

# Termodinámica y Mecánica Estadística I

## Notas de Clase 2010

Sergio A. Cannas  
FaMAF-UNC

### 1. Postulados de la Termodinámica

#### 1.1. Introducción: equilibrio termodinámico y variables de estado

La termodinámica no es solamente la descripción física de los fenómenos térmicos, es una teoría general acerca del comportamiento **macroscópico** de la materia agregada. La misma se origina en la observación de que ciertas propiedades globales de la materia satisfacen relaciones entre sí que obedecen a leyes aparentemente universales, independientes de la naturaleza intrínseca del material. Una de las observaciones más importantes es que la materia agregada presenta, en ausencia de perturbaciones externas, estados macroscópicos que son estables y no cambian en el tiempo. Estos estados de “**equilibrio**” están caracterizados por propiedades mecánicas definidas (color, tamaño, forma, dureza, etc), pero que cambian ante una perturbación externa, tal como un cambio de temperatura o presión. No obstante, todo estado de equilibrio puede ser recuperado con una perturbación inversa a la anterior. En otras palabras, los estados de equilibrio se encuentran **unívocamente determinados** por los valores de un **conjunto reducido de parámetros macroscópicos**. Esto implica que las propiedades de sistemas en equilibrio no solamente permanecen invariantes en el tiempo, sino que además no presentan “memoria” acerca del proceso mediante el cual se alcanzó el equilibrio. Esto no siempre es así. Existen muchos materiales que guardan memoria de su historia de fabricación. Por ejemplo, un metal solidificado mediante un enfriamiento brusco (templado) presenta propiedades de dureza muy diferentes a otro idéntico solidificado lentamente (recocido). No obstante, se observa que tarde o temprano esta memoria se pierde, es decir, *en todos los sistemas existe una tendencia a evolucionar hacia estados más simples, en los cuales sus propiedades están determinadas solo por factores intrínsecos y no por las influencias externas que actuaron previamente. Estos estados más simples son independientes del tiempo y son llamados estados de equilibrio.*

**La termodinámica describe las leyes que gobiernan los estados de equilibrio.**

Las variables que caracterizan los estados de equilibrio se conocen como **variables de estado**. Esas variables dependen del sistema en consideración. No obstante estas pueden agruparse en ciertas categorías generales para todo tipo de sistema. Vamos a distinguir entre **variables o parámetros extensivos**, definidos como aquellos cuyo valor depende del tamaño del sistema y **variables o parámetros intensivos** como aquellos en que no depende. Esto es, si  $X$  es una propiedad extensiva y tenemos dos sistemas idénticos, entonces para el sistema compuesto tendremos que  $X$  es el doble del valor de uno de los subsistemas. En otras palabras, variables extensivas son **aditivas** y las intensivas no. Ejemplos de variables extensivas son el volumen y el número de partículas. Ejemplos de variables intensivas son la temperatura y la presión.

En particular las variables asociadas a las propiedades térmicas son centrales en la descripción termodinámica de cualquier sistema. A fin de simplificar la formulación vamos a considerar una serie de simplificaciones acerca de las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de los sistemas.

En una etapa posterior vamos a ver como estas propiedades pueden ser incorporadas facilmente a la formulación inicial en el caso de sistemas con interacciones mas complejas. Vamos entonces a restringir nuestra atención al caso de **sistemas simples**, definidos como sistemas *macroscópicamente homogéneos, isotrópicos y electricamente neutros*, los cuales son *suficientemente grandes* como para que los efectos superficiales puedan ser despreciados y sobre los cuales *no actúan ningún tipo de campo externo (eléctrico, magnético o gravitacional)*. Para un sistema de este tipo cualquier variable electromagnética macroscópica es cero (magnetización, polarización electrica, etc). Bajo estas consideraciones la única variable mecánica extensiva relevante es el volumen  $V$  (el sistema es homogéneo, isotrópico y no actúan fuerzas externas).

