



TFG GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

EL FORMALISMO MATEMÁTICO DE LA TERMODINÁMICA



Andrés Alberto Andreo Acosta

Tutor: Víctor Manuel Jiménez López

Universidad de Murcia
Curso académico 2018/2019



D. ANDRÉS ALBERTO ANDREO ACOSTA, estudiante del Grado en INGENIERÍA QUÍMICA de la Facultad de Química de la Universidad de Murcia, **DECLARO:**

Que el Trabajo de Fin de Grado que presento para su exposición y defensa titulado

EL FORMALISMO MATEMÁTICO DE LA TERMODINÁMICA

y cuyo tutor es

D. VÍCTOR MANUEL JIMÉNEZ LÓPEZ

es original y que todas las fuentes utilizadas para su realización han sido debidamente citadas en el mismo.

Murcia, a 11 de JUNIO de 2019.

Firma:

Para

o, mejor, Por

*toda mi familia, amigos y profesores
que me han traído hasta aquí
y, en especial, a toda aquella persona
tan trascendental y especial para mí.*

Muchas gracias por todo.

ÍNDICE

RESUMEN	5
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN	7
1. HERRAMIENTAS MATEMÁTICAS	8
2. FUNCIONES HOMOGÉNEAS.....	18
3. POSTULADOS DE LA TERMODINÁMICA: ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE ESTADO. DEFINICIÓN Y PROPIEDADES	25
3.1. LA RELACIÓN DE GIBBS-DUHEM	37
3.2. ECUACIÓN FUNDAMENTAL PARA EL MODELO DE GAS IDEAL	41
3.3. ESTABILIDAD DEL EQUILIBRIO EN SISTEMAS TERMODINÁMICOS.....	43
4. CONSECUENCIAS DE LOS POSTULADOS: POTENCIALES TERMODINÁMICOS Y RELACIONES DE MAXWELL	48
4.1. POTENCIALES TERMODINÁMICOS.....	48
4.1.1. <i>Formas de Euler de los potenciales termodinámicos.....</i>	<i>49</i>
4.2. RELACIONES DE MAXWELL	50
4.2.1. <i>Relación de Mayer</i>	<i>53</i>
5. CONCLUSIONES.....	54
BIBLIOGRAFÍA.....	56

Resumen

En este trabajo exploraremos las bases, principios y postulados de la Termodinámica desde el otro lado, aquel que no suele ser desarrollado o, al menos, no con precisión, en las asignaturas de Ingeniería Química: el lado matemático; sin perder de vista, por otro lado, las implicaciones físicas y químicas existentes.

Es ampliamente conocido que las matemáticas y la física están estrechamente relacionadas de forma que la segunda utiliza en todo momento las herramientas de la primera para su desarrollo, modelado y análisis. No obstante, no sólo los estudiantes y lectores de ciencias, sino también los profesores y autores de los textos de consulta, usan estas herramientas de forma que no queda claro si realmente conocen sus fundamentos y cómo funcionan o si, más bien, los usan simplemente porque al final funcionan –tal y como ponen de manifiesto algunos enrevesados ejemplos expuestos en este texto–.

Este es precisamente el objetivo del trabajo: desarrollar (desde una perspectiva muy personal) una teoría matemática derivada del cálculo diferencial y el estudio de las funciones homogéneas que respalde correctamente el núcleo básico de la Termodinámica, y permita analizar y explicar sus fundamentos en un lenguaje que pueda ser fácilmente entendible por cualquier científico con cierta formación matemática, estableciendo en todo momento referencias a ejemplos concretos y al modelado del comportamiento de los gases ideales. Además, mostraremos cómo los postulados de la Termodinámica y determinados criterios de estabilidad condicionan la naturaleza de las ecuaciones fundamentales, es decir, de los modelos termodinámicos aplicables a la realidad física.

Palabras clave:

Termodinámica, equilibrio termodinámico, ecuación fundamental, modelo del gas ideal, formalismo matemático, funciones homogéneas, cálculo diferencial.

Abstract

In this work we are going to explore the basis, principles and postulates of Thermodynamics from the other side, the one which is not usually or precisely described in Chemical Engineering courses: the mathematical side, although without losing sight of the physical and chemical implications.

It is widely known that Mathematics and Physics are tightly related so that the tools of the first one is strongly used by the second one for its development, modelling and analysis. Nevertheless, not only science students and readers but professors and consulting book authors as well, use this tools in such a way that it is unclear whether they really know their fundamentals and how they work or just, in fact, that they work out, as shown by some convoluted examples exposed in this memoir.

This is the aim of this project: to develop (from a very personal point of view) a mathematical theory grounded in the study of homogeneous functions and differential calculus that supports correctly the basic core of Thermodynamics, and allows to analyze and explain its fundamentals in a language that can be easily-understanding for all scientists with some mathematical background, establishing references to concrete examples and ideal gases modelling. Moreover, we show how the Thermodynamics postulates and some stability criteria determine the nature of the fundamental equations, which is to say, of the thermodynamic models that can be applied to the physical world.

Keywords:

Thermodynamics, thermodynamic equilibrium, fundamental equation, ideal gases modelling, mathematical formalism, homogeneous functions, differential calculus.

Introducción

La Termodinámica surge como rama científica a comienzos del siglo XIX como respuesta a los problemas derivados del desarrollo de las emergentes máquinas térmicas. No obstante, su estudio ha evolucionado más allá de la conversión de energía calorífica en mecánica, y a partir de sus principios se extiende al análisis de cualquier transformación y transferencia de energía, su viabilidad energética, reversibilidad y espontaneidad. También tiene su aplicación en la estimación de propiedades termodinámicas de sustancias y mezclas, y el estudio del equilibrio de reacciones químicas y procesos derivados y relacionados con ellas como operaciones de mezcla y separación. Tratándose así de una ciencia con un gran ámbito de estudio que no solo sirve de base para el diseño de máquinas y motores térmicos, sino también de procesos químicos y tecnológicos: la ingeniería de la reacción química.

Es precisamente el querer establecer unos cimientos firmes para toda la ingeniería que deriva de la Termodinámica lo que nos ha llevado a ahondar en sus bases y fundamentos, pues incluso en la propia bibliografía consultada se desarrolla un formalismo matemático que dista mucho de ser riguroso y preciso, siendo difícil de comprender tanto para ingenieros como para matemáticos, donde se omiten razonamientos sutiles en demostraciones nada triviales, merecedores ser descritos con mucho más detalle para su correcto aprendizaje. Se repasarán y profundizarán conceptos matemáticos que, si bien se impartieron en las distintas asignaturas del grado, no se trataron con el rigor necesario al no disponerse del tiempo suficiente, especialmente en el caso del cálculo diferencial en varias variables; y se introducirán otros nuevos de gran importancia en el formalismo a tratar, como son las conocidas como transformadas de Legendre, que vagamente se mencionan en nuestra titulación.

Por estos motivos desarrollaremos a lo largo de todo este trabajo parte de dicho formalismo, correspondiente a los principios termodinámicos y sus postulados, que es esencialmente necesario para su correcta descripción, y el análisis de los sistemas y su interacción con el entorno; cuidando especialmente la notación y el estilo tanto físico-químico como matemático, para que pueda ser así fácilmente comprensible por un amplio espectro de científicos independientemente formación específica, y poniendo el máximo cuidado en citar puntualmente todas las fuentes bibliográficas. De ellas, o más bien de su ausencia, se desprende que la mayor parte de los desarrollos matemáticos del trabajo son de elaboración propia.

1. Herramientas matemáticas

En este primer capítulo se introducirán los teoremas y la serie de herramientas matemáticas que servirán de base para la definición, desarrollo y estudio del mencionado formalismo. En lo que sigue, O denotará a un subconjunto abierto de \mathbb{R}^n (es decir, un conjunto con la propiedad de que si $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) \in O$, entonces los puntos suficientemente próximos a \mathbf{x} también pertenecen a O). Si $\mathbf{f}: O \rightarrow \mathbb{R}^m$ es una función, la describiremos en términos de sus componentes como $\mathbf{f} = (f_1, \dots, f_j, \dots, f_m)$. Para hacer la lectura menos fatigosa hemos preferido no enunciar con precisión las propiedades de derivabilidad necesarias para que se satisfaga tal o cual teorema; el lector supondrá, por tanto, que las funciones que manejamos las cumplen, que es lo que ocurre habitualmente en la práctica. Omitiremos casi todas las demostraciones, que pueden leerse, por ejemplo, en los libros de de Burgos (1995, 2006).

Definición 1.1 (Derivada parcial). Sean una función $f: O \rightarrow \mathbb{R}$ y un punto $\mathbf{x} \in O$. La derivada parcial de la función f en el punto \mathbf{x} con respecto a la i -ésima variable, x_i , se define como

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}(\mathbf{x}) = \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_1, \dots, x_i + h, \dots, x_n) - f(\mathbf{x})}{h}. \quad (1)$$

Esta expresión puede interpretarse como la razón de cambio de la función f con respecto a la variable x_i manteniendo el resto de variables constantes.

Definición 1.2 (Diferencial de una función). Sean una función $\mathbf{f}: O \rightarrow \mathbb{R}^m$ y un punto $\mathbf{x} \in O$. Se define la diferencial, $d\mathbf{f}(\mathbf{x}): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$, de la función \mathbf{f} en el punto \mathbf{x} , como la aplicación lineal cuya matriz $m \times n$ asociada (en las bases canónicas) es la de las derivadas parciales de las componentes de la función:

$$d\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \partial f_1(\mathbf{x})/\partial x_1 & \cdots & \partial f_1(\mathbf{x})/\partial x_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial f_m(\mathbf{x})/\partial x_1 & \cdots & \partial f_m(\mathbf{x})/\partial x_n \end{pmatrix}.$$

Para el caso particular $m = 1$ se obtiene la matriz fila $1 \times n$

$$df(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i}, \dots, \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_n} \right),$$

que, a su vez, puede reescribirse como

$$df(\mathbf{x}) = \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i} dx_i + \dots + \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_n} dx_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i} dx_i \quad (2)$$

en función las aplicaciones lineales siguientes:

$$dx_1 = (1, 0, \dots, 0, \dots, 0), \quad dx_2 = (0, 1, \dots, 0, \dots, 0), \quad \dots, \quad dx_n = (0, 0, \dots, 0, \dots, 1).$$

La definición de diferencial implica inmediatamente que $d(\mathbf{f} + \mathbf{g})(\mathbf{x}) = d\mathbf{f}(\mathbf{x}) + d\mathbf{g}(\mathbf{x})$ y $d(\lambda\mathbf{f})(\mathbf{x}) = \lambda d\mathbf{f}(\mathbf{x})$ para cada escalar λ . Asimismo, en el caso de dos funciones $f, g: O \rightarrow \mathbb{R}$, la diferencial de su producto (no confundir con su composición) satisface $d(fg) = f(x)dg(x) + g(x)df(x)$. Estas propiedades se utilizarán en repetidas ocasiones a lo largo del trabajo.

Teorema 1.3 (Regla de la cadena). *Considérense las funciones $\mathbf{f}: O \rightarrow U$, con $U \subset \mathbb{R}^m$ un abierto, $\mathbf{g}: U \rightarrow \mathbb{R}^p$, y su función compuesta $\mathbf{g} \circ \mathbf{f}: O \rightarrow \mathbb{R}^p$ definida por*

$$(\mathbf{g} \circ \mathbf{f})(\mathbf{x}) = \mathbf{g}(\mathbf{f}(\mathbf{x})).$$

Si $\mathbf{x} \in O$ e $\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$, entonces

$$d(\mathbf{g} \circ \mathbf{f})(\mathbf{x}) = d\mathbf{g}(\mathbf{f}(\mathbf{x})) \circ d\mathbf{f}(\mathbf{x}) = d\mathbf{g}(\mathbf{y}) \circ d\mathbf{f}(\mathbf{x}),$$

esto es:

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \frac{\partial(\mathbf{g} \circ \mathbf{f})_1(\mathbf{x})}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial(\mathbf{g} \circ \mathbf{f})_1(\mathbf{x})}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial(\mathbf{g} \circ \mathbf{f})_p(\mathbf{x})}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial(\mathbf{g} \circ \mathbf{f})_p(\mathbf{x})}{\partial x_n} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial g_1(\mathbf{y})}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial g_1(\mathbf{y})}{\partial y_m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial g_p(\mathbf{y})}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial g_p(\mathbf{y})}{\partial y_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\mathbf{x})}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1(\mathbf{x})}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_m(\mathbf{x})}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_m(\mathbf{x})}{\partial x_n} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

De esta forma, las derivadas parciales para una determinada componente $(\mathbf{g} \circ \mathbf{f})_k(\mathbf{x})$, $1 \leq k \leq p$, con respecto a x_i , $1 \leq i \leq n$, vienen dadas por

$$\begin{aligned}\frac{\partial (g \circ f)_k(\mathbf{x})}{\partial x_i} &= \frac{\partial g_k(\mathbf{y})}{\partial y_1} \frac{\partial f_1(\mathbf{x})}{\partial x_i} + \frac{\partial g_k(\mathbf{y})}{\partial y_2} \frac{\partial f_2(\mathbf{x})}{\partial x_i} + \dots + \frac{\partial g_k(\mathbf{y})}{\partial y_m} \frac{\partial f_m(\mathbf{x})}{\partial x_i} \\ &= \sum_{j=1}^m \frac{\partial g_k(\mathbf{y})}{\partial y_j} \frac{\partial f_j(\mathbf{x})}{\partial x_i}.\end{aligned}$$

Teorema 1.4 (Teorema de la función implícita). Sean $F: O \rightarrow \mathbb{R}$ una función, $y = F(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)$, y supongamos que $\mathbf{x}_0 = (x_{10}, \dots, x_{i0}, \dots, x_{n0}) \in O$ cumple $F(\mathbf{x}_0) = 0$ y $\partial F(\mathbf{x}_0)/\partial x_i \neq 0$ para un cierto i . Denotemos $\mathbf{a} = (x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n)$, $\mathbf{a}_0 = (x_{10}, \dots, x_{i-1,0}, x_{i+1,0}, \dots, x_{n0})$. Entonces podemos despejar x_i de las otras variables en la ecuación $F(\mathbf{x}) = 0$ si estamos suficientemente cerca de \mathbf{a}_0 . Más precisamente, si $U \subset \mathbb{R}^{n-1}$ es un entorno de \mathbf{a}_0 (es decir, un abierto conteniendo a \mathbf{a}_0) suficientemente pequeño, existe una única función $f: U \rightarrow \mathbb{R}$, $x_i = f(\mathbf{a})$, tal que $F(x_1, \dots, x_{i-1}, f(\mathbf{a}), x_{i+1}, \dots, x_n) = 0$ para todo $\mathbf{a} \in U$. Más aún, si usamos la notación $(\mathbf{a}, f(\mathbf{a}))$ para denotar abreviadamente $(x_1, \dots, x_{i-1}, f(\mathbf{a}), x_{i+1}, \dots, x_n)$, las derivadas parciales de dicha función f vienen dadas, para cada $j \neq i$, por

$$\frac{\partial f}{\partial x_j}(\mathbf{a}) = - \frac{\partial F(\mathbf{a}, f(\mathbf{a}))/\partial x_j}{\partial F(\mathbf{a}, f(\mathbf{a}))/\partial x_i}. \quad (3)$$

Obsérvese que la ecuación (3) se obtiene aplicando la regla de la cadena a la expresión $F(\mathbf{a}, f(\mathbf{a})) = 0$, ya que derivando con respecto a la variable x_j se tiene

$$\frac{\partial F}{\partial x_j}(\mathbf{a}, f(\mathbf{a})) + \frac{\partial F}{\partial x_i}(\mathbf{a}, f(\mathbf{a})) \frac{\partial f}{\partial x_j}(\mathbf{a}) = 0,$$

y, despejando, se deduce (3).

