



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

El Teorema de Gibbs-Duhem y las Ecuaciones
de Estado en Termodinámica

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Sergio Emiliano Gonce Maldonado

TUTOR:

Dr. Fermín Alberto Viniegra Heberlein

2021





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Gonce
Maldonado
Sergio Emiliano
55 32 76 88 91
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
312110521

2. Datos del tutor

Dr.
Fermín Alberto
Viniegra
Heberlein

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Marcos
Ley
Koo

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Juan Adrián
Reyes
Cervantes

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Carlos
Ramírez
Ramos

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Ricardo Atahualpa
Solórzano
Kraemer

7. Datos del trabajo

El Teorema de Gibbs-Duhem y las Ecuaciones de Estado en Termodinámica
66 pp.
2021

A mi familia: Consuelo, Sergio y Jerónimo

Agradecimientos

Agradezco a mi mamá, Consuelo; a mi papá, Sergio; y a mi hermano, Jerónimo; por todo su apoyo, paciencia y cariño. Mi mayor meta en la vida es ser el reflejo de todo lo que me han dado.

Agradezco al Dr. Fermín Alberto Viniegra Heberlein quien, como profesor, me dio uno de los cursos más inspiradores y desafiantes de mi carrera, reafirmando mi gusto por la física. Como tutor puso a mi disposición, con confianza e interés, este peculiar problema cuyo análisis y solución representan una de mis experiencias académicas más enriquecedoras. Agradezco siempre haber contado con su ingenio y apoyo.

Agradezco al Dr. Víctor M. Romero Rochín y al Dr. Carlos Ramírez Ramos quienes accedieron, con la mejor disposición, a escuchar y criticar parte de las ideas expuestas en este trabajo, y cuyos consejos me ayudaron a entender mejor el problema al que me enfrentaba. Su labor docente originó y fomentó mi interés por la termodinámica.

Agradezco al Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes, al Dr. Ricardo Atahualpa Solórzano Kraemer, al Dr. Marcos Ley Koo y al Dr. Carlos Ramírez Ramos; por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, sus valiosas observaciones mejoraron ampliamente la calidad del mismo.

También agradezco a todos aquellos profesores y profesoras que, aún antes de la universidad, despertaron mi interés y curiosidad por algún tema en particular.

Finalmente, agradezco a mis amigos, cuyo apoyo fue fundamental en mi formación y de quienes siempre aprendí algo nuevo.

Contenido

Muchos de los más grandes logros de la física están dados en términos de ecuaciones diferenciales que describen por completo el comportamiento de determinados sistemas, sin embargo, puede ocurrir que dichas ecuaciones resulten muy complicadas para resolverse de forma analítica; por lo tanto, a lo largo de la historia se han propuesto varios métodos para encontrar soluciones, ya sea de forma exacta o con muy buena aproximación. Por ejemplo, en mecánica analítica es muy común el uso de automorfismos que simplifiquen las ecuaciones de Hamilton, en mecánica cuántica existen métodos basados en perturbaciones de sistemas conocidos. La termodinámica clásica carece de un método similar, pues las ecuaciones de estado a menudo son postuladas de forma empírica, y no como soluciones de alguna ecuación diferencial; por consiguiente, en este trabajo se explora la posibilidad de encontrar dos de los sistemas más representativos de dicha teoría, mediante el uso de una ecuación diferencial en la entropía y un conjunto de transformaciones de las variables termodinámicas. Esta técnica se basará en dos principios:

- Las transformaciones serán automorfismos al preservar la forma del teorema de Gibbs-Duhem.
- Se utilizará un sistema auxiliar que será deducido (de forma analítica) a partir de la ecuación antes referida, misma que será obtenida aplicando el teorema de Gibbs-Duhem. El desarrollo de este segundo punto es autoría del asesor de este trabajo: el Dr. Fermín Alberto Viniegra Heberlein.

El contenido de la tesis es el siguiente:

- En el capítulo 1 se presentan, con base en bibliografía clásica, todos los conceptos necesarios para entender el teorema de Gibbs-Duhem y poder interpretarlo geoméricamente de una forma cualitativa.
- En el capítulo 2 se presenta el desarrollo teórico elaborado por el Dr. Fermín A. Viniegra Heberlein.

- En el capítulo 3 se presenta el método antes mencionado, desarrollado únicamente para el gas ideal y el gas de van der Waals. Adicionalmente, se da una interpretación física de los resultados obtenidos y del sistema auxiliar deducido en el capítulo 2.
- En el capítulo 4 se presentan las conclusiones, donde se analizan las virtudes y limitaciones del método expuesto, evaluando la posibilidad de extender su desarrollo y profundizar en su estudio.

Índice general

1. Antecedentes	1
1.1. La termodinámica	1
1.2. Los parámetros fundamentales	2
1.3. La entropía	4
1.4. La relación fundamental	5
1.5. Los parámetros intensivos	7
1.5.1. Descripción de la energía interna	7
1.5.2. Descripción de la entropía	8
1.6. Las leyes de la termodinámica	9
1.6.1. Procesos cuasi-estáticos	9
1.6.2. Primera ley de la termodinámica	10
1.6.3. Segunda ley de la termodinámica	13
1.7. El teorema de Gibbs-Duhem	15
1.7.1. La relación de Euler	15
1.7.2. El teorema de Gibbs-Duhem	16
1.7.3. Interpretación del teorema de Gibbs-Duhem	17
2. Una relación fundamental particular	19
2.1. La ecuación diferencial de la entropía	20
2.2. Separación de variables	22
3. Modelado de sistemas termodinámicos	29
3.1. Caracterización del sistema termodinámico	30
3.2. Modelado del gas ideal	31
3.3. Modelado del gas de van der Waals	34
3.4. Interpretaciones	38
3.4.1. Gas ideal	38
3.4.2. Gas de van der Waals	40
3.4.3. Sistema auxiliar	45

4. Conclusiones	47
4.1. Reducción del número de relaciones empíricas	48
4.2. Limitaciones del método	49
4.3. Algunas motivaciones	50
Bibliografía	53

CAPÍTULO 1

Antecedentes

En este primer capítulo se presenta (con base en [2,4,5,7,12]) un resumen de aquellos conceptos de la teoría conocida como termodinámica, que serán utilizados en los capítulos posteriores. Tales conceptos resultan ser también los pilares fundamentales de la teoría.

1.1. La termodinámica

Los sistemas físicos macroscópicos están típicamente compuestos de un número superior a 10^{23} partículas. Cada partícula puede ser localizada en el espacio a partir de un conjunto de variables independientes entre sí llamadas *coordenadas generalizadas*, que junto con sus primeras derivadas temporales (*velocidades generalizadas*), proporcionan una descripción completa del sistema (siempre y cuando se conozcan las coordenadas y velocidades en un determinado instante) [6]. Además, considerando al sistema como un conglomerado de átomos o moléculas (no sólo como un conjunto de puntos materiales), debe añadirse a la descripción una serie de variables que caractericen el estado interno de cada átomo.

Tal descripción resulta poco práctica y además innecesaria, pues la mayoría de configuraciones atómicas se vuelven indistinguibles entre sí a escalas macroscópicas; por lo tanto, si se busca una descripción satisfactoria de los sistemas macroscópicos, debe tenerse en cuenta la naturaleza de las mediciones que pueden efectuarse a dicha escala. Tales mediciones carecen, por mucho, de la sensibilidad necesaria para registrar todos los cambios que ocurren en las variables atómicas, tanto en escala temporal como espacial, pues en el transcurso de cada medición efectuada, el sistema experimenta una

enorme cantidad de complejos movimientos; de manera que sólo un número muy reducido de variables atómicas son relevantes para caracterizar al sistema de forma macroscópica. Típicamente, dichas variables son aquellas que presentan propiedades de simetría espacial muy particulares o que se conservan a través del tiempo. Así, en la misma complejidad de los sistemas macroscópicos recae la simplicidad con que es posible describirlos en escalas también macroscópicas.

Las variables atómicas relevantes pueden ser de naturaleza mecánica, eléctrica, magnética, etc., y las consecuencias que producen sus cambios son de interés para diversas ramas de la física, como la mecánica o el electromagnetismo.

En contraste, la *termodinámica* se encarga de estudiar las consecuencias macroscópicas producidas por cambios en aquellas variables generalizadas que han desaparecido (debido a la falta de precisión en las observaciones) en la transición de la descripción microscópica a la descripción macroscópica del sistema.

La afirmación anterior pretende aclarar que muchos conceptos de interés para la termodinámica, son aceptados hoy en día como manifestaciones macroscópicas de las propiedades atómicas de la materia; sin embargo, esto no quiere decir que tal teoría maneje un enfoque microscópico (de hecho, cuando fue establecida, la hipótesis atómica aún era ampliamente debatida). Un ejemplo de esto es el concepto de *calor*, uno de los que distinguen a la termodinámica de otras ramas de la física, y que puede entenderse de forma cualitativa (más adelante, en la sección 1.6.3, se dará una caracterización más práctica) como una forma de energía transferida únicamente entre las variables atómicas irrelevantes.

1.2. Los parámetros fundamentales

Aquí sólo se hablará de la formulación más sencilla de la termodinámica, aquella desarrollada para *sistemas simples*, es decir, macroscópicamente homogéneos, isótropos, químicamente inertes y sin carga eléctrica neta; suficientemente grandes para desprestigiar efectos de superficie y que no se encuentren en presencia de campos electromagnéticos o gravitatorios; donde se consideren únicamente efectos térmicos y algunos de naturaleza mecánica. Esta simplificación no compromete la generalidad de las formulaciones

establecidas por la termodinámica, ya que es posible incorporar la teoría desarrollada en otras ramas de la física para estudiar sistemas más complejos.

Una simplificación extra (y de naturaleza más íntima en la generalidad de la teoría), es que sólo se hablará de los sistemas simples en *estado de equilibrio*. Estos estados son aquellos en donde no existen flujos macroscópicos de ninguna clase (a pesar de que la actividad molecular nunca cesa); por tanto, se puede hablar de un número pequeño de *parámetros fundamentales* (que son las manifestaciones macroscópicas referidas en el apartado anterior), resultantes de un promedio estadístico y que pueden ser macroscópicamente medidas, controladas y alteradas; esto último, mediante una adecuada modificación de las fronteras del sistema.

Como se mencionó en la sección anterior, los métodos de medición macroscópicos sólo perciben valores espaciales promedio e independientes del tiempo de las variables atómicas. Entre estos valores se encuentran aquellas cantidades que obedezcan un principio de conservación, por ejemplo, la energía. El principio de conservación para la energía es un hecho empírico de aceptación universal y aplicable a todos los sistemas físicos, de este modo, considerando un sistema termodinámico como un conglomerado de átomos o moléculas, se puede hablar de la *energía interna* U de un sistema macroscópico dado (con respecto a un estado de equilibrio como referente, al cuál se le asigna una energía nula de forma arbitraria), como la manifestación macroscópica de un principio de conservación de validez absoluta a nivel atómico. Así, la energía interna U es el primer parámetro esencial. El segundo parámetro fundamental es el *volumen* V , que resulta ser el único de naturaleza puramente mecánica. Los parámetros fundamentales restantes son los *números de partículas* N_1, \dots, N_r de cada una de las r especies químicas puras que conformen al sistema.

El conjunto de parámetros U, V, N_1, \dots, N_r caracterizan en su totalidad (desde un punto de vista macroscópico) cualquier estado de equilibrio de cualquier sistema simple; además, tienen la valiosa propiedad de ser extensivos, es decir, su magnitud es directamente proporcional al tamaño del sistema. Esta propiedad será de mayor interés en el desarrollo posterior de la teoría fundamental.

1.3. La entropía

En muchos contextos, el objetivo primordial de la termodinámica es la determinación de los valores de U, V, N_1, \dots, N_r , después de ocurrido cierto proceso que conecta un estado de equilibrio inicial con un estado de equilibrio final; en otras palabras, es de particular interés conocer el estado de equilibrio final.

Si el sistema es compuesto, es decir, que puede considerarse como constituido por un número finito de subsistemas bien diferenciados entre sí. Entonces, el estado que se busca conocer, es aquel alcanzado una vez que los subsistemas han interactuado entre ellos tanto como las fronteras de cada uno lo permitan. Estas restricciones de interacción entre los subsistemas se conocen como *ligaduras internas*, y los estados sujetos a tales condiciones se llaman *estados ligados*.

