

# Mecánica Estadística. Clase 5. Aplicaciones de la Termodinámica.

Prof. Juan Mauricio Matera

27/03/2025

## Relaciones de Gibbs-Duhem

En la clase pasada vimos que una de las consecuencias de la extensividad de los potenciales termodinámicos era que la *transformada de Legendre* de la energía respecto a todas sus variables naturales se anula idénticamente:

$$L = U - TS + PV - \nu_1 N_1 - \dots = 0$$

Por otro lado, cada término de la forma  $\xi dX$  que aparece en la expresión del diferencial de energía  $dU$  (con  $X$  una variable extensiva, y  $\xi$  la variable intensiva *conjugada*) se refleja en el diferencial de la transformada  $dL$  como un término de la forma  $-Xd\xi$ . Luego,

$$dL = 0 = -sdT + vdP - n_1 dn_1 - n_2 dn_2 - \dots$$

con  $s = S/N$ , la entropía por mol,  $v = V/N$  el volumen molar, y  $n_1 = \nu_1/N$ ,  $n_2 = \nu_2/N$  las concentraciones relativas ( $N = \nu_1 + \nu_2 + \dots$ ). Esta relación se conoce como *relación de Gibbs-Duhem*, y cumple un papel análogo al de la primera ley en términos de las variables naturales.

Para un sistema de un único componente tenemos,

$$\mu = -sdT + vdP$$

con lo que el potencial químico resulta ser una función de la presión y la temperatura del sistema.

## Derivadas segundas de los potenciales y estabilidad

Dijimos antes que, como la entropía en un sistema cerrado *crece* en los procesos espontáneos, en el equilibrio debe alcanzar necesariamente un máximo. Por lo tanto, en un sistema cerrado, una vez establecidas las restricciones (el valor de la energía total, el volumen disponible, y otras posibles cantidades conservadas,

como la cantidad total de moles de cada componente) la entropía debe tener un máximo, y ese máximo debe ser *único*.

Para verlo, supongamos que tenemos un sistema cuyas variables naturales son la energía y el volumen:  $S = S(U, V)$ . Podemos dividir el sistema en dos partes, con volúmenes  $V_1 = xV$  y  $V_2 = (1-x)V$ , y repartir la energía según  $U_1 = yU$  y  $U_2 = (1-y)U$ , de manera que, usando la extensividad,

$$S = xS(y/xU, V) + (1-x)S\left(\frac{1-y}{1-x}U, V\right)$$

Derivando la expresión respecto a  $y$ , obtenemos entonces, en el equilibrio,

$$\frac{dS}{dy} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{y/xU} - \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{(1-y)/(1-x)U} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$$

que, por consistencia, debería darse en la condición  $x = y$ .

Por otro lado, derivando nuevamente respecto a  $y$ , y evaluando en  $x = y$  la condición de máximo implica

$$\frac{d^2 S}{dy^2} = \left. \frac{1}{x} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_U + \left. \frac{1}{1-x} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_U = \frac{1}{x(1-x)} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_U < 0$$

Como  $x$  y  $1-x$  son valores entre 0 y 1, esto implica que  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0$ . Pero esto tiene que valer para todo  $U$ , por lo que  $S$  es una función *cóncava* en  $U$ . El mismo razonamiento se puede aplicar para cualquiera de las otras variables naturales, o sus combinaciones lineales. Como consecuencia, las derivada de  $S$  respecto a una variable natural  $X$  deber ser una función monótona de esa variable.

De manera análoga, en la representación de energía, la estabilidad implica que las derivadas segundas son *positivas*, y por lo tanto, la energía debe ser una *función convexa* de sus variables naturales. Los potenciales termodinámicos derivados de la energía vía transformaciones de Legendre serán entonces funciones cóncavas en las variables intensivas y convexas en las extensivas.

## Sistemas inestables. Transiciones de Fase

Por otro lado, si se violase la condición de extremo, necesariamente el máximo de la entropía se daría para valores de  $x$  e  $y$  diferentes. Más aún, como la entropía debe estar acotada, la existencia de un mínimo no trivial <sup>1</sup> implica la existencia de dos máximos: de otro modo, la entropía podría crecer sin límites al alejarnos del mínimo en dirección opuesta al máximo.

En tal caso, encontramos que para cada valor de  $U$ , existirá un par de valores  $(x, y)$  que maximizan la entropía:

$$S(U, V) < xS(U_a, V) + (1-x)S(U_b, V)$$

---

<sup>1</sup>Veremos después que la entropía siempre tiene un \*mínimo trivial\* cuando la energía de un sistema toma su mínimo valor posible.

con  $U_a = y/xU < U$  y  $U_b = \frac{U-xU_a}{1-x}$ .