Corolario 1.5 (Reciprocidad y ciclicidad). Supongamos, con la notación del teorema anterior, que para unos ciertos índices i, j, k se cumple

$$\begin{cases} \partial F(\mathbf{x}_0)/\partial x_i \neq 0, \\ \partial F(\mathbf{x}_0)/\partial x_j \neq 0, \\ \partial F(\mathbf{x}_0)/\partial x_k \neq 0, \end{cases}$$

denotemos

$$\begin{cases} \mathbf{a}_0 = (x_{10}, \dots, x_{i-1,0}, x_{i+1,0}, \dots, x_{n0}), \\ \mathbf{b}_0 = (x_{10}, \dots, x_{j-1,0}, x_{j+1,0}, \dots, x_{n0}), \\ \mathbf{c}_0 = (x_{10}, \dots, x_{k-1,0}, x_{k+1,0}, \dots, x_{n0}), \end{cases} \quad \begin{cases} \mathbf{a} = (x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n), \\ \mathbf{b} = (x_1, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_n), \\ \mathbf{c} = (x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n), \end{cases}$$

y despejemos dichas variables en función del resto, cerca de \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 y \mathbf{c}_0 , como $x_i = f(\mathbf{a})$, $x_j = g(\mathbf{b})$, $x_k = h(\mathbf{c})$. Entonces, si $\mathbf{x} = (\mathbf{a}, f(\mathbf{a})) = (\mathbf{b}, f(\mathbf{b})) = (\mathbf{c}, f(\mathbf{c}))$, se tienen las siguientes relaciones de reciprocidad y ciclicidad:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}(\mathbf{a})\right)\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}(\mathbf{b})\right) = 1, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}(\mathbf{a})\right)\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}(\mathbf{b})\right)\left(\frac{\partial h}{\partial x_i}(\mathbf{c})\right) = -1. \quad (5)$$

En efecto, para probarlo basta usar, respectivamente,

$$\frac{\partial f}{\partial x_j}(\mathbf{a}) = -\frac{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_j}{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_i}, \quad \frac{\partial g}{\partial x_i}(\mathbf{b}) = -\frac{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_i}{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_j}$$

y

$$\frac{\partial f}{\partial x_j}(\mathbf{a}) = -\frac{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_j}{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_i}, \quad \frac{\partial g}{\partial x_k}(\mathbf{b}) = -\frac{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_k}{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_j}, \quad \frac{\partial h}{\partial x_i}(\mathbf{c}) = -\frac{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_i}{\partial F(\mathbf{x})/\partial x_k}.$$

Esta es una buena ocasión para poner de relieve la ambigüedad, cuando no el oscurantismo, con que el formalismo matemático se usa en los textos de Termodinámica, un problema al que nos hemos enfrentado recurrentemente durante la elaboración de este trabajo. Por ejemplo, en los libros de Çengel y Boles (2012, p. 671), y de Moran y Shapiro (2004, pp. 559-560) las ecuaciones (4) y (5) se deducen para el caso de tres variables $F(x, y, z) = 0$ como sigue.

Podemos usar como variables independientes cualquier pareja de las mismas, obteniéndose, por ejemplo, las relaciones $x = x(y, z)$ y $z = z(x, y)$; nótese que, por economía en la notación, usamos como nombre de la función el de la variable dependiente en vez de letras como f , g o h . Sus diferenciales son

$$\begin{cases} dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz, \\ dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy, \end{cases} \quad (6)$$

donde abreviamos $dx(y, z)$ como dx , $\frac{\partial x}{\partial y}(y, z)$ como $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ y así sucesivamente. Ahora, en el mencionado texto, se sustituye el dx de la segunda ecuación de (6) por el de la primera, obteniéndose

$$\begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \\ &= \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right] dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right] dy = \left[1 - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz. \end{aligned} \quad (7)$$

Como estamos suponiendo que todas las derivadas parciales involucradas son distintas de cero (un detalle que el texto obvia subrayar), y $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$, la igualdad (7) es imposible a menos que

$$1 - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0, \quad (8)$$

porque si este número fuera distinto de cero la matriz fila dz (cuyas dos componentes son distintas de cero) sería proporcional a la matriz fila dy , cuya primera componente es cero. De (7) y (8) obtenemos también

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0. \quad (9)$$

La ecuación (8) equivale a $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1$, es decir, (4), y razonando análogamente deduciríamos $1/\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$, que, sustituyendo en (9) y despejando, conduce a $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$, es decir, (5).

El lector no habrá dejado de notar una aparente contradicción en el razonamiento anterior: en la segunda ecuación de (6), dx denota a la matriz fila $(1,0)$, mientras que en la primera denota a la matriz $\left(\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z, \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right)$. La explicación es que el dx de la primera abrevia $dx(y, z)$ y el dz de la segunda abrevia $dz(x, y)$, donde (y ésta es la clave) los puntos x, y, z no son arbitrarios sino que los suponemos ligados por la

ecuación $F(x, y, z) = 0$. En realidad, escribiendo con todo detalle, lo que estamos diciendo es que

$$(1,0) = \frac{\partial x}{\partial y}(y, z(x, y))(0,1) + \frac{\partial x}{\partial z}(y, z(x, y)) \left(\frac{\partial z}{\partial x}(x, y), \frac{\partial z}{\partial y}(x, y) \right), \quad (10)$$

y esto es cierto porque si $f(x, y)$ es la composición de $G(x, y) = (y, z(x, y))$ y $x(y, z)$, es decir, $f(x, y) = x(y, z(x, y))$, entonces, por la regla de la cadena, $df(x, y) = dx(y, z(x, y)) \circ dG(x, y)$.

Ahora bien, $f(x, y) = x$, por lo que $df(x, y) = (1,0)$; y, por otro lado, $dx(y, z(x, y)) = \left(\frac{\partial x}{\partial y}(y, z(x, y)), \frac{\partial x}{\partial z}(y, z(x, y)) \right)$ y $dG(x, y) = \left(\begin{matrix} 0 & 1 \\ \frac{\partial z}{\partial x}(x, y) & \frac{\partial z}{\partial y}(x, y) \end{matrix} \right)$, de donde

$$dx(y, z(x, y)) \circ dG(x, y) = \frac{\partial x}{\partial y}(y, z(x, y))(0,1) + \frac{\partial x}{\partial z}(y, z(x, y)) \left(\frac{\partial z}{\partial x}(x, y), \frac{\partial z}{\partial y}(x, y) \right).$$

De esto se deduce (10). Ni que decir tiene que todo este rebuscado razonamiento es totalmente innecesario porque, como ya se ha señalado, (4) y (5) son consecuencias inmediatas del teorema de la función implícita.

Teorema 1.6 (Teorema de la función inversa). Sean una función $f: O \rightarrow \mathbb{R}^n$, un punto $\mathbf{a} \in O$ y $f(\mathbf{a}) = \mathbf{b}$. Supongamos que

$$\det[df(\mathbf{a})] = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1(\mathbf{a})}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1(\mathbf{a})}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(\mathbf{a})}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_n(\mathbf{a})}{\partial x_n} \end{vmatrix} \neq 0. \quad (11)$$

Entonces f tiene inversa local, es decir, existe un entorno $U \subset O$ de \mathbf{a} tal que la restricción de f a U tiene inversa.

Teorema 1.7 (Teorema de Schwarz). Sean una función $f: O \rightarrow \mathbb{R}$ y un punto $\mathbf{x}_0 \in O$. Entonces las derivadas parciales cruzadas coinciden, es decir,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{x}_0) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}(\mathbf{x}_0), \quad 1 \leq i, j \leq n. \quad (12)$$

Definición 1.8 (Transformadas de Legendre). Sea una función $f: O \rightarrow \mathbb{R}$, $y = f(\mathbf{x})$, y denominemos como ξ_i a su correspondiente derivada parcial con respecto a la

variable x_i , $\xi_i = \partial f(x) / \partial x_i$, $1 \leq i \leq n$, con lo que la diferencial de la función puede escribirse como $dy = \sum_{i=1}^n \xi_i dx_i$.

Se define la transformada de Legendre $\mathcal{L}_{(1,\dots,k)}[f]$ (o simplemente $\mathcal{L}[y]$, si no hay ambigüedad sobre el número de variables o sobre la función f) para las k primeras variables como

$$\mathcal{L}[y] = \tilde{y} = y - \sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial y}{\partial x_i} = y - \sum_{i=1}^k x_i \xi_i = \tilde{y}(\xi, x_{k+1}, \dots, x_n). \quad (13)$$

Obsérvese que el conjunto de derivadas parciales $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_k)$ sustituye como variables independientes a las k primeras x_i de la función. La peculiaridad de esta transformada es que en el proceso de derivación no se pierde información sobre la función inicial $y(x)$; de hecho, como veremos a continuación, la transformada de la transformada es precisamente dicha función inicial, esto es, $\mathcal{L}[\tilde{y}] = y$, con el matiz de que las k primeras variables sobre las que actúa $\mathcal{L}[\tilde{y}]$ son las opuestas a las iniciales, es decir, $\mathcal{L}[\tilde{y}](-x_1, \dots, -x_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = y(x_1, \dots, x_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$.

Para el caso de una sola variable independiente se puede comprender fácilmente la motivación que lleva a la definición de esta transformada, y es que, como se puede apreciar en la Figura 1,

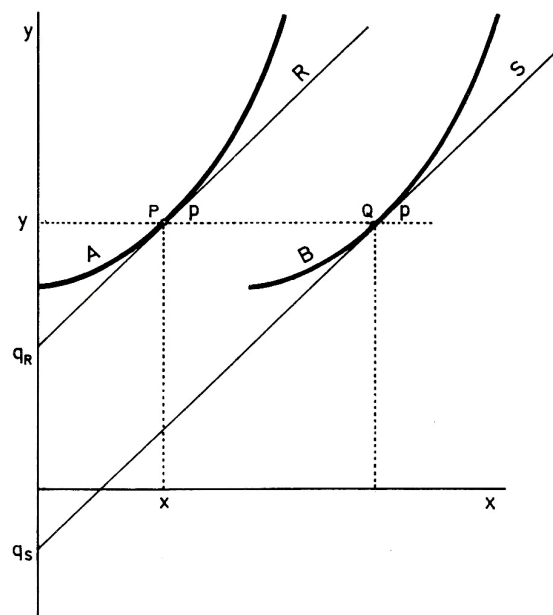


Figura 1. Motivación de la transformada de Legendre (Biel Gayé, 1998, p. 81)

una expresión en función únicamente de la pendiente $p = dy/dx$ sería igualmente válida tanto para la curva A como para la B, de forma que

los puntos P y Q estarían igualmente identificados con la pareja de valores (p, y) . En otras palabras, no es posible recuperar la función $y(x)$ si solo conocemos $y(p)$. Con el fin de poder salvar esta ambigüedad y tener una función $\tilde{y}(p)$ que posea la misma información que $y(x)$, se incluye en la transformada el valor de la ordenada en el origen (q_R y q_S en este caso) de la tangente a la función, que es justamente $y - px$.

Comprobamos a continuación que, en efecto, $\mathcal{L}[\tilde{y}] = y$, para lo que supondremos implícitamente que se verifica (11) del teorema de la función inversa, que en este caso pasa a ser

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial \xi_1}{\partial x_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \xi_k}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial \xi_k}{\partial x_k} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 y}{\partial x_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 y}{\partial x_1 \partial x_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 y}{\partial x_k \partial x_1} & \cdots & \frac{\partial^2 y}{\partial x_k^2} \end{vmatrix} \neq 0,$$

a fin de poder despejar las variables antiguas x_1, \dots, x_k en función de las nuevas ξ_1, \dots, ξ_k . Aquí conviene ser cuidadoso en la notación: una vez escritas las variables ξ_i en función de las otras como $\xi_i = \xi_i(x_1, \dots, x_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$, y fijadas x_{k+1}, \dots, x_n , recuperaremos el resto como $x_i = \tilde{x}_i(\xi_1, \dots, \xi_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$, $1 \leq i \leq k$. Si se diferencia $\tilde{y} = \tilde{y}(\xi, x_{k+1}, \dots, x_n)$ teniendo en cuenta la forma en que se ha definido la transformada, (13),

$$\tilde{y} = \tilde{y}(\xi_1, \dots, \xi_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = y(\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_k, x_{k+1}, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i \xi_i,$$

y llamando $F = y(\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$, y $G = \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i \xi_i$, obtenemos $d\tilde{y} = dF - dG$.