Antes de que se proponga una solución al problema planteado al inicio de esta sección, conviene mencionar que los parámetros fundamentales de un sistema compuesto, son calculados considerando la contribución de los parámetros de cada uno de los subsistemas, debido a la propiedad de extensividad referida en la sección 1.2. Entonces, la energía interna total del sistema compuesto es igual a la suma de las energías internas individuales de cada uno de los subsistemas. Lo mismo ocurre con el volumen, y en cuanto los números de partículas, aparecerán tantos como especies químicas diferentes haya en todos los subsistemas. Todo esto considerando que el sistema compuesto está aislado de sus alrededores.

A partir de ahora y por el resto de este trabajo (con el fin de simplificar la notación matemática y sin pérdida de generalidad), se considerarán únicamente sistemas compuestos conformados por n subsistemas, cada uno con las mismas especies químicas. Bajo esta convención, si el i -ésimo subsistema tiene parámetros fundamentales denotados por: $U^{(i)}, V^{(i)}, N_1^{(i)}, \dots, N_r^{(i)}$; entonces, para el sistema compuesto se tiene: ¹

¹Esta igualdad no es completamente cierta en el caso de la energía interna, ya que existe una energía asociada a la interacción entre los subsistemas, sin embargo, ésta suele ser despreciable en comparación con la energía total; aunque ocurren excepciones en sistemas que involucran interacciones de muy largo alcance, como aquellas originadas por fuerzas gravitacionales o electrostáticas.

$$\begin{aligned}
 U &= \sum_{i=1}^n U^{(i)} \\
 V &= \sum_{i=1}^n V^{(i)} \\
 N_j &= \sum_{i=1}^n N_j^{(i)}, \quad j = 1, \dots, r
 \end{aligned}$$

Volviendo al problema de determinar el estado de equilibrio final, este puede solucionarse mediante el establecimiento de un principio extremal, similar a aquellos que son ampliamente utilizados en la mecánica analítica.

Se propone la existencia, para cualquier sistema compuesto, de una función escalar S (*entropía*) que depende de los parámetros extensivos fundamentales, bien definida en el conjunto de todos los estados de equilibrio, y con una propiedad esencial: adquiere un valor máximo² para aquellos valores de U, V, N_1, \dots, N_r correspondientes al estado de equilibrio final al suprimir las ligaduras internas.

En otras palabras, al suprimir cierto número de ligaduras internas (o todas ellas) en un sistema compuesto, el estado de equilibrio en el que desemboca este proceso, es aquel cuyos valores de los parámetros U, V, N_1, \dots, N_r maximizan la función S , con respecto a los valores de la función en los estados ligados (propios de las ligaduras suprimidas), y de forma compatible con las ligaduras prevalecientes.

1.4. La relación fundamental

La relación funcional $S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ se denomina *relación fundamental*, debido a que posee toda la información termodinámica posible acerca del sistema que representa. Junto con el principio extremal mencionado en la sección anterior, tal relación debe tener el siguiente conjunto de propiedades:

- Ser diferenciable respecto a cada uno de sus argumentos, es decir,

²Una función que adquiriera un valor mínimo sería igualmente satisfactoria, sin embargo, se postula máximo en relación a la definición histórica de la entropía, la cuál se mencionará en la sección 1.6.3.

todas sus derivadas parciales se encuentran bien definidas³. En este contexto, se postulará como una función de al menos clase C^2 para que sea factible calcular sus puntos críticos.

- Ser extensiva: la entropía de un sistema compuesto aislado es igual a la suma de las entropías de cada uno de los subsistemas constituyentes, donde la entropía de cada subsistema es función únicamente de sus respectivos parámetros fundamentales. En símbolos, si para un conjunto de n subsistemas (cada uno con las mismas especies químicas), se designa por $S^{(i)}$ a la entropía del i -ésimo subsistema, entonces:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^n S^{(i)} \left(U^{(i)}, V^{(i)}, N_1^{(i)}, \dots, N_r^{(i)} \right)$$

Adicionalmente⁴, la función $S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ es homogénea de primer orden, es decir, para cualquier constante $\lambda > 0$ se cumple:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.4.1)$$

- Cumplir la desigualdad⁵:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0$$

Lo cual implica que S es una función monótona creciente en la variable U .

Estas propiedades tienen como consecuencia que la entropía sea invertible respecto a la energía interna, entonces, la relación $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ es perfectamente válida y también es una relación fundamental. Las tres propiedades enunciadas para la relación S , son igualmente válidas para la relación U ; además, el principio extremal postulado, de máxima entropía, se formula de forma análoga para U como un principio de mínima energía.

³Esta condición generalmente falla al considerar fenómenos como transiciones de fase, los cuales no se tratan en este trabajo, pero pueden consultarse en [2,5].

⁴De hecho, la homogeneidad de la entropía es una consecuencia de considerarla una función continua y extensiva.

⁵La derivada $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r}$ está relacionada con el concepto de temperatura, como se verá en la sección 1.5.2, por lo que esta tercera propiedad corresponde al hecho empírico de que no existen, salvo raras excepciones, temperaturas negativas.

1.5. Los parámetros intensivos

1.5.1. Descripción de la energía interna

En virtud de aquellas propiedades con las que cuenta la relación fundamental, es posible hablar de su diferencial:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S, V, N_2, \dots, N_r} dN_1 \\ + \left(\frac{\partial U}{\partial N_2} \right)_{S, V, N_1, N_3, \dots, N_r} dN_2 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial N_r} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{r-1}} dN_r$$

Cada uno de los coeficientes que acompañan a las diferenciales de las variables extensivas recibe un símbolo especial en la termodinámica, y se les denomina *parámetros intensivos*:⁶

$$T := \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \quad (1.5.1a)$$

$$p := - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \quad (1.5.1b)$$

$$\mu_j := \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r}, \quad j = 1, \dots, r \quad (1.5.1c)$$

Conocidos respectivamente como *temperatura*, *presión* y *potencial químico* asociado a la j -ésima especie química.

Las expresiones 1.5.1 vuelven a ser funciones de los parámetros extensivos S, V, N_1, \dots, N_r , denominadas *ecuaciones paramétricas de estado termodinámico*, y en términos de las cuáles se puede reescribir dU :

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \quad (1.5.2)$$

Los parámetros intensivos sólo son fundamentales en conjunto, ya que se requiere de los tres para describir al sistema de forma completa, y son llamados intensivos porque su valor es independiente del tamaño del sistema.

⁶El símbolo $:=$ se utiliza para establecer una definición, en el posterior uso del concepto definido se sustituirá por $=$.

Matemáticamente, si X es un parámetro intensivo y $\lambda > 0$ una constante, entonces:

$$X(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = X(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Las definiciones 1.5.1 no muestran de forma clara la idea empírica que se tiene de presión y temperatura, ni tampoco proporcionan una interpretación física para los potenciales químicos; en la sección 1.6 se abordarán conceptos como *calor* y *trabajo*, que ayudarán a interpretar físicamente dichas definiciones. Por lo pronto, puede observarse que $T, p, \mu_1, \dots, \mu_r$ son variables relacionadas a los cambios en la energía interna U producidos por cambios en las respectivas variables S, V, N_1, \dots, N_r ; por lo tanto, se encuentran relacionados con los conceptos de equilibrio y estabilidad, en virtud del principio extremal establecido.

1.5.2. Descripción de la entropía

De forma totalmente equivalente, se pueden definir un conjunto de parámetros intensivos utilizando la relación fundamental:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

obteniendo:

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \quad (1.5.3a)$$

$$\frac{p}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r} \quad (1.5.3b)$$

$$\frac{\mu_j}{T} := - \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r}, \quad j = 1, \dots, r \quad (1.5.3c)$$

Donde $T, p, \mu_1, \dots, \mu_r$ poseen el mismo significado físico que en la descripción de la energía interna (como puede verificarse rápidamente al despejar dS de la expresión 1.5.2); sin embargo, las funciones que aparecen a la izquierda de 1.5.3 son funciones de U, V, N_1, \dots, N_r en lugar de S, V, N_1, \dots, N_r . En este sentido, trabajar con una u otra descripción es irrelevante para el desarrollo de la teoría, aunque debe procurarse no cambiar de una descripción a otra en un mismo problema. Por tanto, en los subsecuentes capítulos se adoptará la descripción de la entropía.

1.6. Las leyes de la termodinámica

Otra forma de enunciar el principal enfoque de la termodinámica, es decir que pretende encontrar relaciones generales entre las variables termodinámicas de un sistema dado (ecuaciones de estado), que sean consistentes con las leyes que rigen a la naturaleza. En el contexto de esta teoría, tienen particular relevancia dos leyes; pero antes de enunciarlas, conviene tocar un tema más, los llamados *procesos cuasi-estáticos*, en término de los cuales las leyes antes mencionadas adquieren una formulación bastante manejable y conveniente para fines de este trabajo.

1.6.1. Procesos cuasi-estáticos

Hasta ahora se ha desarrollado la termodinámica con el único fin de determinar estados de equilibrio, y su importancia no puede ser puesta en duda, ya que tanto los parámetros extensivos como los intensivos, solamente se encuentran bien definidos en tales estados. Sin embargo, también es posible utilizar la termodinámica para hablar de algunos procesos que conecten cualesquiera estados de equilibrio. En este ámbito, surge el concepto de *espacio termodinámico de configuración*, que no es otra cosa que el espacio $r + 3$ dimensional homogéneo, donde los parámetros extensivos S, U, V, N_1, \dots, N_r forman un sistema coordinado. En dicho espacio, la relación fundamental aparece como una superficie, y cada punto sobre ella es un estado de equilibrio posible para el sistema que represente dicha relación. La superficie se encuentra, desde luego, sujeta a las condiciones sobre S enunciadas en la sección 1.4.

Un proceso *cuasi-estático* es cualquier curva en el espacio de configuración que conecte dos estados C_1 y C_2 , totalmente contenida en la superficie determinada por la relación fundamental. En otras palabras, un proceso cuasi-estático es aquel que ocurre únicamente entre estados de equilibrio.

Debe aclararse que los procesos cuasi-estáticos no existen en la naturaleza, pues los procesos reales generalmente son sucesiones de estados de equilibrio y desequilibrio. Sin embargo, es factible pensar que se puede llevar a un sistema de un estado de equilibrio C_1 , a un estado de equilibrio C_2 , pasando por una sucesión de n estados de equilibrio, separados entre sí por estados de desequilibrio; así, mientras mayor sea el valor de n , mejor es la aproximación al proceso real. Tal sucesión de estados de equilibrio se alcanza permitiendo que entre cada uno transcurra un tiempo mucho mayor a τ (*tiempo de*

relajación), para que el sistema se estabilice. Dicho parámetro depende del sistema y se calcula tomando en cuenta la disipación de fenómenos complejos, como la turbulencia. Un ejemplo del cálculo de τ puede consultarse en [2, pg. 99-100].

1.6.2. Primera ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica establece la conservación de la energía para sistemas macroscópicos, por lo tanto, dicha ley afirma que la variación ΔU en la energía interna de un sistema, al ocurrir cualquier proceso, es igual a la cantidad de energía E_{al} que el sistema intercambia con sus alrededores:

$$\Delta U = E_{al} \quad (1.6.1)$$

Antes de dar una forma más manejable a esta expresión, conviene argumentar, desde un punto de vista histórico, la existencia de tal variable de estado U . La definición de la energía interna como una variable macroscópica, se hizo tomando en cuenta una serie de ingeniosos trabajos experimentales. Por ejemplo, el físico inglés J. P. Joule encontró que al efectuar un *proceso adiabático* (aquél que involucra únicamente intercambios de energía en forma de trabajo), en un sistema aislado y manteniendo constante el número de moles, el trabajo hecho para llevar al sistema de un estado inicial A a un estado final B , siempre es independiente de la naturaleza de dicho proceso. Por lo tanto, basándose en los métodos empleados en mecánica para campos conservativos, es factible pensar que existe una función U de las coordenadas termodinámicas, cuya diferencia entre su valor en el estado final y en el inicial, es igual al trabajo adiabático W_{ad} hecho:

$$\Delta U = W_{ad} \quad (1.6.2)$$

Joule descubrió además que para un sistema aislado no siempre es posible ir de A a B únicamente realizando trabajo adiabático; sin embargo, en tal caso, siempre es posible ir de B a A por este medio.

Desde luego, la ecuación 1.6.2 sugiere la estructura del principio de conservación en términos de una variable del sistema, pero no es de carácter general, pues el trabajo no es la única forma en que un sistema puede intercambiar energía con sus alrededores. Si se desea que el principio de conservación 1.6.1 tenga validez universal y sólo dependa de los estados final e inicial del proceso, es necesario considerar otras formas de energía.

