

Termodinámica

2º curso de la Licenciatura de Físicas

Lección 2

- **Introducción**
- **Propiedades Matemáticas de la Entropía**
- **Un ejemplo: el Gas ideal**

1. Introducción

- Hemos postulado que conociendo $S(U, V, N)$ somos capaces de deducir TODAS las propiedades de un sistema en equilibrio.
- El objetivo de esta lección es demostrar que eso es así. Vamos a relacionar la entropía con todas las magnitudes que se miden u observan típicamente.
- Para ello, simplemente aplicaremos las relaciones y propiedades matemáticas más básicas.
- **NOTAR:** El cálculo de Ω se estudia en Física Estadística pero pocas veces puede realizarse exáctamente. Casi siempre hay que definir **modelos simplificados de la realidad** que permiten un cálculo (aproximado) de Ω y predicen comportamientos macroscópicos que luego han de ser verificados por los experimentos que, confirman o no, la validez del modelo utilizado. Por ejemplo: **los modelos cosmológicos**.
- **NOTAR:** En sistemas en estados estacionarios de no-equilibrio NO tenemos una teoría que nos relacione las magnitudes macroscópicas que se miden en el laboratorio.

2. Propiedades matemáticas de la entropía

1. **La entropía es una función homogénea de grado 1:** Recordemos que **una función $f(x, y, z)$ es homogénea de grado n en las variables y, z si para cualquier $\lambda > 0$ se cumple:**

$$f(x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z) \quad (1)$$

Supongamos que dividimos a un sistema en equilibrio en q trozos idénticos de forma que cada trozo i tiene

$$U_i = \frac{U}{q} \quad , \quad V_i = \frac{V}{q} \quad , \quad N_i = \frac{N}{q} \quad (2)$$

La propiedad de aditividad implica que la entropía del sistema es la suma de las entropías de los subsistemas:

$$S(U, V, N) = qS\left(\frac{U}{q}, \frac{V}{q}, \frac{N}{q}\right) \quad (3)$$

Denominando $\lambda = 1/q$ demostramos la propiedad de homogeneidad de S .

2. **La entropía es extensiva:** Utilizando la última relación vemos que si tomamos $q = N/N_A \equiv M$, donde N_A es el número de Avogadro y M es el **número de moles**, obtenemos:

$$S(U, V, N) = MS\left(\frac{U}{M}, \frac{V}{M}, N_A\right) \quad (4)$$

si definimos $u = U/M$ como la **energía por mol**, $v = V/M$ es el **volumen molar**, concluimos que:

$$S(U, V, MN_A) = MS(u, v, N_A) \equiv Ms(u, v) \quad (5)$$

lo que prueba la extensividad de S .

NOTAR: Los argumentos de la entropía por mol son las variables u y v .

3. **Las ecuaciones de estado son funciones homogéneas de grado cero:** Se denominan **ecuaciones de estado** a las relaciones:

$$T = T(U, V, N) \quad P = P(U, V, N) \quad \mu = \mu(U, V, N) \quad (6)$$

donde

$$\begin{aligned}T(U, V, N) &= \left[\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \right]^{-1} \\P(U, V, N) &= T(U, V, N) \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} \\ \mu(U, V, N) &= -T(U, V, N) \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N}\end{aligned}\quad (7)$$

Demostremos, por ejemplo, el caso de la Temperatura:

$$\begin{aligned}T(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \left[\frac{\partial S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda U} \right]^{-1} \\ &= \left[\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \right]^{-1} = T(U, V, N)\end{aligned}\quad (8)$$

También se dice que estas variables son **intensivas**.

NOTAR: Supongamos que podemos invertir las ecuaciones de estado para T y P y logramos escribir

$$U = U(T, P, V) \quad N = N(T, P, V) \quad (9)$$

entonces el potencial químico se puede escribir como función de T, P, V :

$$\mu = \mu(U, V, N) = \mu(U(T, P, V), V, N(T, P, V)) = \bar{\mu}(T, P, V) \quad (10)$$

Si multiplicamos V por λ , y al ser μ una variable intensiva, tenemos la igualdad:

$$\bar{\mu}(T, P, \lambda V) = \bar{\mu}(T, P, V) \quad (11)$$

de donde concluimos que

$$\left. \frac{\partial \bar{\mu}(T, P, V)}{\partial V} \right|_{T, P} = 0 \quad (12)$$

Luego

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}(T, P) \quad (13)$$

Sólo hay dos variables intensivas INDEPENDIENTES por lo que NO podemos expresar U, V, N en función UNICAMENTE de μ, T, P .

