

8. Relaciones de Maxwell

Según algunos autores, luego de formulados los cuatro postulados básicos todo lo que sigue en la termodinámica no es más que un ejercicio de derivación parcial. Si bien esta es una posición exagerada, tiene algo de verdad. En la resolución de prácticamente cualquier problema termodinámico uno se enfrenta al cálculo de derivadas parciales de diferentes parámetros termodinámicos respecto de otros. Para sistemas con un número grande de grados de libertad, el número posible de tales derivadas es enorme. No obstante, estas derivadas no son todas independientes, como vimos al principio de la materia. Así, por ejemplo, hemos visto como de la igualdad

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right).$$

se desprende que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (268)$$

Relaciones de este tipo, que resultan de la igualdad entre derivadas segundas cruzadas de una relación fundamental, se conocen como **relaciones de Maxwell**. Dado un potencial termodinámico expresado en términos de sus $t + 1$ variables naturales, tendremos $t(t + 1)/2$ pares diferentes de derivadas segundas cruzadas. Cada potencial termodinámico genera por lo tanto $t(t + 1)/2$ relaciones de Maxwell. Tomemos por ejemplo un sistema simple monocomponente y consideremos la representación energía. La energía interna es función de tres variables S , V y N ($t=2$):

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

y por lo tanto tendremos tres relaciones de Maxwell. Si consideramos las derivadas respecto del par S y V tenemos la relación (268); si consideramos las derivadas respecto del par S y N :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N};$$

si consideramos las derivadas respecto del par V y N :

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N}.$$

Tomemos ahora como ejemplo la relación fundamental en la representación de Helmholtz $F = F(T, V, N)$, donde

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN$$

Si consideramos las derivadas respecto del par T y V :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N};$$

si consideramos las derivadas respecto del par T y N :

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N};$$

si consideramos las derivadas respecto del par V y N :

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

En forma semejante pueden obtenerse relaciones de Maxwell para los diferentes potenciales termodinámicos.

8.1. Reducción de derivadas parciales en sistemas monocomponentes

Aplicaciones prácticas de la termodinámica en situaciones experimentales a menudo requieren el cálculo de una derivada en particular. Por ejemplo, podemos estar interesados en calcular el cambio de temperatura necesario para mantener constante el volumen de un sistema monocomponente ante un incremento pequeño de la presión. Este cambio viene dado por

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V,N} dP$$

Derivadas de este tipo están relacionadas con derivadas segundas de alguna relación fundamental. Para el caso de sistemas monocomponente tendremos 6 de dichas derivadas independientes (las tres derivadas segundas respecto de los parámetros termodinámicos independientes y las tres derivadas cruzadas). Si además trabajamos a número de moles constantes (una situación frecuente experimentalmente) el número de derivadas independientes se reduce a tres. De esta manera, cualquier derivada de variables de estado respecto de otras puede ser expresada en términos de un conjunto arbitrario de tres derivadas básicas independientes. Este conjunto se elige convencionalmente como: c_p , α y κ_T . Esta elección es una transformación implícita a la representación de Gibbs, ya que:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}$$

(recordemos que $v = \partial g / \partial P$) y

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 g}{\partial P^2}$$

Todas las derivadas primeras que involucran parámetros intensivos y extensivos pueden ser escritas en términos de derivadas segundas del potencial de Gibbs. En este sentido, c_p , α y κ_T constituyen un conjunto completo a número de moles constantes. Vamos a ver un procedimiento general para expresar una derivada arbitraria en términos de estas tres. Recordemos primero las identidades:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z^{-1} \quad (269)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial W} \right)_Z}{\left(\frac{\partial Y}{\partial W} \right)_Z} \quad (270)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y} \quad (271)$$

El procedimiento se desarrolla en una serie de pasos.

1. Si tenemos derivadas respecto de potenciales, llevarlos uno a uno al numerador mediante las identidades anteriores y eliminarlos. Ejemplo:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_G = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_G^{-1} \quad (272)$$

Si partimos de la representación energía $U = U(S, V)$, es decir, U depende de P a través de S y V . Así

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_G = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_G \quad (273)$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_G \quad (274)$$

El potencial de Gibbs puede ser llevado al numerador usando la identidad (271). Por ejemplo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G = -\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P} \quad (275)$$

Pero recordemos que $G = G(P, T)$ y $S = -(\partial G/\partial T)_P = S(T, P)$; así, la condición $S = cte$ establece una relación implícita entre T y P . Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (276)$$

$$= -S \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S + V \quad (277)$$

Por otra parte,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P = -S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \quad (278)$$

Reemplazando en la Ec.(274) y trabajando en forma semejante las restantes expresiones obtenemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_G &= \left[T \frac{S \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - V}{S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} + P \frac{S \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - V}{S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P} \right]^{-1} \\ &= \left[N T c_p \left(\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \frac{V}{S} \right) + P V \alpha \left(\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - \frac{V}{S} \right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (279)$$

donde hemos usado

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P^{-1} = \frac{T}{N c_p}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^{-1} = \frac{1}{V \alpha}$$

De esta manera, hemos eliminado todos los potenciales termodinámicos de las expresiones. Las derivadas que restan son de T respecto de P , ambas variables dependientes en la representación de Gibbs. Veremos a continuación como relacionarlas con α , c_p y κ_T .