A diferencia del enfoque manejado en este trabajo (y que es originalmente planteado en [2]), el calor Q se propuso históricamente como aquella forma de transferencia de energía que no es trabajo, y que se transmite únicamente en virtud de una diferencia de temperaturas; es decir, este concepto completa la estructura particular 1.6.2 de la primera ley 1.6.1 como:

$$\Delta U = W + Q \quad (1.6.3)$$

Para referirse a W y Q se ha enfatizado que son formas de transferir energía, esto se debe a que no son la manifestación macroscópica de alguna propiedad del sistema. Una vez que U ha cambiado producto de algún proceso que involucra intercambio de Q o W , es imposible distinguir cuál de esa energía fue transferida por medio de trabajo y cuál por medio de calor, ya que ninguno de los dos conceptos son cantidades conservativas, uno puede convertirse en el otro y viceversa.

Si los cambios realizados en el sistema son infinitesimales, la ecuación 1.6.3 se convierte en:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1.6.4)$$

donde el símbolo δ se utiliza para indicar que la correspondiente variable no es una variable del sistema, se dice entonces que δQ y δW no son diferenciales exactas. Este apelativo tiene el mismo significado que aquel usado en la teoría de ecuaciones diferenciales, como puede verificarse en [4, pg. 59-60].

Una forma más práctica de 1.6.4 puede establecerse haciendo uso de los procesos cuasi-estáticos. La variable V se utiliza típicamente en fluidos como gases o líquidos, e incluso algunos sólidos. Dichos sistemas experimentan cambios en su volumen (compresiones o expansiones), debido a alguna fuerza F que actúa paralelamente al vector normal al área A de su frontera, produciendo un desplazamiento x . Es decir, los cambios en V involucran un flujo de energía en forma de *trabajo mecánico* W_m , definido infinitesimalmente como:

$$\delta W_m := -F dx$$

donde el signo indica que el trabajo es positivo si se hace sobre el sistema y negativo en el caso contrario. Como el área es perpendicular a la fuerza aplicada, A no sufre deformación y el trabajo infinitesimal puede escribirse en términos de $dV = A dx$ y de la presión mecánica $p_m := F/A$:

$$\delta W_m = -p_m dV$$

En la primera ley (1.6.4), δW es la suma de todas las formas de trabajo intercambiadas por el sistema; en particular, W_m es aquel trabajo que modifica la energía interna debido a cambios en el volumen, por lo tanto, la presión p_m posee el mismo significado físico que la presión termodinámica p definida en 1.5.1b, y la expresión anterior se escribe como:

$$\delta W_m = -pdV \quad (1.6.5)$$

Es importante señalar que esta igualdad sólo es válida para un proceso infinitesimal cuasi-estático, ya que es necesario que la presión p esté definida en cada parte del proceso.

Debido a que p no es una variable exclusivamente de V , si se deseara hacer una integración a lo largo de un proceso para conocer el trabajo total efectuado, sería necesario especificar otras variables (como la temperatura, por ejemplo), es por esto que el trabajo no constituye una diferencial exacta, pues es una variable que depende del camino de integración.

En general, existen otras formas de intercambiar energía a través del trabajo, por ejemplo el *trabajo químico*, que es aquella forma de energía que intercambia el sistema cuando su número de partículas cambia. Para definirlo puede hacerse una extrapolación de la expresión 1.6.5 para las respectivas variables intensivas μ_1, \dots, μ_r definidas en 1.5.1c:

$$\delta W_{q_j} := \mu_j dN_j, \quad j = 1, \dots, r \quad (1.6.6)$$

Esta analogía con la presión provee de un significado físico a los potenciales químicos: una diferencia en μ_j entre el sistema y sus alrededores ocasiona una fuerza que involucra un flujo de materia, la cuál tiende a moverse de las regiones con mayor μ_j a las regiones con menor μ_j .

Si se comparan las expresiones 1.6.4-1.6.6 con la forma diferencial 1.5.2 de la energía interna, se encuentra rápidamente la expresión de δQ en términos de las variables del sistema, pues 1.5.2 es en realidad la ley de conservación de la energía para procesos cuasi-estáticos infinitesimales. Sin embargo, en apego a la estructura que se ha seguido en esta sección, vale la pena ver (desde un punto de vista histórico), la existencia de un factor integrante para expresar δQ como una diferencial exacta.

1.6.3. Segunda ley de la termodinámica

Las leyes de la termodinámica limitan las formas en que un sistema puede evolucionar de un estado a otro. Hasta ahora se ha hablado de los procesos termodinámicos como si estos pudieran ocurrir en cualquier dirección, pues la única restricción que poseen (según la primera ley) es que la energía debe conservarse, sin limitar la posibilidad de transformar una forma de energía en otra.

Como se mencionó anteriormente, existe una razón fundamental (que no esta relacionada con la conservación de la energía), por la cual no siempre es posible realizar un proceso adiabático en determinada dirección. Este tipo de asimetrías que ocurren en los procesos termodinámicos son consecuencia de un hecho empírico conocido como *la segunda ley de la termodinámica*. Así, se distinguen dos clases fundamentales de procesos, los *procesos irreversibles* y los *procesos reversibles*. Si un proceso entre un estado de equilibrio inicial A y un estado de equilibrio final B es irreversible, no se puede invertir el sentido de su evolución de B a A , y viceversa para los procesos reversibles.

Existen varias formulaciones de la segunda ley, todas equivalentes entre sí y útiles según el problema que se esté manejando. La primera de ellas fue propuesta por el físico alemán Rudolf Clausius, quién además postuló la existencia de la función de estado llamada entropía, en términos de la cuál, la segunda ley puede escribirse de una forma muy práctica:

Cualquier proceso en un sistema aislado es tal que la entropía aumenta o se queda igual, nunca disminuye.

Adicionalmente, si la entropía final es mayor que la inicial, cualquier proceso entre ambos estados de equilibrio es necesariamente irreversible; si la entropía final es igual a la inicial, existe un proceso entre ambos estados que es reversible. De este modo, cuando un sistema aislado está en su estado de máxima entropía consistente con las ligaduras internas prevalecientes, no puede ocurrir ninguna transformación más. Esto es consistente con el principio de máxima entropía mencionado en la sección 1.3.

Llegar a todas estas conclusiones requiere una serie de desarrollos teóricos que pueden consultarse en [4, pg. 46-56] o de una forma alternativa en [7, pg. 9-12]. Sin embargo, es de interés comentar la definición histórica de entropía dada por Clausius, quién encontró que cuando un proceso entre dos

estados de equilibrio A y B es reversible, la cantidad:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

sólo depende de los estados inicial y final del sistema. Entonces, se puede definir una variable de estado S tal que:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Ahora, dado que un proceso sólo puede revertirse mediante modificaciones infinitesimales en el sistema o en sus alrededores, se concluye que todo proceso reversible debe ser necesariamente cuasi-estático y sin fenómenos disipativos. Por lo tanto, para procesos cuasi-estáticos se puede escribir:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.6.7)$$

Este término completa la relación entre la forma diferencial de la energía interna 1.5.2 y la primera ley 1.6.4.

Finalmente, mediante la representación de sistemas termodinámicos simples (ocupando el principio extremal de la entropía y las ecuaciones 1.6.5-1.6.7), es posible relacionar los parámetros intensivos con las distintas formas de transferencia de energía. Estos desarrollos (que pueden consultarse detalladamente en [2, pg. 43-55]) permiten concluir que entre un sistema y sus alrededores (o entre subsistemas), no fluye energía en forma de calor sólo si sus temperaturas coinciden; no existe trabajo mecánico entre ellos sólo si coinciden sus presiones; análogamente, sólo si coincide alguno de sus potenciales químicos, no existen intercambios o reacciones de la especie química correspondiente. De esta forma, los parámetros intensivos cumplen una función análoga a un potencial asociado a cada tipo específico de flujo de energía. Adicionalmente, es posible verificar que el calor fluye del cuerpo con el mayor valor de T al cuerpo con el menor valor de T , con un resultado análogo para p, μ_1, \dots, μ_r y $W_m, W_{q_1}, \dots, W_{q_r}$, respectivamente.

Así, con los nuevos conceptos introducidos en las secciones 1.6.2-1.6.3, las variables intensivas p y T adquieren un sentido físico más conforme con la idea empírica de presión y temperatura; por otro lado, los potenciales químicos μ_1, \dots, μ_r reciben también una interpretación física al extrapolar los resultados para las otras variables intensivas. En la siguiente sección se dará una aplicación más del potencial químico en virtud del teorema de Gibbs-Duhem.

1.7. El teorema de Gibbs-Duhem

El resultado esencial para este trabajo es el llamado *Teorema de Gibbs-Duhem*, pero antes de enunciarlo y de analizar algunas de sus consecuencias, es preciso tocar un tema más que ayudará a esclarecer su enunciado.

1.7.1. La relación de Euler

Conociendo la definición de los parámetros intensivos y los procesos cuasi-estáticos, el concepto restante para poder enunciar el teorema de Gibbs-Duhem es la llamada *relación de Euler*. Para obtenerla, nuevamente se saca provecho de la propiedad de homogeneidad de la relación fundamental, derivando el lado izquierdo de la expresión 1.4.1 con respecto a λ :

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\lambda} &= \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} \frac{d(\lambda U)}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} \frac{d(\lambda V)}{d\lambda} + \sum_{i=1}^r \frac{\partial S}{\partial(\lambda N_i)} \frac{d(\lambda N_i)}{d\lambda} \\ &= \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} U + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} V + \sum_{i=1}^r \frac{\partial S}{\partial(\lambda N_i)} N_i \end{aligned}$$

Dado que esta expresión es general, se cumple en particular para $\lambda = 1$; por lo tanto, utilizando las definiciones 1.5.3:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS}{d\lambda} \right)_{\lambda=1} &= \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V + \sum_{i=1}^r \frac{\partial S}{\partial N_i} N_i \\ &= \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i N_i}{T} \end{aligned}$$

y derivando ambos lados de 1.4.1:

$$\frac{dS}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}(\lambda S) = S \frac{d\lambda}{d\lambda} = S \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{dS}{d\lambda} \right)_{\lambda=1} = S$$

es decir:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i N_i}{T} \quad (1.7.1)$$

Este resultado es la relación de Euler y el teorema de Gibbs-Duhem aparece como una consecuencia natural de dicha relación.

1.7.2. El teorema de Gibbs-Duhem

Sea una función K definida como:

$$K(T, p, \mu_1, \dots, \mu_r) := U - TS + pV - \sum_{i=1}^r \mu_i N_i \quad (1.7.2)$$

Es decir, como una función de los parámetros intensivos de la energía interna, en lugar de los extensivos S, V, N_1, \dots, N_r . Tal función se conoce como la transformada de Legendre total de la energía interna⁷.

Aplicando a 1.7.2 el resultado 1.7.1 se tiene lo siguiente:

Teorema (Gibbs-Duhem). Para procesos cuasi-estáticos, el valor de la función $K(T, p, \mu_1, \dots, \mu_r)$, definida en 1.7.2, es idénticamente cero; por tanto, los parámetros intensivos de la entropía poseen $r + 1$ grados de libertad, y constituyen una superficie en el espacio $r + 2$ dimensional de las variables intensivas $T, p, \mu_1, \dots, \mu_r$, cuya ecuación paramétrica es:

$$K(T, p, \mu_1, \dots, \mu_r) = 0 \quad (1.7.3)$$

Una forma alternativa de este teorema se obtiene al diferenciar la forma de Euler 1.7.1, y hacer uso de las definiciones 1.5.3 para expresar dS en términos de las diferenciales de los parámetros extensivos:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T}dN_i - \sum_{i=1}^r N_id\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \\ &= \left(\frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T}dN_i\right) + Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{i=1}^r N_id\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \\ &= dS + Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{i=1}^r N_id\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \end{aligned}$$

por lo tanto:

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{i=1}^r N_id\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0 \quad (1.7.4)$$

⁷En [2, pg. 137-145] se da una definición de transformada de Legendre.

1.7.3. Interpretación del teorema de Gibbs-Duhem

Si bien se tiene una idea intuitiva del concepto de temperatura y presión, el potencial químico es un concepto poco referido en la física básica; sin embargo, utilizando el teorema de Gibbs-Duhem, puede adquirirse algunas interpretaciones más. Por ejemplo, para un sistema termodinámico mono-componente se tiene una entropía $S(U, V, N)$; la función $K(T, p, \mu)$ cumple la ecuación 1.7.3, por lo tanto, es posible despejar el potencial químico en términos de las demás variables intensivas:

$$\mu = \mu(T, p) \quad (1.7.5)$$

En el espacio definido por las variables T, p, μ , la ecuación 1.7.5 representa una superficie, cuyos puntos corresponden a posibles estados termodinámicos del cuerpo. Los planos de nivel se relacionan a procesos cuasi-estáticos donde la presión y la temperatura son variables, pero que ocurren a un mismo potencial químico; estos procesos se denominan *químicamente inertes*.

