

### 3. Relaciones formales

Vamos a ver ahora varias propiedades matemáticas importantes que se deducen de la homogeneidad de las relaciones fundamentales.

#### 3.1. La ecuación de Euler

Tenemos que

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t). \quad (86)$$

Derivando respecto de  $\lambda$

$$\frac{\partial U(\dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda S)} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U(\dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda X_j)} X_j = U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (87)$$

Dado que esta ecuación es válida para valores arbitrarios de  $\lambda$  podemos tomar  $\lambda = 1$ , en cuyo caso toma la forma

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j = U \quad (88)$$

es decir,

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j. \quad (89)$$

Para un sistema simple particular tenemos que

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r. \quad (90)$$

La Ec.(90) es conocida como **ecuación de Euler**. En la representación entropía la ecuación de Euler toma la forma

$$S = \left(\frac{1}{T}\right) U + \left(\frac{P}{T}\right) V - \sum_{j=1}^r \left(\frac{\mu_j}{T}\right) N_j. \quad (91)$$

Notemos que si conocemos las ecuaciones de estado, esto es, si conocemos  $T$ ,  $P$ ,  $\{\mu_j\}$  (en la representación energía) como función de  $S$ ,  $V$ ,  $\{N_j\}$ , podemos reconstruir la relación fundamental simplemente reemplazando en la Ec.(90), sin necesidad de integrar una ecuación diferencial.

#### 3.2. La relación de Gibbs-Duhem

Una de las consecuencias importantes de la homogeneidad de la relación fundamental es que los parámetros intensivos de cualquier sistema **no son todos independientes entre sí**. Tomemos por ejemplo un sistema simple monocomponente. Los tres parámetros intensivos  $T$ ,  $P$  y  $\mu$  son funciones de  $S$ ,  $V$  y  $N$ . No obstante, como los parámetros intensivos son funciones homogéneas de orden cero de los extensivos (una consecuencia directa de la homogeneidad de primer orden de  $U$ ), tenemos que

$$T = T(S, V, N) = T(S/N, V/N, 1) = T(s, v) \quad (92)$$

$$P = P(S, V, N) = P(S/N, V/N, 1) = P(s, v) \quad (93)$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(S/N, V/N, 1) = \mu(s, v). \quad (94)$$

De esta manera, podemos despejar  $s$  y  $v$  en función de dos cualesquiera de ellos y reemplazar en el tercero. Así, por ejemplo, podríamos expresar  $\mu = \mu(T, P)$ . Este resultado puede extenderse fácilmente a un caso completamente general. Supongamos que tenemos una relación fundamental de  $t + 1$  variables extensivas:

$$U = U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (95)$$

la cual genera  $t + 1$  ecuaciones de estado

$$T = T(S, X_1, \dots, X_t) \quad (96)$$

$$P_j = P_j(S, X_1, \dots, X_t) \quad j = 1, \dots, t. \quad (97)$$

Eligiendo  $\lambda = 1/X_t$  en la Ec.(86) tenemos

$$T = T(S/X_t, X_1/X_t, \dots, X_{t-1}/X_t, 1) \quad (98)$$

$$P_j = P_j(S/X_t, X_1/X_t, \dots, X_{t-1}/X_t, 1) \quad j = 1, \dots, t. \quad (99)$$

Cada uno de los  $t + 1$  parámetros intensivos es entonces función de solo  $t$  variables independientes. Eliminando estas  $t$  variables entre las  $t + 1$  ecuaciones nos permite encontrar una relación entre los  $t + 1$  parámetros intensivos.

Encontrar explícitamente la relación funcional que existe entre los parámetros intensivos requiere el conocimiento de la relación fundamental. Por lo tanto, esta relación funcional depende del sistema particular. No obstante, es posible encontrar una forma diferencial de esta relación completamente general, a partir de la ecuación de Euler. Tomando una variación infinitesimal de la Ec.(89) tenemos que

$$dU = TdS + SdT + \sum_{j=1}^t P_j dX_j + \sum_{j=1}^t X_j dP_j, \quad (100)$$

pero sabemos que

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j. \quad (101)$$

Restando estas dos ecuaciones obtenemos la **relación de Gibbs-Duhem**:

$$SdT + \sum_{j=1}^t X_j dP_j = 0. \quad (102)$$

Para un sistema simple mono componente tenemos que

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (103)$$

o bien

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (104)$$

es decir, las variaciones del potencial químico, la temperatura y la presión no son independientes. El número de parámetros intensivos **independientes** de un sistema se conoce como **los grados de libertad termodinámicos**. Un sistema simple de  $r$  componentes tiene  $r + 1$  grados de libertad.