Vamos a considerar además que estos sistemas poseen una *composición química definida*, la cual puede ser descrita por el número de partículas (átomos o moléculas) de cada componente química pura de la mezcla. Alternativamente pueden utilizarse número molar de cada componente (esto permite trabajar con números mas razonables), definida como el cociente entre el número de moléculas y el número de Avogadro. Supongamos que el sistema es una mezcla de  $r$  componentes químicas, donde  $N_i$  es el número molar de la componente  $i$ -ésima. Se define la *fracción molar* como el cociente  $x_i = N_i / (\sum_{j=1}^r N_j)$  ( $i = 1, \dots, r$ ). La cantidad

$$v = V / (\sum_{j=1}^r N_j) = \rho^{-1} \quad (1)$$

se denomina el *volumen molar* y donde  $\rho$  es la *densidad molar*. Los números molares son evidentemente variables extensivas.

## 1.2. Perspectiva histórica: Conceptos de energía interna y calor

A pesar de la enorme generalidad de la Termodinámica, esta teoría esta basada en cuatro leyes fundamentales, las cuales a “grosso modo” establecen lo siguiente:

- **Ley cero:** Existen los estados de equilibrio termodinámico. Dos sistemas en equilibrio con un tercero se encuentran en equilibrio entre sí.
- **Primera Ley:** La energía se conserva.
- **Segunda Ley:** No existe una transformación cuyo **único** efecto total sea transferir calor de una fuente fría a una mas caliente (postulado de Clausius).
- **Tercera Ley:** El cero absoluto de temperatura es inaccesible (Nernst).

Históricamente estas leyes fueron formuladas sobre una base empírica macroscópica mucho antes del descubrirse la naturaleza atómica de la materia. Con el posterior desarrollo de la Mecánica Estadística las mismas pudieron ser fundamentadas sobre la base de las interacciones microscópicas entre las partículas constituyentes de la materia.

Si bien a lo largo del curso de Termodinámica a menudo haremos uso de argumentos microscópicos para justificar algunas suposiciones, estos no son fundamentales a la teoría; la misma puede formularse en forma axiomática, en base a postulados cuya validez última se confirma a través de verificaciones experimentales de sus predicciones. De hecho veremos que la teoría puede formularse en base a postulados matemáticos mucho mas formales, pero enteramente equivalentes a las tradicionales cuatro leyes. Pero antes vamos a analizar un poco algunos de los conceptos contenidos en las cuatro leyes en su forma tradicional a fin de discutir algunos contenidos físicos e introducir algunas definiciones.

### 1.2.1. Calor y energía interna

Primero podemos observar que la numeración de las leyes responde a su desarrollo histórico. La primera ley fue postulada por diversas personas (Mayer, Joule, etc) durante el el siglo XIX al proponerse el calor como una forma de energía (previamente ya existía el concepto de calor, pero era considerado un fluido). En base al conocimiento previo de un principio de conservación de la energía mecánica resultó entonces natural asumir un principio semejante para los sistemas macroscópicos, postulando la existencia de una energía termodinámica ó, como la denominaremos de aquí en mas, **energía interna** y la denotaremos por  $U$ . De esta manera, calor y trabajo mecánico resultan vinculados como dos formas diferentes de energía. Si los intercambios de calor y trabajo ocurren en un sistema aislado, tienen que ser tales que la energía interna del sistema se conserve. De su definición, **la energía interna es una variable de estado**; siendo una cantidad conservativa,  $U$  es **extensiva**. Conociendo la estructura atómica de la materia, el principio de conservación de la energía resulta totalmente natural si consideramos a los sistemas termodinámicos como sistemas mecánicos compuestos por un número enorme de partículas, interactuando a través de fuerzas bien definidas. No obstante, al postular desde una teoría macroscópica una energía interna como variable de estado debemos garantizar que la misma sea una cantidad **controlable** y **medible**.

### 1.2.2. Paredes y vínculos

Que sea controlable significa que existan recipientes para contener el sistema que impidan todo tipo de intercambio energético con el exterior, de manera que  $U$  sea una variable de estado bien definida. Por otra parte, vamos a requerir que dichos recipientes puedan ser manipulados de manera tal de permitir transformaciones que me lleven de un estado de equilibrio a otro diferente. Para esto vamos a postular la existencia de “**paredes**” ideales, las cuales restringen la redistribución de cierta cantidad entre diferentes sistemas o entre diferentes porciones de un mismo sistema. Tomemos por ejemplo un cilindro cerrado con un pistón interno separando dos sistemas simples diferentes (pensemos en dos fluidos). Si las paredes del cilindro y el pistón son totalmente rígidas y el pistón se encuentra perfectamente fijo, el mismo impide una redistribución del volumen en el sistema compuesto. Si por el contrario el pistón puede moverse libremente se producirá una cierta redistribución interna en el volumen. Decimos en este caso que el cilindro y el pistón fijo constituyen paredes *restrictivas respecto del volumen*, en tanto que el pistón libre es una pared *no restrictiva respecto del volumen*.