Un proceso termodinámico *químicamente activo* entre dos estados C_1 y C_2 es, por el contrario, aquél donde $\mu = \mu(T, p)$ cambia punto a punto como función de sus variables intensivas; dicho proceso se representa como una curva que atraviesa la superficie μ constante.

Los planos de nivel, así como las trayectorias que en ellos pueden existir o que pueden atravesarlos, no son arbitrarios, sino que están estrechamente relacionados con 1.7.3. Esto forma parte de un argumento más general:

Como se ha visto a lo largo de este capítulo, la relación fundamental no puede ser arbitraria, debe obedecer a una serie de propiedades geométricas relacionadas con la estructura de la teoría. El teorema de Gibbs-Duhem, tal como está escrito en 1.7.3, representa en realidad una relación existente entre la superficie determinada por la relación fundamental y sus pendientes en cada punto; es decir, una relación entre la entropía y sus parámetros intensivos, a la cual está sujeto todo sistema termodinámico, así como su evolución.

Esto crea una restricción en el espacio de configuración termodinámico, sobre los estados de equilibrio posibles y sobre los procesos que ocurren en él (los procesos cuasi-estáticos). En los posteriores capítulos, esta limitante al espacio de configuración será fundamental, ya que se postulará la existencia de algunas transformaciones de este espacio en sí mismo, cuya principal restricción será la preservación de este teorema.

CAPÍTULO 2

Una relación fundamental particular

Como se vio en el capítulo anterior, el teorema de Gibbs-Duhem es una consecuencia directa de la existencia de una relación fundamental en términos de las variables extensivas, de la propiedad de homogeneidad de tal relación, y de los parámetros intensivos definidos únicamente en estados de equilibrio.

El objetivo de este capítulo es encontrar una ecuación diferencial en la entropía –para cualquier sistema termodinámico simple– mediante el uso del teorema de Gibbs-Duhem y las ecuaciones paramétricas de estado. Aprovechando las propiedades de dicha ecuación, encontrar una solución particular simple¹, que más adelante se utilizará para obtener algunas soluciones conocidas, como el *gas ideal* o el *gas de van der Waals*. Esto motivaría un nuevo método para obtener ecuaciones de estado, y permitiría discernir cuáles propiedades de un determinado sistema termodinámico, se pueden deducir de este método y cuáles deben ser postuladas como parte del modelado del propio sistema, es decir, cuáles son sus características fundamentales.

¹El procedimiento expuesto en este capítulo para la obtención de dicha ecuación (2.1.4), así como el método empleado para alcanzar su solución particular (2.2.15), fueron desarrollados por el Dr. Fermín Alberto Viniegra Heberlein.

2.1. La ecuación diferencial de la entropía

Se comienza por diferenciar las expresiones 1.5.3:

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU + \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} dV + \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial U} dN_i \quad (2.1.1a)$$

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV + \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial V} dN_i \quad (2.1.1b)$$

$$d\left(\frac{\mu_j}{T}\right) = -\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_j} dU - \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_j} dV - \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial N_j} dN_i, \quad j = 1, \dots, r \quad (2.1.1c)$$

Sustituyendo 2.1.1 en la forma alternativa del teorema de Gibbs-Duhem 1.7.4, se obtiene una ecuación en términos de las diferenciales de los parámetros extensivos:

$$\begin{aligned} & U \left[\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU + \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} dV + \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial U} dN_i \right] \\ & + V \left[\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV + \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial V} dN_i \right] \\ & + \sum_{j=1}^r N_j \left[\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_j} dU + \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_j} dV + \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial N_j} dN_i \right] \\ & = \left[U \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} + V \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} + \sum_{j=1}^r N_j \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_j} \right] dU \\ & + \left[U \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} + V \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} + \sum_{j=1}^r N_j \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_j} \right] dV \\ & + \sum_{i=1}^r \left[U \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial U} + V \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial V} + \sum_{j=1}^r N_j \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial N_j} \right] dN_i = 0 \end{aligned}$$

La expresión anterior es la forma diferencial 1.7.4 del teorema de Gibbs-Duhem, pero expresada en términos de las variables U, V, N_1, \dots, N_r . A su vez, 1.7.4. es la diferencial de $\frac{K}{T}$, donde K es la función definida en 1.7.2; por lo tanto, el desarrollo anterior corresponde a una diferencial exacta:

$$\begin{aligned}
d\left(\frac{K}{T}\right) &= \left[U \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} + V \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} + \sum_{j=1}^r N_j \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_j} \right] dU \\
&\quad + \left[U \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} + V \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} + \sum_{j=1}^r N_j \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_j} \right] dV \\
&\quad + \sum_{i=1}^r \left[U \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial U} + V \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial V} + \sum_{j=1}^r N_j \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \partial N_j} \right] dN_i = 0
\end{aligned}$$

Lo cual implica que $\frac{K}{T}$ es constante y sus derivadas parciales, que son los coeficientes que acompañan el desarrollo anterior, deben ser cero:

$$U \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} + V \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} + \sum_{i=1}^r N_i \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_i} = 0 \quad (2.1.2a)$$

$$U \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} + V \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} + \sum_{i=1}^r N_i \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_i} = 0 \quad (2.1.2b)$$

$$U \frac{\partial^2 S}{\partial N_j \partial U} + V \frac{\partial^2 S}{\partial N_j \partial V} + \sum_{i=1}^r N_i \frac{\partial^2 S}{\partial N_j \partial N_i} = 0, \quad j = 1, \dots, r \quad (2.1.2c)$$

Éste es un sistema de $r + 2$ ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de S , acopladas y en términos de los $r + 2$ parámetros extensivos. Para simplificarlo, se multiplica 2.1.2a por U , 2.1.2b por V , y cada una de las ecuaciones 2.1.2c por su respectivo N_j , obteniendo:

$$U^2 \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} + VU \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} + \sum_{i=1}^r UN_i \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_i} = 0 \quad (2.1.3a)$$

$$UV \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} + V^2 \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} + \sum_{i=1}^r VN_i \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_i} = 0 \quad (2.1.3b)$$

$$UN_j \frac{\partial^2 S}{\partial N_j \partial U} + VN_j \frac{\partial^2 S}{\partial N_j \partial V} + \sum_{i=1}^r N_j N_i \frac{\partial^2 S}{\partial N_j \partial N_i} = 0, \quad j = 1, \dots, r \quad (2.1.3c)$$

y restando a 2.1.3a todas las demás ecuaciones 2.1.3:

$$U^2 \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} - V^2 \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r N_j N_i \frac{\partial^2 S}{\partial N_j \partial N_i} - \sum_{i=1}^r 2VN_i \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_i} = 0 \quad (2.1.4)$$

Ésta es una ecuación de segundo orden en la entropía, y debido a la generalidad del procedimiento utilizado para deducirla, es válida para cualquier sistema termodinámico simple. Una primera característica importante es que la energía interna se encuentra separada, lo cuál sugiere encontrar una solución particular proponiendo una separación de variables.

2.2. Separación de variables

Con el objetivo de resolver la ecuación 2.1.4, se pueden proponer dos separaciones de variables, la primera de ellas es de la forma:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = A(U)B(V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.2.1)$$

sustituyendo esta forma en la expresión 2.1.4 y dividiendo entre S (siempre que ésta no sea nula), se obtiene:

$$\frac{U^2}{A} \frac{d^2 A}{dU^2} - \frac{1}{B} \left[V^2 \frac{\partial^2 B}{\partial V^2} + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r N_j N_i \frac{\partial^2 B}{\partial N_j \partial N_i} + \sum_{i=1}^r 2V N_i \frac{\partial^2 B}{\partial V \partial N_i} \right] = 0$$

e introduciendo la constante de separación c :

$$U^2 \frac{d^2 A}{dU^2} = cA \quad (2.2.2a)$$

$$V^2 \frac{\partial^2 B}{\partial V^2} + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r N_j N_i \frac{\partial^2 B}{\partial N_j \partial N_i} + \sum_{i=1}^r 2V N_i \frac{\partial^2 B}{\partial V \partial N_i} - cB = 0 \quad (2.2.2b)$$

La ecuación 2.2.2a es una ecuación diferencial de Cauchy-Euler [10], por lo que su solución es:

$$A(U) = q_0 U^n + q_1 U^{-(n-1)} \quad (2.2.3)$$

donde q_0, q_1, n son constantes y $c = n(n-1)$.

Para resolver la ecuación 2.2.2b se propone el operador diferencial:

$$D := V \frac{\partial}{\partial V} + \sum_{i=1}^r N_i \frac{\partial}{\partial N_i} \quad (2.2.4)$$

en términos del cual se puede reducir el orden de dicha ecuación. Para ello se ve que:

$$\begin{aligned}
D^2B &= \left(V \frac{\partial}{\partial V} + \sum_{j=1}^r N_j \frac{\partial}{\partial N_j} \right) \left(V \frac{\partial B}{\partial V} + \sum_{i=1}^r N_i \frac{\partial B}{\partial N_i} \right) \\
&= V^2 \frac{\partial^2 B}{\partial V^2} + V \frac{\partial B}{\partial V} + \sum_{i=1}^r V N_i \frac{\partial^2 B}{\partial V \partial N_i} + \sum_{j=1}^r V N_j \frac{\partial^2 B}{\partial N_j \partial V} \\
&\quad + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r N_j N_i \frac{\partial^2 B}{\partial N_j \partial N_i} + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r N_j \frac{\partial B}{\partial N_i} \delta_{ji} \\
&= V^2 \frac{\partial^2 B}{\partial V^2} + V \frac{\partial B}{\partial V} + 2 \sum_{i=1}^r V N_i \frac{\partial^2 B}{\partial V \partial N_i} + \sum_{i=1}^r N_i \frac{\partial B}{\partial N_i} \\
&\quad + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r N_j N_i \frac{\partial^2 B}{\partial N_j \partial N_i}
\end{aligned}$$

Aplicando este resultado, la ecuación 2.2.2b se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
D^2B - DB - cB &= (D^2 - D - n(n-1))B \\
&= (D-n)(D+(n-1))B \\
&= 0
\end{aligned}$$

en particular, se puede pedir que:

$$(D-n)B = 0$$

es decir:

$$V \frac{\partial B}{\partial V} + \sum_{i=1}^r N_i \frac{\partial B}{\partial N_i} = nB \quad (2.2.5)$$

La ecuación 2.2.5 representa una reducción de orden de 2.2.2b y sus soluciones se encuentran definiendo:

$$\mathbf{Y} := (V, N_1, \dots, N_r), \quad \nabla_{\mathbf{Y}} := \frac{\partial}{\partial V} + \sum_{i=1}^r \frac{\partial}{\partial N_i}$$

de modo que la ecuación 2.2.5 puede escribirse como:

$$(\mathbf{Y} \cdot \nabla_{\mathbf{Y}})B(\mathbf{Y}) = nB(\mathbf{Y})$$

lo cual implica, vía el teorema de Euler para funciones homogéneas², que B es una función homogénea de grado n y puede tomarse de la siguiente forma:

$$B(V, N_1, \dots, N_r) = B_o \prod_{i=1}^r N_i^{\beta_i} V^\alpha \quad (2.2.6)$$

donde B_o es una constante de integración y los exponentes, también constantes, deben cumplir la condición:

$$\sum_{i=1}^r \beta_i + \alpha = n \quad (2.2.7)$$

Sustituyendo 2.2.3 y 2.2.6 en 2.2.1 se obtiene:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \left(q_o U^n + q_1 U^{-(n-1)} \right) B_o \prod_{i=1}^r N_i^{\beta_i} V^\alpha \quad (2.2.8)$$

y las ecuaciones paramétricas de estado 1.5.3 son:

$$\frac{1}{T} = \left(q_o n U^{n-1} - (n-1) q_1 U^{-n} \right) B_o \prod_{i=1}^r N_i^{\beta_i} V^\alpha \quad (2.2.9a)$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\alpha}{V} \left(q_o U^n + q_1 U^{-(n-1)} \right) B_o \prod_{i=1}^r N_i^{\beta_i} V^\alpha \quad (2.2.9b)$$

$$\frac{\mu_j}{T} = -\frac{\beta_j}{N_j} \left(q_o U^n + q_1 U^{-(n-1)} \right) B_o \prod_{i=1}^r N_i^{\beta_i} V^\alpha, \quad j = 1, \dots, r \quad (2.2.9c)$$

