

Potenciales termodinámicos

Martina Varela

Septiembre 2025

Introducción

Vimos que la primera ley de la termodinámica nos provee de una función de estado: la energía interna U .

Por otro lado, la segunda ley nos provee de otra, la entropía S .

Las funciones de estado son de suma importancia porque describen alguna propiedad intrínseca del sistema, que queda definida solo por sus variables actuales. Es decir, propiedades que no dependen del proceso por el cual llegaron a determinado estado.

Las funciones de estado tienen asociadas diferenciales exactos:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) dy \quad (1)$$

si dF es exacto, $\Delta F = F_{final} - F_{inicial}$. No importa el camino que ha tomado para llegar a ese estado final, ni si fue reversible o irreversible.

U y S no son las únicas funciones de estado que hay. En este sentido, nos gustaría encontrar otras, que dependan de las variables adecuadas. Sabemos que para la energía interna, las variables naturales son S y V ya que:

$$dU = TdS - PdV \quad (2)$$

Donde $T = (\frac{\partial U}{\partial S})_V$ y $P = (\frac{\partial U}{\partial V})_S$ son las variables conjugadas a S y V respectivamente. Podría interesarnos una función de estado que tenga como variables naturales a T y a P (porque, por ejemplo, son más fáciles de controlar en un experimento que S y V). Para hallar una función de estado que dependa de las variables conjugadas podemos aplicar una *transformada de Legendre*.

Si tenemos $dF = m.dx + n.dy$ con m y n las variables conjugadas de x e y , respectivamente, entonces podemos definir un nuevo potencial G :

$$G = F - mx \quad (3)$$

tal que al derivar:

$$dG = dF - m dx - x dm = m dx + n dy - m dx - x dm = n dy - x dm \quad (4)$$

Nos queda una nueva función de estado G cuyas variables naturales son m e y . Esto sería aplicar una transformada de Legendre respecto de la variable x .

Entalpía

Aplicuémole una transformada de Legendre a la energía interna, respecto de la variable V .

$$\boxed{H = U + PV} \quad \rightarrow \quad dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP \quad (5)$$

A esta cantidad se la conoce como *entalpía*. Observen que $dU + PdV$ es el calor. Con lo cual, en un proceso a presión constante, el calor intercambiado es igual a la variación de entalpía.

Energía libre de Helmholtz

Se define como

$$F = U - TS \quad \rightarrow \quad dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad (6)$$

Observar que si T es constante, su variación corresponde a $-W_{rev}$.

Energía libre de Gibbs

Transformada de Legendre de la energía interna respecto de ambas variables, V y S.

$$G = U + PV - TS \quad \rightarrow \quad dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP \quad (7)$$

Especialmente útil en experimentos, donde uno puede controlar la presión y la temperatura.

Antes de ir con los ejercicios, veamos cuatro relaciones especialmente útiles, que salen simplemente de pedir que las derivadas cruzadas de una función de estado sean iguales:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (8)$$

Primera relación de Maxwell

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (9)$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T \rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P \rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \end{aligned} \quad (10)$$

Y entonces

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (11)$$

Segunda relación de Maxwell

Hasta acá llegaron mis ganas de escribir en LaTeX, así que les dejo deducir el resto a ustedes. Esta sale de pedir lo mismo para la entalpía, y queda:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (12)$$

Tercera relación de Maxwell

Con la energía libre de Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (13)$$

Cuarta relación de Maxwell

Con la energía libre de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (14)$$

Ejercicio 2

2. ¿Puede existir una sustancia cuya ecuación de estado es

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

y cuya energía interna vale:

$$U(T, V) = U_0 + C_V T - \frac{a}{V} ?$$

Bueno, ya sabemos que sí, porque es la ecuación de estado y la energía interna de un gas de Van der Waals. De hecho, este ejercicio es básicamente rehacer el 12 de la guía 2, pero sabiendo potenciales termodinámicos.

Sabemos del primer principio que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = T dS - P dV \quad (15)$$

De acá podemos despejar dS:

$$dS = \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} \quad (16)$$

Y podemos derivar esta expresión respecto del volumen para usar la tercera relación de Maxwell. Observen que es una derivada a T constante, lo cual me queda joya para anular el segundo término.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \boxed{\frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{dU}{dV} \right)_T \right]} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (17)$$

En el recuadro, tenemos una identidad termodinámica muy útil que me relaciona una derivada de U con una derivada de P. Con esta identidad uno podría encontrar la dependencia de la energía interna con V a partir de la ecuación de estado (lo que necesitábamos en el ej 12 de la guía 2).

Usemosla para chequear si las expresiones para P y U son compatibles:

- $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}$
- $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$

Juntando todo y reemplazando en Ec. 17:

$$\frac{1}{T} \left[\frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} + \frac{a}{V^2} \right] = \frac{R}{V} \quad (18)$$

Y podemos ver que se verifica.

