

## Física Teórica 3 – primer cuatrimestre de 2025

### Clase práctica del 17/3 - Repaso de cosas nunca vistas

#### Los postulados y las ecuaciones fundamentales

■ En esta primera clase presentamos las ecuaciones fundamentales, un concepto introducido por Gibbs, y la formulación de la termodinámica en términos de postulados, popularizada por Callen. Ustedes están acostumbrados a una presentación de la termodinámica basada en ciclos termodinámicos, máquinas de Carnot, etc. Eso sigue, en líneas generales, el desarrollo histórico, pero es un poco incómodo. Ahora vamos a partir desde otro punto. El método que seguiremos es el que propone Callen, cuya intención es una construcción axiomática de la termodinámica. No es el método que se prefiere para una primera presentación del tema, por eso no lo han visto en Física 4 pero, como base para la mecánica estadística, es mucho más cómodo. El punto de partida son ciertas definiciones y una lista de postulados.

Se asume que una descripción macroscópica de los sistemas termodinámicos requiere de unas pocas variables. Para fijar ideas, vamos a tratar con sistemas compuestos por subsistemas hidrostáticos homogéneos. Para cada subsistema, las variables macroscópicas que consideraremos en primer lugar son la energía interna  $U$ , el volumen  $V$  y el número de partículas  $N$ . Diremos que un sistema descrito por las variables  $U$ ,  $V$  y  $N$  es un sistema simple. Más generalmente, podría haber varias especies de partículas.

Las variables  $U$ ,  $V$  y  $N$  tienen la propiedad de ser extensivas: la explicación operacional intuitiva puede resumirse así: si consideramos un sistema simple con energía  $U$ , volumen  $V$  y número de partículas  $N$  y lo dividimos en dos mitades, entonces la energía, el volumen y los números de partículas de cada una de estas mitades serán iguales a la mitad de los valores originales. Eso puede ser obvio para el volumen y el número de partículas, pero no es estrictamente cierto para la energía. La energía de las partes no tiene por qué ser igual a la energía del todo. La extensividad de la energía interna requiere que la energía de interacción entre las partes macroscópicas de un sistema sea despreciable.

Pasemos ahora a los postulados. El principal postulado es la existencia, para los sistemas simples, de una función continua y diferenciable  $S(U, V, N)$ , llamada entropía. Todo lo que puede deducirse a través de la función entropía como función de las variables  $U$ ,  $V$  y  $N$  y de los postulados que ahora enunciaremos es, por definición, la termodinámica del sistema. La función  $S(U, V, N)$  es la *ecuación fundamental* del sistema en las variables  $U$ ,  $V$  y  $N$ . La función entropía dependerá, en general, del sistema considerado.

El segundo postulado se refiere a la entropía de sistemas compuestos. Hasta ahora sólo hemos postulado la existencia de una función entropía para los sistemas simples. De acuerdo al segundo postulado, la función entropía de un sistema compuesto por varios subsistemas simples es igual a la suma de las funciones entropía de cada subsistema. Por ejemplo, supongamos que hay un sistema  $A$ , caracterizado por variables  $U_A$ ,  $V_A$  y  $N_A$ ,

y análogamente un sistema B. Entonces, según este postulado, la función entropía del sistema compuesto es

$$S_{AB}(U_A, V_A, N_A, U_B, V_B, N_B) = S_A(U_A, V_A, N_A) + S_B(U_B, V_B, N_B). \quad (1)$$

Esta no es una propiedad de las funciones entropía  $S_A$  y  $S_B$ , sino un postulado acerca de cómo definir la entropía de un sistema compuesto. Continuidad y diferenciabilidad son propiedades de las funciones  $S_A$  y  $S_B$ . La Ec. (1) es un postulado acerca de cuál es la función entropía del sistema compuesto por los subsistemas A y B. De la misma manera, podríamos haber postulado que la entropía del sistema compuesto es el producto  $S_A S_B$ .

La función  $S_{AB}$  depende separadamente de las variables que cada subsistema. Ahora vamos a decir algo muy obvio, pero que conviene tener en mente antes de enunciar el siguiente postulado: si mantenemos constante la energía total,  $U = U_A + U_B$ , y redistribuimos  $U$  entre los sistemas A y B en distintas proporciones, la función  $S_{AB}$  tomará diferentes valores. El punto esencial es que la asignación de los valores  $U_A$  y  $U_B$ , sujetos a la condición  $U = U_A + U_B$ , se determina externamente. Debe ser posible construir barreras entre los dos subsistemas para que estos no puedan intercambiar energía espontáneamente. Y lo mismo podemos decir acerca del volumen y del número de partículas. Debe ser posible fijar externamente el volumen y los números de partículas de cada subsistema. La entropía  $S_{AB}$  dependerá de cómo distribuyamos entre los dos sistemas la energía, el volumen y las partículas. Esto parece una trivialidad, pero aquí reside la mayor dificultad para entender el significado del siguiente postulado, que es la propiedad esencial de la entropía.