En general para cada variable de estado extensiva vamos a postular la existencia de paredes específicas restrictivas y no restrictivas, según prevengan o nó la redistribución de dicha variable. Una pared restrictiva respecto al **intercambio de materia**, es decir, respecto de la redistribución de los números molares, es una pared **impermeable**. Una pared no restrictiva respecto del número molar de cierta componente química, pero restrictiva respecto respecto de los números molares del resto de las componentes se denomina un **membrana semipermeable**.

El caso de la energía interna es un poco diferente, ya que la redistribución de la misma puede llevarse a cabo tanto por intercambio de trabajo como de calor. Una pared restrictiva respecto del volumen impide el intercambio de trabajo. Una pared restrictiva con respecto al intercambio de calor se denomina **adiabática**, en tanto que una pared que permite el intercambio libre de calor se denomina **diatérmica**. Una pared rígida y adiabática es restrictiva respecto de la energía interna. Un sistema encerrado por paredes rígidas y adiabáticas constituye un *termo perfecto*. Un sistema simple confinado por paredes restrictivas respecto de la energía constituye un *sistema cerrado* (la restricción respecto del intercambio de materia se encuentra implícita, ya que no es posible restringir el intercambio de calor en un sistema que intercambia materia).

### 1.2.3. Mesurabilidad de la energía interna y el calor

Disponer de paredes adiabáticas nos permite formular un método para medir la energía interna. Al igual que en mecánica el cero de la misma no está definido, ya que como veremos las cantidades con sentido físico, es decir medibles, son las **diferencias de energía** entre dos estados. Si encerramos nuestro sistema en un recipiente adiabático la única manera de producir cambios en la energía interna es realizando trabajo, el cual podemos calcularlo a partir de la mecánica. Así, si el trabajo es realizado comprimiendo el sistema (pensemos, por ejemplo, en un gas encerrado en un cilindro adiabático con un pistón), el mismo resulta el producto de la presión por el cambio de volumen. Otra forma sería introducir un eje con una hélice a través de un orificio en el recipiente y hacerla girar; en este caso el trabajo resulta el producto del torque ejercido por el desplazamiento angular. El cambio en la energía interna será igual al trabajo realizado. De esta manera, podemos medir la diferencia de energía entre dos estados de equilibrio, siempre que exista una transformación puramente mecánica que me lleve de uno al otro. Esto nos lleva a cuestionarnos si, dados dos estados de equilibrio arbitrarios, es siempre posible encontrar una transformación puramente mecánica que los conecte. Es posible mostrar que, dados dos estados de equilibrio  $A$  y  $B$ , siempre existe al menos una transformación adiabática que nos lleva de  $A$  a  $B$ , o bien de  $B$  a  $A$ . El hecho de que para ciertos estados solo exista una transformación adiabática en un solo sentido se relaciona con la segunda ley y lo analizaremos más adelante. Por ahora para lo que nos interesa es suficiente con que exista al menos una de las transformaciones, ya que eso nos permite medir diferencias de energías.

El poder medir diferencias de energías internas entre cualquier par de estados nos permite dar una definición cuantitativa de calor. Dado un sistema *simple*, el **flujo de calor** en cualquier transformación arbitraria a **números de moles constantes** es simplemente la diferencia de energía entre los estados final e inicial menos el trabajo realizado sobre el sistema. La primera puede medirse buscando una transformación adiabática entre los estados inicial y final, en tanto que el segundo se calcula por las fórmulas de la mecánica.