4. **Ecuación de Euler:** Sabemos que la entropía es una función homogénea de grado 1:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (14)$$

Podemos derivar respecto λ :

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\partial S(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N})}{\partial \bar{U}} \right|_{\bar{X}=\lambda X} U + \left. \frac{\partial S(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N})}{\partial \bar{V}} \right|_{\bar{X}=\lambda X} V \\ & + \left. \frac{\partial S(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N})}{\partial \bar{N}} \right|_{\bar{X}=\lambda X} N = S(U, V, N) \end{aligned} \quad (15)$$

donde $X = \{U, V, N\}$. Esta ecuación es válida para cualquier valor de λ , en particular para $\lambda = 1$ queda lo que se denomina **Ecuación de Euler**:

$$S(U, V, N) = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu N}{T} \quad (16)$$

donde hemos sustituido las derivadas de la entropía respecto U, V y N por las definiciones de Temperatura, Presión y Potencial químico

RECORDAR: $T = T(U, V, N)$, $P = P(U, V, N)$ y $\mu = \mu(U, V, N)$.

NOTAR: Gracias a la ecuación de Euler es **EQUIVALENTE** conocer $S = S(U, V, N)$ que conocer las tres ecuaciones de estado.

5. **Ecuación diferencial fundamental:** Puesto que suponemos que la entropía es una función diferenciable podemos escribir:

$$\begin{aligned}
 dS &= \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} dU + \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} dV + \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} dN \\
 dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

Esta última expresión se denomina **Ecuación diferencial fundamental**. Recordar que T , P y μ son funciones de U, V, N .

NOTA MATEMATICA: La notación matemáticamente correcta para una derivada parcial se tiene al **EXPLICITAR** todos los argumentos de la función que es derivada. Para simplificar la notación se utiliza el siguiente convenio:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} \equiv \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U}
 \tag{18}$$

NOTA MATEMATICA: La notación se simplifica más. Sea por ejemplo a una función: $A = A(X, Y, Z)$. Si, por otra parte, sabemos que $X = X(u, v, w)$, $Y = Y(u, v, w)$ y $Z = Z(u, v, w)$, entonces sabemos que $A = \bar{A}(u, v, w) \equiv A(X(u, v, w), Y(u, v, w), Z(u, v, w))$. **OBVIAMENTE** la función $\bar{A}(a, b, c)$ **NO** es igual que $A(a, b, c)$. Sin embargo, para simplificar la notación, a veces se escribe: $A = \bar{A}$ en el entendido que los argumentos son los que nos distinguen si es A y/o \bar{A} :

$$A = A(X, Y, Z) \quad A = A(u, v, w) \equiv \bar{A}(u, v, w)
 \tag{19}$$

Notar la importancia de esto cuando tenemos derivadas:

$$\frac{\partial A}{\partial X} \Big|_{Y,Z} \equiv \frac{\partial A(X, Y, Z)}{\partial X}$$

$$\frac{\partial A}{\partial u} \Big|_{v,w} \equiv \frac{\partial \bar{A}(u, v, w)}{\partial u} = \frac{\partial}{\partial u} A(X(u, v, w), Y(u, v, w), Z(u, v, w))$$

NOTA MATEMATICA: Podemos interpretar de forma sencilla la física que contienen las derivadas termodinámicas. Sea una función genérica $A = A(x, y, z)$ dada. Resulta obvio escribir el desarrollo de Taylor de esa función alrededor de x , manteniendo fijas y y z :

$$A(x', y, z) = A(x, y, z) + \frac{\partial A(x, y, z)}{\partial x} (x' - x) + \mathcal{O}(x' - x)^2 \quad (20)$$

de esta forma obtenemos que

$$\frac{\partial A(x, y, z)}{\partial x} = \frac{A(x', y, z) - A(x, y, z)}{x' - x} + \mathcal{O}(x' - x) \quad (21)$$

Esta relación nos es útil para interpretar física de una derivada parcial. Si (x, y, z) caracteriza el estado de equilibrio termodinámico de un sistema y A es un observable que depende de ese estado, entonces la derivada parcial de A respecto x no es más que: (1) Medir el valor del **observable** A de un sistema en equilibrio en un estado (x', y, z) ; (2) Medir el valor del **observable** A de un sistema en equilibrio en un estado (x, y, z) ; (3) Ver cual es la variación relativa de ambas medidas con respecto a la variación de x a x' .