Desarrollando a su vez la diferencial dF ,

$$dF = \sum_{i=1}^k \frac{\partial F}{\partial \tilde{x}_i} d\tilde{x}_i + \sum_{i=k+1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i,$$

donde (por la regla de la cadena)

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial \xi_i} = \sum_{j=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_j} \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial \xi_i}, & 1 \leq i \leq k, \\ \frac{\partial F}{\partial x_i} = \sum_{j=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_j} \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial x_i} + \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot 1, & k+1 \leq i \leq n, \end{cases}$$

concluimos

$$\begin{aligned}
 dF &= \sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_j} \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial \xi_i} \right) d\xi_i + \sum_{i=k+1}^n \left(\sum_{j=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_j} \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial x_i} + \frac{\partial y}{\partial x_i} \right) dx_i \\
 &= \sum_{j=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_j} \left(\sum_{i=1}^k \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial \xi_i} d\xi_i \right) + \sum_{j=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_j} \left(\sum_{i=k+1}^n \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial x_i} dx_i \right) + \sum_{i=k+1}^n \frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i \\
 &= \sum_{j=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_j} \left(\sum_{i=1}^k \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial \xi_i} d\xi_i + \sum_{i=k+1}^n \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial x_i} dx_i \right) + \sum_{i=k+1}^n \frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i \\
 &= \sum_{j=1}^k \xi_j d\tilde{x}_j + \sum_{i=k+1}^n \xi_i dx_i = \sum_{i=1}^k \xi_i d\tilde{x}_i + \sum_{i=k+1}^n \xi_i dx_i.
 \end{aligned}$$

Por su parte, como

$$dG = \sum_{i=1}^k \xi_i d\tilde{x}_i + \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i d\xi_i,$$

se obtiene finalmente

$$\begin{aligned}
 d\tilde{y} &= \sum_{i=1}^k \xi_i d\tilde{x}_i + \sum_{i=k+1}^n \xi_i dx_i - \left[\sum_{i=1}^k \xi_i d\tilde{x}_i + \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i d\xi_i \right] \\
 &= \sum_{i=k+1}^n \xi_i dx_i - \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i d\xi_i;
 \end{aligned} \tag{14}$$

notemos la diferencia entre $d\tilde{x}_i$, cuyo valor dependerá del punto $(\xi_1, \dots, \xi_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ sobre el que actúe, y dx_i , que es una matriz fila $(0, \dots, 1, \dots, 0)$. Aclarado este detalle podemos recuperar la notación más natural $x_i = x_i(\xi_1, \dots, \xi_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ y, teniendo en cuenta (2), deducir las siguientes relaciones:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{y}}{\partial \xi_i} = -x_i, & 1 \leq i \leq k, \\ \frac{\partial \tilde{y}}{\partial x_i} = \xi_i, & k+1 \leq i \leq n. \end{cases}$$

Estas relaciones permiten concluir que la transformada de \tilde{y} es la función y inicial, como ya habíamos anticipado:

$$\mathcal{L}[\tilde{y}] = \mathcal{L}\left[y - \sum_{i=1}^k x_i \xi_i\right] = \tilde{y} - \sum_{i=1}^k \xi_i \frac{\partial \tilde{y}}{\partial \xi_i} = \left(y - \sum_{i=1}^k x_i \xi_i\right) - \sum_{i=1}^k \xi_i (-x_i) = y.$$

Como ilustración de lo anterior calculamos la transformada de Legendre de la función $z = f(x, y) = e^x y$ para las variables x, y y comprobamos que, a su vez, la transformada de la misma es, en efecto, la función inicial.

Procedemos calculando en primer lugar las derivadas parciales de la función:

$$\begin{cases} \frac{\partial z}{\partial x}(x, y) = e^x y = \xi_x, \\ \frac{\partial z}{\partial y}(x, y) = e^x = \xi_y, \end{cases}$$

de donde podemos despejar x e y como

$$\begin{cases} x = \log \xi_y, \\ y = \frac{\xi_x}{e^x} = \frac{\xi_x}{\xi_y}. \end{cases}$$

Teniendo en cuenta (13) se desarrolla la transformada de Legendre,

$$\mathcal{L}[z] = \tilde{z} = z - \sum_{i=1}^k x_i \xi_i = e^x y - x e^x y - y e^x = -x e^x y = -(\log \xi_y) \xi_y \frac{\xi_x}{\xi_y} = -\xi_x \log \xi_y.$$

Finalmente se comprueba que la transformada de la transformada equivale a la función inicial. Con este objetivo se procede análogamente con la función $\tilde{z}(\xi_x, \xi_y) = -\xi_x \log \xi_y$:

$$\begin{cases} \tilde{x} = \frac{\partial \tilde{z}}{\partial \xi_x}(\xi_x, \xi_y) = -\log \xi_y = -x, \\ \tilde{y} = \frac{\partial \tilde{z}}{\partial \xi_y}(\xi_x, \xi_y) = \frac{-\xi_x}{\xi_y} = -y, \end{cases}$$

y entonces

$$\mathcal{L}[\tilde{z}] = \tilde{z} - \xi_x (-\log \xi_y) - \xi_y \left(\frac{-\xi_x}{\xi_y}\right) = \xi_x = e^x y = z(-\tilde{x}, -\tilde{y}) = z(x, y).$$

2. Funciones homogéneas

En este segundo capítulo del trabajo se tratarán las conocidas como funciones homogéneas, así como sus propiedades y los teoremas que derivan de las mismas pues éstas serán la base matemática desde la que se construirá todo el formalismo posterior de la Termodinámica.

Definición 2.1 (Funciones homogéneas). Sean $\alpha \in \mathbb{R}$, O un abierto de \mathbb{R}^n y $f: O \rightarrow \mathbb{R}$, $y = f(x_1, \dots, x_n)$, una función suficientemente derivable a efectos del formalismo matemático a tratar. Se dice que f es positivamente homogénea (o, simplemente, homogénea) de grado α en las variables (x_1, \dots, x_n) si se cumple

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^\alpha f(x_1, \dots, x_n), \quad (15)$$

para cada $(x_1, \dots, x_n) \in O$ y cualquier $\lambda > 0$. Nótese que esta definición presupone que si $(x_1, \dots, x_n) \in O$, entonces $(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) \in O$ para cada $\lambda > 0$.

Análogamente, se afirma que $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ es positivamente homogénea de grado α en alguna de las n variables, por ejemplo, x_1 , x_2 , si

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, x_3, \dots, x_n) = \lambda^\alpha f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n);$$

o tan solo en una de las n variables, x_1 , si

$$f(\lambda x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \lambda^\alpha f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n).$$

Las funciones homogéneas del formalismo actúan sobre tres variables que representan magnitudes como volumen, presión o temperatura, por lo que $O = \mathbb{R}_+^3$.

Teorema 2.2 (Teorema de Euler sobre funciones homogéneas). Sea $f: O \rightarrow \mathbb{R}$ una función homogénea de grado α en las variables (x_1, \dots, x_k) . Entonces se cumple

$$\alpha f = x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dots + x_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right).$$

Demostración. Atendiendo a la propiedad enunciada en (15), $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = \lambda^\alpha f(x_1, \dots, x_n)$. Si derivamos con respecto de λ y hacemos uso de la regla de la cadena, de $\frac{d}{d\lambda} (f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_n)) = \frac{d}{d\lambda} (\lambda^\alpha f(x_1, \dots, x_n))$ llegamos a

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1}(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_n) + \dots + x_k \frac{\partial f}{\partial x_k}(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_n) + 0$$

$$= \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_n) \right) = \alpha \lambda^{\alpha-1} f(x_1, \dots, x_n).$$

Si ahora se hace $\lambda = 1$,

$$\alpha f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, \dots, x_n) \right),$$

lo que concluye la demostración.

Particularmente, para funciones homogéneas de grado 0 y 1 se cumple, respectivamente,

$$0 = \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, \dots, x_n) \right),$$

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, \dots, x_n) \right). \quad (16)$$

Teorema 2.3. (Homogeneidad en las derivadas). *Sea f una función homogénea de grado α . Entonces cada una de sus derivadas parciales es homogénea de grado $\alpha - 1$.*

Demostración. Teniendo en cuenta (15), si se deriva parcialmente la función f con respecto a una variable x_i , se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)) = \frac{\partial}{\partial x_i}(\lambda^\alpha f(x_1, \dots, x_n)) \Leftrightarrow \lambda \frac{\partial f}{\partial x_i}(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^\alpha \frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, \dots, x_n),$$

esto es,

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^{\alpha-1} \frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, \dots, x_n).$$

Cuando introduzcamos el formalismo de la Termodinámica en el próximo capítulo, será conveniente distinguir entre dos tipos de variables asociadas a una función homogénea: las intensivas (independientes de la cantidad de materia existente en el sistema) y las extensivas (dependientes de dicha cantidad de materia).

Definición 2.4. (Variables intensivas). Sea $F: O \rightarrow \mathbb{R}$, $Y = F(X_1, X_2, \dots, X_n) = F(\mathbf{X})$ una función homogénea de grado 1 respecto al conjunto de variables $\mathbf{X} \in O$. Llamaremos variables intensivas básicas (de, o asociadas a, F) a las calculadas a partir de las derivadas parciales de la función, es decir,

$$x_i = x_i(\mathbf{X}) = \frac{\partial F}{\partial X_i}(\mathbf{X}), \quad 1 \leq i \leq n.$$

En general, llamaremos variables intensivas a aquellas de la forma

$$y = c_0 + \sum_{i=1}^n c_i x_i, \quad (17)$$

siendo c_0 y c_i ($1 \leq i \leq n$) números reales.

Definición 2.5. (Variables extensivas). Llamaremos variables extensivas básicas a las propias variables de la función, X_1, X_2, \dots, X_n . En general, llamaremos variables intensivas a aquellas de la forma

$$Y = y_0 F + \sum_{i=1}^n y_i X_i, \quad (18)$$

siendo y_0 e y_i ($1 \leq i \leq n$) variables intensivas.

Nótese el uso de las minúsculas y las mayúsculas para enfatizar que estamos hablando de variables intensivas y extensivas, respectivamente, mientras que en la *definición 2.1* solo usamos minúsculas.

Se obtienen así infinitas variables de uno y otro tipo y, en principio, elegidos dos grupos $(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n)$ y $(\tilde{Y}_1, \dots, \tilde{Y}_l, \tilde{y}_{l+1}, \dots, \tilde{y}_n)$ de n variables, entre ellas podremos escribir las segundas en función de las primeras. Para ello escribimos inicialmente las variables $(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n)$ en función de las variables extensivas básicas, despejando a continuación estas, por medio del teorema de la función inversa. De $(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n)$:

$$\begin{cases} Y_1 = Y_1(X_1, \dots, X_n), \\ \vdots \\ Y_k = Y_k(X_1, \dots, X_n), \\ y_{k+1} = y_{k+1}(X_1, \dots, X_n), \\ \vdots \\ y_n = y_n(X_1, \dots, X_n), \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X_1 = X_1(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n), \\ \vdots \\ X_n = X_n(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n). \end{cases}$$

Hecho esto, usamos igualmente la expresión de las variables $(\tilde{Y}_1, \dots, \tilde{Y}_l, \tilde{y}_{l+1}, \dots, \tilde{y}_n)$ en función de las extensivas básicas para deducir

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{Y}_1 = \tilde{Y}_1(X_1, \dots, X_n) = \tilde{Y}_1(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n), \\ \vdots \\ \tilde{Y}_l = \tilde{Y}_l(X_1, \dots, X_n) = \tilde{Y}_l(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n), \\ \tilde{y}_{l+1} = \tilde{y}_{l+1}(X_1, \dots, X_n) = \tilde{y}_{l+1}(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n), \\ \vdots \\ \tilde{y}_n = \tilde{y}_n(X_1, \dots, X_n) = \tilde{y}_n(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n). \end{array} \right.$$

Por ejemplo, si queremos escribir $(\tilde{Y}_3, \tilde{y}_2, \tilde{y}_3)$ en función de (Y_1, Y_2, y_1) para las variables

$$\left\{ \begin{array}{ll} Y_1 = F + x_1 X_2, & \tilde{Y}_3 = X_1, \\ Y_2 = 2X_2 + x_3 X_3, & \tilde{y}_2 = x_3 - x_1, \\ y_1 = x_1 + x_2, & \tilde{y}_3 = x_3, \end{array} \right.$$

usaríamos

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_1 = F(X_1, X_2, X_3) + x_1(X_1, X_2, X_3)X_2, \\ Y_2 = 2X_2 + x_3(X_1, X_2, X_3)X_3, \\ y_1 = x_1(X_1, X_2, X_3) + x_2(X_1, X_2, X_3), \end{array} \right.$$

para obtener

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = X_1(Y_1, Y_2, y_1), \\ X_2 = X_2(Y_1, Y_2, y_1), \\ X_3 = X_3(Y_1, Y_2, y_1), \end{array} \right.$$

y, a partir de este despeje, se llega finalmente a

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{Y}_3 = X_1(Y_1, Y_2, y_1), \\ \tilde{y}_2 = x_3(X_1(Y_1, Y_2, y_1), X_2(Y_1, Y_2, y_1), X_3(Y_1, Y_2, y_1)) \\ - x_1(X_1(Y_1, Y_2, y_1), X_2(Y_1, Y_2, y_1), X_3(Y_1, Y_2, y_1)), \\ \tilde{y}_3 = x_3(X_1(Y_1, Y_2, y_1), X_2(Y_1, Y_2, y_1), X_3(Y_1, Y_2, y_1)). \end{array} \right.$$

Naturalmente, hay excepciones. Así, en (17) hemos considerado $y = c_0$ (que correspondería al caso $c_i = 0$ para cada $1 \leq i \leq n$) como “variable” intensiva, cuando de hecho no es una variable sino una constante. Otro ejemplo, menos trivial, es

$$Y = F - \sum_{i=1}^n x_i X_i; \quad (19)$$

en realidad, $Y = 0$ por (16). Pero la excepción más importante es que no se puede despejar ninguna variable en función de n variables intensivas $(y_1, \dots, y_k, \dots, y_n)$. En

efecto, según hemos explicado, para que ello sea factible la función $(y_1, \dots, y_k, \dots, y_n) = \mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{X}) = \mathbf{f}(X_1, \dots, X_n)$ debe tener inversa, lo que en particular requiere, por el teorema de la función inversa, que $\det[d\mathbf{f}(\mathbf{X})] \neq 0$. Sin embargo:

Teorema 2.6 (Singularidad de las variables intensivas). *Con la notación anterior, se cumple que $\det[d\mathbf{f}(\mathbf{X})] = 0$ para todo $\mathbf{X} \in O$.*

Demostración. Empezamos considerando el caso en que $\mathbf{y} = \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_k, \dots, x_n)$, es decir, en el que \mathbf{y} consta de las n variables intensivas básicas. Entonces $\mathbf{f}(\mathbf{X})$ es la función gradiente $\nabla F(\mathbf{X})$ y lo que debemos demostrar es que $\det[d\nabla F(\mathbf{X})] = 0$ o, de forma equivalente, que

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial X_1} & \dots & \frac{\partial x_n}{\partial X_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_1}{\partial X_n} & \dots & \frac{\partial x_n}{\partial X_n} \end{vmatrix} = 0.$$

