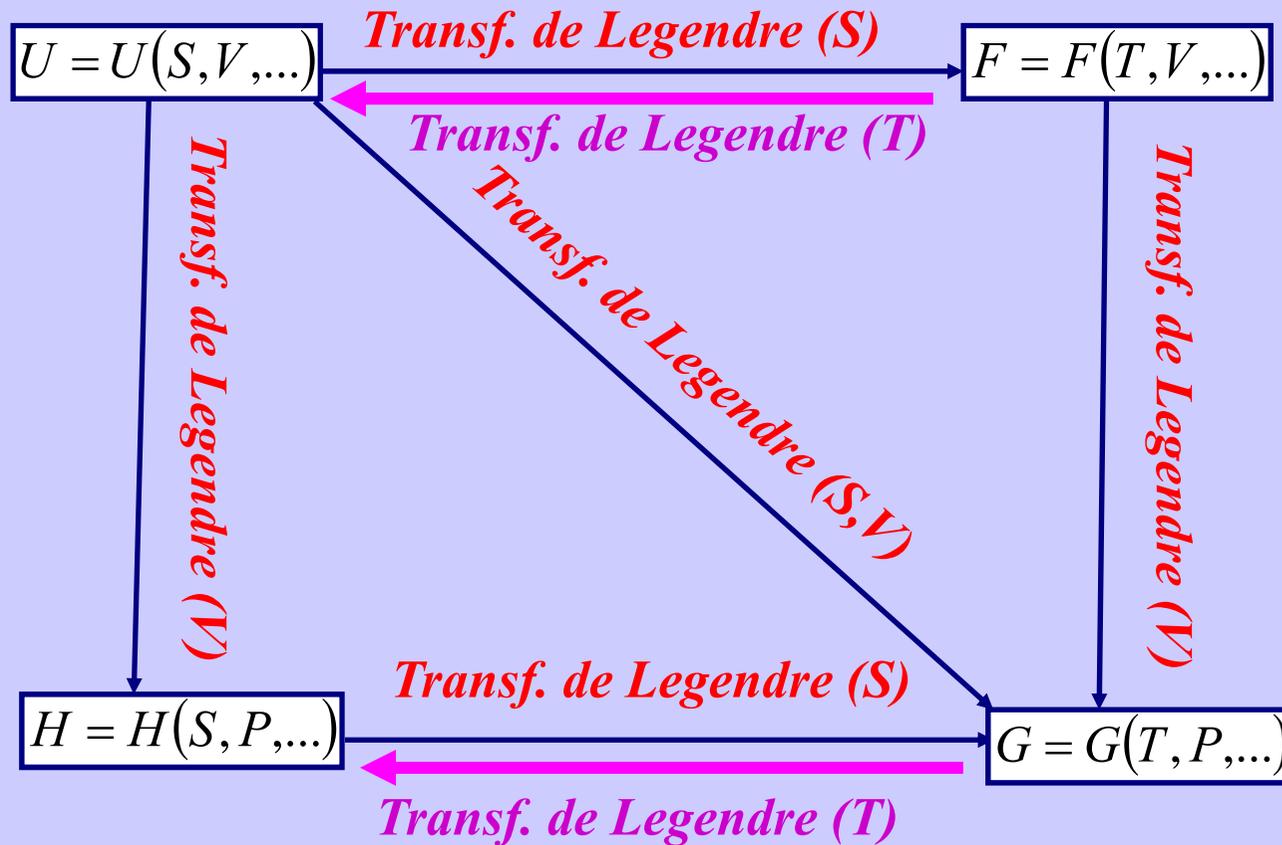
### e)- Regla nemotécnica (1929 Max Born):



**Max Born**  
(1882-1970)



# 5. RELACIONES ENTRE REPRESENTACIONES TERMODINÁMICAS ECUACIONES DE GIBBS-HELMHOLTZ





**- Transformada de Legendre de  $F$  respecto de  $T$ :**

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow \frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta U}{T^2} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta F}{T} \right) \right]_V$$

***1ª Ecuación de Gibbs-Helmholtz***

**- Transformada de Legendre de  $G$  respecto de  $T$ :**

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow \frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_P$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta H}{T^2} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P$$

***2ª Ecuación de Gibbs-Helmholtz***



*\* Dos moles de oxígeno, cuyo comportamiento se supone ideal, evolucionan reversible e isobáricamente desde 25°C y 1 bar hasta 50°C. Calcúlense las variaciones de las siguientes funciones termodinámicas:*