Se puede encontrar una simplificación de las expresiones anteriores manipu-

²**Teorema (de Euler para funciones homogéneas).** Sea f una función escalar de variable vectorial diferenciable, entonces f es homogénea de grado $k \iff (\mathbf{x} \cdot \nabla_{\mathbf{x}})f(\mathbf{x}) = kf(\mathbf{x})$. [3]

lando la ecuación 2.2.9a:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} &= \frac{n}{U} \left[q_0 U^n - \frac{(n-1)q_1}{n} U^{-(n-1)} \right] B(\mathbf{Y}) \\
&= \frac{n}{U} \left[q_0 U^n - q_1 U^{-(n-1)} + \frac{q_1}{n} U^{-(n-1)} \right] B(\mathbf{Y}) \\
&= \frac{n}{U} \left[q_0 U^n + q_1 U^{-(n-1)} - \frac{(2n-1)q_1}{n} U^{-(n-1)} \right] B(\mathbf{Y}) \\
&= \frac{n}{U} \left[A(U) - \frac{(2n-1)q_1}{n} U^{-(n-1)} \right] B(\mathbf{Y}) \\
&= \frac{n}{U} \left[1 - \frac{(2n-1)q_1}{nA(U)} U^{-(n-1)} \right] S
\end{aligned} \tag{2.2.10}$$

y sustituyendo 2.2.8 en 2.2.9b y 2.2.9c:

$$\frac{p}{T} = \frac{\alpha}{V} S \tag{2.2.11}$$

$$\frac{\mu_j}{T} = -\frac{\beta_j}{N_j} S, \quad j = 1, \dots, r \tag{2.2.12}$$

De este modo, la ecuación 1.7.1 se puede reescribir en términos de 2.2.10-2.2.12:

$$\begin{aligned}
S &= \left[n - \frac{(2n-1)q_1}{A(U)} U^{-(n-1)} \right] S + \alpha S + \sum_{i=1}^r \beta_i S \\
&= \left[n - \frac{(2n-1)q_1}{A(U)} U^{-(n-1)} + \sum_{i=1}^r \beta_i + \alpha \right] S
\end{aligned}$$

y utilizando la condición 2.2.7:

$$2n - \frac{(2n-1)q_1}{A(U)} U^{-(n-1)} = 1$$

es decir:

$$A(U) = q_1 U^{-(n-1)} \tag{2.2.13}$$

Esto significa que la constante de integración q_0 es nula. Simplificando con este resultado la expresión 2.2.10 y recordando 2.2.11 y 2.2.12, se llega fi-

nalmente al siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{1}{T} = -\frac{(n-1)S}{U} \quad (2.2.14a)$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\alpha S}{V} \quad (2.2.14b)$$

$$\frac{\mu_j}{T} = -\frac{\beta_j S}{N_j}, \quad j = 1, \dots, r \quad (2.2.14c)$$

sujetas a la condición:

$$\sum_{i=1}^r \beta_i + \alpha = n \quad (2.2.14d)$$

y a la entropía (combinando todas las constantes multiplicativas en una sola denotada como S_o):

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = S_o \prod_{i=1}^r N_i^{\beta_i} U^{-(n-1)} V^{\alpha} \quad (2.2.15)$$

Se observa que la expresión 2.2.15 cumple todas las propiedades enunciadas en la sección 1.4, por lo tanto, se trata de la relación fundamental de algún sistema termodinámico, que es la solución particular más simple a la ecuación 2.1.4.

Una segunda forma de separar la ecuación 2.1.4 podría ser:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = A(U) + B(V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.2.16)$$

sustituyendo en dicha ecuación:

$$U^2 \frac{d^2 A}{dU^2} = V^2 \frac{\partial^2 B}{\partial V^2} + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r N_j N_i \frac{\partial^2 B}{\partial N_j \partial N_i} + \sum_{i=1}^r 2V N_i \frac{\partial^2 B}{\partial V \partial N_i}$$

así que:

$$U^2 \frac{d^2 A}{dU^2} = -c \quad (2.2.17a)$$

$$V^2 \frac{\partial^2 B}{\partial V^2} + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r N_j N_i \frac{\partial^2 B}{\partial N_j \partial N_i} + \sum_{i=1}^r 2V N_i \frac{\partial^2 B}{\partial V \partial N_i} = -c \quad (2.2.17b)$$

Nuevamente la ecuación 2.2.17a es una ecuación diferencial de Cauchy-Euler, pero en esta ocasión su solución es:

$$\frac{d^2 A}{dU^2} = -\frac{c}{U^2} \Rightarrow \frac{d}{dU} \left(\frac{dA}{dU} - \frac{c}{U} \right) = 0 \Rightarrow \frac{dA}{dU} = \frac{c}{U} + q_1$$

por tanto:

$$A(U) = c \ln U + q_1 U + U_o \quad (2.2.18)$$

donde U_o, q_1 son constantes de integración.

La solución 2.2.18 no es homogénea en la variable U , provocando que la entropía 2.2.16 tampoco cumpla la propiedad de homogeneidad 1.4.1. De forma que la separación 2.2.16 no es válida desde un punto de vista termodinámico, aunque sea perfectamente válida desde un punto de vista matemático.

CAPÍTULO 3

Modelado de sistemas termodinámicos

Para un sistema monocomponente se ha obtenido la siguiente solución particular de la ecuación 2.1.4:

$$S(U, V, N) = S_o N^\beta U^{1-n} V^\alpha \quad (3.0.1)$$

donde S_o, β, α, n son constantes que cumplen la condición:

$$\beta + \alpha = n \quad (3.0.2)$$

y los parámetros intensivos para este sistema son:

$$\frac{1}{T} = (1 - n) \frac{S}{U} \quad (3.0.3a)$$

$$\frac{p}{T} = \alpha \frac{S}{V} \quad (3.0.3b)$$

$$\frac{\mu}{T} = -\beta \frac{S}{N} \quad (3.0.3c)$$

El objetivo de este capítulo es utilizar esta solución particular para obtener una nueva relación fundamental S' , que coincida con la de algún sistema termodinámico conocido. Con este método se busca, en primer lugar, explorar una forma alternativa de obtener ecuaciones de estado a partir de una solución simple de la ecuación diferencial 2.1.4. En segundo lugar, replantear la dependencia que tiene la formulación de dichas ecuaciones en los datos empíricos, aclarando cuáles propiedades caracterizan al sistema y cuáles pueden ser deducidas de este método, mediante la aplicación de la teoría termodinámica.

3.1. Caracterización del sistema termodinámico

No existe ninguna razón para pensar que las ecuaciones de estado de algún sistema termodinámico, aparecerán como una consecuencia natural de la teoría. Por el contrario, es de esperar que, en base al sistema que se esté estudiando, se necesite hacer una serie de suposiciones relacionadas con su comportamiento físico particular.

Al haber resuelto la ecuación 2.1.4 por el método más sencillo posible, proponiendo a la entropía como una función separable, parte de la información física que contenía se perdió. Para recuperar esta información, se propondrá la existencia de un conjunto de transformaciones invertibles de clase C^2 , del espacio de configuración termodinámico en sí mismo, en las cuales se compensen las simplificaciones realizadas. Estas transformaciones son de la forma:

$$U' = U'(U, N, V) \quad (3.1.1a)$$

$$V' = V'(U, N, V) \quad (3.1.1b)$$

$$N' = N'(U, N, V) \quad (3.1.1c)$$

donde los parámetros no primados U, V, N , son aquellos donde la entropía S tiene la forma conocida 3.0.1. Las variables primadas U', V', N' , a su vez, definen una nueva superficie:

$$S' = S'(U', V', N') \quad (3.1.2)$$

la cual también es una transformación de las variables no primadas debido a las formas funcionales 3.1.1:

$$S' = S'(U, V, N) \quad (3.1.3)$$

Los parámetros intensivos se definen de forma usual:

$$\frac{1}{T'} := \left(\frac{\partial S'}{\partial U'} \right)_{V', N'} \quad (3.1.4a)$$

$$\frac{p'}{T'} := \left(\frac{\partial S'}{\partial V'} \right)_{U', N'} \quad (3.1.4b)$$

$$\frac{\mu'}{T'} := - \left(\frac{\partial S'}{\partial N'} \right)_{U', V'} \quad (3.1.4c)$$

Así, mediante el uso de la solución particular 3.0.1 y la determinación de las transformaciones 3.1.1 y 3.1.3, se busca que la relación fundamental 3.1.2 tenga la forma del gas ideal y del gas de van der Waals.

Tanto los parámetros extensivos primados, como los no primados, definen por sí mismos un sistema termodinámico independiente uno del otro. Por tanto, las transformaciones 3.1.1 y 3.1.3 poseen una propiedad intrínseca: preservan la forma de la ecuación 1.7.4 (Teorema de Gibbs-Duhem); esto debido a que las transformaciones constituyen deformaciones del espacio termodinámico, sujetas a conservar las propiedades geométricas intrínsecas de la relación fundamental.

3.2. Modelado del gas ideal

La relación fundamental del gas ideal monoatómico es [7, pg. 76]:

$$S'(U', V', N') = \gamma N' + N' \ln \left(\frac{V' U'^{\frac{3}{2}}}{N'^{\frac{5}{2}}} \right)^k \quad (3.2.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann y $\gamma := \frac{5}{2}k + k \ln \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ también es una constante, donde aparecen la masa de una partícula m y la constante de Planck h . Las ecuaciones de estado paramétricas conducen a:

$$U' = \frac{3}{2}kN'T' \quad (3.2.2a)$$

$$p'V' = kN'T' \quad (3.2.2b)$$

$$\mu' = -\frac{S'T'}{N'} + \frac{5}{2}kT' \quad (3.2.2c)$$

Para comenzar, se trabajará con los parámetros específicos s, u, v , que se definen como los respectivos parámetros extensivos divididos entre el número de partículas.

Se observa que hasta el momento no existe ningún vínculo analítico entre las variables primadas y no primadas, salvo que las expresiones 3.1.1 y 3.1.3 deben ser invertibles y de clase C^2 ; por lo tanto, se puede proponer arbitrariamente la existencia de una constante η tal que:

$$u = \eta T' \quad (3.2.3)$$

Más adelante, en la sección 3.4, se dará una interpretación física a la expresión 3.2.3. De igual forma, no existe ningún vínculo entre S y S' , por tanto, se propone una relación funcional de la forma:

$$s' = s'(s) \quad (3.2.4)$$

lo cual es matemáticamente equivalente a establecer un cambio de variable para resolver la ecuación 2.1.4.

Ahora, se utiliza la siguiente expresión del calor específico a volumen constante [12, pg. 245]:

$$c_{v'} = T' \left(\frac{\partial s'}{\partial T'} \right)_{v'} \quad (3.2.5)$$

que puede escribirse en términos de la igualdad 3.2.3:

$$c_{v'} = u \left(\frac{\partial s'}{\partial u} \right)_{v'}$$

entonces, utilizando la condición 3.2.4 y la regla de la cadena:

$$c_{v'} = u \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v'} \Rightarrow \frac{ds'}{ds} = \frac{c_{v'}}{u} \left[\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v'} \right]^{-1}$$

por tanto, utilizando la expresión 3.0.3a:

$$\frac{ds'}{ds} = \frac{c_{v'}}{1 - n sT} \left[\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v'} \right]^{-1} \quad (3.2.6)$$

Con la igualdad anterior, únicamente es necesario especificar las transformaciones 3.1.1 para de obtener la expresión 3.2.1. Debido a que el gas ideal es el sistema termodinámico más simple, se suponen también las transformaciones 3.1.1 no triviales más simples posibles, es decir, transformaciones idénticas:

$$N' = N \quad (3.2.7a)$$

$$U' = U \quad (3.2.7b)$$

$$V' = V \quad (3.2.7c)$$

Por lo tanto, la ecuación 3.2.3 se convierte en la primera ecuación paramétrica de estado; sin embargo, es posible aplicar algunas expresiones para dar a

la constante η un significado físico. Primero se observa que las transformaciones idénticas 3.2.7 simplifican la expresión 3.2.6:

$$\frac{ds'}{ds} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{sT} \left[\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v'} \right]^{-1} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{sT} \left[\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \right]^{-1}$$

entonces:

$$\frac{ds'}{ds} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \quad (3.2.8)$$

Ahora, utilizando la expresión anterior junto con la relación 3.2.4 y la regla de la cadena en la definición de T' , se obtiene:

$$\frac{1}{T'} = \left(\frac{\partial s'}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{ds'}{ds} \frac{1}{T} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{sT}$$

usando 3.0.3a se reduce a:

$$\frac{1}{T'} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{sT} = \frac{c_{v'}}{u}$$

lo cual implica, utilizando 3.2.3, que $c_{v'}$ es constante y:

$$u' = c_{v'} T' \quad (3.2.9)$$

Se hace lo mismo con el segundo parámetro intensivo:

$$\frac{p'}{T'} = \left(\frac{\partial s'}{\partial v'} \right)_{u'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial v'} \right)_{u'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{ds'}{ds} \frac{p}{T} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{p}{sT}$$

Pero el cociente de la derecha se puede expresar en términos de las variables extensivas gracias a la ecuación 3.0.3b:

$$\frac{p'}{T'} = \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} \frac{1}{v} = \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} \frac{1}{v'}$$

es decir:

$$p' v' = \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} T' \quad (3.2.10)$$

Que en realidad es la ecuación de estado del gas ideal 3.2.2b, ya que α y n son constantes por determinar.