La condición de máximo implica que las derivadas respecto a  $U$  y  $V$  en  $(U_a, V)$  y  $(U_b, V)$  coinciden:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( xS\left(\frac{y}{x}U, V\right) + (1-x)S\left(\frac{1-y}{1-x}U, V\right) \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} (S(yU, xV) + S((1-y)U, (1-x)V)) \\
&= V \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{S(yU, xV)}{x} - \frac{S((1-y)U, (1-x)V)}{1-x} \right) \\
&= V \frac{\partial}{\partial V} (S(y/xU, V) - S((1-y)/(1-x)U, V)) \\
&= V \frac{\partial}{\partial V} (S(U_a, V) - S(U_b, V)) \\
&= 0
\end{aligned}$$

y como antes,

$$\frac{\partial S}{\partial y} = U \frac{\partial}{\partial U_a} S(U_a, V) - \frac{\partial}{\partial U_b} S(U_b, V) = 0$$

de manera que al maximizar la entropía, el sistema se descompone en dos regiones, una de volumen  $V_a = xV$  y energía  $U_a = yU$  y la otra con el volumen y la energía restante, ambas en equilibrio termodinámico ( $\frac{\partial S_a}{\partial U_a} = \frac{\partial S_b}{\partial U_b} = 1/T$ ,  $\frac{\partial S_a}{\partial V_a} = \frac{\partial S_b}{\partial V_b} = P/T$ ).

Ambos sistemas se comportan entonces como dos *fases* del mismo sistema, que se encuentran en *equilibrio*. De esta manera, que la entropía de un sistema viole la condición de concavidad en cierta región de su espacio de parámetros es un síntoma de que el sistema presentará una *transición de fases*. Volveremos a esto después.

Por otro lado, la entropía termodinámica de ambas fases *en equilibrio*, es una función cóncava, numéricamente idéntica a  $\tilde{S} = \mathcal{L}_U \mathcal{L}_V S$ : La transformada de Legendre de una función con concavidad indefinida resulta ser igual a la de otra función en la que *rectificamos* los tramos con la concavidad invertida (ver figura):

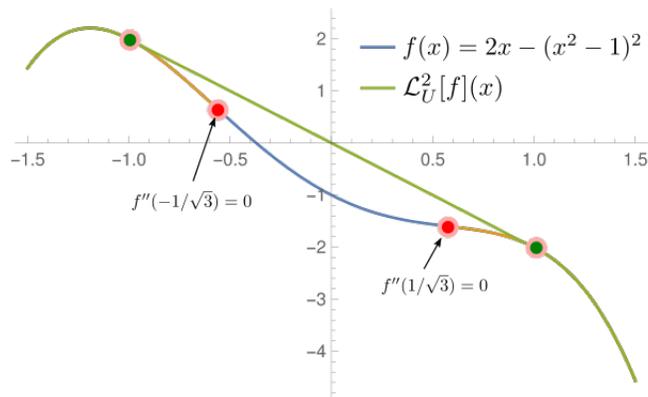


Figure 1: Transformada de Legendre de una función de concavidad indefinida. En el ejemplo,  $f(x) = 2x - (x^2 - 1)^2$  es localmente cóncava para  $x^2 > 1/3$  y localmente convexa para  $x^2 < 1/3$ . Su transformada de Legendre coincide para  $x^2 > 1$ , mientras que para  $x^2 < 1$  se reduce a una función lineal que interpola entre los valores de  $f$  entre  $x = -1$  y  $x = 1$ .

**Calor latente. Temperatura de transición. Ecuación de Clausius-Clapeyron.**



Émile Clapeyron  
1799-1864

En el caso de un sistema que presenta una transición entre fases, la temperatura no es más una función monótona de la energía: para energías en el intervalo  $(U_a, U_b)$ , un aumento de la energía no implica un cambio en la temperatura ni de presión: a medida que el sistema absorbe energía, una fracción del sistema que se encontraba en el estado (fase)  $A$  de menor energía, pasa a formar parte del estado (fase)  $B$ , permaneciendo a la temperatura  $T_t$  y la presión  $P_t$  características de la transición. El calor necesario para convertir la totalidad del sistema que se encuentra en la fase  $A$  a la fase  $B$  para una cierta cantidad de sustancia se expresa como

$$\Delta Q = T_f \Delta S = \nu L$$

con  $L$  el *calor latente molar* correspondiente a la transición. Notemos de paso que en el análisis original no habíamos incluido al número de moles explícitamente, aunque juega un papel exactamente igual al del volumen: En un sistema con un único tipo de componente, los potenciales químicos deben coincidir en ambas fases, y en la transición, son independientes de la energía.

Si las densidades molares de la sustancia en ambas fases fuesen iguales, luego de absorber  $dQ$ , la única consecuencia sería que un volumen  $\Delta V$  ocupado antes por la fase  $A$  ahora estaría ocupado por la fase  $B$ , manteniéndose las condiciones de equilibrio a la misma presión y temperatura. Sin embargo, en general este no es el caso: ambas fases podrían tener densidades muy distintas, como ocurre típicamente en la transición líquido-gas. Como resultado, si mantenemos el volumen total constante, la presión, temperatura y potencial químico de equilibrio deben modificarse.