Si derivamos la función F , escrita como (16),

$$F = X_1 \frac{\partial F}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial F}{\partial X_2} + \dots + X_n \frac{\partial F}{\partial X_n},$$

respecto de X_1 , resulta

$$\frac{\partial F}{\partial X_1} = \frac{\partial F}{\partial X_1} + X_1 \frac{\partial^2 F}{\partial X_1^2} + X_2 \frac{\partial^2 F}{\partial X_2 \partial X_1} + \dots + X_n \frac{\partial^2 F}{\partial X_n \partial X_1},$$

y, por tanto,

$$X_1 \frac{\partial^2 F}{\partial X_1^2} + X_2 \frac{\partial^2 F}{\partial X_2 \partial X_1} + \dots + X_n \frac{\partial^2 F}{\partial X_n \partial X_1} = 0.$$

Razonando análogamente con respecto de las $n - 1$ variables restantes, obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} X_1 \frac{\partial^2 F}{\partial X_1^2} + X_2 \frac{\partial^2 F}{\partial X_2 \partial X_1} + \dots + X_n \frac{\partial^2 F}{\partial X_n \partial X_1} = 0, \\ X_1 \frac{\partial^2 F}{\partial X_1 \partial X_2} + X_2 \frac{\partial^2 F}{\partial X_2^2} + \dots + X_n \frac{\partial^2 F}{\partial X_n \partial X_2} = 0, \\ \vdots \\ X_1 \frac{\partial^2 F}{\partial X_1 \partial X_n} + X_2 \frac{\partial^2 F}{\partial X_2 \partial X_n} + \dots + X_n \frac{\partial^2 F}{\partial X_n^2} = 0. \end{cases}$$

Si vemos X_i como las incógnitas del sistema, se trataría de un sistema compatible indeterminado (porque tiene una solución no trivial). Por tanto, el determinante de la matriz de coeficientes del sistema debe anularse, es decir,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial X_2 \partial X_1} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial X_n \partial X_1} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial X_1 \partial X_2} & \frac{\partial^2 F}{\partial X_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial X_n \partial X_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F}{\partial X_1 \partial X_n} & \frac{\partial^2 F}{\partial X_2 \partial X_n} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial X_n^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial X_1} & \frac{\partial x_2}{\partial X_1} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial X_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial X_2} & \frac{\partial x_2}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial X_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_1}{\partial X_n} & \frac{\partial x_2}{\partial X_n} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial X_n} \end{vmatrix} = 0,$$

como queríamos demostrar. (Estrictamente hablando, el argumento no es correcto si $\mathbf{X} = 0 \in O$, pero incluso en este caso extremo se tendría $\det[d\mathbf{f}(\mathbf{X})] = 0$ para cada \mathbf{X} no nulo, y el resultado se deduciría para $\mathbf{X} = 0$ por continuidad).

En el caso general, si

$$y_i = c_i + \sum_{j=1}^n c_{ij} x_j,$$

y reescribimos $\mathbf{x} = \mathbf{g}(\mathbf{X}) = \nabla F(\mathbf{X})$,

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{b} = \mathbf{h}(\mathbf{x}),$$

se tendrá $\mathbf{f} = \mathbf{h} \circ \mathbf{g}$, donde, por ser \mathbf{h} una función afín, se tiene que $d\mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{A}$ para todo \mathbf{x} . Por la regla de la cadena, $d\mathbf{f}(\mathbf{X}) = d\mathbf{h}(\mathbf{x}) \circ d\mathbf{g}(\mathbf{X}) = \mathbf{A} d\mathbf{g}(\mathbf{X})$, y como el determinante del producto de matrices es el producto de los respectivos determinantes (de Burgos, 2006, p. 85) concluimos del resultado previo que

$$\det[d\mathbf{f}(\mathbf{X})] = \det[\mathbf{A} d\mathbf{g}(\mathbf{X})] = \det(\mathbf{A}) \det[d\mathbf{g}(\mathbf{X})] = 0,$$

lo que termina la prueba.

Teorema 2.7 (Teorema de homogeneidad y homogeneidad parcial de las variables extensivas e intensivas). *Con la notación anterior, escribamos una cierta variable extensiva Y (respectivamente, intensiva y) en función de una familia de variables extensivas e intensivas $(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n)$, es decir, $Y = Y(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n)$ (respectivamente, $y = y(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n)$). Entonces Y (respectivamente, y) es*

una función homogénea de grado 1 (respectivamente, y de grado 0) en las variables extensivas Y_1, \dots, Y_k , es decir,

$$Y(\lambda Y_1, \dots, \lambda Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n) = \lambda Y(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n), \quad (20)$$

$$y(\lambda Y_1, \dots, \lambda Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n) = y(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n). \quad (21)$$

Demostración. El teorema 2.3 implica inmediatamente que la afirmación es cierta en el caso $(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n) = \mathbf{X}$. En efecto,

$$y(\lambda \mathbf{X}) = c_0 + \sum_{i=1}^n c_i x_i(\lambda \mathbf{X}) = c_0 + \sum_{i=1}^n c_i x_i(\mathbf{X}) = y(\mathbf{X}),$$

y análogamente

$$Y(\lambda \mathbf{X}) = y_0(\lambda \mathbf{X})F(\lambda \mathbf{X}) + \sum_{i=1}^n y_i(\lambda \mathbf{X})\lambda X_i = y_0(\mathbf{X})\lambda F(\mathbf{X}) + \lambda \sum_{i=1}^n y_i(\mathbf{X})X_i = \lambda Y(\mathbf{X}).$$

En el caso general,

$$\begin{aligned} y(\lambda Y_1, \dots, \lambda Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n) &= y(\lambda Y_1(\mathbf{X}), \dots, \lambda Y_k(\mathbf{X}), y_{k+1}(\mathbf{X}), \dots, y_n(\mathbf{X})) = \\ &= y(Y_1(\lambda \mathbf{X}), \dots, Y_k(\lambda \mathbf{X}), y_{k+1}(\lambda \mathbf{X}), \dots, y_n(\lambda \mathbf{X})) = y(\lambda \mathbf{X}) = y(\mathbf{X}) = \\ &= y(Y_1(\mathbf{X}), \dots, Y_k(\mathbf{X}), y_{k+1}(\mathbf{X}), \dots, y_n(\mathbf{X})) = y(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n), \end{aligned}$$

y razonando de un modo semejante se llegaría a

$$Y(\lambda Y_1, \dots, \lambda Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n) = \lambda Y(Y_1, \dots, Y_k, y_{k+1}, \dots, y_n).$$

Si aplicamos el resultado anterior al caso con y intensiva y $k = 1$, deduciríamos que $y = y(\lambda Y_1, y_2, y_3, \dots, y_n) = y(Y_1, y_2, y_3, \dots, y_n)$.

Como λY_1 va tomando todos los valores posibles según variamos λ , lo que nos dice la expresión anterior es que realmente y sólo depende de y_2, y_3, \dots, y_n , esto es,

$$y = y(y_2, y_3, \dots, y_n).$$

En otras palabras, cada variable intensiva (en particular, cada variable intensiva básica) puede despejarse en función de otras $n - 1$ variables intensivas (en particular, de las otras $n - 1$ variables intensivas básicas), en consonancia con lo mostrado en el teorema 2.6.

3. Postulados de la Termodinámica: ecuación fundamental de estado.

Definición y propiedades

En este estudio concentraremos principalmente nuestra atención en los llamados *sistemas (termodinámicos) simples*, entendiendo por tales porciones del espacio material que son macroscópicamente homogéneas, isotrópicas e inertes tanto química como eléctricamente. Para simplificar nuestro análisis supondremos por lo general que el sistema es *monocomponente*, esto es, consta de una única especie química, pero esta restricción no es especialmente relevante. Admitimos que el sistema es adiabático, rígido e impermeable, es decir, no intercambia energía, volumen ni materia con el exterior, y no es afectado por campos eléctricos o magnéticos externos; propiedades que resumiremos diciendo que el sistema es *aislado*. El ejemplo típico sería un gas ideal encerrado en un recipiente indeformable y perfectamente hermético, suficientemente grande para que puedan ignorarse los efectos de superficie. Entenderemos por *sistema compuesto* aquel que resulta de la unión de varios subsistemas simples. Un sistema compuesto está aislado del exterior, pero los subsistemas componentes puede interactuar entre sí. Podríamos pensar, por ejemplo, en un cilindro que contiene sendos gases ideales separados por un disco rígido e impermeable pero *diatérmico*, esto es, que permite el intercambio de calor.

La Termodinámica, en el sentido en que la consideramos aquí, es la ciencia que se ocupa del estudio de las propiedades de estos sistemas cuando están en el equilibrio, es decir, cuando sus propiedades macroscópicas no experimentan variaciones significativas en función del tiempo. Y lo esencial de este estudio es que, según se ha verificado experimentalmente, existen unas ciertas magnitudes básicas, dependientes sólo del equilibrio en que se encuentra el sistema, y no del modo en que se ha llegado a éste, ligadas por una relación dependiente sólo del sistema, tales que las demás propiedades termodinámicas pueden deducirse *matemáticamente* a partir de distintas *ecuaciones de estado* derivadas de la relación fundamental.

Aparecen así una serie de postulados, respaldados por la evidencia experimental y recogidos por Callen (1985, pp. 13-30), que detallan las propiedades que dicha relación fundamental ha de satisfacer para modelar de forma verosímil un sistema termodinámico.

Postulado I. *Para los sistemas simples aislados existen determinados estados (denominados estados de equilibrio) que, macroscópicamente, están caracterizados completamente por tan solo tres magnitudes: la energía interna, U , el volumen, V , y el número de moles, N_i , de las i especies químicas, $i = 1, 2, \dots, r$, que lo integran (N en el caso monocomponente).*

Así pues, lo que este postulado afirma es que, en el equilibrio, el resto de propiedades termodinámicas de un sistema simple monocomponente (por ejemplo, la temperatura o la presión) puede deducirse a partir de sus tres *parámetros extensivos*: U , V y N . (Se les llama “extensivos” porque su valor es proporcional al tamaño del sistema: un sistema de la misma naturaleza que otro, pero que lo doble en tamaño, tendrá el doble de energía, de volumen y de masa). En el caso del cilindro dividido por un disco diatérmico que poníamos antes como ejemplo de sistema compuesto, las magnitudes básicas serían las correspondientes al conjunto de sus dos subsistemas: el volumen y los moles del primer gas, V_A y N_A , los del segundo V_B y N_B , y la energía total U_T del sistema.

Como indicábamos antes, necesitaremos además una relación entre estos parámetros, o *ecuación fundamental*, de la que podrá deducirse toda la información termodinámica imaginable. De la naturaleza de esta función versan el resto de postulados:

Postulado II. *Existe una función (denominada entropía, S) de los parámetros extensivos de cualquier sistema que está definida para todos los estados de equilibrio y presenta la siguiente propiedad: en un sistema compuesto, los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de restricciones internas, son aquellos que maximizan la entropía del sistema respecto al conjunto de estados de equilibrio sometidos a dichas restricciones, $S = S(U, V, N)$.*

Para entender este postulado, regresemos al cilindro separado por un disco en dos compartimentos, cada uno de ellos conteniendo un gas ideal, pero en diferentes condiciones de energía, volumen y número de moles. Imaginemos ahora que el separador está fijo y aísla perfectamente un compartimento del otro, pero podría manipularse para dejar pasar energía o materia de un contenedor a otro, o liberarse para que la distribución de volúmenes pudiera alterarse. Cuando se hacen alguna o varias de estas cosas, los subsistemas dejan de estar en el equilibrio, pero

eventualmente vuelven a él. Si, por ejemplo, es la energía lo que hemos permitido que circule, en el nuevo equilibrio la energía de ambos subsistemas habrá variado (aunque el total permanece constante). Pues bien, esta redistribución de la energía es, de todas las posibles, la que hace que la entropía del sistema compuesto sea la mayor posible.

Como es bien conocido, la función entropía S mide el grado de desorden a nivel microscópico del sistema. Por tanto, este postulado no es sino una reformulación de la célebre segunda ley de la Termodinámica: la entropía de un sistema termodinámico aislado nunca puede decrecer con el paso del tiempo.

Postulado III. *La entropía es una función diferenciable (en particular, continua), y monótonamente creciente respecto a la variable energía, U . La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto de los subsistemas que lo constituyen.*

La primera restricción de este postulado es suficientemente intuitiva: la entropía no puede variar abruptamente si el sistema no lo hace. Para entender las otras afirmaciones conviene recordar la interpretación precisa de la entropía propuesta por Boltzmann: $S = k_B \log W$, donde k_B es la constante de Boltzmann y W es el total de microestados posibles del sistema compatibles con sus propiedades macroscópicas de energía, volumen y masa. Cuando hablamos de “microestados” del sistema nos referimos, simplificándolo mucho, a las posiciones y velocidades de las partículas que lo integran. Si la energía se incrementa, las partículas adquieren más libertad de movimiento y el número de microestados compatibles con la estructura macroscópica, y consiguientemente la entropía, aumentará. En cuanto a la aditividad, si un sistema se compone de dos subsistemas y el primero admite n microestados compatibles y el segundo m , entonces el total de microestados compatibles con el sistema compuesto es nm , y, como los logaritmos transforman productos en sumas, la entropía del sistema compuesto será la suma de las entropías de ambos subsistemas.

Para ilustrar con cálculos concretos los postulados II y III revisemos, una vez más, el ejemplo del cilindro dividido en dos por un disco diatérmico. Supongamos que ambos subsistemas A y B son similares, por lo que comparten la misma ecuación fundamental, digamos

$$S = K(NVU)^{1/3} \quad (22)$$

para una cierta constante positiva K y valores positivos de las variables U, V, N . ¿Cuál sería la ecuación fundamental del sistema compuesto? Este es el tipo de problema que Callen (1985, p. 25) llama “el problema básico de la Termodinámica”.