En la representación entropía la relación de Gibbs-Duhem toma la forma

$$\sum_{j=0}^t X_j dF_j = 0. \quad (105)$$

o

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{j=1}^r N_j d\left(\frac{\mu_j}{T}\right) = 0. \quad (106)$$

### 3.3. Resumen de la estructura formal de la termodinámica

Por simplicidad consideremos la representación energía de un sistema simple mono componente, cuya relación fundamental es

$$U = U(S, V, N)$$

la cual contiene *toda* la información termodinámica del sistema. Derivando esta relación obtenemos las tres ecuaciones de estado:

$$T = T(S, V, N) = T(s, v) \quad (107)$$

$$P = P(S, V, N) = P(s, v) \quad (108)$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(s, v). \quad (109)$$

Si conocemos las tres ecuaciones de estado podemos recuperar la relación fundamental reemplazando en la ecuación de Euler. Por lo tanto las tres ecuaciones de estado son equivalentes a la relación fundamental. Cualquier ecuación de estado aislada contiene menos información termodinámica que la relación fundamental.

Si conocemos solo dos ecuaciones de estado podemos encontrar la tercera integrando la relación de Gibbs-Duhem, a menos de una constante de integración. Así, el conocimiento de dos de las ecuaciones de estado nos permite conocer la relación fundamental a menos de una constante indeterminada.

Si conocemos  $T(s, v)$  y  $P(s, v)$  una manera mas directa de obtener la relación fundamental es integrar directamente la relación molar

$$du = Tds - Pdv \quad (110)$$

lo cual nos permite obtener la relación fundamental  $u = u(s, v)$  a menos de una constante de integración.

Siempre es posible expresar  $U$  en función otros parámetros. Así, por ejemplo, de la ecuación de estado  $T = T(S, V, N)$  podemos despejar  $S$  como función de  $T$ ,  $V$  y  $N$  y reemplazarla en la relación fundamental. De esta manera obtendríamos una relación  $U = U(T, V, N)$ . No obstante, esta **no es una relación fundamental** y por lo tanto no contiene toda la información termodinámica. Esto se ve en el hecho de que si disponemos de la relación  $U = U(T, V, N)$  **no podemos** reconstruir de manera completa la relación  $U = U(S, V, N)$ . Si recordamos que  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ , la relación  $U = U(T, V, N)$  es en realidad una ecuación diferencial en derivadas parciales. Si tomamos  $V$  y  $N$  como constantes, podemos pensar esta como una ecuación diferencial ordinaria de la forma  $y = F(dy/dx)$  e integrarla. No obstante, esta solución va a contener una constante indeterminada. Podemos pensar que esto no es importante, ya que la energía esta siempre determinada a menos de una constante. No obstante, esta constante de integración lo es **con respecto a  $S$**  (la variable de integración), pero es en principio **una función** de  $V$  y  $N$ . De esta manera, estaríamos perdiendo información acerca de la dependencia de  $U$  con  $V$  y  $N$ .

Notemos que los grados de libertad termodinámicos nos dan el número de variables de estado *independientes* del sistema, ya sean extensivos o intensivos. Así, por ejemplo, en un sistema simple monocomponente tenemos dos grados de libertad. A partir de las ecuaciones de estado  $T = T(s, v)$  y  $P = P(s, v)$  podemos siempre expresar dos cualesquiera de las cuatro variables  $T, P, s, v$  en función de las dos restantes, las cuales son variadas independientemente.

### 3.4. Funciones respuesta

Se denominan funciones respuesta a cantidades que nos dan información acerca de como cambia una variable de estado específica en respuesta a cambios en otras variables de estado independientes bajo condiciones controladas. Estas funciones son de gran importancia, ya que resultan las mas accesibles experimentalmente, y estan todas relacionadas a derivadas segundas de la relación fundamental.

Entre las funciones respuesta mas usadas se encuentran los **calores específicos** definidos como

$$C_Y \equiv \frac{1}{N} \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_Y \quad (111)$$

que representan la cantidad de calor tranferida por unidad de incremento de temperatura a un mol de la sustancia, en un proceso cuasi-estático en el cual la variable de estado  $Y$  se mantiene constante. Así, por ejemplo, para un sistema simple monocomponente resultan de interés los calores específicos a *volumen constante*  $C_v$  y a *presión constante*  $C_p$ . Para calcular  $C_v$  podemos utilizar la ecuación de estado molar  $s = s(T, v)$ . Tenemos que