Sin embargo, como estas variables deben moverse juntas a lo largo de la curva de equilibrio, y no son independientes entre sí -debido a las relaciones de Gibbs-Duhem-, encontramos que

$$\Delta\mu_A = \Delta\mu_B = -s_A dT_t + v_A dP_t = -s_B dT_t + v_B dP_t$$

con  $v_{A,B} = n_{A,B} = \nu_{A,B}/V_{A,B}$  los volúmenes molares, y  $s_{A,B} = S_{A,B}/\nu_{A,B}$  las entropías molares. De esta relación se sigue que

$$(s_B - s_A)dT = (v_B - v_A)dP$$

Si las densidades fuesen iguales,  $v_A = v_B$  implicaría que  $dT = 0$  y por lo tanto, la temperatura de transición sería independiente de la presión. Por otro lado, en general

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_B - s_A}{v_B - v_A} = \frac{L}{T_t \Delta v}$$

que se conoce como la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Notemos que  $\Delta v = \frac{1}{n_B} - \frac{1}{n_A}$  es a su vez una función de la temperatura. En general estas curvas se tabulan a partir de medias experimentales y se representan

gráficamente en los llamados diagramas de fase. En la figura vemos el caso del diagrama de fases para el agua:

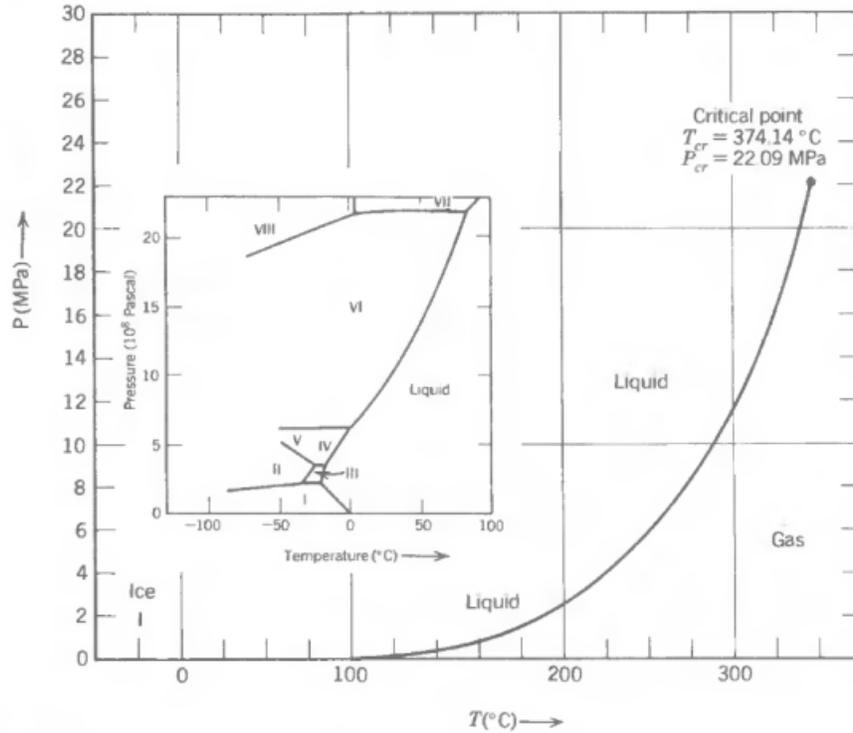


Figure 2: Diagrama de fases T-P del agua.

Eventualmente, para cierta temperatura y presión críticas  $T_c$  y  $P_c$ , el calor latente se anula, y ambas fases dejan de distinguirse. A partir de ese punto, los potenciales termodinámicos vuelven a ser estables. Volveremos a esto más adelante.

### Interpretación física de las derivadas segundas

Las derivadas segundas de los potenciales termodinámicos están relacionadas con los parámetros de diferentes relaciones constitutivas de los sistemas que representan.

Por ejemplo, la derivada segunda de la energía respecto a la entropía puede expresarse como

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial S} \quad (1)$$

$$= \frac{\partial T}{\partial S} \quad (2)$$

$$= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)^{-1} \quad (3)$$

$$= \left( \frac{\nu c_V}{T} \right)^{-1} \quad (4)$$

$$(5)$$

donde usamos la definición del *calor específico molar a volumen constante*

$$c_V = \frac{T}{\nu} \frac{\partial S}{\partial T}$$

Naturalmente, si  $U$  es una función convexa,  $\partial^2 U / \partial T^2 > 0$  y por lo tanto, si el sistema es termodinámicamente estable,  $c_V > 0$ .

Verificamos que la relación se cumple para el gas ideal:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial^2}{\partial S^2} u_0 \nu \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1/\gamma} e^{(S/\nu - S_0)/c_V} = \frac{U}{(\nu c_V)^2} = \frac{T}{\nu c_V}$$

De manera análoga, podemos establecer una relación para la derivada segunda de la energía: como a volumen y número de moles constantes, la energía es la función inversa a la entropía,

$$U(S(u)) = u$$

podemos expresar la derivada segunda de  $S$  en términos de la de  $U$ :

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{du^2} U(S(u)) &= \frac{d^2 u}{du^2} = 0 \\ \frac{d}{du} (U'(S(u)) S'(u)) &= 0 \\ U'(S(u)) S''(u) &= -U''(S(u)) (S'(u))^2 \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &= -U''(S(u)) (S'(u))^3 = -\frac{T}{\nu c_V} \frac{1}{T^3} = -\frac{1}{T^2 \nu c_V} \end{aligned}$$

donde usamos que  $S'(s) = 1/U'(u) = 1/T$ . Como esperábamos, la entropía resulta ser una función *localmente cóncava* respecto a  $U$ .