Sabemos que $S_A = K(N_A V_A U_A)^{1/3}$, y del mismo modo $S_B = K(N_B V_B U_B)^{1/3}$, por lo que, por el *postulado III*,

$$S_T = S_A + S_B = K[(N_A V_A U_A)^{1/3} + (N_B V_B U_B)^{1/3}].$$

Ahora bien, esta función depende de seis variables, y debemos expresarla en función sólo de V_A, N_A, V_B, N_B y la energía total $U_T = U_A + U_B$. Como las distribuciones de energía en A y B han de ser tales que

$$S_T = K[(N_A V_A U_A)^{1/3} + (N_B V_B (U_T - U_A))^{1/3}]$$

se maximice (*postulado II*), la derivada parcial con respecto a U_A habrá de anularse, $\partial S_T / \partial U_A = 0$, de modo que

$$(N_A V_A)^{1/3} (U_A)^{-2/3} = (N_B V_B)^{1/3} (U_T - U_A)^{-2/3}.$$

De aquí,

$$\frac{U_A}{U_T - U_A} = \left(\frac{N_A V_A}{N_B V_B} \right)^{1/2},$$

por lo que, despejando primero U_A , y calculando luego $U_T - U_A$, obtenemos

$$U_A = \frac{\left(\frac{N_A V_A}{N_B V_B} \right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{N_A V_A}{N_B V_B} \right)^{1/2}} U_T = \frac{(N_A V_A)^{1/2}}{(N_A V_A)^{1/2} + (N_B V_B)^{1/2}} U_T,$$

$$U_B = U_T - U_A = \frac{(N_B V_B)^{1/2}}{(N_A V_A)^{1/2} + (N_B V_B)^{1/2}} U_T.$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} S_T &= K(U_T)^{1/3} \left[\left(\frac{(N_A V_A)^{3/2}}{(N_A V_A)^{1/2} + (N_B V_B)^{1/2}} \right)^{1/3} + \left(\frac{(N_B V_B)^{3/2}}{(N_A V_A)^{1/2} + (N_B V_B)^{1/2}} \right)^{1/3} \right] \\ &= K(U_T)^{1/3} \frac{(N_A V_A)^{1/2} + (N_B V_B)^{1/2}}{((N_A V_A)^{1/2} + (N_B V_B)^{1/2})^{1/3}} \\ &= K(U_T)^{1/3} ((N_A V_A)^{1/2} + (N_B V_B)^{1/2})^{2/3}. \end{aligned}$$

Si suponemos que, además de diatérmica, la separación es móvil, entonces, tras reemplazar V_B por $V_T - V_A$ y usando $\partial S_T / \partial V_A = 0$, se llega a

$$(N_A)^{1/2} (V_A)^{-1/2} = (N_B)^{1/3} (V_T - V_A)^{-1/2},$$

con lo que

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{V_A}{V_T - V_A} = \frac{V_A}{V_B}.$$

Esta relación, junto a $V_T = V_A + V_B$, conduce a

$$V_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} V_T, \quad V_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} V_T,$$

y sustituyendo en la expresión de S_T resulta finalmente

$$S_T = K(U_T)^{1/3} \left(\left(\frac{N_A^2}{N_A + N_B} V_T \right)^{1/2} + \left(\frac{N_B^2}{N_A + N_B} V_T \right)^{1/2} \right)^{2/3} = K(U_T V_T)^{1/3} (N_A + N_B)^{1/3}.$$

Si, por último, el disco fuera también permeable (en otras palabras, si hiciésemos desaparecer el disco), bastaría tener en cuenta $N_T = N_A + N_B$ para obtener

$$S_T = K(U_T V_T N_T)^{1/3},$$

en consonancia con lo que nos dicta la intuición: el resultado de unir, sin restricciones, dos sistemas del mismo tipo, es otro sistema del mismo tipo cuyos volumen, energía y masa son la suma de los volúmenes, energías y masas de los sistemas que se unen.

Otra consecuencia relevante de la aditividad es que la función entropía es, de hecho, homogénea de grado 1. En efecto, si en nuestro ejemplo del cilindro y el disco los subsistemas fueran idénticos, con idénticos equilibrios U, V, N , entonces la eliminación del disco no alteraría el equilibrio: tendríamos una nueva variante del sistema, ahora con equilibrios $2U, 2V, 2N$, y por la aditividad,

$$S(2U, 2V, 2N) = S(U, V, N) + S(U, V, N) = 2S(U, V, N);$$

si añadiéramos otro subsistema al conjunto (igual a los anteriores), la nueva función entropía total equivaldría a $S(3U, 3V, 3N) = 3S(U, V, N)$ y, en general,

$$S(nU, nV, nN) = nS(U, V, N)$$

para todo $n \in \mathbb{N}$. La fórmula puede escribirse del revés: sustituyendo en $S(nU', nV', nN') = nS(U', V', N')$ las expresiones nU' por U , nV' por V y nN' por N , llegamos a

$$S\left(\frac{1}{n}U, \frac{1}{n}V, \frac{1}{n}N\right) = \frac{1}{n}S(U, V, N),$$

y en general, para cualquier número racional positivo $q = n/m$,

$$S(qU, qV, qN) = S\left(\frac{n}{m}U, \frac{n}{m}V, \frac{n}{m}N\right) = \frac{1}{m}S(nU, nV, nN) = \frac{n}{m}S(U, V, N) = qS(U, V, N).$$

Y, en última instancia, la propiedad se cumple para cualquier número real positivo λ , ya que siempre puede encontrarse una sucesión de racionales positivos q_n tales que $\lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} q_n$; de forma que (usando la continuidad de S)

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lim_{n \rightarrow \infty} S(q_n U, q_n V, q_n N) = \lim_{n \rightarrow \infty} q_n S(U, V, N) = \lambda S(U, V, N).$$

En conclusión, la condición de aditividad implica la necesidad de que la ecuación fundamental sea, en efecto, una función homogénea de primer grado. Notemos que U , V y N serían, según la terminología del capítulo anterior, las variables extensivas básicas de S , lo que cuadra bien con el nombre de “parámetros extensivos” que le hemos dado ahora.

Queda un aspecto importante por tratar del tercer postulado, el crecimiento monótono de la entropía con respecto a la energía, que podemos resumir escribiendo $\partial S / \partial U > 0$. Centrándonos ya, por simplificar, en el caso monocomponente, el teorema de la función implícita permite entonces despejar en la ecuación fundamental la energía como $U = U(S, V, N)$. De hecho, en otros textos de la bibliografía (Biel Gayé, 1998, pp. 76-78) es a esto a lo que se llama ecuación fundamental, porque compendia igualmente toda la información termodinámica del sistema y tiene la ventaja de que sus derivadas

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu, \end{cases} \quad (23)$$

más concretamente las dos primeras, son magnitudes de gran relevancia física. El cambio de signo de la segunda quedará claro cuando analicemos el significado físico de P . Los subíndices V, N en la primera igualdad, y lo mismo los de la segunda y la tercera, sirven para indicar de un modo bastante económico el resto de variables sobre las que actúa U . En realidad son redundantes, porque ya sabemos que dichas variables son S, V y N , pero en los textos de Termodinámica esta notación es muy usual, porque, como veremos, irán apareciendo nuevas variables, todas relacionadas entre sí, y no siempre es obvio sobre qué tres variables concretas está actuando la función.

De acuerdo con el *teorema 2.7*, la función $U(S, V, N)$ es también homogénea de primer orden, por lo que T, P y μ serían variables intensivas, según nuestra definición del capítulo anterior, lo que explica el nombre de *parámetros intensivos* que reciben. El adjetivo “intensivo” también alude a que su valor es independiente del tamaño del sistema, en consonancia con que son funciones homogéneas de grado 0 (de nuevo por el *teorema 2.7*) de las variables extensivas. Observemos que el teorema de Euler implica

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} N,$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN,$$

es decir,

$$U = TS - PV + \mu N, \quad (24)$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (25)$$

Como ilustración considérese la siguiente hipotética función de estado

$$U(S, V, N) = K \left(\frac{S^2 V}{N^2}\right), \quad (26)$$

con K una constante positiva. Claramente esta función es homogénea de grado 1,

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = K \left(\frac{\lambda^2 S^2 \lambda V}{\lambda^2 N^2}\right) = \lambda K \left(\frac{S^2 V}{N^2}\right) = \lambda U(S, V, N),$$

por lo que podríamos aplicarle todos los resultados del capítulo anterior. Lo primero, como ya se ha dicho, es que las funciones

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T = 2K \left(\frac{SV}{N^2}\right), \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P \Rightarrow P = -K \left(\frac{S^2}{N^2}\right), \\ \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu = -2K \left(\frac{S^2V}{N^3}\right), \end{cases}$$

son funciones homogéneas de grado 0. Se puede verificar también directamente:

$$\begin{cases} T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = K \left(\frac{\lambda^2 SV}{\lambda^2 N^2}\right) = T(S, V, N), \\ P(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = -K \left(\frac{\lambda^2 S^2}{\lambda^2 N^2}\right) = P(S, V, N), \\ \mu(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = -2K \left(\frac{\lambda^3 S^2 V}{\lambda^3 N^3}\right) = \mu(S, V, N). \end{cases}$$

A partir de aquí podríamos deducir muchas más relaciones entre las variables, por ejemplo

$$S = S(T, V, N) = \frac{1}{2K} \left(\frac{N^2 T}{V}\right), \quad P = P(T, V, N) = -\frac{1}{4K} \left(\frac{N^2 T^2}{V^2}\right),$$

$$\mu = \mu(T, V, N) = -\frac{1}{2K} \left(\frac{N T^2}{V}\right).$$

Por el contrario, el *teorema 2.6* impide obtener las magnitudes extensivas en función únicamente de las variables intensivas, es decir, no se podrían despejar relaciones como las siguientes:

$$\begin{cases} S = S(T, P, \mu), \\ V = V(T, P, \mu), \\ N = N(T, P, \mu). \end{cases} \quad (27)$$

De hecho, como anticipa el citado teorema, no se verifica la condición necesaria para que pueda garantizarse el despeje de acuerdo con el teorema de la función inversa:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} & \frac{\partial^2 U}{\partial N^2} \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial \mu}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial \mu}{\partial V} \\ \frac{\partial T}{\partial N} & \frac{\partial P}{\partial N} & \frac{\partial \mu}{\partial N} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2K \left(\frac{V}{N^2} \right) & -2K \left(\frac{S}{N^2} \right) & -4K \left(\frac{SV}{N^3} \right) \\ 2K \left(\frac{S}{N^2} \right) & 0 & -2K \left(\frac{S^2}{N^3} \right) \\ -4K \left(\frac{SV}{N^3} \right) & 2K \left(\frac{S^2}{N^3} \right) & 6K \left(\frac{S^2 V}{N^4} \right) \end{vmatrix} \\ &= 32K^3 \left(\frac{S^4 V}{N^8} \right) - 32K^3 \left(\frac{S^4 V}{N^8} \right) = 0. \end{aligned}$$

Las magnitudes T y P son lo que comúnmente entendemos por temperatura y presión, de ahí la notación empleada para representarlas (μ , el llamado *potencial químico*, no tiene una interpretación física tan intuitiva). Para constatarlo regresemos al ejemplo del cilindro y el disco, donde se supone que permitimos una pared diatérmica y móvil. La entropía del sistema compuesto en equilibrio es de momento

$$S_T = S_A(U_A, V_A, N_A) + S_B(U_B, V_B, N_B),$$

donde U_A , U_B , V_A y V_B podrían expresarse en función de N_A , N_B la energía total U_T y el volumen total V_T como en el ejemplo concreto que vimos antes. Si ahora forzamos artificialmente una redistribución de la energía incrementándola en el primer subsistema una cantidad ΔU y disminuyéndola $-\Delta U$ en el segundo, y hacemos lo propio con el volumen, pero al contrario, el sistema dejará de estar en equilibrio y su entropía

$$E(\Delta U, \Delta V) = S_A(U_A + \Delta U, V_A - \Delta V, N_A) + S_B(U_B - \Delta U, V_B + \Delta V, N_B)$$

irá aumentando, conforme disminuyan las cantidades positivas ΔU y ΔV , hasta alcanzar su máximo cuando $\Delta U = \Delta V = 0$. En otras palabras, $\partial E / \partial U < 0$, $\partial E / \partial V < 0$ cuando $\Delta U > 0$, $\Delta V > 0$, y $\partial E / \partial(\Delta U) = \partial E / \partial(\Delta V) = 0$ cuando $\Delta U = \Delta V = 0$. Ahora bien,

$$\frac{\partial E}{\partial(\Delta U)}(\Delta U, \Delta V) = \frac{\partial S_A}{\partial U_A}(U_A + \Delta U, V_A - \Delta V, N_A) - \frac{\partial S_B}{\partial U_B}(U_B - \Delta U, V_B + \Delta V, N_B),$$

$$\frac{\partial E}{\partial(\Delta V)}(\Delta U, \Delta V) = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}(U_B - \Delta U, V_B + \Delta V, N_B) - \frac{\partial S_A}{\partial U_A}(U_A + \Delta U, V_A - \Delta V, N_A),$$

por lo que si denotamos

$$U_A^* = U_A + \Delta U, \quad U_B^* = U_B - \Delta U,$$

$$\begin{aligned}
 V_A^* &= V_A^* - \Delta V, & V_B^* &= V_B + \Delta V, \\
 S_A &= S_A(U_A, V_A, N_A), & S_B &= S_B(U_B, V_B, N_B), \\
 S_A^* &= S_A(U_A^*, V_A^*, N_A), & S_B^* &= S_B(U_B^*, V_B^*, N_B), \\
 T_A &= (\partial U_A / \partial S_A)(S_A, V_A, N_A), & T_B &= (\partial U_B / \partial S_B)(S_B, V_B, N_B), \\
 T_A^* &= (\partial U_A / \partial S_A)(S_A^*, V_A^*, N_A), & T_B^* &= (\partial U_B / \partial S_B)(S_B^*, V_B^*, N_B), \\
 P_A &= -(\partial U_A / \partial V_A)(S_A, V_A, N_A), & P_B &= -(\partial U_B / \partial V_B)(S_B, V_B, N_B), \\
 P_A^* &= -(\partial U_A / \partial V_A)(S_A^*, V_A^*, N_A), & P_B^* &= -(\partial U_B / \partial V_B)(S_B^*, V_B^*, N_B),
 \end{aligned}$$

y aplicamos las relaciones de reciprocidad y ciclicidad (4) y (5), obtenemos

$$\begin{aligned}
 (\partial S_A / \partial U_A)(U_A, V_A, N_A) &= 1/T_A, & (\partial S_B / \partial U_B)(U_B, V_B, N_B) &= 1/T_B, \\
 (\partial S_A / \partial U_A)(U_A^*, V_A^*, N_A) &= 1/T_A^*, & (\partial S_B / \partial U_B)(U_B^*, V_B^*, N_B) &= 1/T_B^*, \\
 (\partial S_A / \partial V_A)(U_A, V_A, N_A) &= P_A/T_A, & (\partial S_B / \partial V_B)(U_B, V_B, N_B) &= P_B/T_B, \\
 (\partial S_A / \partial V_A)(U_A^*, V_A^*, N_A) &= P_A^*/T_A^*, & (\partial S_B / \partial V_B)(U_B^*, V_B^*, N_B) &= P_B^*/T_B^*.
 \end{aligned}$$

De aquí,

$$\begin{aligned}
 1/T_A - 1/T_B &= 0, & 1/T_A^* - 1/T_B^* &< 0, \\
 P_B/T_B - P_A/T_A &= 0, & P_B^*/T_B^* - P_A^*/T_A^* &< 0,
 \end{aligned}$$

Por tanto, $T_A = T_B$ y $T_A^* > T_B^*$, e igualmente $P_A = P_B$ y $P_B^*/T_B^* < P_A^*/T_A^*$, y por ser $T_A^* > T_B^*$ también $P_B^* < P_A^*$. (Estrictamente hablando, esto no tendría por qué pasar si P_A^* es negativo, pero no es un caso que vayamos a encontrar habitualmente en la práctica). Como vemos, en el equilibrio los valores de las variables T y P se igualan, y sus valores en el subsistema A , que es el que está cediendo calor y tiene menor volumen, son mayores que en el subsistema B , que es el que está recibiendo calor y ha aumentado de volumen: estas son, precisamente, las propiedades que caracterizan a la temperatura y la presión.