*a)- Energía interna*

*b)- Entalpía*

*c)- Entropía*

*d)- Potencial de Helmholtz*

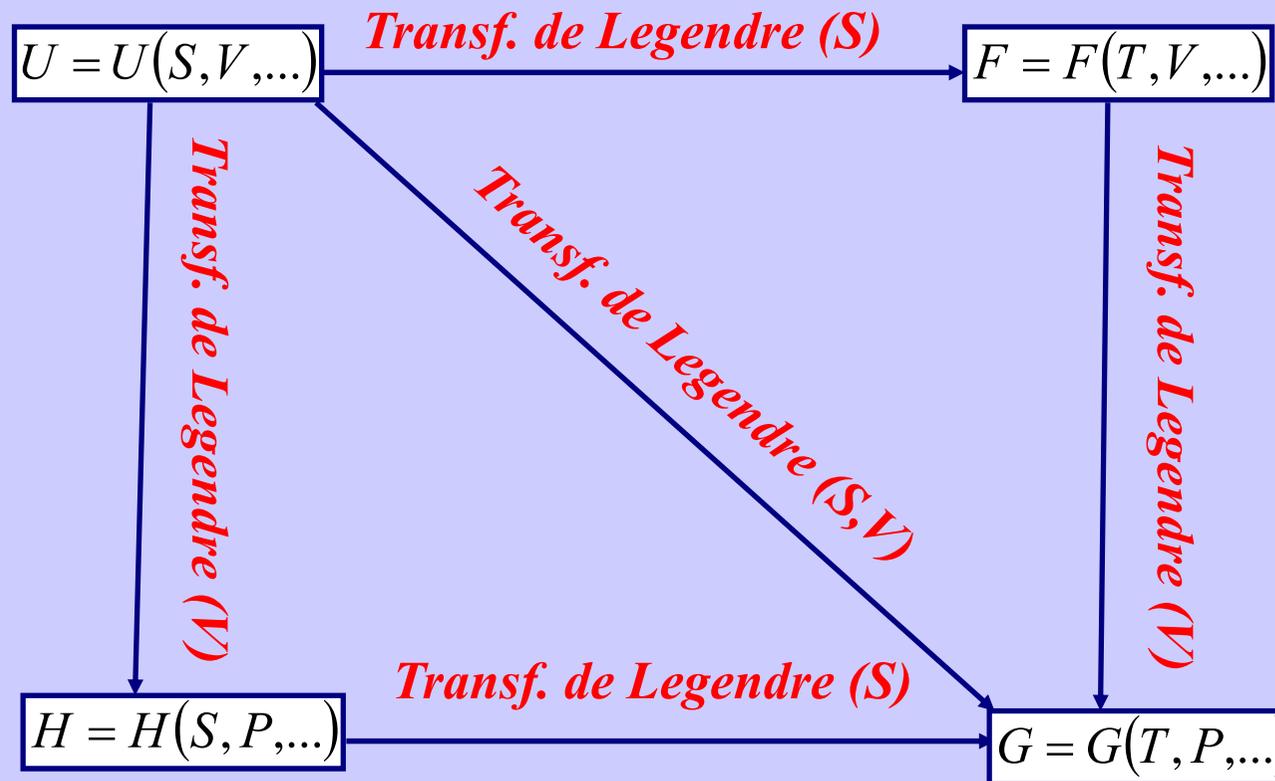
*e)- Potencial de Gibbs*

*Supóngase que la entropía molar del oxígeno a 25 °C y 1 bar vale 205.28 J/mol.K y que el calor molar a presión constante es 29.31 J/mol.K.*



## 6. TRANSFORMADA DE LEGENDRE A PARTIR DE LA REPRESENTACIÓN ENTRÓPICA: FUNCIONES DE MASSIEU-PLANCK

← Hasta aquí se ha aplicado la Transformada de Legendre a  $U$





↔ *Se puede hacer lo mismo a  $S \Rightarrow$  Funciones de Massieu-Planck.*





*\* Comparar el incremento del potencial de Helmholtz y el trabajo desaprovechado cuando  $n=50$  moles de aire se dejan expandir en contacto térmico con el medio ambiente desde  $P_1=10$  bar hasta la presión ambiental  $P_0=1$  bar.*

*Nota: El aire puede considerarse como un gas ideal y la temperatura ambiente vale  $T_0=27^\circ\text{C}$ .*



*\* La ecuación de estado térmica para una lámina delgada de cierto líquido viene dada por:*

$$\sigma = \frac{aT^2}{A}$$

*donde  $a$  es una constante y  $A$  el área de su superficie.*

*Determinese una expresión para la **entropía** en la que aparezca una función indeterminada de la temperatura y el **cambio de entalpía** que tiene lugar cuando, a temperatura constante, se duplica la superficie de la lámina.*



*\* La ecuación fundamental de cierto gas, en la representación del potencial de Gibbs, viene dada por la expresión:*

$$G = nRT \ln p + p \left( nb - \frac{na}{RT} \right) + \phi(T)$$

*donde  $a$  y  $b$  son constantes y  $\Phi(T)$  es una función exclusiva de la temperatura.*

- Determínese para este gas el coeficiente de compresibilidad isoterma de Boyle.*
- Comprobar que, a la temperatura de Boyle, la ecuación de estado se reduce a la del gas ideal.*