De manera semejante, podemos calcular las derivadas segundas respecto al volumen:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)^{-1}$$

pero

$$\frac{\partial V}{\partial P} = -K_{ad}V$$

la *incompresibilidad adiabática* del sistema. Notar la similitud con la ley de Hook para el sólido elástico

$$\frac{dL}{dT} = -YL$$

en la que el módulo de Young juega el papel de  $K_{ad}$ , la tensión  $\mathcal{T} = F/A$  el papel de la presión, y  $L$  el del volumen.

Luego,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{K_{ad}V}$$

que también necesariamente una cantidad positiva: para que un sistema sea mecánicamente estable, la presión debe aumentar al disminuir el volumen, y por lo tanto,  $K > 0$ .

Para un gas ideal,  $U \propto V^{-1/\gamma}$  y por lo tanto,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{(1 + \gamma)U}{\gamma^2 V^2} = \frac{c_V \nu T(\gamma + 1)}{\gamma^2 V^2}$$

Consideremos ahora las derivadas cruzadas:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S}$$

donde la segunda igualdad resulta del teorema de Fubini para funciones suaves. El segundo miembro representa el cambio de la temperatura al variar el volumen en un proceso adiabático, mientras que el tercero representa el cambio en la presión al variar la entropía en un proceso a volumen constante.

La cantidad

$$\alpha_{ad} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

se conoce como *coeficiente adiabático de dilatación volumétrica*, y es análogo al coeficiente de dilatación lineal en un alambre

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}$$

La convexidad de la energía implica

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2$$

y por lo tanto,

$$\frac{T}{nc_V K} > \left( V \frac{1}{\alpha V} \right)^2 = \frac{1}{\alpha^2}$$

lo que indica que el coeficiente de dilatación está acotado en módulo por la desigualdad

$$|\alpha_{ad}| > \sqrt{nc_V K/T}$$

Para un gas ideal,

$$\alpha_{ad} = \left( V \frac{\partial T}{\partial V} \right)^{-1} = -\frac{\gamma}{T}$$

Al aumentar el volumen en forma adiabática, la temperatura baja, lo que es consistente con la conservación de la energía.

Naturalmente, podemos construir otras cantidades, como la incompresibilidad a temperatura constante, o el calor específico a presión constante. Para esto, es conveniente trabajar con los diferentes potenciales termodinámicos. Por ejemplo, para calcular  $c_V$ , podríamos usar el potencial de Helmholtz para expresar la energía como función de la presión y la temperatura:

$$c_v = \frac{T}{\nu} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P=cte} = -\frac{T}{\nu} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{T}{\nu} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

o para  $c_P$

$$c_P = \frac{T}{\nu} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P=cte} = -\frac{T}{\nu} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{T}{\nu} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

de donde se sigue que tanto  $F$  como  $G$  son funciones *cóncavas* en  $T$ .

Debido al teorema de Fubini, es posible encontrar relaciones entre las derivadas de diferentes variables termodinámicas para diferentes procesos, y estas están completamente determinadas por  $c_V$ ,  $\alpha_{ad}$  y  $K_{ad}$ . Las identidades que las conectan se conocen como *relaciones de Maxwell*.

## Relaciones entre derivadas parciales. Relaciones de Maxwell

Las derivadas segundas de los potenciales se relacionan con propiedades de interés físico, como los coeficientes de incompresibilidad, expansión térmica o calores específicos para procesos realizados en diferentes condiciones (isotérmicas, isocóricas, adiabáticas, etc). Llamemos en forma genérica *susceptibilidad* a la derivada de una variable extensiva respecto al cambio en una variable intensiva, mientras se mantienen constante el resto de las variables naturales.

Dado un potencial termodinámico  $W$ , todas esas cantidades resultan de los coeficientes de su matriz hessiana

$$h_{ij} = \frac{\partial^2 W}{\partial X_i \partial X_j}$$

que como es una matriz simétrica, si se tienen  $m$  variables naturales, contiene  $m(m+1)/2$  elementos independientes.

Por ejemplo, para un sistema con  $\nu$  fijo, y con  $V$  como única variable mecánica, el número de coeficientes independientes se reduce a 3, que como vimos antes, pueden expresarse en términos de el calor específico a volumen constante  $c_V$ , el coeficiente de incompresibilidad volumétrica adiabática  $k$  y el coeficiente de dilatación térmico adiabático  $\alpha$ .

Los elementos de las matrices hessianas de las transformadas de Legendre de un potencial se encuentran relacionadas con los correspondientes al potencial original vía relaciones diferenciales. Luego, otras cantidades, como el calor específico o el coeficiente de dilatación a presión constante, o la incompresibilidad a temperatura constante, también tienen que expresarse en términos de estas cantidades, o de las derivadas parciales de la energía.

Para esto, son útiles las siguientes relaciones entre derivadas. Vía la regla de la cadena, se verifica que si  $X$  y  $W$  son funciones de  $Y$  y  $Z$ ,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z / \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z \quad (6)$$

y en especial, si  $W = X$ ,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z^{-1} \quad (7)$$

Por ejemplo, si  $X$  es la energía ( $U$ ),  $Y$  es la entropía ( $S$ ),  $Z$  el volumen  $V$  y  $W$  la temperatura,

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = \frac{\partial U/\partial T}{\partial S/\partial T} = \frac{\nu c_V}{\partial S/\partial T}$$

y por lo tanto,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = \frac{\nu c_V}{T}$$

Observamos además que

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\nu c_V}{T}$$

de donde se verifica que  $F$  es una función *cóncava* en  $T$ .