El postulado fundamental acerca de la entropía es que, si eliminamos un vínculo interno entre los dos subsistemas del sistema compuesto, el nuevo equilibrio está determinado por la condición de que la entropía  $S_{AB}$  sea máxima con respecto a las variables que estaban limitadas por el vínculo. Por ejemplo, si eliminamos el vínculo que impide el intercambio de energía, el estado final de equilibrio será aquel que maximice  $S_{AB}$  respecto de  $U_A$  y  $U_B$ , sujeto a la condición  $U = U_A + U_B$ . Del mismo modo, si ahora eliminamos un vínculo que les impide a los dos subsistemas intercambiar volumen, el nuevo equilibrio corresponde a los valores de  $V_A$  y  $V_B$  que maximizan la función  $S_{AB}$  sujeta a la condición  $V_A + V_B = V$ . Noten que la eliminación del vínculo que limita los volúmenes se realiza junto con la eliminación del vínculo que limita el intercambio de energía. Eliminar el vínculo entre los volúmenes sin eliminar el vínculo entre las energías conduce a algunas complicaciones. Pueden buscar en la literatura "adiabatic piston paradox".

Callen agrega a su lista de postulados tres propiedades de la función entropía de los sistemas simples: extensividad, monotonía y el tercer principio. En realidad, estos no son postulados esenciales. Algunos sistemas los cumplen y otros no. A veces hay buenas razones para suponer que un sistema debe satisfacer alguno de estos postulados. Entonces, si al deducir su termodinámica a partir de la mecánica estadística, el postulado en cuestión no se cumple, eso puede ser una indicación de que uno no está aplicando bien la mecánica

estadística, o de que las razones que teníamos para suponer que el sistema debía tener la propiedad antes referida no eran tan buenas. Esto, que parece tan inocente, ha sido el comienzo de discusiones todavía sin resolver. La más famosa es acerca de la extensividad de la entropía de un gas ideal.

Volviendo a los tres postulados no esenciales que incluye Callen: un sistema es extensivo si su entropía es una función homogénea de grado uno de las variables extensivas. Formalmente, esto significa que, para cualquier  $\lambda > 0$ ,

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N). \quad (2)$$

Es decir, la entropía escala linealmente con el tamaño del sistema. La extensividad tiene algunas consecuencias prácticas simplificadoras. Pero no pierdan de vista que no es una propiedad general. En las siguientes guías nos encontraremos con algunos sistemas no extensivos. Por ejemplo, las estrellas no son sistemas extensivos. Muchas veces un sistema se vuelve extensivo sólo en el límite en el que  $U$ ,  $V$  y  $N$  tienden a infinito, manteniendo las razones  $U/N$  y  $V/N$  finitas y constantes. Los sistemas con un número pequeño de partículas suelen ser no extensivos.

La segunda propiedad usual de la función entropía de los sistemas simples, pero que no es una propiedad esencial, es la monotonía. En caso de cumplirse, la entropía es una función estrictamente creciente de la energía interna. En la práctica, eso significa, como veremos en un momento, que la temperatura del sistema es no negativa. Existe toda una clase de sistemas en los que la temperatura puede ser negativa.

La tercera propiedad usual, pero no siempre satisfecha, de la función  $S$  de los sistemas simples es la de cumplir con el tercer principio de la termodinámica. Hay varios enunciados de este principio. Sin entrar en detalles, podemos considerar el siguiente: la entropía de un sistema tiende a una constante no negativa cuando la derivada de  $S$  respecto de  $U$  tiende a infinito. Callen propone una forma un poco menos general: la constante a la que tiende la entropía es cero. Puesto que, como veremos en un momento, la derivada de la entropía con respecto a  $U$  es el recíproco de la temperatura, el tercer principio dice que cuando la temperatura tiende a cero, la entropía tiende a una constante no negativa.

## El primer principio y el postulado de maximización de la entropía

En este contexto, el primer principio de la termodinámica,

$$TdS = dU + PdV - \mu dN, \quad (3)$$

no es más que una serie de definiciones. Es decir, asignamos los siguientes símbolos a las derivadas de la entropía de un sistema simple, como podríamos asignar otros cualesquiera:

$$\frac{\partial S}{\partial U}(U, V, N) = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V}(U, V, N) = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N}(U, V, N) = -\frac{\mu}{T}. \quad (4)$$

Evidentemente, esto se hace así porque ya sabemos que lo que definimos aquí como  $T$  va a ser la temperatura,  $P$  va a ser la presión y  $\mu$  el potencial químico.