El último postulado de Callen, también llamado *postulado de Nernst*, explicita que el cero de temperatura implica una entropía nula. Es por tanto, en esencia, la tercera ley de la Termodinámica:

Postulado IV. La entropía de cualquier sistema tiende a cero en el estado para el cual se cumple $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0$, esto es, en el cero absoluto de temperatura.

En otras palabras, si despejamos S en función de la temperatura como $S = S(T, V, N_1, \dots, N_r)$, entonces $S(T, V, N_1, \dots, N_r) \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$.

En la bibliografía, Callen (1985, p. 32) propone algunas expresiones que podrían ser susceptibles de ser ecuaciones fundamentales en caso de no contradecir los postulados descritos anteriormente, por ejemplo,

$$a) \quad S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3}, \quad (28)$$

con R, v_0, θ constantes positivas. Haciendo $K = (R^2/(v_0 \theta))^{1/3}$, esta es precisamente la función en (22). Entonces se cumple que:

i. Es una función homogénea de grado 1:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = K(\lambda^3 NVU)^{1/3} = \lambda K(NVU)^{1/3} = \lambda S(U, V, N);$$

ii. Es una función diferenciable en todo su dominio;

iii. Es monótonamente creciente respecto de U :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{1}{3} K(NV)^{1/3} U^{-2/3} > 0;$$

iv. En el cero absoluto la entropía es nula:

$$S = K(NVU)^{1/3} \Rightarrow U = \frac{S^3}{K^3 VN} \Rightarrow T = \frac{3S^2}{K^3 VN} \Rightarrow S = \left(\frac{TK^3 VN}{3}\right)^{1/2}$$

y por tanto $S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$.

Queda así demostrado que esta primera expresión propuesta podría ser válida, a efectos matemáticos, como ecuación fundamental.

$$b) \quad S = NR \log\left(\frac{UV}{N^2 R \theta v_0}\right), \quad (29)$$

Para esta segunda expresión se puede comprobar que se trata de una función homogénea de primer orden, diferenciable en todo su dominio, y también es monótonamente creciente respecto de la energía interna. Sin embargo,

$$U = \frac{N^2 R \theta v_0}{V} \exp\left(\frac{S}{NR}\right) \Rightarrow T = \frac{N \theta v_0}{V} \exp\left(\frac{S}{NR}\right) \Rightarrow S = NR \log\left(\frac{TV}{N \theta v_0}\right),$$

luego $S \rightarrow -\infty$ cuando $T \rightarrow 0$. Por tanto, no cumple el cuarto postulado y no podemos afirmar que modele un sistema termodinámico.

$$c) \quad U = \left(\frac{R\theta}{v_0}\right) NV \left(1 + \frac{S}{NR}\right) \exp\left(\frac{-S}{NR}\right) \quad (30)$$

Entonces $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda^2 U(S, V, N)$, por lo que no se trata de una función homogénea de grado 1, que es lo que debería ocurrir en virtud del *teorema 2.7*. Por tanto, no puede ser considerada como una ecuación fundamental (además también se incumple el cuarto postulado).

Dejamos al cuidado del lector verificar que la ecuación (26) también satisface los postulados. Este es un ejemplo bastante singular porque la presión toma valores negativos. Al contrario que con la temperatura, no hay ningún postulado de Callen que impida que esto pueda ocurrir, pero la interpretación de P como presión resultaría bastante problemática (ya hicimos hincapié en este detalle cuando dedujimos $P_B^* < P_A^*$).

En los textos de Termodinámica, véase por ejemplo el libro de Biel Gayé (1998, pp. 75-79), se distingue entre sistemas *cerrados* y *abiertos*. “Cerrado” (no confundir con “aislado”) significa que el número de moles es una cantidad fija N_0 . Así pues, si partimos de la ecuación de la energía $U = U(S, V, N)$ como ecuación fundamental, que es lo más práctico porque así podemos obtener directamente la temperatura y la presión, entonces solo trabajamos con equilibrios del tipo (S, V, N_0) . Hecho esto, es natural obviar la constante N_0 y reescribir la función simplemente como $U = U(S, V)$.

Esto es lícito, pero no debemos caer en el error de pensar que esta nueva función es homogénea. Si escribimos, más propiamente,

$$U = U(S, V, N_0) = \tilde{U}(S, V). \quad (31)$$

entonces

$$\tilde{U}(\lambda S, \lambda V) = U(\lambda S, \lambda V, N_0) \neq U(S, V, N_0) = \lambda \tilde{U}(S, V).$$

Cuando se trabaja con sistemas cerrados, la ecuación fundamental suele expresarse en función de las conocidas como *magnitudes molares*, el resultado de dividir las magnitudes extensivas por el número de moles. Se denotan por la letra

minúscula correspondiente: $s = S/N$, $v = V/N$, $u = U/N$. Entonces, usando la homogeneidad de $U(S, V, N)$,

$$u = \frac{U}{N} = \frac{1}{N}U(S, V, N) = U\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = U(s, v, 1) = u(s, v).$$

Obsérvese que (por ser $U(S, V, N)$ y $U(S, V, N)$ homogéneas de grado 0)

$$\frac{\partial u}{\partial s}(s, v) = \frac{\partial U}{\partial S}(s, v, 1) = T(s, v, 1) = T(S, V, N),$$

y análogamente

$$\frac{\partial u}{\partial v}(s, v) = -P(S, V, N),$$

con lo que

$$du = Tds - Pdv.$$

Alternativamente, podríamos escribir $s = s(u, v)$, con

$$\frac{\partial s}{\partial u}(u, v) = \frac{\partial S}{\partial U}(u, v, 1) = \frac{\partial S}{\partial U}(U, V, N) = \frac{1}{(\partial U / \partial S)(S, V, N)} = \frac{1}{T(S, V, N)}$$

y

$$\frac{\partial s}{\partial v}(u, v) = \frac{\partial S}{\partial V}(u, v, 1) = \frac{\partial S}{\partial V}(U, V, N) = -\frac{(\partial U / \partial V)(S, V, N)}{(\partial U / \partial S)(S, V, N)} = \frac{P(S, V, N)}{T(S, V, N)}$$

por (4) y (5), de donde

$$ds = \left(\frac{1}{T}\right) du + \left(\frac{P}{T}\right) dv. \quad (32)$$

Nótese que no tiene sentido hablar de “magnitudes intensivas molares”.

3.1. La relación de Gibbs-Duhem

Si bien es cierto que los conceptos de temperatura y presión poseen una definición intuitiva y tienen fácil medida y uso, no lo es tanto, como ya se ha dicho, para el caso del potencial químico. En este punto es necesario recordar lo ya demostrado al final del *teorema 2.7*: aunque aparentemente la función μ depende de las variables T , P y N , en realidad es sólo función de las dos primeras, $\mu = \mu(T, P)$; esta relación recibe el nombre de *relación Gibbs-Duhem* y es de gran relevancia para

el análisis del formalismo y la deducción de modelos termodinámicos; de hecho, como veremos en el próximo capítulo, su conocimiento es suficiente para deducir la ecuación fundamental del sistema.

Para su obtención partimos de la ecuación fundamental $U = U(S, V, N)$ en su forma de Euler, (24),

$$U = TS - PV + \mu N.$$

Diferenciando los respectivos productos se obtiene

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu,$$

y, por (25),

$$TdS - PdV + \mu dN = dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu,$$

resultando finalmente

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \tag{33}$$

o bien, en función de magnitudes molares,

$$d\mu = -sdT + vdP. \tag{34}$$

Esta es la mencionada relación de Gibbs-Duhem, entendiéndose que $\mu = \mu(T, P)$ es la función (única salvo suma de una constante arbitraria) que verifica

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s, \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} = v.$$

Este razonamiento final nos lleva a plantearnos una cuestión que no es nada trivial y que además se obvia en el texto (Callen, 1985, pp. 60-62). Una vez más, se trata a la ligera el delicado aspecto de las diferenciales, sin distinguir si éstas son aplicaciones lineales en \mathbb{R}^3 , que es lo que pasa en (33), o si estamos en \mathbb{R}^2 , que es lo que pasa en (34), donde dT se corresponde con el vector (1,0) y dP con el (0,1).

Para aclarar lo que ocurre, mantenemos fijo el valor de la variable N y despejamos de

$$\begin{cases} T = T(S, V, N), \\ P = P(S, V, N), \\ \mu = \mu(S, V, N), \end{cases}$$

las funciones

$$\begin{cases} S = S(T, P, N), \\ V = V(T, P, N). \end{cases}$$

Si escribimos ahora en detalle la igualdad (33),

$$SdT(S, V, N) - VdP(S, V, N) + Nd\mu(S, V, N) = 0,$$

y consideramos la nueva función $F(T, P) = (S(T, P, N), V(T, P, N), N)$, también será cierto

$$\begin{aligned} S(T, P, N)dT(S(T, P, N), V(T, P, N), N)dF(T, P) \\ - V(T, P, N)dP(S(T, P, N), V(T, P, N), N)dF(T, P) \\ + Nd\mu(S(T, P, N), V(T, P, N), N)dF(T, P) = 0, \end{aligned}$$

pero por la regla de la cadena esto equivale a

$$S(T, P, N)d(T \circ F)(T, P) - V(T, P, N)d(T \circ F)(T, P) + Nd(\mu \circ F)(T, P) = 0.$$

Ahora bien, $(T \circ F)(T, P) = T$, $(T \circ F)(T, P) = P$ y $(\mu \circ F)(T, P) = \mu(T, P, N) = \mu(T, P)$, por lo que

$$\begin{cases} d(T \circ F)(T, P) = \left(\frac{\partial T}{\partial T}, \frac{\partial T}{\partial P} \right) = (1, 0) = dT, \\ d(T \circ F)(T, P) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}, \frac{\partial P}{\partial P} \right) = (0, 1) = dP, \\ d(\mu \circ F)(T, P) = d\mu(T, P). \end{cases}$$

Finalmente, sustituyendo y despejando,

$$d\mu(T, P) = -\frac{S(T, P, N)}{N}dT + \frac{V(T, P, N)}{N}dP,$$

llegando así a (34).

La relación de Gibbs-Duhem admite una formulación alternativa si se parte de una ecuación fundamental en la forma $S = S(U, V, N)$. La forma de Euler, (16), correspondiente a esta función, haciendo uso de nuevo de (4) y (5), viene dada por

$$S = \left(\frac{1}{T} \right) U + \left(\frac{P}{T} \right) V - \left(\frac{\mu}{T} \right) N. \quad (35)$$

Diferenciando como antes los productos, y simplificando ahora con

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{P}{T}\right) dV - \left(\frac{\mu}{T}\right) dN,$$

llegaríamos a

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0,$$

que es lícito reescribir, según un razonamiento análogo al de la página anterior, como

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right). \quad (36)$$

Para concluir esta sección, calculemos la relación para el ejemplo (26), para el cual ya obtuvimos sus ecuaciones de estado –(23)–:

$$\begin{cases} T = K\left(\frac{SV}{N^2}\right) = 2K(sv), \\ P = -K\left(\frac{S^2}{N^2}\right) = -Ks^2, \\ \mu = -2K\left(\frac{S^2V}{N^3}\right) = -2K(s^2v). \end{cases}$$

Combinando la segunda y tercera ecuaciones se obtiene

$$v = \frac{\mu}{2P}.$$

Sustituyendo entonces en la primera ecuación,

$$s = \frac{PT}{K\mu},$$

y ahora esto en la segunda para deducir

$$\mu^2 = -\frac{PT^2}{K},$$

luego

$$\mu = -\frac{T(-P)^{1/2}}{K^{1/2}}, \quad (37)$$

que tiene sentido pues en este caso concreto P es negativa. Nótese que de las dos raíces cuadradas hemos elegido la negativa pues, como se ve en la ecuación que la define, μ también es negativa.

A este resultado también puede llegarse a partir de la relación de Gibbs-Duhem. En efecto,

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s = -\frac{(-P)^{1/2}}{K^{1/2}} \Rightarrow \mu = -\frac{T(-P)^{1/2}}{K^{1/2}} + C(P),$$

de donde

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{T(-P)^{-1/2}}{2K^{1/2}} + \frac{dC}{dP}(P).$$

Como también

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = v = \frac{T}{2Ks} = \frac{T}{2K(-P)^{1/2}/K^{1/2}} = \frac{T(-P)^{-1/2}}{2K^{1/2}},$$

resulta $dC/dP = 0$, es decir, $C(P) = C_0$ es una constante. Finalmente,

$$\mu = -\frac{T(-P)^{1/2}}{K^{1/2}} + C_0,$$

y como

$$P = 0 \Rightarrow s = 0 \Rightarrow \mu = 0,$$

la constante C_0 se anula, llegándose a la misma fórmula para μ que anteriormente.

3.2. Ecuación fundamental para el modelo de gas ideal

En este anterior apartado nos hemos familiarizado con parte del formalismo en que se basa la Termodinámica. No obstante, los modelos que hemos usado pueden calificarse perfectamente de arbitrarios en cuanto que no nos hemos preocupado de comprobar algún proceso físico realista. En esta sección deduciremos la ecuación fundamental correspondiente al modelo de gas ideal, aplicable a gases compuestos de átomos que no interaccionan entre sí, y que está caracterizado por las leyes físicas

$$\begin{cases} PV = NRT, \\ U = cNRT, \end{cases} \quad (38)$$

donde c es una constante de proporcionalidad que para gases monoatómicos ideales equivale a $3/2$, y R es la constante universal de los gases (que tiene un valor de $8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Expresaremos la ecuación fundamental en la forma $S = S(U, V, N)$. Para ello reescribimos las ecuaciones del modelo, (38), de la forma

$$\begin{cases} \frac{P}{T} = R \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{R}{v}, \\ \frac{1}{T} = cR \left(\frac{N}{U} \right) = \frac{cR}{u}. \end{cases}$$

Sustituyendo en la relación de Gibbs-Duhem modificada, (36), conseguimos

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u \left(-\frac{cR}{u^2}\right) du + v \left(-\frac{R}{v^2}\right) dv = -cR \frac{du}{u} - R \frac{dv}{v}.$$

No estará de más enfatizar que aquí estamos considerando μ/T como una función en las variables u y v . Salvo constante, no hay más que una función que satisfaga la expresión anterior, que puede calcularse integrando, con lo que obtenemos la tercera ecuación de estado,

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -cR \log \frac{u}{u_0} - R \log \frac{v}{v_0},$$

donde u_0 y v_0 son parámetros fijados por un estado de referencia, y $(\mu/T)_0$ constituye una constante de integración no determinada.