Comparando con la derivada segunda de  $U$  respecto a  $S$ , encontramos que se satisface

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -1$$

Identidad que se satisface en general entre las derivadas segundas de transformadas de Legendre termodinámicas. Ejercicio: probar esta identidad.

Otra identidad útil se sigue del teorema de la función implícita, derivando ambos miembros de la ecuación  $Z(X(Y), Y) = Z_0$  (con  $Z_0$  constante) y despejando,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X / \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \quad (8)$$

Por ejemplo, si nuevamente  $X = U$ ,  $Y = S$  y  $Z = V$ ,

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = -\frac{\partial V/\partial S}{\partial V/\partial U} = P \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_U = P \frac{T}{P}$$

Una identidad menos trivial resulta de elegir  $X = T$ ,  $Y = V$ ,  $Z = S$ , con lo que

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{1}{V \alpha_{ad}} = \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S = -\frac{(\partial S/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V} = -\frac{-\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}}{-\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}} = -\frac{T}{\nu c_V} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

y así

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\frac{\nu c_V}{V \alpha_{ad} T} = -\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

Las identidades previas determinan dos de los tres elementos independientes del hessiano de  $F$ . Resta encontrar  $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$ , que se relaciona con la incompresibilidad a temperatura constante:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T = \frac{1}{K_T V}$$

Para construirla a partir de las derivadas de  $U$ , usamos que

$$F = U(S(T, V), V) - TS(T, V)$$

con  $S(T, V) = -\frac{\partial F}{\partial T}$  la función inversa a  $\frac{\partial U}{\partial S}|_V$ . Luego,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} + \left( \frac{\partial U}{\partial S} - T \right) \frac{\partial S}{\partial V} \right) \quad (9)$$

$$= \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} + 2 \frac{\partial U}{\partial S \partial V} \frac{\partial S}{\partial V} + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)^2 \quad (10)$$

$$= \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} + \left( 2 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right)^2 \quad (11)$$

$$= \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} + \left( -2 \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} / \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^2 \quad (12)$$

$$= \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} / \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^2 \quad (13)$$

$$= \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 / \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \quad (14)$$

$$= \frac{1}{K_{ad} V} - \frac{\nu c_V}{V^2 \alpha_{ad}^2 T} \quad (15)$$

De esta identidad se sigue que la incompresibilidad a temperatura constante se puede expresar respecto a las susceptibilidades básicas  $c_V$ ,  $K_{ad}$  y  $\alpha_{ad}$  como

$$K_T = \frac{K_{ad}}{1 - \frac{c_V K_{ad} \nu}{V T \alpha_{ad}^2}}$$

De manera semejante se puede probar que las derivadas segundas de una función  $F$  y su transformada de Legendre  $L_X[F]$  respecto a una variable  $Z$  no afectada por la transformación satisfacen la relación

$$\frac{\partial^2 L_X[F]}{\partial^2 Z^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial^2 Z^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial X \partial Z} \right)^2 / \frac{\partial^2 F}{\partial X^2}$$

con  $X$  la variable respecto a la que se aplicó la transformación.

Con esta propiedad, podemos expresar  $c_P = -\frac{T}{\nu} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$  en términos de las susceptibilidades básicas según:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)^2 / \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \quad (16)$$

$$= -\frac{\nu c_V}{T} - \left( \frac{-\nu c_V}{V \alpha_{ad} T} \right)^2 K_T V \quad (17)$$

$$= -\frac{\nu}{T} \left( c_V + \frac{c_V^2 \nu K_T}{V \alpha_{ad}^2 T} \right) \quad (18)$$

Por otro lado,  $K_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V_T}{\partial P} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$  y  $\alpha_P = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$ , pero

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \frac{\nu c_V}{V \alpha_{ad} T} K_T V = \frac{\nu c_V K_T}{\alpha_{ad} T}$$

Otras relaciones pueden obtenerse de manera análoga jugando con las identidades establecidas.

## Potenciales termodinámicos para sistemas típicos

Previamente construimos la expresión para la entropía en función de sus variables naturales para el caso de un gas ideal. Para esto, evaluamos la integral para los intercambios de calor a lo largo de procesos reversibles, partiendo de un estado de referencia. Dichos intercambios se calcularon utilizando la ecuación de estado para la presión y la energía del sistema, y la propiedad de extensividad. Finalmente, se realizó el cambio de variables a las variables naturales  $U$ ,  $V$  y  $N$ , obteniéndose

$$S(U, V, \nu) = \nu \left( s_0 + R \log \left( \frac{\rho_0 V U^\gamma}{\nu^{\gamma+1} u_0^\gamma} \right) \right)$$

con  $s_0$  la entropía de un mol de sustancia a densidad  $\rho_0$  y energía  $u_0$ .

Finalmente, despejando  $U$  como función de  $S$  para  $\nu$  y  $V$  constantes,

$$U(S, V, \nu) = \nu u_0 \left( \frac{\nu}{V \rho_0} \right)^{1/\gamma} e^{-\frac{S/\nu - s_0}{c_V}}$$

con  $u_0$  la energía de un mol ( $\nu = 1$ ) de gas en equilibrio, a una densidad  $\rho_0$  y con una entropía  $s_0$ .