Ahora se utiliza la siguiente expresión para el calor específico a presión constante [4, pg. 21]:

$$c_{p'} = \left(\frac{\partial u'}{\partial T'} \right)_{p'} + p' \left(\frac{\partial v'}{\partial T'} \right)_{p'} \quad (3.2.11)$$

Las derivadas parciales en la expresión anterior se calculan con facilidad considerando las expresiones 3.2.9 y 3.2.10:

$$c_{p'} = c_{v'} + \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} \quad (3.2.12)$$

de forma que $c_{p'}$ también es una constante.

Finalmente, dado que $c_{v'}$ es constante, la ecuación 3.2.8 puede ser integrada de forma sencilla:

$$\frac{ds'}{ds} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \Rightarrow ds' = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{ds}{s} \Rightarrow s' = \frac{c_{v'}}{1-n} \ln s + \gamma'$$

donde γ' es una constante de integración. Sustituyendo la solución particular 3.0.1 y las transformaciones 3.2.7:

$$s' = \frac{c_{v'}}{1-n} \ln \left(S_o u'^{1-n} v'^{\alpha} \right) + \gamma'$$

por lo tanto, utilizando 3.2.12 y pidiendo que $\gamma' = \gamma$ y $S_o = 1$, se obtiene:

$$s' (u', v') = \ln \left(u'^{c_{v'}} v'^{c_{p'} - c_{v'}} \right) + \gamma \quad (3.2.13)$$

que coincide con 3.2.1, salvo la determinación de los calores específicos $c_{v'}$ y $c_{p'}$ que son constantes.

3.3. Modelado del gas de van der Waals

Ahora se espera encontrar la ecuación de estado para un gas de van der Waals monocomponente, mediante un procedimiento análogo.

Para un gas de van der Waals se tiene [1]:

$$S'(U', V', N') = \gamma N' + N' \ln \left[\frac{(V' - bN')}{N'^{\frac{5}{2}}} \left(U' + \frac{aN'^2}{V'} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^k \quad (3.3.1)$$

donde a y b son constantes y las ecuaciones de estado paramétricas conducen a:

$$U' = \frac{3}{2}kN'T' - \frac{aN'^2}{V'} \quad (3.3.2a)$$

$$\left(p' + \frac{aN'^2}{V'^2} \right) (V' - bN') = kN'T' \quad (3.3.2b)$$

$$\mu' = \frac{kV'T'}{V' - N'b} - \frac{2aN'}{V'} - \frac{S'T'}{N'} + \frac{3}{2}kT' \quad (3.3.2c)$$

Nuevamente se va a proponer un conjunto de transformaciones como en 3.1.1, con las mismas características; se utilizarán también 3.2.3 y 3.2.4, que conducen a la expresión 3.2.6.

La derivación histórica de las dos ecuaciones de estado que se han mencionado aquí, viene acompañada de una serie de argumentos físicos, a saber, la ecuación de estado del gas ideal 3.2.2b, surge como una unificación de las leyes de Charles, Gay-Lussac, Boyle y Avogadro [9]. En tanto que la ecuación de van der Waals apareció como una modificación de la ecuación 3.2.2b, cuando se considera una presión y un volumen efectivos, producto del espacio que ocupan las propias partículas constituyentes del gas, así como de sus interacciones internas (bajo las cuáles el sistema se sigue considerando homogéneo) [5, pg. 14]. Nuevamente, el gas de van der Waals surgirá del gas ideal al hacer ciertas consideraciones.

Debido a que ambos gases son sistemas de partículas, es razonable pensar que su número no experimentará cambio alguno: $N' = N$. En cambio, las transformaciones en la energía interna y el volumen, poseen la información física correspondiente a los parámetros efectivos del gas de van der Waals, es decir, en ellas se reflejan las consecuencias de considerar un gas con partículas voluminosas que interactúan entre sí.

En primer lugar, aparece un volumen efectivo:

$$V'_e := V' - bN'$$

que corresponde a una disminución del volumen total que puede ocupar el sistema, producto del volumen ocupado por cada átomo. Como los volúmenes de las partículas no pueden superponerse, el término $N'b$ representa una interacción repulsiva.

Entre los átomos también se considera una interacción atractiva débil que disminuye la presión del sistema, generando una presión efectiva:

$$p'_e := p' + \frac{aN'^2}{V'^2}$$

El término $\frac{aN'^2}{V'^2}$ se puede entender intuitivamente de la siguiente manera: debido a la homogeneidad del sistema y asumiendo que cada partícula tiene un rango de interacción finito (dentro de su vecindad), la fuerza neta sobre un átomo situado en el interior del gas será, en promedio, igual a cero. Por el contrario, un átomo situado cerca de la frontera experimentará una fuerza de interacción hacia el interior del sistema (donde hay más partículas). Dicha fuerza es proporcional a la cantidad de átomos con los que interactúa, que a su vez es proporcional a la densidad $\frac{N'}{V'}$. Adicionalmente, el área de la frontera requerida para encontrar una partícula experimentando dicha fuerza, es inversamente proporcional a tal densidad. Así, la presión resultante apunta hacia el interior del sistema y es proporcional a $\frac{N'^2}{V'^2}$, que representa un término de interacción atractiva. Estas interpretaciones cualitativas de los parámetros efectivos pueden consultarse en [5, pg. 14].

Por lo tanto, existe una energía interna efectiva que considera la contribución de la energía interna U' del sistema, más un trabajo mecánico hecho por el término de interacción atractiva. Adicionalmente, el modelado de la ecuación de van der Waals supone que las interacciones atractivas y repulsivas entre las partículas, no modifican la temperatura del gas; entonces, la energía efectiva no posee términos adicionales asociados a flujos de energía en forma de calor. Considerando lo anterior, esta energía efectiva tiene la forma:

$$U'_e := U' + \frac{aN'^2}{V'}$$

Dado que U'_e y V'_e actúan justamente como una energía interna y un volumen ideales, las transformaciones 3.1.1 se postularán simplemente como $U = U'_e$ y $V = V'_e$, es decir:

$$N = N' \quad (3.3.3a)$$

$$U = U' + \frac{aN'^2}{V'} \quad (3.3.3b)$$

$$V = V' - bN' \quad (3.3.3c)$$

Con este conjunto de transformaciones, la ecuación 3.2.6 nuevamente se reduce a 3.2.8 y se puede proceder de la misma forma que en el gas ideal:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T'} &= \left(\frac{\partial s'}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \left(\frac{\partial s}{\partial u'} \right)_{v'} \\ &= \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \left(\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial u'} \right)_{v'} + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial u'} \right)_{v'} \right) \\ &= \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{sT} \end{aligned}$$

y utilizando 3.0.3a:

$$\frac{1}{T'} = \frac{c_{v'}}{u} \quad (3.3.4)$$

por lo tanto:

$$u' = c_{v'}T' - \frac{a}{v'} \quad (3.3.5)$$

De forma análoga se puede calcular el segundo parámetro intensivo:

$$\begin{aligned} \frac{p'}{T'} &= \left(\frac{\partial s'}{\partial v'} \right)_{u'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial v'} \right)_{u'} = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \left(\frac{\partial s}{\partial v'} \right)_{u'} \\ &= \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \left(\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v'} \right)_{u'} + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial v'} \right)_{u'} \right) \\ &= \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v'} \right)_{u'} + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial v'} \right)_{u'} \right) = \frac{c_{v'}}{1-n} \frac{1}{s} \left(-\frac{1}{T} \frac{a}{v'^2} + \frac{p}{T} \right) \\ &= -\frac{c_{v'}}{u} \frac{a}{v'^2} + \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} \frac{1}{v} = -\frac{c_{v'}}{u} \frac{a}{v'^2} + \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} \frac{1}{v' - b} \end{aligned}$$

y usando 3.3.4:

$$\frac{p'}{T'} = -\frac{1}{T'} \frac{a}{v'^2} + \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} \frac{1}{v' - b} \Rightarrow \left(p' + \frac{a}{v'^2} \right) (v' - b) = \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} T'$$

La ecuación anterior puede reescribirse en términos de los parámetros efectivos:

$$p'_e v'_e = \frac{\alpha c_{v'}}{1-n} T' \quad (3.3.6)$$

y asumiendo que ya se conoce la ecuación de estado del gas ideal, se sugiere proponer:

$$\frac{\alpha c_{v'}}{1-n} := k$$

donde se ha usado que $c_{v'}$ es constante debido a 3.3.4 y 3.2.3. Entonces 3.2.8 puede ser integrada de nuevo:

$$\begin{aligned} s' &= \frac{c_{v'}}{1-n} \ln s + \gamma' = \frac{c_{v'}}{1-n} \ln (S_o u^{1-n} v^\alpha) + \gamma' = \ln \left(S_o^{\frac{c_{v'}}{1-n}} u^{c_{v'}} v^{\frac{\alpha c_{v'}}{1-n}} \right) + \gamma' \\ &= \ln \left(S_o^{\frac{k}{\alpha}} u^{c_{v'}} v^k \right) + \gamma' = \ln \left[S_o^{\frac{k}{\alpha}} \left(u' + \frac{a}{v'} \right)^{c_{v'}} (v' - b)^k \right] + \gamma' \end{aligned}$$

Proponiendo $\gamma' = \gamma$ y $S_o = 1$, se obtiene:

$$s' (u', v') = \ln \left[\left(u' + \frac{a}{v'} \right)^{c_{v'}} (v' - b)^k \right] + \gamma \quad (3.3.7)$$

que coincide con la relación fundamental 3.3.1 del gas de van der Waals.

3.4. Interpretaciones

3.4.1. Gas ideal

Resulta interesante notar que el gas ideal casi surge de forma natural del teorema de Gibbs-Duhem, pues no es necesario hacer ninguna transformación de los parámetros extensivos U, V, N . Sin embargo, es necesario imponer dos condiciones:

$$u = \eta T' \quad (3.4.1a)$$

$$s' = s'(s) \quad (3.4.1b)$$

La segunda de ellas no es muy interesante, únicamente corresponde a un cambio de variable, como se mencionó anteriormente. Aún así es necesaria, debido a la información física perdida al proponer a la entropía como una función separable en la energía interna, o bien, al haber reducido el orden de la ecuación diferencial 2.2.2b en 2.2.5, mediante el operador diferencial D .

Entonces, el espacio de configuración termodinámico no cambia la forma de su dominio U, V, N , únicamente la superficie determinada por la relación fundamental. En otras palabras, un par de datos arbitrarios u_0, v_0 generan el mismo estado termodinámico en el gas ideal y en el sistema auxiliar, y la relación entre la evolución de ambos sistemas durante un proceso cuasi-estático está dada por la condición 3.4.1b.

Por otro lado, la condición 3.4.1a puede considerarse una relación arbitraria entre dos formulaciones del espacio de configuración termodinámico, totalmente ajenas. En tal caso, el gas ideal, que constituye el sistema termodinámico más sencillo al no contemplar ningún tipo de interacción interna, surgiría de forma totalmente analítica de la teoría termodinámica, sin considerar ningún tipo de dato empírico o experimental.