2. Si alguna derivada contiene la entropía llevarla al numerador e intentar eliminarla, ya sea mediante una relación de Maxwell, o bien mediante la Ec.(271) usando $W = T$

▪ **Ejemplo:**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{N}{T}c_p} = \frac{v T \alpha}{c_p} \quad (280)$$

donde hemos usado la relación de Maxwell:

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

(proviene de las derivadas del potencial de Gibbs).

▪ **Ejemplo:**

Consideremos la derivada $(\partial S/\partial V)_P$. La relación de Maxwell correspondiente (proveniente de la entalpía $dH = T dS + V dP$) nos da

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P^{-1} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S^{-1} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \quad (281)$$

Usando la Ec.(271) en forma semejante al ejemplo anterior obtenemos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{c_p}{v T \alpha} \quad (282)$$

Alternativamente, podemos llegar al mismo resultado aplicando directamente la Ec.(270) tomando $W = T$

3. Si despues de todo esto ha quedado el volúmen en alguna derivada, lo llevamos al numerador; las derivadas restantes pueden ser expresadas en términos de α y κ_T . Ejemplo:

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

4. Si en las expresiones aparece c_v lo eliminamos usando la identidad (proveniente también de las relaciones de Maxwell)

$$c_v = c_p - \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T} \quad (283)$$

5. Si una derivada contiene el potencial químico, este puede ser eliminado utilizando la relación de Gibbs-Duhem: $d\mu = -s dT + v dP$. Ejemplo: calcular $(\partial\mu/\partial V)_S$.

$$d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_S dV = -s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV + v \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV$$

de donde

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_S = -s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + v \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

Finalmente, usando todas la consideraciones anteriores en la Ec.(279) llegamos a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_G = \left[VT\alpha - \frac{Nc_pV}{S} + P\kappa_T V - \frac{PV^2\alpha}{S}\right]^{-1} \quad (284)$$

A su vez, las ecuaciones de estado $S = S(T, P)$ y $V = V(T, P)$ pueden ser obtenidas por integración de las funciones respuesta.

8.2. Algunas aplicaciones

8.2.1. Compresión adiabática

Consideremos un sistema simple, monocomponente, encerrado por paredes adiabáticas. La temperatura y la presión inicial son conocidas y el sistema se comprime cuasiestáticamente, de manera que la presión aumenta de un cierto valor inicial P_i a un valor P_f . Se trata de predecir los cambios en los distintos parámetros termodinámicos (temperatura, volumen, energía interna, etc). Siendo un proceso cuasiestático y adiabático tenemos que la entropía permanece constante.

Consideremos primero el cambio en la temperatura. Supongamos que conocemos la relación fundamental (en cualquier representación). Transformando Legendre podemos obtener la entalpía $H = H(S, P, N)$ y derivando esta la ecuación de estado $T = T(S, P, N)$. Así

$$\Delta T = T(S, P_f, N) - T(S, P_i, N)$$

Supongamos que no conocemos la relación fundamental, pero conocemos α , c_p y κ_T . Si el cambio en la presión es pequeño, tenemos que

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} dP$$

la cual se obtiene como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}} = \frac{vT\alpha}{c_p} \quad (285)$$

El cambio fraccional en el volumen es proporcional a la compresibilidad adiabática κ_s , la cual satisface:

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_p}$$

donde c_v se calcula de la Ec.(283). Otras cantidades se calculan de manera semejante.

8.2.2. Compresión isotérmica

Consideremos un sistema simple, monocomponente, que se comprime a temperatura y número de moles constantes, llevándolo de una presión inicial P_i a un valor final P_f . Para cambios pequeños en la presión tenemos que:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} dP$$

Pero (relación de Maxwell)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = -\alpha V$$

Así, la cantidad de calor transferida es

$$d'Q = T dS = -T \alpha V dP$$

Si α y V se conocen en función de T y P , tenemos para un proceso finito

$$Q = -T \int_{P_i}^{P_f} \alpha V dP$$

Otra cantidad de interés puede ser

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T,N} dP$$

Tenemos que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \end{aligned}$$

y así

$$dU = (-T \alpha V + P V \kappa_T) dP$$