Vamos ahora a considerar los modelos más simples para describir otros sistemas más generales.

## Radiación

La radiación electromagnética presenta dos ecuaciones de estado. La primera tiene que ver con la relación entre la densidad de energía  $\mathcal{U} = \frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0}$  y la *presión de radiación*

$$P_{rad} = \frac{U}{3V}$$

Esta relación surge de considerar que la densidad de energía de una onda electromagnética se expresa en términos del vector de Poynting  $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{B}/\mu_0$  como

$$\langle \mathcal{U} \rangle = |\langle \vec{S} \rangle|/c$$

con  $c = 2,99\text{m/s}$  la velocidad de la luz en el vacío. Por otro lado,  $\mathcal{S}$  representa la densidad volumétrica de cantidad de movimiento transportada por la onda.

Cuando una onda plana incide formando un ángulo  $\theta$  respecto a la normal de una superficie perfectamente reflectante, la onda intercambia una cantidad de movimiento

$$d\vec{p} = -2|\vec{S}|c dt dA \cos(\theta)^2 \vec{n}$$

con  $dA$  el área sobre la que incide la onda, y  $\vec{n}$  el vector normal a la superficie. Este intercambio de momento se refleja en una presión sobre la pared

$$P_{rad} = -\vec{n} \cdot \frac{d\vec{p}}{dA} = 2|\vec{S}|c \cos(\theta)^2 = 2\mathcal{U} \cos(\theta)^2$$

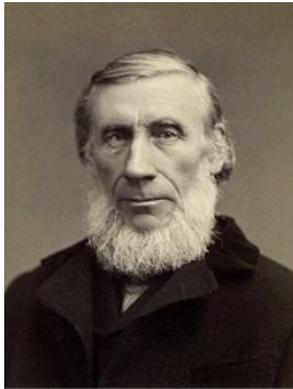
Si ahora consideramos una cavidad en la que la radiación es una mezcla uniforme de ondas planas en todas direcciones,  $P_{rad}$  se obtiene del promedio sobre las ondas que se propagan en dirección a la pared. De esa manera,

$$P_{rad} = 2\mathcal{U}_{total} \frac{\int_0^{\pi/2} \cos(\theta)^2 \sin(\theta) d\theta}{\int \sin(\theta) d\theta} = \frac{\mathcal{U}_{total}}{3} = \frac{U}{3V}$$

Una segunda ecuación de estado se sigue de la Ley de Stephan Boltzmann, que establece que

$$U = bVT^4$$

con  $b = 7.56 \times 10^{-16} \text{J}/(\text{m}^3 \text{K}^4)$ . Josef Stefan obtuvo esta relación en 1877 analizando los datos experimentales relevados en 1864 por John Tyndall, sobre la intensidad de la radiación emitida por un filamento de platino llevado a temperaturas altas.



John Tyndall  
1820 - 1893



Josef Stefan  
1835 - 1893

Años más tarde, Ludwig Boltzmann propone una derivación teórica de esta ley a partir de consideraciones termodinámicas.

Integrando las ecuaciones de estado, encontramos que la entropía para la radiación electromagnética debe ser de la forma

$$S = \frac{4}{3}b^{1/4}U^{3/4}V^{1/4}$$

que efectivamente cumple la condición de extensividad.

Despejando la energía,

$$U = (3/4S)^{4/3}V^{-1/3}b^{-1/3}$$

Naturalmente, si la energía es cero, la entropía también lo es. Notemos que en este caso, no existe una variable como el número de moles.

### Sólido elástico isótropo

Otro sistema que interesa modelar es el de un sólido elástico isótropo. Para esto, proponemos que la energía del sistema se expresa, para condiciones normales de presión y temperatura,

$$U = \nu \left( c_v T_0 e^{(S/\nu - s_0)/c_v} + \frac{9}{4n_0 K} \left( \frac{\nu}{V n_0} \right)^{1/3} \right)$$

El primer término corresponde a una contribución entrópica, mientras que el segundo, proporcional a una potencia de la densidad, representa un término elástico: al comprimir el material, su densidad aumenta y su energía elástica aumenta. El exponente de la densidad se eligió como 1/3 para coincidir con el resultado del modelo de Debye que veremos más adelante. Sin embargo, cualquier exponente  $0 < \lambda < 1$  dará una energía de equilibrio estable, y resultados semejantes en torno a los valores de referencia.

En la mayoría de los sólidos,  $c_V \approx c_p \approx 3R$ . Elegimos las constantes de manera que a una cierta temperatura de referencia  $T_0$ , el sistema presente cierta densidad molar  $n_0$ , y una incompresibilidad  $K$ .