Sin embargo, resulta que la expresión 3.4.1a no es arbitraria, sino que está estrechamente relacionada con un resultado empírico conocido como *el experimento de Joule sobre la expansión libre de un gas*, el cuál demuestra que la energía interna de un gas ideal (como función de la temperatura), siempre es independiente del volumen [4, pg. 21-23]:

$$u' = u'(T') \quad (3.4.2)$$

Para probar que 3.4.2 conduce a 3.4.1a, se comienza por adoptar las transformaciones idénticas 3.2.7 y utilizarlas en la definición de temperatura del sistema primado:

$$\frac{1}{T'} = \left(\frac{\partial s'}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{ds'}{ds} \frac{1}{T}$$

entonces:

$$\frac{ds'}{ds} = \frac{T}{T'} \quad (3.4.3)$$

Debido a que el lado izquierdo de esta última expresión es una función que sólo depende de la entropía, se puede derivar a ambos lados manteniendo s constante:

$$\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{ds'}{ds} \right)_s = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{T}{T'} \right)_s \Rightarrow \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{T}{T'} \right)_s = 0$$

y debido a 3.0.3a:

$$\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{T}{T'} \right)_s = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{u}{(1-n)sT'} \right)_s = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{u}{T'} \right)_s = 0$$

Finalmente, utilizando el experimento de Joule 3.4.2:

$$\frac{d}{du} \left(\frac{u}{T'} \right) = 0 \Rightarrow u = \eta T'$$

Entonces, la expresión 3.4.1a no puede deducirse únicamente de considerar 3.4.1b y las transformaciones idénticas de los parámetros fundamentales. Por tanto, el experimento de Joule es el único dato empírico que caracteriza al gas ideal, la ecuación de estado 3.2.2b no es necesaria para el método desarrollado.

3.4.2. Gas de van der Waals

El conjunto de transformaciones 3.1.1 y 3.1.3 se reduce únicamente a 3.4.1b en el caso ideal. Para un sistema no ideal, por el contrario, se vuelve relevante la existencia de las transformaciones 3.1.1 de los parámetros extensivos, que lleven consigo la información física correspondiente al tipo de interacción interna que presente el sistema. Debido a tales interacciones, los estados de equilibrio del sistema no ideal, en general, no coincidirán con los del sistema auxiliar, ya que éstos últimos coinciden con los del gas ideal; sin embargo, aún se sigue considerando que la evolución de dichos estados es independiente de la relación entre ellos (ecuación 3.4.1b).

Como parte del modelado del gas de van der Waals, se asume la existencia de una serie de parámetros efectivos:

$$v'_e = v' - b \quad (3.4.4a)$$

$$p'_e = p' + \frac{a}{v'^2} \quad (3.4.4b)$$

$$T'_e = T' \quad (3.4.4c)$$

donde esta última surge al considerar que las interacciones internas no modifican la temperatura del sistema. Estas expresiones se utilizaron para postular la energía interna efectiva u'_e de forma empírica; sin embargo, en el procedimiento expuesto en la sección 3.3, se puede observar que si se conociera de ante mano $u'_e(u', v')$ en lugar de p'_e y T'_e , este método nos permitiría conocer dichas variables intensivas efectivas, ya que únicamente se utilizan las expresiones 3.4.1. La primera de ellas se obtiene mediante un procedimiento análogo al de la sección 3.4.1, tomando en cuenta que los parámetros efectivos son aquellos respecto a los cuales el sistema se comporta como un gas ideal, por lo tanto, debe ser válido el experimento de Joule para dichos parámetros:

$$u'_e = u'_e(T'_e) \quad (3.4.5)$$

Para expresar esta última igualdad en términos de las variables del sistema primado, se comienza por utilizar la definición de T' y la identificación $u = u'_e$ y $v = v'_e$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T'} &= \left(\frac{\partial s'}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{ds'}{ds} \left(\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial u'} \right)_{v'} + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial u'} \right)_{v'} \right) \\ &= \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial u'} \right)_{v'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{ds'}{ds} \frac{1}{T} \end{aligned}$$

entonces:

$$\frac{ds'}{ds} = \frac{T}{T'} \quad (3.4.6)$$

Luego se utiliza la definición de la temperatura efectiva:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T'_e} &:= \left(\frac{\partial s'}{\partial u'_e} \right)_{v'_e} = \left(\left(\frac{\partial s'}{\partial u'} \right)_{v'} \left(\frac{\partial u'}{\partial u'_e} \right)_{v'_e} + \left(\frac{\partial s'}{\partial v'} \right)_{u'} \left(\frac{\partial v'}{\partial u'_e} \right)_{v'_e} \right) \\ &= \left(\frac{\partial s'}{\partial u'} \right)_{v'} \left(\frac{\partial u'}{\partial u'_e} \right)_{v'_e} = \frac{1}{T'} \left(\frac{\partial u'}{\partial u'_e} \right)_{v'_e} \end{aligned}$$

entonces:

$$T'_e = T'$$

por lo tanto, 3.4.5 puede escribirse como:

$$u = u(T')$$

Esta última expresión junto con 3.4.6 conducen a la existencia de una constante η tal que:

$$u = \eta T'$$

De forma inversa, también es posible encontrar la energía u'_e de forma analítica utilizando sólo las expresiones 3.4.4. Primero se observa que v'_e sólo depende de v' , por lo tanto, al desarrollar nuevamente la definición de T'_e se llega otra vez a:

$$\frac{1}{T'_e} = \frac{1}{T'} \left(\frac{\partial u'}{\partial u'_e} \right)_{v'_e}$$

y dado que $T'_e = T'$, entonces:

$$\left(\frac{\partial u'}{\partial u'_e} \right)_{v'_e} = 1$$

Por lo tanto, existe una función g tal que la energía interna efectiva es de la forma:

$$u' = u'_e + g(v'_e)$$

o de forma equivalente, una función f tal que:

$$u'_e = u' + f(v') \tag{3.4.7}$$

Utilizando 1.6.7, la diferencial del calor efectivo por unidad de número de partículas para un proceso cuasi-estático es:

$$\delta q'_e = T'_e ds'$$

Entonces, usando la igualdad 3.4.4c:

$$\delta q'_e = T'_e ds' = T' ds' \Rightarrow \delta q'_e = \delta q' \quad (3.4.8)$$

Se puede llegar a una expresión igual para el sistema no primado utilizando la ecuación 3.4.6, que también es válida para el gas ideal, lo cual indica que las transformaciones propuestas para ambos gases dejan invariantes los intercambios de calor. Ahora, escribiendo la igualdad 3.4.8 en términos de la primera ley de la termodinámica (1.6.4):

$$du' - \delta w' = du'_e - \delta w'_e$$

donde w' y w'_e representan el trabajo mecánico en su respectiva descripción del sistema primado, dividido entre el número de partículas. Dado que se trabaja únicamente con procesos cuasi-estáticos, se puede utilizar la expresión 1.6.5:

$$du' + p' dv' = du'_e + p'_e dv'_e$$

Utilizando 3.4.7:

$$du' + p' dv' = du' + df + p'_e dv'_e \Rightarrow p' dv' = \frac{df}{dv'} dv' + p'_e dv'_e$$

y 3.4.4a para reescribir dv'_e :

$$p' dv' = \frac{df}{dv'} dv' + p'_e dv' \Rightarrow \frac{df}{dv'} = p' - p'_e = -\frac{a}{v'^2}$$

Integrando la expresión anterior:

$$f(v') = \frac{a}{v'}$$

Entonces, la energía interna efectiva es:

$$u'_e = u' + \frac{a}{v'}$$

que coincide con aquella propuesta en la sección 3.3. Es importante notar que la identificación $u = u'_e$ y $v = v'_e$ no es arbitraria, ya que las variables extensivas del sistema auxiliar no primado coinciden con las de gas ideal, por lo tanto, pueden identificarse con las variables efectivas. De este modo,

sería incorrecto hacer la identificación $T = T'_e$, ya que T no coincide con la temperatura del gas ideal, como se vio en la sección 3.2.

Con esto queda claro que para describir por completo al gas de van der Waals, sólo es necesario postular un par de transformaciones $v'_e(u', v')$ y $u'_e(u', v')$, bajo la hipótesis de que tales parámetros se comportan de forma ideal, cumpliendo el experimento de Joule; o, de forma inversa y un poco más apegada a la derivación histórica, conocer v'_e , p'_e y T'_e para encontrar $u'_e(u', v')$. En ambos casos, la ecuación de estado:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$$

no es necesaria para describir por completo al sistema.

El hecho de que en ambos sistemas sólo sea necesario recurrir a datos empíricos para encontrar $T'(u', v')$ (y con ello deducir $p'(u', v')$ y $s'(u', v')$ de forma analítica), es un resultado general¹ (siempre que se pueda aplicar la simplificación 3.4.1b). Para ver esto, se expresa T' y p' de forma compacta:

$$\frac{1}{T'} = \left(\frac{\partial s'}{\partial u'}\right)_{v'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial u'}\right)_{v'} + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial u'}\right)_{v'} \right) = \frac{ds'}{ds} \Phi_1(u', v')$$

$$\frac{p'}{T'} = \left(\frac{\partial s'}{\partial v'}\right)_{u'} = \frac{ds'}{ds} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v'}\right)_{u'} + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial v'}\right)_{u'} \right) = \frac{ds'}{ds} \Phi_2(u', v')$$

Donde las funciones Φ_1 y Φ_2 siempre se pueden obtener de las transformaciones $u(u', v')$ y $v(u', v')$, ya que los parámetros T y p son conocidos. Combinando estas dos expresiones se obtiene:

$$p'(u', v') = \frac{\Phi_2(u', v')}{\Phi_1(u', v')} \tag{3.4.9}$$

Que representa una forma general de la presión, para cualquier sistema termodinámico descrito por las transformaciones $u(u', v')$ y $v(u', v')$.

¹Agradezco al Dr. Carlos Ramírez Ramos, cuyos cuestionamientos dieron pie a esta última conclusión.

3.4.3. Sistema auxiliar

Los sistemas termodinámicos resultan inseparables de las propiedades empíricas que los caracterizan, en ocasiones presentadas en forma de ecuaciones de estado; sin embargo, todos deben cumplir el teorema de Gibbs-Duhem. Por lo tanto, los datos empíricos (como el experimento de Joule) caracterizan las soluciones de la ecuación diferencial 2.1.4, pues si bien cada sistema obedece relaciones distintas, todos deben ser soluciones a dicha ecuación; en otras palabras, los datos empíricos son observaciones que ayudan a elegir (o a encontrar) que solución es la que describe al sistema de interés. Por ejemplo, la entropía:

$$s(u, v) = \ln(u^{c_v} v^{c_p - c_v}) + \gamma$$

denota una familia de soluciones a la ecuación 2.1.4, caracterizadas por las constantes c_v, c_p, γ (o, de forma equivalente, por las constantes α, n, S_o). Esta familia describe un gas ideal, cuyo tipo depende de los valores obtenidos para c_v, c_p, γ ; por ejemplo, para un gas ideal monoatómico se tiene:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{3}{2}k \\ c_p &= \frac{5}{2}k \\ \gamma &= \frac{5}{2}k + k \ln \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Entonces, puede ocurrir que de esta familia de soluciones, sólo unas pocas correspondan a sistemas físicos (o a idealizaciones de los mismos) que se hayan observado en la naturaleza, y dichas soluciones se seleccionan en base a los datos experimentales. Así, sucede que la familia utilizada como sistema auxiliar:

$$S(U, V, N) = S_o U^{1-n} V^\alpha N^\beta$$

posee entre sus miembros a un sistema físico de gran relevancia teórica. Para ver esto, se toma de la primera ecuación paramétrica de estado 3.0.3a:

$$T = \frac{U}{(1-n)S} = \frac{U^n V^{-\alpha} N^{-\beta}}{(1-n)S_o}$$

aquella solución tal que $\alpha = n = \frac{1}{4}, \beta = 0$; el resultado es la ecuación que describe la relación entre la temperatura y la energía interna para la radiación de un cuerpo negro:

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4 \tag{3.4.10}$$

con $\sigma^{\frac{1}{4}} := (1 - n)S_o$ la *constante de radiación*. Por consiguiente, la forma del sistema auxiliar corresponde (salvo la determinación de constantes) a la entropía para la radiación de un cuerpo negro²:

$$S(U, V) = \frac{4}{3} (\sigma V U^3)^{\frac{1}{4}} \tag{3.4.11}$$

²la cuál puede corroborarse, junto con 3.4.10, en [7, pg. 24-25].