En conclusión: Las derivadas en termodinámica representan la RELACION entre dos estados de equilibrio diferentes de un mismo sistema.

6. **Relación de Gibbs-Duhem:** Podemos encontrar una ecuación que relaciona entre si las **variaciones** de las ecuaciones de estado. Para ello diferenciamos la ecuación de Euler:

$$\begin{aligned}
 dS &= d\left(\frac{U}{T} + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N\right) \\
 &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \\
 &+ d\left(\frac{1}{T}\right)U + d\left(\frac{P}{T}\right)V - d\left(\frac{\mu}{T}\right)N \quad (22)
 \end{aligned}$$

Utilizamos la **ecuación diferencial fundamental** para eliminar dS , obteniendo la **relación de Gibbs-Duhem**

$$d\left(\frac{1}{T}\right)U + d\left(\frac{P}{T}\right)V - d\left(\frac{\mu}{T}\right)N = 0 \quad (23)$$

esta relación se puede escribir también:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (24)$$

NOTAR: Si un sistema está en equilibrio caracterizado por (U, V, N) y lo comparamos con otro estado de equilibrio $(U', V', N') = (U + dU, V + dV, N + dN)$ tal que $dT = T(U', V', N') - T(U, V, N)$ y $dP = P(U', V', N') - P(U, V, N)$ entonces $\mu(U', V', N') = \mu(U, V, N) + d\mu$ queda determinado por la relación de Gibbs-Duhem. Esto indica que solo podemos variar **independientemente** dos variables intensivas. Esto encaja con el hecho de que el potencial químico no dependa de V : $\mu = \mu(T, P)$

7. **Algunas definiciones:** Algunas derivadas que tienen un significado propio desde el punto de vista de la termodinámica y de los experimentos:

- **Coefficiente de expansión térmica:**

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N} \quad (25)$$

- **Compresibilidad isoterma:**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{T,N} \quad (26)$$

- **Calor específico a presión constante:**

$$c_P = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P,N} \quad (27)$$

- **Calor específico a volumen constante:**

$$c_V = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N} \quad (28)$$

Notar que detrás de estas definiciones hay un posible experimento para calcular su valor. (*A thermodynamic derivative means an experiment*, D.F. Styer, *Am. J. Phys* **67** 1094 (1999)). La Termodinámica es capaz de RELACIONAR todos esos coeficientes (y otros muchos) con el comportamiento de la función de estado entropía.

8. **Relaciones de Maxwell:** Hemos obtenido la **ecuación diferencial fundamental:**

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (29)$$

Sabemos por otra parte (por el postulado 2 de la Termodinámica) que la entropía es una función diferenciable

por lo que las derivadas segundas de la entropía **deben** de coincidir. Esto es:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S(U, V, N)}{\partial U \partial V} &= \frac{\partial^2 S(U, V, N)}{\partial V \partial U} \\ \frac{\partial^2 S(U, V, N)}{\partial U \partial N} &= \frac{\partial^2 S(U, V, N)}{\partial N \partial U} \\ \frac{\partial^2 S(U, V, N)}{\partial N \partial V} &= \frac{\partial^2 S(U, V, N)}{\partial V \partial N}\end{aligned}\quad (30)$$

Sustituyendo en estas expresiones el valor de las primeras derivadas, obtenemos **las relaciones de Maxwell**:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{P}{T} \right)_{V, N} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right)_{U, N} \\ \frac{\partial}{\partial U} \left(-\frac{\mu}{T} \right)_{V, N} &= \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{1}{T} \right)_{U, V} \\ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{P}{T} \right)_{U, V} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{\mu}{T} \right)_{U, N}\end{aligned}\quad (31)$$

NOTAR: Las relaciones de Maxwell SIEMPRE se deben de cumplir. Sin embargo, los experimentos asociados a la medición de cada una de las derivadas parciales son muy distintos.