Para los valores de referencia de la entropía  $s_0$  y densidad  $n_0 = \nu/V$ , el sistema se encuentra en equilibrio con la temperatura  $T_0$ , y la presión

$$P_0 = \frac{3}{4K}$$

En general, la ecuación de estado asociada a la presión será

$$P = \frac{1}{K(1 + \lambda)} \left( \frac{\nu}{V n_0} \right)^{1+\lambda}$$

que para  $\lambda = 1/3$  resulta en

$$P = \frac{4}{3K} \left( \frac{\nu}{V n_0} \right)^{4/3}$$

mientras que para la energía,

$$U = \nu c_v T + \frac{V}{K\lambda(\lambda + 1)} \left( \frac{\nu}{n_0 V} \right)^{\lambda+1}$$

Observamos que el modelo si exhibe una incompresibilidad  $K$ , que para compresiones pequeñas se comporta de acuerdo a la ley de Young:

$$\frac{\partial V}{\partial P} = - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)^{-1} = -V K_{ad} \left( \frac{n_0 V}{\nu} \right)^{4/3}$$

con lo que el coeficiente de incompresibilidad se reduce al aumentar la densidad. Además, al no haber acoplamiento entre el término de volumen y el de temperatura, los coeficientes de incompresibilidad adiabático e isotérmico coinciden. La incompresibilidad para sólidos típicos se encuentra del orden de los giga-pascales (ver tabla)

Substancia	$K$ [GPa]
Diamante	443
Alumina	162
Acero	160
Cobre	110
Bronce	88
Aluminio	73
Granito	50
Vidrio	35-55
NaCl	24,42
Caucho	1.5-2

El módulo de compresibilidad se relaciona con la velocidad del sonido en un sólido vía la relación

$$v_s = \sqrt{K/(Mn_0)}$$

con  $M$  la masa molar.

Por otro lado, una particularidad de este modelo es que como el volumen y la entropía aparecen en la energía en términos diferentes, la derivada mixta

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = 0$$

Esto significa que el modelo no es capaz de reproducir efectos de dilatación térmica.

En sólidos típicos, el coeficiente de dilatación lineal es del orden de  $10^{-6}$ K (ver tabla) lo que implica que puede considerarse despreciable en una primer aproximación.

Substancia	$\alpha[10^{-6}\text{K}]$
Hielo	150
Aluminio	69
Cobre	51
Oro	42
Acero	35
Vidrio	25.5
Diamante	3
Cuarzo	1
Fibra de carbono	-0,8 (asimétrico)

Sin embargo, está claro que para reproducir este efecto, es necesario incluir un término tipo entrópico. Veamos un caso en el que esta contribución entrópica es esencial:

### Una banda de goma

Para una banda de goma, podemos expresar la energía en términos de su longitud en ausencia de tensión:

$$U = cL_0T$$

con  $T$  la temperatura de la banda. Notemos que en este modelo,  $L_0$  juega el papel de  $\nu$ , por lo que podemos pensarlo como una variable extensiva.

Por otro lado, la linealidad de la tensión con la elongación permite expresarla como

$$\mathcal{T} = bT \frac{L - L_0}{L_1 - L_0}$$

con  $L_0$  la longitud en ausencia de tensión, y  $L_1 \propto L_0$  la extensión máxima (antes de romperse).

Combinando ambas ecuaciones de estado obtenemos para la entropía

$$S = S_0 + cL_0 \log(U/U_0) - \frac{b(L - L_0)^2}{2(L_1 - L_0)}$$

Notemos que la expresión se compone de un término análogo al del gas ( $S \propto \log(U/U_0)$ ) y otro un término cuadrático en la elongación relativa, semejante a una energía potencial elástica, pero con el signo contrario.

En la representación de energía obtenemos

$$U(S, L) = U_0 e^{\frac{S - S_0}{cL_0} + \frac{b(L - L_0)^2}{2cL_0(L_1 - L_0)}}$$

Notamos que a diferencia del modelo del sólido elástico, la contribución elástica se introduce como un término extra en la entropía en lugar de en la energía. Una consecuencia de esto es que ahora el coeficiente de dilatación lineal  $\alpha$

Derivando  $S$  respecto a  $U$  obtenemos para la temperatura

$$T = \frac{1}{\partial S / \partial U} = \frac{U}{cL_0}$$

con lo que podemos definir una temperatura de referencia  $T_0 = \frac{U_0}{cL_0}$ .

Ejercicio: determinar  $K_{YT}$ ,  $c_p$  y  $\alpha_P$ .

## El gas de van der Waals



Johannes Diderik  
van der Waals  
1837-1873

El primer caso que podemos considerar es el de un gas en el régimen en el que la densidad es lo suficientemente alta como para no poder despreciar las interacciones entre sus componentes. Podemos asumir entonces que la energía para un gas a bajas densidades es un primer término en una expansión en  $\rho = \nu/V$ :

$$U(S, V, \nu) = U_0(S, V, \nu) \left( 1 + \frac{\rho}{\rho_0} C_1(S/\nu) + \frac{\rho^2}{\rho_0^2} C_2(S/\nu) + \dots \right)$$

donde asumimos la extensividad de la energía, y que las correcciones por densidad finita pueden expresarse como un factor multiplicativo. Para encontrar estos coeficientes, Johannes Van der Waals propuso en su tesis de doctorado (en 1873!) un modelo cualitativo, a partir de la hipótesis de que los gases efectivamente estaban compuestos de moléculas interactuantes.