Con estas consideraciones podemos poner en términos formales la primera ley. Consideremos primero el trabajo mecánico en un sistema simple. Si el trabajo es realizado mediante compresión, para un cambio infinitesimal en el volumen  $dV$  tendremos

$$d'W_M = -PdV \quad (2)$$

Esta fórmula merece algunos comentarios:

1. La presión que aparece en la fórmula es la presión en *equilibrio* o hidrostática. Para que esta fórmula sea aplicable debe corresponder a un **proceso cuasiestático**. Definimos un proceso cuasiestático como uno infinitamente lento, es decir, en el cual las condiciones externas son variadas tan lentamente, que en cada etapa del proceso el sistema se encuentra en equilibrio y por lo tanto las variables de estado se encuentran bien definidas. Tomemos por ejemplo el caso de un gas en un cilindro adiabático con un pistón móvil. Si empujamos el pistón muy rápido el gas localizado más cerca del pistón adquiere energía cinética y por lo tanto el gas desarrolla un movimiento turbulento, en el cual la presión no está bien definida. Después de un cierto tiempo el gas alcanzará un estado de equilibrio, pero en este caso el trabajo realizado no estará dado por la fórmula anterior. Si por el contrario el pistón es empujado a una velocidad infinitesimalmente pequeña, en cada instante el gas estará esencialmente en equilibrio a una presión igual a la aplicada al pistón. Procesos cuasiestáticos son evidentemente una idealización y, aunque en la práctica pueden ser aproximados razonablemente por procedimientos muy lentos, para nosotros constituyen una herramienta teórica la cual debe interpretarse no como un proceso temporal, sino más bien como una sucesión de estados de equilibrio.
2. Por convención tomaremos el trabajo como positivo si incrementa la energía interna del

sistema. Si el volumen disminuye estamos realizando trabajo sobre el sistema y por lo tanto  $U$  aumenta; de ahí el signo menos en la fórmula.

3. El símbolo  $d'$  denota una *diferencial imperfecta*. Esto significa que la integral de  $d'W$  para un dado proceso *depende del proceso particular utilizado*. Esto es, el trabajo realizado para llevar un sistema de un estado de equilibrio a otro depende del camino de integración que conecta dichos estados. De esta manera la fórmula anterior debe interpretarse como una variación infinitesimal y no como una *diferencial exacta* de una función continua y diferenciable de varias variables, para la cual la integral entre dos estados fijos es *independiente del camino de integración*, es decir, del proceso particular que lleva de uno a otro. Las diferenciales de variables de estado son siempre diferenciales exactas.

Con estas consideraciones el flujo infinitesimal de calor, para un proceso cuasiestático a número de moles constantes queda definido por

$$d'Q = dU - d'W_M = dU + PdV \quad (3)$$

ó bien

$$dU = d'Q + d'W_M \quad (4)$$

que es la expresión infinitesimal de la primera ley. Notemos que hemos escrito el diferencial de  $U$  como una diferencial exacta (sin la prima). Esto es porque  $U$  es una variable de estado. En otras palabras, los intercambios cuasiestáticos de calor y trabajo mecánico dependen del proceso particular, pero de forma tal que su suma es siempre independiente del mismo.

#### 1.2.4. Segunda ley

La segunda ley es la más importante de la termodinámica. Casi podríamos decir, que la segunda ley **es** la termodinámica. La misma fue postulada por diferentes personas de diferentes maneras, y se relaciona con la forma en la cual se transfiere el calor. Por ejemplo, si bien podemos transformar cierta cantidad de trabajo íntegramente en calor, la recíproca no es cierta. En toda máquina térmica que transforma calor en trabajo, cierta cantidad de calor es siempre desperdiciada (postulado de Kelvin). Estos distintos postulados, que puede verse que son enteramente equivalentes, tienen una forma cualitativa. Esto llevo a la necesidad de introducir cierta cantidad ad hoc que se denominó **entropía termodinámica** (Clausius) a fin de cuantificar las consecuencias de la segunda ley. No obstante, en su forma tradicional esta formulación resulta bastante engorrosa y confusa. En el presente curso vamos a adoptar un punto de vista más moderno y formal, en el cual comenzaremos por introducir nuevos postulados. En estos vamos a asumir la existencia de una función entropía y un principio variacional asociado. A posteriori veremos como todas las propiedades asociadas a la segunda ley pueden ser deducidas de estos postulados, de manera enteramente consistente.