Ejercicio 3

3. Se dispone de los siguientes datos para el agua líquida a 25°C y presión atmosférica:

$$\begin{aligned}\alpha &= 256 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p &= 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2} \\ v &= 1.003 \text{ } \text{cm}^{-3}/\text{g}\end{aligned}$$

donde

$$\alpha = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$$

es el coeficiente de expansión térmica y v es el volumen específico. Determinar el efecto de la presión sobre el C_P del agua en estas condiciones.

Nos piden hallar el efecto de la presión sobre el C_P del agua, es decir, $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T$. Partamos de la definición de C_P :

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (19)$$

derivo a ambos lados por P y uso que las derivadas cruzadas de S son iguales:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} \quad (20)$$

Usando la cuarta relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial^2 T}\right)_P \quad (21)$$

Luego, usando la definición de α :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial}{\partial T}(\alpha v)\right)_P = -Tv \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P - T\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \\ &\boxed{\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -Tv \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right) - T\alpha^2 v}\end{aligned} \quad (22)$$

Donde es fácil ver que el C_P disminuye al aumentar la presión, dado que su derivada es negativa. sin embargo, al reemplazar los datos deberían obtener una variación muy pequeña, por lo que podríamos considerarlo prácticamente constante alrededor de las condiciones dadas por la consigna.

Les dejo un link para que verifiquen que esto es así. Hay 3 tablas con el calor específico a distintas temperaturas. En cada tabla se mantiene una presión constante distinta (1atm, 68.1 atm, 681 atm). Comparen los valores obtenidos a 32°C (lo más cercano a los 25°C del ejercicio). Opcional, podrían calcular $\frac{\Delta C_P}{\Delta P}$ a partir de las tablas y ver si está en el mismo orden que lo dado por Ec.22.

https://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1258.html

Ejercicio 4

4. Si se definen $\alpha \equiv \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$, $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$ y $\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_S$ respectivamente como el coeficiente de expansión térmica, la compresibilidad isotérmica y la compresibilidad adiabática, mostrar

$$(a) C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

$$(b) * C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S)\kappa_T}$$

$$(c) * C_p = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}$$

Vamos con el **item a**. Recordemos las definiciones:

$$C_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_X \quad \text{y} \quad \delta Q = TdS \quad (23)$$

Del primer principio (sí, ¡otra vez!) y usando que la energía interna tiene un diferencial exacto

$$\delta Q = TdS = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \quad (24)$$

Entonces, usando la definición de calor específico a volumen constante queda

$$TdS = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (25)$$

Dividiendo por dT

$$T \frac{dS}{dT} = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \quad (26)$$

De acá podríamos despejar C_V . Ahora deberíamos encontrar una relación para C_P . Recuerden que a **presión constante**, el calor estaba relacionado con la variación de entalpía (Ec.5)

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q = TdS \quad (27)$$

Entonces, dividiendo por dT y tomando $P = \text{cte}$:

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (28)$$

Y ahora podemos relacionar las ecuaciones Ec.26 y Ec.28. Observen que en la ecuación 26 solo dividí por dT sin tomar el proceso a $P = \text{cte}$. Para poder relacionar ambas ecuaciones, debo hacer eso primero.

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \alpha V \quad (29)$$

Donde en la última igualdad usé la definición de α dada por la consigna. Falta solo averiguar quién es $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$. Pero eso viene dado por la identidad termodinámica que les dije que iba a ser útil, en la Ec. 17:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (30)$$

Reemplazando esto en la Ec.29

$$C_P - C_V = \alpha TV \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (31)$$

En el ejercicio 1 les piden demostrar ciertas propiedades que cumplen las derivadas parciales de una función de estado w y sus variables (x, y, z) , relacionadas por una ecuación de estado $f(x, y, z) = 0$. Este ejercicio les queda a ustedes, pero igual vamos a usar los resultados:

- **Propiedad 1:** $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$
- **Propiedad 2:** $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$
- **Propiedad 3:** $\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_y$
- **Propiedad 4:** $\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$

Supongamos que $T = x$, $V = y$ y $P = z$ y combinemos las propiedades 1 y 2 (reemplazando la segunda en la primera):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \quad (32)$$

Esas derivadas son conocidas, vienen dadas por la consigna. Reemplacelas, despejen y llegan a:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} \Rightarrow \boxed{C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}} \quad (33)$$

Donde se la reemplazó en la Ec. 31

Para los ítems que siguen, basta con que resuelvan uno para que el otro quede inmediatamente resuelto con la relación hallada en a. Voy a resolver el ítem c, usando la cuarta propiedad para $V = w$, $P = y$, $S = z$ y $T = x$. Así, me quedan muchas derivadas conocidas, dada por la consigna:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Rightarrow -\kappa_S V = -\kappa_T V + \alpha V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (34)$$

Nos falta solo calcular esa derivada a entropía constante. Como la entropía es función de estado, y usando la cuarta relación de Maxwell:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP \quad \text{si } S = \text{cte}, dS = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\alpha VT}{C_P} \quad (35)$$

Luego, reemplazando en Ec.34 y despejando C_P :

$$\boxed{C_P = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T - \kappa_S}} \quad (36)$$

¡Hasta acá llegamos! Si encuentran algún error o tienen dudas/comentarios por favor háganme saber:
martuvar@hotmail.com