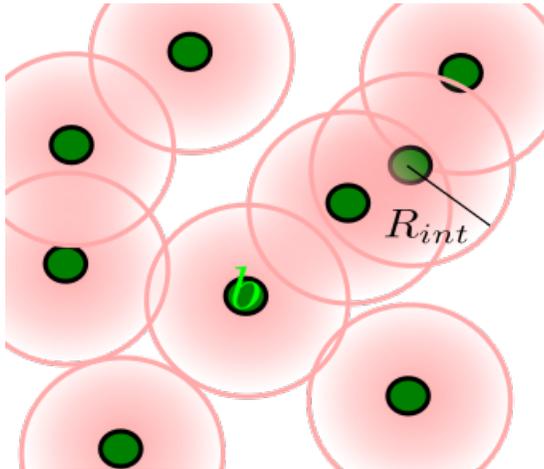
En primer lugar, si las moléculas tienen un tamaño finito, podemos asumir que el volumen efectivo que tienen para moverse en un contenedor de tamaño  $V$  se ve reducido en una cantidad  $\nu b$ , proporcional a la cantidad de moles de gas

contenidos. Una segunda corrección vendría de una interacción atractiva de corto alcance entre las moléculas del gas, del tipo que se observa entre dipolos eléctricos inducidos. El efecto neto de estas interacciones sería una reducción en la presión ejercida sobre el gas sobre las paredes, y en la energía neta del sistema. Una hipótesis razonable es que la energía de cada partícula se vea disminuída en una cantidad proporcional al número de partículas dentro del alcance de la interacción. Luego, en todo el gas,

$$U_{int} \approx \frac{\nu}{2} \langle V_{int} \rangle \rho \frac{4}{3} (\pi R_{int}^3 - b) = a\nu^2 V$$

con  $V_{int}$  la energía de interacción promedio entre partículas separadas por distancias menores al rango de interacción  $R_{int}$ .

Con estas hipótesis, la ecuación fundamental para un gas en la representación de energía sería:



$$U_{vdW}(S, V, \nu) = \nu u_0 \left( \frac{\nu}{V - \nu b} \right)^{1/\gamma} e^{\frac{S/\nu - s_0}{c_v}} - \frac{a\nu^2}{V}$$

Notemos que todo esto se proponía en un momento en el que no solo la teoría atómica no estaba desarrollada, sino que la misma hipótesis atómica no era demasiado aceptada en la comunidad científica. Años después, en 1910, esta aventurada teoría le valdría el premio Nobel.

Veamos algunas de las consecuencias de este modelo. En primer lugar, podemos derivar las ecuaciones de estado:

$$T = \frac{\partial U_{vdW}}{\partial S} = \frac{U_{vdW} + \frac{a\nu^2}{V}}{\nu c_v}$$

y por lo tanto,

$$U = \nu c_v T - \frac{a\nu^2}{V}$$

Por otro lado, derivando respecto a  $V$ ,

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{\gamma} \frac{U + \frac{a\nu^2}{V}}{V - b\nu} - \frac{a\nu^2}{V^2} = \frac{\nu c_v}{\gamma} \frac{T}{V - b\nu} - a \frac{\nu^2}{V^2}$$

Pero como  $c_v = \gamma R$ ,

$$P = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{a}{(V/\nu)^2}$$

donde vemos que efectivamente, la presión de un gas de van der Waals es la presión de un gas ideal contenido en el volumen efectivo  $V - \nu b$ , menos un término proporcional a la fuerza de atracción interna de las partículas del gas.

Finalmente, derivando respecto a  $\nu$  y usando las expresiones anteriores, el potencial químico se expresa como

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial \nu} = T \left( c_v + \frac{R}{1 - b\nu/V} - \frac{S}{\nu} \right) - 2 \frac{a\nu}{V}$$

Naturalmente, todas las expresiones tienen sentido sólo para  $V > \nu b$ , ya que cuando  $V/\nu \approx b$ , los detalles sobre la interacción a muy cortas distancias se vuelven relevantes: ya no podemos asumir que las partículas sean realmente impenetrables, o que la física sea independiente de la estructura interna de los componentes.

Por otro lado, desde un punto de vista termodinámico, la expresión propuesta para la energía implica otros problemas. En particular, podemos ver que para densidad fija, al bajar la temperatura la presión eventualmente se anula y se vuelve negativa. Esto significa que el gas deja de comportarse como tal, ya que deja de ser energéticamente conveniente aumentar su volumen. Por otro lado, la energía no es una función convexa: la derivada segunda respecto del volumen

$$\frac{\partial^2}{\partial V^2} U = -\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\nu RT}{V - b\nu} - \frac{a\nu^2}{V^2}$$

también puede cambiar de signo, presentando un *punto crítico* ( $\partial^2 P / \partial V^2 = \partial P / \partial V = 0$ ) para

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$n_c = \frac{\nu}{V} = \frac{1}{3b}$$

En esas condiciones, la presión del sistema es

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Conviene expresar la ecuación fundamental y las ecuaciones de estado respecto a estas escalas:

$$a = \frac{9RT_c}{8n_c}$$

$$b = \frac{1}{3n_c}$$

y

$$\frac{P}{P_c} = \frac{8}{3} \frac{T/T_c}{3n_c/n - 1} - 3 \frac{n^2}{n_c^2}$$

Por debajo de la temperatura crítica, existen para cada temperatura dos densidades  $n_L$  y  $n_g$  para las que coinciden tanto la temperatura como la presión, y para las que el sistema es *estable*. Para densidades intermedias, el sistema presenta una *transición de fase*.