9. **Expresiones intensivas:** Sabemos que las variables extensivas U, V, S tienen bien definidas sus respectivas densidades

$$u = \frac{U}{M}, \quad v = \frac{1}{n} = \frac{V}{M}, \quad s = \frac{S}{M} \quad (32)$$

También sabemos que la entropía es una función homogénea de grado uno en sus argumentos U, V, N y que dedujimos:

$$s = s(u, v) = S(U/M, V/M, N_A) = \frac{1}{M} S(U, V, N) \quad (33)$$

puesto que S es una función diferenciable también lo es s y así podemos hallar la **ecuación diferencial fundamental** en su versión con variables intensivas:

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv \quad (34)$$

donde ahora las ecuaciones de estado son:

$$T = T(u, v) \quad P = P(u, v) \quad (35)$$

y

$$\begin{aligned} T(u, v)^{-1} &= \left. \frac{\partial s}{\partial u} \right|_v = \left. \frac{\partial S(U, V, N)/M}{\partial(U/M)} \right|_{V/M, M} \\ &= \left. \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \right|_{V, N} = T(U, V, N)^{-1} \end{aligned} \quad (36)$$

y de igual forma se obtiene la relación $P(u, v) = P(U, V, N)$. Podemos reescribir en función de las variables intensivas la **ecuación de Euler** :

$$\frac{S(U, V, N)}{N} = s(u, v) = \frac{u}{T} + \frac{Pv}{T} - \frac{N_A\mu}{T} \quad (37)$$

que, combinando con la **ecuación diferencial fundamental** tenemos la **relación de Gibbs-Duhem**:

$$d\bar{\mu} = -sdT + vdP \quad (38)$$

donde $\bar{\mu} = N_A\mu$.

NOTA ACLARATORIA: Trabajar con las expresiones intensivas o extensivas es EQUIVALENTE. Esto es, conociendo la relación de Euler, a partir de la ecuación diferencial fundamental en variables intensivas podemos obtener la correspondiente a la de variables extensivas y viceversa.

NOTA: Conocidas las funciones $T(u, v)$ y $P(u, v)$ podemos estudiar las variaciones de s pero **NECESITAMOS** conocer $\mu(u, v)$ para, mediante la ecuación de Euler, obtener s .

3. Un ejemplo: El Gas Ideal

- Supongamos que realizamos experimentos con un gas noble y llegamos a la conclusión **empírica** de que se cumplen las siguientes relaciones:

$$PV = MRT \quad , \quad U = \frac{3}{2}MRT \quad (39)$$

donde $R = N_A k_B = 0.082$ es una constante. Nos preguntamos cual es la función **entropía** asociada a este sistema. Los pasos a seguir son:

1. **Explicitar las ecuaciones de estado** en las formas $T = T(U, V, N)$, $P = P(U, V, N)$: De las ecuaciones dadas podemos escribir:

$$T(U, V, N) = \frac{2U}{3MR} \quad , \quad P(U, V, N) = \frac{2U}{3V} \quad (40)$$

2. **Comprobar que T y P son intensivas (funciones homogéneas de grado cero)**. Vemos, por ejemplo, que

$$T(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \frac{2\lambda U}{3\lambda MR} = T(U, V, N) \quad (41)$$

3. **Plantear el objetivo:** Queremos hallar la entropía que se puede obtener mediante la ecuación de Euler:

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\bar{\mu}}{T}M \quad (42)$$

vemos que nos falta encontrar $\bar{\mu} = \mu(U, V, N) = \bar{\mu}(u, v)$. Sabemos que $\bar{\mu}$ también es una función de T y P que se puede hallar mediante la relación de Gibbs-Duhem (en variables intensivas):

$$d\left(\frac{\bar{\mu}}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) \quad (43)$$

Luego hemos de integrar esta ecuación diferencial.

4. **Calcular $d(1/T)$ y $d(P/T)$:** De sus expresiones respectivas, tenemos

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = d\left(\frac{3R}{2u}\right) = -\frac{3R}{2u^2} du \quad (44)$$

$$d\left(\frac{P}{T}\right) = d\left(\frac{R}{v}\right) = -\frac{R}{v^2} dv \quad (45)$$

5. **Integrar la relación de Gibbs-Duhem:**

$$\int d\left(\frac{\bar{\mu}}{T}\right) = -\frac{3R}{2} \int \frac{du}{u} - R \int \frac{dv}{v} \quad (46)$$

Así queda

$$\frac{\bar{\mu}}{T} = -\frac{3R}{2} \ln u - R \ln v + C \quad (47)$$

donde C es la constante de integración.

6. **Obtención de la entropía:**

$$s = \frac{u}{T} + \frac{Pv}{T} - \frac{\bar{\mu}}{T} \quad (48)$$

Sustituyendo obtenemos

$$s = C' + R \ln(u^{3/2}v) \quad (49)$$

NOTAR: Al no conocer **EXPLICITAMENTE** la ecuación de estado para $\bar{\mu}$, la entropía queda determinada salvo una constante.