CAPÍTULO 4

Conclusiones

El resultado teórico fundamental utilizado en este trabajo es el teorema de Gibbs-Duhem, el cuál establece una relación entre la entropía y sus primeras derivadas, dándole cierta estructura geométrica al espacio de configuración termodinámico, junto con las superficies y las trayectorias que en él pueden existir. Aprovechando este hecho, el método propuesto se basa en transformaciones que preserven las propiedades geométricas del espacio de configuración, es decir, transformaciones entre dos sistemas termodinámicos independientes, que al relacionarse, se vuelven dos descripciones distintas del mismo sistema (tales transformaciones son invertibles y de clase C^2 , por lo tanto, es posible pasar de una descripción a otra y viceversa). Uno de estos sistemas es aquél que interesa describir (aquí denotado como el sistema primado), mientras que el otro es un sistema auxiliar (no primado), obtenido al resolver de forma sencilla la ecuación diferencial:

$$U^2 \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} - V^2 \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - N^2 \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} - 2VN \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N} = 0 \quad (4.0.1)$$

dando como resultado:

$$S(U, V, N) = S_o U^{1-n} V^\alpha N^\beta \quad (4.0.2)$$

Una primera ventaja de utilizar la solución 4.0.2, al menos en los dos sistemas discutidos, es que permite debilitar la generalidad de la transformación de la entropía específica:

$$s = s(u', v')$$

a una expresión de la forma:

$$s' = s'(s) \quad (4.0.3)$$

ya que la igualdad 4.0.2 provee de cierta estructura a la superficie determinada por la relación fundamental. Por lo tanto, la identidad 4.0.3 es una consecuencia del desarrollo del presente método, que matemáticamente se explica como un cambio de variable para resolver la ecuación 4.0.1, y físicamente se traduce en una correspondencia entre la evolución de los sistemas termodinámicos al participar en un proceso cuasi-estático, que es independiente de los estados de equilibrio por los que pasa cada sistema durante dicho proceso.

4.1. Reducción del número de relaciones empíricas

Para el método desarrollado en este trabajo, la característica fundamental del gas ideal es que su energía interna depende únicamente de la temperatura (experimento de Joule); el resto de sus propiedades termodinámicas, tales como el comportamiento constante de sus capacidades caloríficas, o la famosa ecuación de estado que relaciona los parámetros extensivos e intensivos:

$$pv = kT \quad (4.1.1)$$

son en realidad consecuencias de aplicar ciertas propiedades del espacio de configuración termodinámico. Así, la relación fundamental del gas ideal puede ser deducida a partir del método desarrollado, únicamente considerando el experimento de Joule como dato empírico.

Esto contrasta con la descripción histórica, donde la ecuación 4.1.1 se encontró de forma experimental¹ y es necesaria junto con:

$$u = c_v T \quad (4.1.2)$$

para hallar la relación fundamental². A su vez, la igualdad 4.1.2 es una condición más fuerte que el propio experimento de Joule, ya que proporciona

¹En [12] se encuentra una derivación experimental de 4.1.1 (pg. 106-108) y de las capacidades caloríficas (pg. 114-116). En [4] se obtiene la expresión 4.1.2. ya sea usando de antemano el experimento de Joule (pg. 23) o aplicando la teoría termodinámica junto con 4.1.1 (pg. 59-62), en ambos casos es necesario considerar c_v constante.

²Por ejemplo, los desarrollos hechos en [2, pg. 66-68] y [5, pg. 9-10].

de forma explícita la dependencia $u(T)$ y requiere que c_v sea una constante, hechos que no es necesario suponer con este método.

Por otro lado, la ecuación de van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = kT \quad (4.1.3)$$

fue propuesta históricamente como una modificación de la ecuación 4.1.1 al introducir una presión y un volumen efectivos, suponiendo que la temperatura permanece invariante. Sin embargo, por sí sola no es capaz de describir por completo al sistema de van der Waals, también es necesario suponer que la temperatura T se comporta igual al caso ideal con respecto a una energía interna efectiva, propuesta también de cierta forma empírica³.

En este trabajo se consideran únicamente las expresiones usuales de temperatura, presión y volumen efectivos, sin establecer ninguna relación entre ellos. Se supone además que tales parámetros se comportan por sí solos de forma ideal, obedeciendo el experimento de Joule. Este par de condiciones son suficientes para encontrar la expresión de la energía interna efectiva y la relación fundamental de este sistema, demostrando que se preserva la forma de la ecuación 4.1.1 con respecto a los parámetros efectivos.

Así, el método aquí propuesto ha conseguido reducir la dependencia de las ecuaciones de estado en los datos empíricos, al introducir ciertas propiedades a la relación fundamental derivadas de un sistema termodinámico auxiliar.

4.2. Limitaciones del método

La primera limitante del método, tal como se ha presentado, es que se ha utilizado únicamente en dos sistemas termodinámicos que no sólo son bien conocidos, sino relativamente sencillos. Además, puede ocurrir que las suposiciones matemáticas o empíricas necesarias para encontrar $s'(u', v')$, tales como:

$$s' = s'(s) \quad (4.2.1a)$$

$$u = \eta T' \quad (4.2.1b)$$

³por ejemplo, en el desarrollo hecho en [2, pg. 74-76] o [4, pg. 73-74].

no sean del todo intuitivas, sobre todo para sistemas más complejos, ya que ninguna de las dos expresiones anteriores es de carácter general. 4.2.1a requiere que la entropía s' pueda expresarse en términos de productos homogéneos de las transformaciones de las variables extensivas; por otro lado, 4.2.1b requiere que el sistema se comporte como un gas ideal respecto a ciertos parámetros efectivos.

También puede ocurrir que los datos empíricos necesarios para modelar al sistema no puedan escribirse únicamente como función de los parámetros extensivos, sino que aparezca la temperatura, por ejemplo; tal como ocurre en la ecuación de Redlich-Kwong [8]:

$$p = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \quad (4.2.2)$$

o de Dieterici [12, pg. 135]:

$$p = \frac{kT}{v-b} e^{-\frac{a}{v k T}} \quad (4.2.3)$$

En este caso tendrían que estudiarse las propiedades de transformaciones que ya no dependan únicamente de las variables extensivas, sino también de las primeras derivadas de la entropía.

4.3. Algunas motivaciones

Salvo las dos limitaciones mencionadas en la sección anterior, el método funciona utilizando un sistema auxiliar y proponiendo un conjunto de transformaciones de los parámetros u, v , que lleven consigo la información correspondiente a la interacción interna que presente el sistema que se desee describir. Al considerar más interacciones, más será la información física que se deba compensar en las transformaciones. También deben considerarse ciertos aspectos empíricos del sistema a modelar, para así poder establecer vínculos analíticos entre ambas descripciones del espacio de configuración.

Una primera alternativa para tratar con las limitaciones del método es sustituir al sistema auxiliar 4.0.2, por algún otro sistema termodinámico que sea cercano al que se desea describir, y cuya relación fundamental sea conocida. Por ejemplo, para describir al gas de van der Waals, utilizar como sistema auxiliar $s(u, v)$ al gas ideal.

Otra alternativa está relacionada con la famosa fórmula de Boltzmann para la entropía [5, pg. 27]:

$$S(U, V, N) = k \ln \Omega(U, V, N) \quad (4.3.1)$$

donde $\Omega(U, V, N)$ es el número de microestados en el estado de equilibrio U, V, N . Dicha ecuación sugiere que la entropía, en muchos casos, debe tener una forma logarítmica, tal como en el gas ideal o el gas de van der Waals. Por lo tanto, resulta interesante expresar 4.2.1a como un logaritmo, simplificando una de las limitaciones del modelo y con ello, obtener una gran variedad de sistemas termodinámicos que consideren diferentes correcciones a la energía interna y al volumen.

Con todo lo anterior, queda claro que el estudio de las propiedades de las transformaciones, puede ayudar a generalizar este método. Para ver esto de forma más clara, se hace una pequeña analogía:

El procedimiento que aquí se ha desarrollado tiene mucha similitud con aquel utilizado en la teoría de Hamilton-Jacobi y las transformaciones canónicas (ampliamente discutidas en [11] y [6]). En esta formulación, la ecuación de Hamilton-Jacobi resulta, en la mayoría de los casos, demasiado complicada para resolverse por métodos usuales; por lo tanto, se postula un conjunto de transformaciones del espacio de las fases en sí mismo, cuya característica fundamental es que preservan la forma de las ecuaciones de Hamilton.

Particularmente, puede pedirse que estas transformaciones sean tales que la hamiltoniana en el nuevo sistema sea constante, despojándola de toda la información física que poseía. De esta forma, son las propias transformaciones las que recuperan tal información, y el problema de resolver una ecuación diferencial se convierte en el problema de encontrar las transformaciones del espacio de las fases en sí mismo.

En este trabajo, la ecuación 4.0.1 es el análogo a la ecuación de Hamilton-Jacobi, ya que la entropía, al igual que la acción, se postula como una función que obedece un principio extremal, que concluye en la obtención de las ecuaciones de estado (que caracterizan al sistema), las cuales son análogas a las ecuaciones de movimiento en mecánica.

La preservación de las ecuaciones de Hamilton genera que las transformaciones canónicas conecten dos descripciones autónomas en el espacio de las

fases; de la misma forma, aquí se postula que estas transformaciones ocurren entre dos descripciones distintas del sistema en el espacio de configuración, por lo tanto, se preserva el teorema de Gibbs-Duhem:

$$U - ST + pV - \mu N = 0$$

Esto motiva la idea de ablandar las limitaciones que posee este método, mediante el estudio de las propiedades matemáticas de estas transformaciones (de la misma forma que en mecánica se estudian las propiedades de las transformaciones canónicas), para así conseguir mejores criterios que las caractericen. Un pequeño ejemplo de esto se vio en el capítulo 3, donde al considerar la transformación en la energía interna justamente como la energía efectiva, ambos sistemas intercambian la misma cantidad de calor en un proceso infinitesimal y, en muchos casos, los invariantes son los que caracterizan a un grupo de transformaciones.

Finalmente, la obtención de un sistema termodinámico de gran relevancia teórica para la física (la radiación de cuerpo negro) como una solución a una ecuación diferencial de la entropía, así como su vínculo con el gas ideal y el gas de van der Waals a través de automorfismos, motiva no sólo el estudio formal de dicha ecuación, sino la posibilidad de encontrar nueva información o nuevas relaciones entre los sistemas termodinámicos.

Entonces, el método aquí desarrollado se presenta como una alternativa más, para la amplia e importante labor de obtener ecuaciones de estado en termodinámica, mediante el uso de una solución particular a la ecuación 4.0.1, y un conjunto de transformaciones de los parámetros extensivos que modelen y describan al sistema.

Bibliografía

- [1] Babu, Aravind P., Kumar, Kiran S., and Ponmurugan, Mani. *Derivation of van der Waal's Equation of State in Microcanonical Ensemble Formulation*. Department of Physics, Central University of Tamilnadu, India, VOI: arXiv:1802.01963v1, 2018, 8(5) pp.
- [2] Callen, Herbert. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2° edition, John Wiley & Sons, U.S.A., 1985, 493 pp.
- [3] Courant. *Differential and Integral Calculus. Volume II*. Blackie & Son Limited, London, 1936, 682(108-110) pp.
- [4] Fermi, Enrico. *Thermodynamics*. Dover Publications, New York, 1956, 160 pp.
- [5] Friedli, Sacha and Velenik, Yvan. *Statistical Mechanics of Lattice Systems. A Concrete Mathematical Introduction*. Cambridge University Press, United Kingdom, 2017, 572(1-14) pp.
- [6] Landau, Lev and Lifshits, Evgeny. *Mechanics. A Course of Theoretical Physics. Volume 1*. 2° edition, Pergamon Press, Oxford, 1969, 165(1-2) pp.
- [7] Lemons, Don Stephen. *A Student's Guide to Entropy*. Cambridge University Press, United Kingdom, 2013, 181(1-23) pp.
- [8] Moran, Michael and Shapiro, Howard. *Fundamentos de Termodinámica Técnica*. 2° edición, Reverté, Barcelona, 2018, 688(555) pp.
- [9] Myers, Richard and Myers, Rusty. *The Basics of Physics*. Greenwood Press, U.S.A., 2006, 365(113-115) pp.
- [10] Schröder, Bernd. *A Workbook for Differential Equations*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2009, 350(79) pp.

- [11] Viniegra Heberlein, Fermín Alberto. *Mecánica. Libro 3*. Las Prensas de Ciencias, Facultad de Ciencias, UNAM, 2009, 272 pp.
- [12] Zemansky, Mark and Dittman, Richard. *Heat and Thermodynamics*. 7° edition, McGraw-Hill, U.S.A., 1997, 487 pp.