Para finalizar esta introducción comentemos un poco las dos leyes restantes. La ley cero, como su numeración lo indica, fue introducido a posteriori de las leyes primera y segunda. La misma constituye un postulado de consistencia. Mas aún, la propiedad de transitividad asociada a los estados de equilibrio resulta necesaria para que tenga sentido el concepto de *termómetro*. Si ponemos en contacto cierto tipo de termómetro (como por ejemplo una columna de mercurio) con un sistema de referencia, tal como una mezcla fundente de agua y hielo, las propiedades mecánicas del termómetro (tal como la altura de la columna de mercurio) toman siempre el mismo valor. Si ahora ponemos el termómetro en contacto con un tercer sistema y las propiedades mecánicas no cambian, podemos decir que la temperatura de dicho sistema es la misma que la del sistema de referencia. En cuanto a la tercera ley, la misma constituye un desarrollo posterior, basado en la evidencia experimental. La misma no juega ningún papel importante en el desarrollo de la teoría termodinámica y por lo

tanto examinaremos sus consecuencias mas adelante en el curso. Hasta aqui la enunciamos solo por completitud.

### 1.3. Postulados de la Termodinámica

**Postulado I:** Existen estados particulares de los sistemas *simples* (llamados estados de equilibrio) los cuales, *macroscópicamente*, estan *completamente* caracterizados por la energía interna  $U$ , el volúmen  $V$  y los números molares  $N_1, N_2, \dots, N_r$  de sus componentes químicas.

Notemos que este postulado es una mezcla de la ley cero y la primera ley, pero con algunas diferencias. Primero, no se hace referencia a la transitividad de los estados de equilibrio; esto surgirá naturalmente de los desarrollos posteriores. Segundo, si bien no se hace una referencia explícita a la primera ley, al postular  $U$  como una variable de estado y medible, estamos aceptando implícitamente el principio de conservación junto con el concepto de calor antes expuesto. Finalmente, el aspecto mas importante y novedoso es que se estipulan claramente cual es el conjunto de variables de estado que describen completamente los estados de equilibrio para cualquier sistema simple; evidentemente pueden calcularse otras, pero estas serán dependientes.

#### Problema central de la termodinámica:

De acuerdo con el primer postulado, si tenemos un sistema simple, cerrado, con valores bien definidos de sus parámetros extensivos, el mismo se encuentra en equilibrio y por lo tanto permanecerá siempre así. La siguiente pregunta que uno se plantea es que ocurre si uno pone en contacto dos sistemas simples, inicialmente aislados y cada uno en equilibrio independientemente. Podemos pensar que inicialmente ambos sistemas se encuentran encerrados por un único recipiente que los aísla del resto del universo y separados entre sí por una pared restrictiva respecto de la energía, de manera tal que cada uno de los subsistemas se encuentra aislado a su vez. Para fijar ideas podemos pensar en un cilindro cerrado con un pistón interior que separa ambos subsistemas (ver figura 1). Cada una de las restricciones impuestas al pistón constituye un **vínculo interno** del sistema compuesto. Si el pistón es totalmente restrictivo, el estado de cada uno de los subsistemas estará caracterizado por un conjunto de valores  $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots$  y  $U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots$ . El estado del sistema compuesto se encuentra a su vez en equilibrio, caracterizado por el mismo conjunto de parámetros. Si ahora removemos alguno de los vínculos (o todos), se iniciará un proceso al final del cual el sistema compuesto estará nuevamente el equilibrio. En este nuevo estado los valores de los parámetros extensivos del sistema *total* no habrán cambiado, ya que todos estos parámetros son conservativos. Sin embargo los valores de  $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots$  y  $U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots$  en principio serán diferentes de los valores iniciales, sujetos por supuesto a las restricciones de que  $U^{(1)} + U^{(2)} = cte$ ,  $V^{(1)} + V^{(2)} = cte$ , etc. El problema a resolver consiste entonces en la determinación de dichos valores. Como veremos, todos los resultados de la termodinámica se derivan de la solución de esta problema, motivo por lo cual lo llamaremos **el problema central de la termodinámica**.