Finalmente, por sustitución en la ecuación (35) se obtiene la ecuación fundamental deseada:

$$\begin{aligned} S &= \left(\frac{cRN}{U}\right)U + \left(\frac{RN}{V}\right)V - \left[-cR \log \left(\frac{Nu/N}{N_0u_0/N_0}\right) - R \log \left(\frac{Nv/N}{N_0v_0/N_0}\right) + \left(\frac{\mu}{T}\right)_0\right]N \\ &= N \left[cR + R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 \right] + NR \log \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right], \end{aligned}$$

y definiendo $s_0 = (c + 1)R - (\mu/T)_0$,

$$S = Ns_0 + NR \log \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right]. \quad (39)$$

Si se conociera el valor de la constante de integración s_0 , así como el estado de referencia que especificaría los parámetros (U_0, V_0, N_0) , esta ecuación determinaría por completo un sistema formado por un gas ideal monocomponente.

Otro procedimiento para llegar a esta ecuación fundamental es integrar directamente la función diferencial en (32),

$$ds = \left(\frac{1}{T}\right) du + \left(\frac{P}{T}\right) dv = c \left(\frac{R}{u}\right) du + \left(\frac{R}{v}\right) dv,$$

para llegar a

$$s = s_0 + cR \log\left(\frac{u}{u_0}\right) + R \log\left(\frac{v}{v_0}\right). \quad (40)$$

Una vez obtenida la ecuación fundamental buscada para el modelo del gas ideal pasamos a comprobar si, como cabe esperar, se cumplen los postulados de la Termodinámica anteriormente descritos. Para empezar,

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \lambda N s_0 + \lambda NR \log \left[\left(\frac{\lambda U}{U_0}\right)^c \left(\frac{\lambda V}{V_0}\right) \left(\frac{\lambda N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right] \\ &= \lambda N s_0 + \lambda NR \log \left[\lambda^c \lambda \lambda^{-(c+1)} \left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right] = \lambda S(U, V, N), \end{aligned}$$

lo que implica la homogeneidad. Asimismo,

$$\frac{\partial S}{\partial U}(U, V, N) = \frac{cNR}{U} > 0.$$

Finalmente, usando (38),

$$S = N s_0 + NR \log \left[\left(\frac{UN_0}{NU_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-1} \right] = N s_0 + NR \log \left[\left(\frac{cNRTN_0}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-1} \right],$$

luego $S \rightarrow -\infty$ cuando $T \rightarrow 0$, es decir, la ecuación fundamental deducida incumple el cuarto postulado. Callen (1985, pp. 76-77) salva esta aparente paradoja argumentando que el modelo no es adecuado para valores muy bajos de temperatura, pero sí para temperaturas altas o moderadas (así como presiones bajas o moderadas) que no sobrepasen el límite de consideración de comportamiento como gas ideal.

3.3. Estabilidad del equilibrio en sistemas termodinámicos

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el estado de equilibrio es aquel en que se maximiza el valor de la función entropía, S , es decir, cuando alcanza un extremo. No obstante, si bien ésta es condición suficiente para determinar un estado en equilibrio termodinámico, no lo son para afirmar que dicho equilibrio sea estable ante perturbaciones en el sistema. Las condiciones extra necesarias para dicha estabilidad derivan de la condición de concavidad de la función S .

En efecto, si se produce una perturbación en forma de una transferencia de energía, ΔU , de un subsistema a otro (recordemos el ejemplo de un cilindro separado por un disco diatérmico), por el tercer postulado tenemos que la entropía total del sistema pasaría de ser $2S(U, V, N)$ –si cada subsistema presenta una ecuación fundamental $S = S(U, V, N)$ – a ser $S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$. En otras palabras, como ilustra la Figura 2,

$$\frac{1}{2}[S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)] \leq S(U, V, N).$$

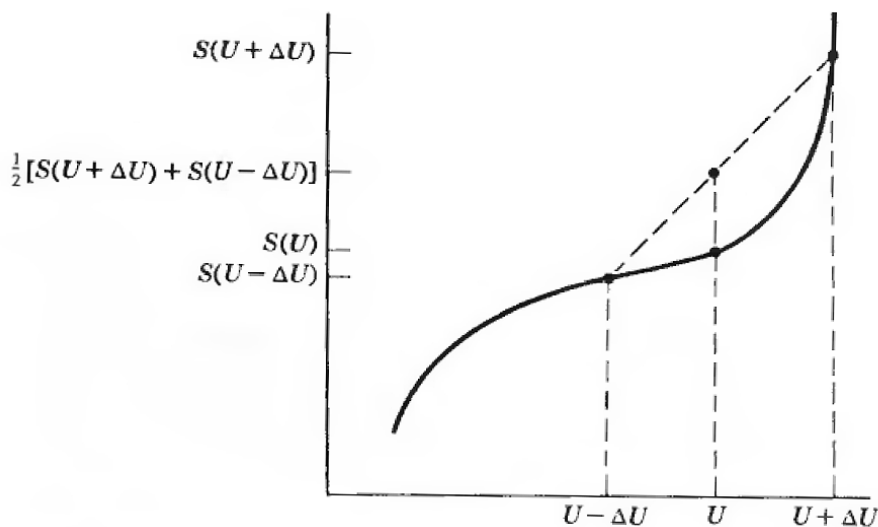


Figura 2. Concavidad en la dependencia entropía-energía (Callen, 1985, p. 204)

La condición de que, dados dos puntos cualesquiera en el dominio de definición de una función, el segmento que une sus respectivas imágenes se encuentra por debajo de la curva, es precisamente lo que caracteriza a una función cóncava.

Si permitimos que la separación sea también móvil, obtenemos

$$\frac{1}{2}[S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N)] \leq S(U, V, N),$$

o, lo que es equivalente,

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) - S(U, V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) - S(U, V, N) \leq 0,$$

desigualdad que obliga a que la función $S(U, V, N)$ satisfaga algunas condiciones adicionales a las fijadas a los postulados, aunque Callen no las formule como tales.

En efecto, si hacemos uso del desarrollo de Taylor hasta segundo orden para aproximar esta expresión (de Burgos, 1995, p. 111), obtenemos

$$\begin{aligned}
 0 \geq & \frac{\partial S}{\partial U} \Delta U + \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) + \frac{\partial S}{\partial U} (-\Delta U) \\
 & + \frac{\partial S}{\partial V} (-\Delta V) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (-\Delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} (-\Delta U)(-\Delta V) + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (-\Delta V)^2 \right) \\
 & + F(\Delta U, \Delta V) + F(-\Delta U, -\Delta V),
 \end{aligned}$$

donde la función $F(\Delta U, \Delta V)$ cumple

$$\lim_{(\Delta U, \Delta V) \rightarrow (0,0)} \frac{F(\Delta U, \Delta V)}{(\Delta U)^2 + (\Delta V)^2} = 0.$$

Si operamos y dividimos ahora los términos de la desigualdad entre $(\Delta U)^2 + (\Delta V)^2$ llegamos a

$$0 \geq \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2}{(\Delta U)^2 + (\Delta V)^2} + \frac{F(\Delta U, \Delta V)}{(\Delta U)^2 + (\Delta V)^2} + \frac{F(-\Delta U, -\Delta V)}{(\Delta U)^2 + (\Delta V)^2}.$$

Como consideramos incrementos lo suficientemente pequeños (tenderán a cero), podemos suponer que uno de ellos podría parecerse mucho al otro, por ejemplo, $\Delta V = \varepsilon \Delta U$ para un cierto $\varepsilon \in \mathbb{R}$ prefijado. De esta forma la desigualdad se nos queda como

$$0 \geq \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \varepsilon \Delta U^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \varepsilon^2 \Delta U^2}{(1 + \varepsilon^2)(\Delta U)^2} + \frac{F(\Delta U, \varepsilon \Delta U)}{(1 + \varepsilon^2)(\Delta U)^2} + \frac{F(-\Delta U, -\varepsilon \Delta U)}{(1 + \varepsilon^2)(\Delta U)^2},$$

de modo que si tomamos el límite cuando $\Delta U \rightarrow 0$ para esta expresión obtenemos finalmente la desigualdad

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \varepsilon + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \varepsilon^2 \leq 0, \tag{41}$$

válida para todo $\varepsilon \in \mathbb{R}$. Haciendo $\varepsilon = 0$ deducimos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0. \tag{42}$$

Asimismo,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0, \tag{43}$$

pues, de no ser así, el límite de la expresión en (41) cuando $\varepsilon \rightarrow +\infty$ sería $+\infty$, cosa imposible porque dicha expresión no es positiva. Finalmente, si vemos (41) como un polinomio de segundo grado en la variable ε , lo que nos dice la desigualdad es que el discriminante del polinomio no puede ser positivo, ya que entonces el polinomio tendría dos raíces reales y a veces sería positivo y otras, negativo. Así pues,

$$\left(2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 - 4 \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0,$$

o bien

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial S \partial V}\right)^2 \geq 0. \quad (44)$$

Obsérvese que la expresión (44) también es válida en el caso extremo en que $\partial^2 S / \partial U^2$ o $\partial^2 S / \partial V^2$ sean nulos.

Podrían deducirse condiciones análogas a (42), (43) y (44) combinando energía y número de moles o éstos y volumen, e incluso una nueva combinando las tres magnitudes, que vendría dada por

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial N \partial U} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial N \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N} & \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \end{vmatrix} \leq 0,$$

donde obsérvese que las derivadas cruzadas coincidirían por el teorema de Schwarz (*teorema 1.7*). Callen no menciona nada de esto en su libro (1985), por lo que no entraremos en más detalles.

Si, a modo de ejemplo y para completar el análisis de los estados de equilibrio representados por las ecuaciones fundamentales hasta ahora descritas, estudiaremos la estabilidad de algunas de ellas. Así, para la relación $S = K(NVU)^{1/3}$, (28),

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = -\frac{2}{9} K(NV)^{1/3} U^{-5/3} < 0, \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} = -\frac{2}{9} K(NU)^{1/3} V^{-5/3} < 0, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 = \frac{4}{81} K^2 N^{2/3} (VU)^{-4/3} - \left(\frac{1}{9} K N^{1/3} (VU)^{-2/3} \right)^2 \\ = \frac{3}{81} K^2 N^{2/3} (VU)^{-4/3} > 0; \end{array} \right.$$

esta ecuación fundamental sí presenta un equilibrio estable al cumplir todas las condiciones de concavidad exigidas. Por contra, para la ecuación $U(S, V, N) = K(S^2 V / N^2)$ de (26), que podemos reescribir como $S(U, V, N) = KN(U/V)^{1/2}$, se tiene

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} = \frac{3}{4} K N U^{1/2} V^{-5/2} > 0,$$

y el equilibrio sería inestable, lo que no debería extrañarnos pues este ejemplo, como ya se advirtió, es muy singular.

Finalmente, la ecuación (39) de los gases ideales $S = Ns_0 + NR \log \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right]$ también presenta equilibrio estable,

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = -cNRU^{-2} < 0, \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} = -NRV^{-2} < 0, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 = cN^2 R^2 (VU)^{-2} - 0^2 > 0, \end{array} \right.$$

en consonancia con el carácter realista de este modelo (independientemente de que no se cumpla el postulado de Nernst).

4. Consecuencias de los postulados: potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Con el fin de lograr un estudio en función de variables de fácil medida y análisis en laboratorio como son, por ejemplo, la temperatura o la presión, en lugar de hacerlo con variables independientes de carácter extensivo como la entropía, de difícil medida y control, se introducen las conocidas como transformaciones de Legendre (ya desarrolladas en el capítulo de herramientas matemáticas), cuya utilización no lleva a pérdida de información termodinámica de ningún tipo y proporcionan representaciones alternativas de la ecuación fundamental –mostradas a continuación–, siendo a su vez una herramienta para la recuperación de la misma.

4.1. Potenciales termodinámicos

Las transformadas de Legendre tienen una gran importancia en el formalismo termodinámico pues mediante su aplicación a la ecuación fundamental, U , se generan nuevas representaciones de la misma, que reciben el nombre de potenciales termodinámicos.

De este modo se encuentra que la transformada de U con respecto a la entropía, S , es la *energía libre de Helmholtz*, F ,

$$\mathcal{L}_S[U] = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = U - TS = F(T, V, N);$$

la transformada con respecto al volumen, V , es la *entalpía*, H ,

$$\mathcal{L}_V[U] = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = U + PV = H(S, P, N);$$

la correspondiente con respecto a S y V es la *entalpía libre de Gibbs*, G ,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{S,V}[U] &= U - S \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V,N} - V \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S,N} = U - TS + PV = G(T, P, N) \\ &= H - TS; \end{aligned} \quad (45)$$

mientras que la correspondiente transformada respecto a S y N es el conocido como *potencial macrocanónico*, \mathcal{F} ,

$$\mathcal{L}_{S,N}[U] = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} - N \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = U - TS - \mu N = \mathcal{F}(T, V, \mu).$$

También se encuentran los potenciales \mathcal{U} y \mathcal{H} , que carecen de denominación física, y el llamado *potencial nulo*, \mathcal{G} , cuyo valor equivale a cero por (24), de ahí su nombre,

$$\mathcal{L}_N[U] = U - N \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = U - \mu N = \mathcal{U}(S, V, \mu),$$

$$\mathcal{L}_{V,N}[U] = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} - N \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = U + PV - \mu N = \mathcal{H}(S, P, \mu),$$

$$\mathcal{L}_{S,V,N}[U] = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} - N \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = U - TS + PV - \mu N = \mathcal{G}.$$

Para determinar las expresiones correspondientes a las diferenciales de estos potenciales termodinámicos se procede partiendo de la expresión (14), la diferencial de la transformada de Legendre, como hemos definido. De este modo se consigue, por ejemplo,

$$dF(T, V, N) = -Sd \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \right] + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN = -SdT - PdV + \mu dN.$$

Análogamente se obtiene la expresión diferencial para el resto de potenciales termodinámicos, encontrando así:

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - PdV + \mu dN, & dH &= TdS + VdP + \mu dN, & dG &= -SdT + VdP + \mu dN, \\ d\mathcal{F} &= -SdT - PdV - Nd\mu, & d\mathcal{U} &= TdS - PdV - Nd\mu, & d\mathcal{H} &= TdS + VdP - Nd\mu, \end{aligned}$$

y, como era de esperar, $d\mathcal{G} = 0$.