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv. \quad (112)$$

De la ecuación  $TdS = d'Q \Rightarrow Tds = \frac{1}{N}d'Q$  tenemos que

$$C_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (113)$$

De la misma manera podemos obtener a partir de la ecuación de estado  $s = s(T, P)$

$$C_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (114)$$

Notemos que, por ejemplo,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V^{-1} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V^{-1}. \quad (115)$$

Otras funciones respuesta de interés para sistemas simples son las **compresibilidades**:

$$\kappa_Y \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_Y = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_Y \quad (116)$$

que nos dan el decremento relativo del volumen molar por unidad de incremento de la presión en un proceso cuasi-estático a  $Y$  constante. Así tenemos la *compresibilidad isotérmica*

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (117)$$

y la *compresibilidad adiabática*

$$\kappa_s \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_s. \quad (118)$$

El **coeficiente de expansión térmica** se define como

$$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (119)$$

que nos dan el incremento relativo del volumen molar (o el decremento de la densidad) por unidad de incremento de temperatura en sistema mantenido a presión constante.

Estas funciones no son independiantes entre sí.. Esto surge del hecho de que todas ellas estan relacionadas con derivadas segundas de la relación fundamental. Tomemos un ejemplo simple. La identidad

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (120)$$

surge de la propiedad

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right). \quad (121)$$

Las dos cantidades que aparecen en la Ec.(120) tienen un significado físico directo y pueden ser medidas. La cantidad del lado izquierdo de la ecuación nos da el cambio de temperatura asociado a una expansión adiabática; la cantidad del lado derecho puede ser reescrita como  $-T \left( \frac{dP}{d'Q} \right)_{V,N}$ , la cual es proporcional al cambio de presión asociado con la introducción de una cantidad  $d'Q$  de calor en un sistema mantenido a volumen constante. La predicción de la igualdad de estas dos cantidades aparentemente no relacionadas entre sí es un resultado no trivial y permite poner a prueba la teoría.

Mediante una derivación un poco mas complicada (que veremos mas adelante) pueden demostrarse las siguientes relaciones entre las funciones respuesta definidas anteriormente para un sistema simple:

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad (122)$$

$$\kappa_T = \kappa_s + \frac{TV\alpha^2}{NC_p} \quad (123)$$

Vemos asi que de las cinco funciones solo tres son independientes. Habitualmente se tabulan  $C_p$ ,  $\alpha$  y  $\kappa_T$  como función de  $T$  y  $P$  para sistemas simples monocomponentes. Ahora bien, siendo las funciones respuesta derivadas primeras de variables de estado con respecto a otras, conociendolas podemos en principio calcular ecuaciones de estado mediante integración. Por ejemplo, podemos calcular la ecuación de estado  $v = v(T, P)$  de la siguiente manera. Tenemos que

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT. \quad (124)$$

$$= -v \kappa_T dP + v \alpha dT \quad (125)$$

$$\frac{dv}{v} = d(\ln v) = -\kappa_T(T, P)dP + \alpha(T, P)dT \quad (126)$$

Ahora bien, siendo  $v$  una variable de estado, tambien lo es su logaritmo y por lo tanto la integral entre dos punto arbitrarios no depende del camino de integración. Podemos entonces obtener el valor de  $v$  para un punto arbitrario  $(T, P)$  integrando en un camino que va desde un punto  $(T_0, P_0)$ , primero a presión constante  $P_0$  desde  $T_0$  hasta  $T$  y luego a temperatura constante  $T$  desde  $P_0$  hasta  $P$  (ver figura 3). Asi

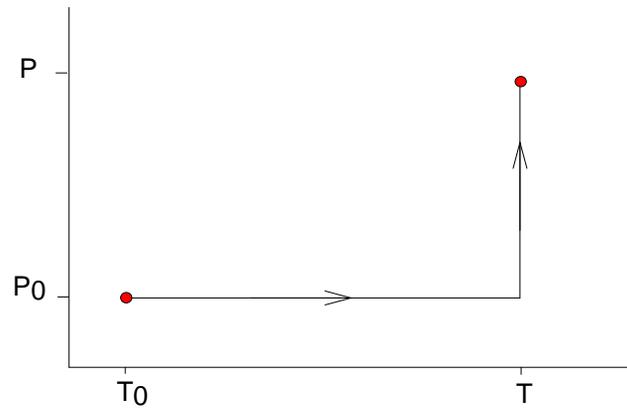


Figura 3:

$$\ln \frac{v}{v_0} = \int_{T_0}^T \alpha(T', P_0) dT' - \int_{P_0}^P \kappa(T, P') dP'. \quad (127)$$

Si conocemos el valor de  $v_0$  en el punto de referencia  $(T_0, P_0)$  podemos entonces reconstruir la ecuación de estado  $v = v(T, P)$ .