Notemos que el concepto de sistema compuesto es suficientemente general como para abarcar a su vez los sistemas simples. Podemos pensar que todo sistema esta subdividido en subsistemas separados por paredes virtuales las cuales pueden o no ser restrictivas; dicho de otra manera, el sistema puede incluir o no vínculos internos. De esta manera podemos reformular el problema como sigue:

- *Si un sistema cerrado se encuentra en equilibrio con respecto a sus vínculos internos, y si algunos de estos vínculos son removidos, se inician ciertos procesos que previamente no estaban permitidos y que llevan al sistema a un nuevo estado de equilibrio. La predicción de este nuevo estado de equilibrio es el problema central de la termodinámica.*

Vamos a presentar una solución a este problema a través de un principio variacional.

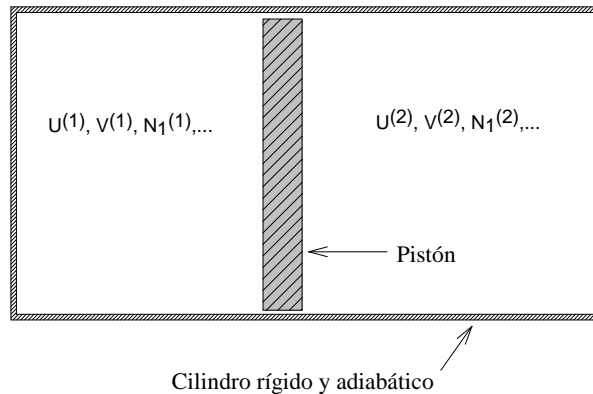


Figura 1:

**Postulado II:** Existe una función (llamada **entropía**  $S$ ) de los parámetros **extensivos** de todo sistema compuesto, definida para **todos los estados de equilibrio** (y solo para ellos), con la siguiente propiedad: los valores asumidos por los parámetros extensivos de cada subsistema en ausencia de algún vínculo interno son aquellos que **maximizan** la entropía entre el conjunto de todos los estados de equilibrio consistentes con los vínculos internos que restan y los vínculos externos.

Analicemos con cuidado este enunciado.

Primero debemos recalcar que la entropía es función definida **exclusivamente para estados de equilibrio**. En este enunciado no hay ninguna referencia a ningún proceso temporal; se refiere exclusivamente a lo que ocurre una vez que el sistema ha alcanzado nuevamente el equilibrio luego de retirar el vínculo interno. En ausencia del vínculo el sistema es libre de seleccionar cualquier estado de equilibrio entre aquellos que conservan la energía, el volumen, etc, cada uno de los cuales puede ser obtenido en presencia de un vínculo apropiado. La entropía de cada uno de estos estados está definida y es máxima para algún estado particular; en ausencia del vínculo este estado es el seleccionado por el sistema.

Tomemos un ejemplo. Supongamos que el vínculo que removemos sea la restricción para el intercambio de calor, es decir, que la pared adiabática se convierte en diatérmica, pero continua siendo rígida e impermeable. En esta situación los valores de las energías  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  se redistribuirán de manera tal que su suma permanezca constante. Ahora bien, para cada par de valores  $(U^{(1)}, U^{(2)})$  que satisfacen  $U^{(1)} + U^{(2)} = U$  podemos construir un estado de equilibrio siempre que los sistemas estén aislados entre sí (estados restringidos). Entre todos estos estados el sistema elegirá, al remover el vínculo, el de mayor entropía (ver figura 2).

Ahora bien, el problema central de la termodinámica puede ser resuelto, de acuerdo con el postulado anterior, si conocemos la relación funcional entre la entropía de nuestro sistema y sus parámetros extensivos. Como mencionamos anteriormente, todas las propiedades termodinámicas pueden ser derivadas de la solución del problema central. Esto significa que *si conocemos la relación funcional entre  $S$  y los parámetros extensivos de un sistema podemos derivar de ella absolutamente toda la información termodinámica del mismo*. De ahí que se la denomina la **relación fundamental**.