4.1.1. Formas de Euler de los potenciales termodinámicos

Si se atiende de nuevo al teorema de Euler sobre funciones homogéneas, para funciones homogéneas de grado 1 –(16)– en las variables extensivas de las que depende, y utilizando como ejemplo $F = F(T, V, N)$, homogénea de grado 1 en las variables V y N (por el *teorema 2.7*), se cumple que

$$F(T, V, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} V + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} N = -PV + \mu N,$$

que supone la forma de Euler del potencial de Helmholtz.

Se obtienen de este modo las formas de Euler de los potenciales termodinámicos, a los que añadimos los de la ecuación fundamental en sus dos formas (24) y (35):

$$\begin{aligned}
 S(U, V, N) &= \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N, & U(S, V, N) &= TS - PV + \mu N, \\
 F(T, V, N) &= -PV + \mu N, & H(S, P, N) &= TS + \mu N, \\
 \mathcal{U}(S, V, \mu) &= TS - PV, & \mathcal{F}(T, V, \mu) &= -PV, & \mathcal{H}(S, P, \mu) &= TS, \\
 G(T, P, N) &= \mu N.
 \end{aligned} \tag{46}$$

El teorema de Euler demuestra cómo, en efecto, el potencial \mathcal{G} es nulo, pues equivale a la definición de variable con valor cero, (19).

Como se mencionó en el apartado 3.1 del capítulo anterior, el conocimiento de la relación de Gibbs-Duhem es suficiente para la deducción de la ecuación fundamental. Con esta premisa, para el ya desarrollado ejemplo (26), cuya función para la relación de Gibbs-Duhem viene dada por (37), $\mu = -T(-P)^{1/2}/K^{1/2}$, y teniendo en cuenta la forma de Euler para el potencial de Gibbs, (46), y su definición como transformada de U , (45), $\mathcal{L}[U]_{S,V} = G = G(\partial U/\partial S, \partial U/\partial V, N) = G(T, \tilde{P}, V)$ con $\tilde{P} = -P$, procedemos a hallar la ecuación fundamental U –(26)–, de forma análoga al ejemplo de la *definición 1.8*. Así, con $\tilde{S} = -S$ y $\tilde{V} = -V$,

$$U(S, V, N) = \mathcal{L}[G(\tilde{S}, \tilde{V}, N)] = G - \frac{\partial G}{\partial T}T - \frac{\partial G}{\partial \tilde{P}}\tilde{P} = \mu N - \tilde{S}T - \tilde{V}\tilde{P}.$$

El teorema de la función inversa permite despejar las ecuaciones de estado T y \tilde{P} como

$$T(\tilde{S}, \tilde{V}, N) = 2K \tilde{S}\tilde{V}/N^2, \quad \tilde{P}(\tilde{S}, \tilde{V}, N) = K \tilde{S}^2/N^2;$$

considerando, además, que durante este desarrollo se deduce que la raíz de \tilde{P} es negativa, $\tilde{P}^{1/2} = -K^{1/2}\tilde{S}/N$, obtenemos finalmente

$$\mathcal{L}[G(\tilde{S}, \tilde{V}, N)] = K \frac{(-\tilde{V})(-\tilde{S})^2}{N^2} = K \frac{S^2V}{N^2} = U(-\tilde{S}, -\tilde{V}, N) = U(S, V, N).$$

4.2. Relaciones de Maxwell

El lector podría haber notado al llegar a este punto del trabajo, con tal desarrollo de ecuaciones de estado, transformadas y potenciales termodinámicos, que es coherente plantear la existencia de expresiones que relacionen dichas funciones y las variables de las que dependen. Precisamente podemos distinguir estas relaciones en

dos niveles de organización: como las derivadas primeras de los potenciales termodinámicos, o bien como las derivadas segundas de los mismos, que reciben el nombre de *relaciones de Maxwell*. Estas mencionadas expresiones son de gran utilidad en el estudio termodinámico pues introducen nuevos parámetros de interés en el formalismo y permiten simplificar el análisis del mismo al sustituir magnitudes de difícil medida por otras fácilmente mensurables como son la temperatura, la presión y el número de moles.

Las relaciones que se deducen de las primeras derivadas de la ecuación fundamental y los potenciales termodinámicos permiten obtener ecuaciones de estado para las magnitudes intensivas T, P, μ , así como para las extensivas S, V, N :

$$\begin{aligned}
 T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial S}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_{P,\mu} ; \\
 -P &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}\right)_{T,\mu} ; \\
 \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} ; \\
 -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} ; \\
 V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} ; \\
 -N &= \left(\frac{\partial u}{\partial \mu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mu}\right)_{S,P} .
 \end{aligned}$$

Por su parte, las relaciones de Maxwell son consecuencia de aplicar el teorema de Schwarz –(12)– al formalismo de la Termodinámica que estamos estudiando. De esta forma, para la ecuación fundamental y para cada potencial encontramos tres relaciones del tipo

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}(S, V, N) = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \right]_{S,N} = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \right]_{V,N} = \frac{\partial T}{\partial V}(S, V, N) = \frac{\partial(-P)}{\partial S}(S, V, N),$$

obteniéndose en total las 21 relaciones siguientes:

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

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

$$\begin{aligned} H(S, P, N) & \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}, & \mathcal{F}(T, V, \mu) & \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \\ & \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}, & & \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \\ & \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}; & & \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(S, V, \mu) & \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu}, & \mathcal{H}(S, P, \mu) & \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu}, \\ & \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu}, & & \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu}, \\ & \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,\mu}; & & \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G(T, P, N) & \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}, \\ & \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}, \\ & \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}. \end{aligned} \tag{47}$$

Las relaciones que presentan una mayor relevancia en la Termodinámica son las correspondientes al potencial de Gibbs, pues las variables independientes de las que es función son T, P, N , de fácil medida y control. Se obtienen así, a partir de G ,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = -\frac{Nc_P}{T}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = -V\kappa_T,$$

y, por la relación de Gibbs-Duhem y (47), respectivamente,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial N^2} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,P} = 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = V\alpha,$$

introduciéndose de este modo las siguientes nuevas funciones de estado:

El formalismo matemático de la Termodinámica

- a) *calor molar a presión constante*, $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$, con $H(T, P, N)$,
- b) *coeficiente de expansión isobara*, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$,
- c) *coeficiente de compresibilidad isoterma*, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$;

junto a las cuáles también tienen importancia práctica

- d) *el calor molar a volumen constante*, $c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$, con $u(T, V)$,
- e) *el coeficiente piezométrico isocoro*, $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$,
- f) *el coeficiente de compresibilidad adiabática*, $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$,
- g) *y el índice adiabático*, $\gamma = c_p/c_v$.

Finalmente, si consideramos las formas $S = Ns(T, P)$ y $V = Nv(T, P)$, encontramos que $\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N} = -\left(\frac{\partial s}{\partial N} \right)_{T,P} = -s$ y $\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N} = \left(\frac{\partial v}{\partial N} \right)_{T,P} = v$.

4.2.1. Relación de Mayer

Las ecuaciones de estado c_p y c_v anteriores obtenidas como consecuencia de los postulados y de las relaciones de Maxwell están a su vez ligadas entre sí por la que se conoce como *relación de Mayer*, que deducimos para el modelo de gas ideal.

Si derivamos parcialmente (40) en la forma en que se han definido c_p y c_v , encontramos

$$\begin{cases} c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = RT \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(c \log \left(\frac{u}{u_0} \right) + \log \left(\frac{v}{v_0} \right) \right) \right]_p, \\ c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = cRT \left[\frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{u}{u_0} \right) \right]_v. \end{cases}$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones del modelo, (38), y transformando logaritmos de productos en sumas de logaritmos, se tiene que

$$\begin{cases} c_p = RT \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(c \log(cRT) + \log \left(\frac{RT}{P} \right) \right) \right]_p = RT \left[c \left(\frac{cR}{cRT} \right) + \frac{R}{P} \left(\frac{P}{RT} \right) \right] = cR + R, \\ c_v = cRT \left[\frac{\partial}{\partial T} \log(cRT) \right]_v = cRT \left(\frac{cR}{cRT} \right) = cR, \end{cases}$$

y si restamos ambas expresiones obtenemos finalmente $c_p - c_v = R$, que es la relación de Mayer.

5. Conclusiones

Como se puede comprobar a lo largo de los distintos capítulos del trabajo, el formalismo matemático presente en la Termodinámica, así como las herramientas y la teoría matemática que hay detrás, no es algo que deba tomarse a la ligera a la hora de desarrollar, explicar y analizar los fundamentos de esta rama de la ciencia, en particular si aspiramos a entenderla a conciencia.

En efecto, según escribíamos esta memoria nos hemos ido dando cuenta de que el modo en que manejan las matemáticas los especialistas en esta materia dista de ser óptimo. Un ejemplo muy ilustrativo son los enrevesados razonamientos que se usan a veces para demostrar el *teorema 1.5*—véanse (6) y (10)—, donde se recurre a un artificio de sustitución de diferenciales que supone iguales aplicaciones lineales que en realidad son absolutamente diferentes. Callen es particularmente propenso a estas libertades en su libro (1985), el texto de referencia en lo concerniente a la axiomatización de la Termodinámica a través de postulados. Obviar detalles matemáticos importantes —que podrían invalidar una demostración—, como es el caso de que todas las derivadas parciales implicadas en el mencionado teorema deben ser distintas de cero (Çengel y Boles, 2012; Moran y Shapiro, 2004), también es moneda de uso corriente.

Lo anterior nos lleva a preguntarnos, sin malicia, si es simplemente un problema de dejadez o si estos autores dominan realmente parte de los fundamentos del formalismo que están usando en los razonamientos y demostraciones de sus libros. Biel Gayé, por ejemplo, se explica en ocasiones con bastante acierto, como puede verse en el apartado de funciones homogéneas de su libro (1998, p. 84-85) o en el de derivadas parciales (pp. 74-75) y, sin embargo, cuando se refiere a las transformadas de Legendre (pp. 81-82), cuyo uso en el formalismo es crítico, obvia señalar un hecho tan sustancial como que la doble transformada de una función es la propia función de inicio. Otros autores como Criado-Sancho y Casas-Vázquez (1988) sí efectúan una mayor y mejor descripción de las mismas (pp. 95-101), incluyendo ejemplos y desarrollándolas incluso en varias variables, pero aun así dejan pasar por alto detalles (como que la doble transformada de la función es la función actuando sobre las variables cambiadas de signo) que si se obvian ponen en serios aprietos —y bien que lo hemos sufrido nosotros— al estudiante.

Mención especial merecen las ecuaciones fundamentales y de estado para el modelo del gas ideal. Si el lector las deduce, como hemos hecho en este trabajo, se llevará una sorpresa considerable: la ecuación fundamental incumple el cuarto postulado porque cuando la temperatura tiende a cero, la entropía no se anula. En otras palabras: el referente básico en el estudio de los sistemas Termodinámicos queda fuera de la axiomática que pretende modelar esta ciencia. Como comentamos con anterioridad, Callen supera el dilema argumentando que su estudio es lícito para condiciones en que las temperaturas son altas o moderadas (así como a presiones bajas o moderadas), pudiendo así deducir propiedades termodinámicas de los mismos tales como entropías, entalpías, calores específicos y latentes, coeficientes de compresibilidad, y otras formas de energía, a partir de magnitudes como la temperatura, la presión y el número de moles, fácilmente medibles. Uno siente la tentación de preguntarse si lo que Callen tendría que haber hecho, más bien, es reformular sus axiomas para que los gases ideales cupiesen en ellos al cien por cien.

El lector, por su parte, quizá opine que este trabajo podría haber incorporado algún ejemplo aplicado de la estimación de alguna de las propiedades que acabamos de enumerar, o quizás haber explorado casos de mezclas de varias sustancias –que sí pueden leerse, por ejemplo, en el libro de Callen (1985)–, más realistas para la industria química y los estudios de un ingeniero químico. Aparte de las limitaciones de espacio a las que obliga un estudio como éste, ese lector debería también plantearse si de verdad merece la pena construir todo ello sobre unos cimientos que no están bien plantados; sobre unas bases que, independientemente de lo generales o especializados que sean los textos de consulta, no se explican con la precisión y el rigor necesarios para entenderse correctamente.

Concluimos entonces que hemos culminado con éxito los dos objetivos nos que planteábamos al inicio de esta memoria: por un lado, sentar bien los pilares de la formalización matemática de la Termodinámica, desarrollada bajo un criterio personal y sencillo –pero no por ello menos preciso–; y por otro, y esto es lo más importante, progresar en la comprensión de diversas herramientas matemáticas con que nos fuimos tropezando a lo largo del grado en Ingeniería Química, y que la falta de tiempo nos impidió asimilar, y manejar, con la soltura que hubiéramos deseado.

En definitiva: aprender.

Bibliografía

- Baehr, H. D. (1965). *Tratado Moderno de Termodinámica: Teoría y Aplicaciones Técnicas* (1.^a ed.). Barcelona: José Montesó.
- Biel Gayé, J. (1998). *Curso sobre el Formalismo y los Métodos de la Termodinámica. Volumen I*. Barcelona: Editorial Reverté.
- Bradley, G. L. y Smith, K. J. (1998). *Cálculo de Varias Variables. Volumen II* (1.^a ed.). Madrid: Prentice Hall Iberia.
- Burgos Román, J. de (1995). *Cálculo Infinitesimal de Varias Variables* (1.^a ed.). Madrid: McGraw-Hill Interamericana.
- Burgos Román, J. de (2006). *Álgebra Lineal y Geometría Cartesiana* (3.^a ed.). Madrid: McGraw-Hill Interamericana.
- Callen, H. B. (1985). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (2nd ed.). Nueva York: John Wiley & Sons.
- Criado-Sancho, M. y Casas-Vázquez, J. (1988). *Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles*. Madrid: Addison Wesley Iberoamericana.
- Çengel, Y. A. y Boles, M. A. (2012). *Termodinámica* (7.^a ed.). México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana.
- Moran, M. J. y Shapiro, H. N. (2004). *Fundamentos de Termodinámica Técnica* (2.^a ed.). Barcelona: Editorial Reverté.
- Stewart, J. (2012). *Cálculo de Varias Variables* (7.^a ed.). México, D.F.: Cengage Learning Editores.
- Thomas Jr., G. B. (2005). *Cálculo. Varias variables* (11.^a ed.). México: Pearson Educación.