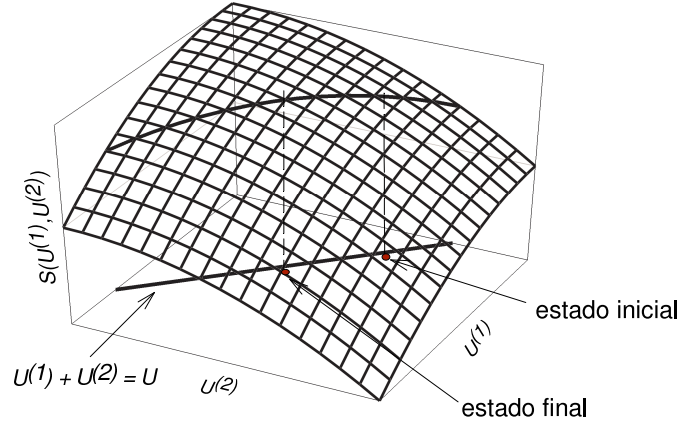


Figura 2: Representación esquemática de la función entropía para un sistema compuesto por dos subsistemas de energías  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  separados por una pared adiabática, tal que  $U^{(1)} + U^{(2)} = U$ ; al remover el vínculo adiabático el sistema escoge el estado de máxima entropía sujeto a la restricción  $U^{(1)} + U^{(2)} = U$ .

El siguiente postulado complementa el anterior estableciendo algunas propiedades matemáticas de la función entropía de cualquier sistema. Muchas de las consecuencias generales mas importantes de la termodinámica se derivan del mismo.

**Postulado III:** La entropía de un sistema compuesto es *aditiva* sobre los subsistemas constituyentes. La entropía es una función continua, diferenciable y es una función monótona creciente de la energía.

Analicemos primero las consecuencias de la aditividad. Esta propiedad significa que si tenemos varios sistemas **aislados entre sí**, para cada uno tendremos una función

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}) \quad (5)$$

y la entropía del sistema compuesto será

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}) \quad (6)$$

donde los valores de las variables extensivas del sistema compuesto estarán dados por  $U = \sum_{\alpha} U^{(\alpha)}$ ,  $V = \sum_{\alpha} V^{(\alpha)}$ , etc. Por simplicidad supongamos que tenemos solo dos subsistemas 1 y 2 y supongamos que tenemos una sola componente química cuyo número de moles es  $N$ . Si ambos subsistemas están **aislados entre sí** con valores particulares  $(U_0^{(1)}, V_0^{(1)}, N_0^{(1)})$  y  $(U_0^{(2)}, V_0^{(2)}, N_0^{(2)})$ ,  $S$  resulta en este caso una función de cada uno de los valores individuales de los parámetros de cada subsistema:

$$S = S(U_0^{(1)}, V_0^{(1)}, N_0^{(1)}, U_0^{(2)}, V_0^{(2)}, N_0^{(2)}) = S^{(1)}(U_0^{(1)}, V_0^{(1)}, N_0^{(1)}) + S^{(2)}(U_0^{(2)}, V_0^{(2)}, N_0^{(2)}) \quad (7)$$

Si ahora removemos los vínculos internos, de acuerdo con el postulado II, los subsistemas en el nuevo estado de equilibrio adoptarán nuevos valores  $(U_f^{(1)}, V_f^{(1)}, N_f^{(1)})$  y  $(U_f^{(2)}, V_f^{(2)}, N_f^{(2)})$ , que son aquellos que maximizan la expresión (7) entre todos aquellos que satisfacen  $U^{(1)} + U^{(2)} = U$ , etc (ver figura 2). Dado que  $S$  es continua y diferenciable, podemos calcular dichos valores por simple diferenciación si conocemos las funciones  $S^{(1)}$  y  $S^{(2)}$ . En este caso tendremos definida una relación funcional para el sistema compuesto

$$S(U, V, N) = S^{(1)}(U_f^{(1)}, V_f^{(1)}, N_f^{(1)}) + S^{(2)}(U_f^{(2)}, V_f^{(2)}, N_f^{(2)}) \quad (8)$$

Ahora hagamos un razonamiento a la inversa. Supongamos que tenemos un sistema cuya relación fundamental es  $S = S(U, V, N)$  y lo partimos en dos subsistemas **idénticos** con parámetros  $U_0 = U/2$ ,  $V_0 = V/2$ ,  $N_0 = N/2$ . Al separarlos cada uno de esos subsistemas estará en equilibrio y si los volvemos a juntar estarán en equilibrio entre sí. Es importante comprender que cada uno de esos subsistemas es un caso particular del sistema original con los valores de sus parámetros reducidos a la mitad, y por lo tanto cada uno de ellos tendrá una entropía  $S^{(0)}(U_0, V_0, N_0) = S(U_0, V_0, N_0)$ . De la aditividad de la entropía y dado que los subsistemas son idénticos surge que

$$S(2U_0, 2V_0, 2N_0) = 2S(U_0, V_0, N_0) \quad (9)$$

esto es,  $S$  es **extensiva**. Pero podemos repetir este procedimiento y partir el sistema original en  $\lambda$  subsistemas idénticos. Omitiendo el subíndice 0, tenemos que la función  $S(U, V, N)$  satisface la propiedad

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (10)$$

Una función de varias variables  $F(x_1, x_2, \dots)$  que satisface la propiedad

$$F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots) = \lambda^\alpha F(x_1, x_2, \dots) \quad (11)$$

para valores arbitrarios de la constante  $\lambda$  se dice que es **homogénea de orden  $\alpha$** . De la aditividad hemos concluido entonces que la entropía es una función **homogénea de primer orden de los parámetros extensivos del sistema**.

Notemos que si bien  $S$  es extensiva, **no es conservativa**. Toda variable conservativa es extensiva, pero la recíproca no es cierta. Para un sistema compuesto, *cerrado*, la energía total es la suma de las energías de los subsistemas constituyentes, exista o no un vínculo interno que los aisle entre sí. Si ambos subsistemas aislados tienen **valores** de entropía  $S_i^{(1)}$  y  $S_i^{(2)}$ , la entropía total para el sistema con el vínculo es  $S_i = S_i^{(1)} + S_i^{(2)}$ ; al remover el vínculo esto no es más necesariamente cierto, ya que por el principio de máxima entropía (postulado II)  $S_f \geq S_i^{(1)} + S_i^{(2)}$ .

Una consecuencia interesante de la propiedad de homogeneidad de la entropía es que para sistemas con una sola componente química podemos expresar todas las propiedades de un sistema de  $N$  moles a partir de las de un sistema de 1 mol. Si tomamos  $\lambda = 1/N$  en la Ec.(10) tenemos que

$$S(U, V, N) = NS(U/N, V/N, 1). \quad (12)$$

Pero  $v = V/N$  es el volumen molar y  $u \equiv U/N$  es la *energía por mol*. Así

$$s(u, v) \equiv S(U/N, V/N, 1) = S(u, v, 1) \quad (13)$$

es la entropía de 1 mol. De esta manera la Ec.(12) se reduce a

$$S(U, V, N) = Ns(u, v). \quad (14)$$

La propiedad de **monotonía** de la entropía respecto de la energía implica que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0 \quad (15)$$

Mas adelante vamos a ver que la recíproca de esta derivada parcial se toma como definición de temperatura absoluta (y por supuesto vamos a ver que la misma coincide con los conceptos intuitivo y termométrico de temperatura). Esta propiedad por lo tanto es equivalente a postular que la temperatura es no negativa.

Las propiedades de continuidad, diferenciabilidad y monotonía juntas implican que  $S$  como función de  $U$  es **invertible** y que la energía es una *función continua y diferenciable* de  $S, V, N_1, \dots, N_r$ . Por lo tanto, conociendo la función

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (16)$$

podemos despejar de manera unívoca  $U$  y obtener

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (17)$$

Las Ecs.(16) y (17) son formas alternativas equivalentes de la relación fundamental y cada una de ellas contiene *toda* la información termodinámica acerca del sistema. Notemos que por los mismos argumentos utilizados para la entropía, se concluye que  $U$  es una función homogénea de primer orden.

**Postulado IV:**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0 \quad \Rightarrow \quad S = 0 \quad (18)$$

Como ya hemos mencionado, esta derivada parcial es la temperatura. Este postulado nos dice entonces que la entropía de cualquier sistema se anula a temperatura cero. Puede verse que de los postulados antes expuestos se deduce que no existe ninguna transformación cuasiestática que nos permita alcanzar un estado de entropía cero. Así, el cero absoluto de temperatura, si bien existe como un límite teórico, es inalcanzable en la práctica. Este postulado es por lo tanto equivalente al de Nernst o tercera ley. En realidad la entropía siendo una cantidad aditiva no tiene un cero bien definido. Este postulado lo que nos dice es que la entropía tiene un mínimo que resulta inaccesible. Convencionalmente se toma su valor como el cero de la entropía.