Se pueden dar argumentos de plausibilidad para estas identificaciones mediante la aplicación del postulado fundamental de la entropía de un sistema compuesto. Por ejemplo, consideremos de nuevo dos sistemas,  $A$  y  $B$ , descritos por sus respectivas variables. Si estos sistemas son puestos en contacto de modo que puedan intercambiar energía sin intercambiar volumen ni partículas, entonces el postulado de maximización de la entropía afirma que el estado final de equilibrio será tal que

$$dS_{AB} = \frac{\partial S_{AB}}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_{AB}}{\partial U_B} dU_B = 0; \quad U_A + U_B = U. \quad (5)$$

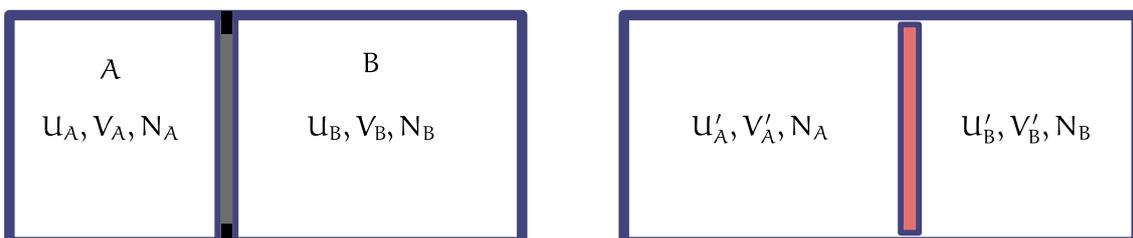
Esta es la condición de extremo, después deberíamos verificar que la solución encontrada corresponde a un máximo; más aún, al máximo global. Escribiendo  $S_{AB} = S_A + S_B$  y usando que  $dU_A = -dU_B$ , encontramos la siguiente condición:

$$\left[ \frac{\partial S_A}{\partial U_A}(U_A, V_A, N_A) - \frac{\partial S_B}{\partial U_B}(U_B, V_B, N_B) \right] dU_A = 0. \quad (6)$$

Dada la arbitrariedad de  $dU_A$ , lo que debe ser cero es la expresión entre corchetes. Pero cada una de estas derivadas es lo que definimos como las funciones  $[T_A(U_A, V_A, N_A)]^{-1}$  y  $[T_B(U_B, V_B, N_B)]^{-1}$ . Entonces, la conclusión es que  $T_A$  debe ser igual a  $T_B$ . Esto es consistente con el concepto usual de temperatura: cuerpos en contacto térmico tienen la misma temperatura. Es cierto que alcanzaría con que las funciones  $T_i$  fueran funciones de la temperatura. Aquí estamos haciendo la identificación más directa.

Faltaría verificar aún que el punto estacionario es un máximo. Eso hace necesario estudiar el problema de la estabilidad; tal vez lo veamos más adelante. La estabilidad requiere que las derivadas segundas de las funciones  $S_i$  respecto de la energía sean negativas. Ustedes pueden demostrar que esta propiedad implica que los puntos estacionarios de la entropía con respecto a la energía son máximos.

Hay argumentos análogos para hacer plausible la identificación de la derivada de la entropía respecto del volumen con lo que habitualmente llamamos presión, a menos de un factor  $1/T$ . En este caso, los dos sistemas están dentro de un cilindro separados por un tabique. Al principio este tabique está fijo y no transmite el calor. He ahí el vínculo interno. Luego se permite al tabique desplazarse y transmitir el calor. El estado de equilibrio será aquel que corresponde a la posición del tabique para la cual la entropía  $S_{AB}$  es máxima.



Entonces, debe ser

$$dS_{AB} = \frac{\partial S_{AB}}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_{AB}}{\partial U_B} dU_B + \frac{\partial S_{AB}}{\partial V_A} dV_A + \frac{\partial S_{AB}}{\partial V_B} dV_B = 0;$$

$$U_A + U_B = U, \quad V_A + V_B = V. \quad (7)$$

Esto implica, como antes, la igualdad de las temperaturas, pero también implica

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}. \quad (8)$$

Según la notación que empleamos antes para las derivadas de la entropía, debe ser

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B}. \quad (9)$$

De la igualdad de las temperaturas se deduce la igualdad de las cantidades  $P_A$  y  $P_B$ . Intuitivamente, sabemos que, al liberar el tabique, en el equilibrio, la presión a ambos lados de la división debe ser la misma. Esto indica que lo que llamamos  $P$  debe estar relacionado con la presión. Esta relación termina siendo la mera identificación de  $P$  con la presión.

Y así también se demuestra que el equilibrio ante el intercambio de energía y de partículas implica la igualdad de las cantidades  $\mu_A$  y  $\mu_B$ . No estamos en la carrera de Química, pero si lo estuviéramos, no tardaríamos en sospechar una relación entre  $\mu$  y el potencial químico. Esta relación es la siguiente:  $\mu$  es el potencial químico.

## La energía interna como ecuación fundamental

La función  $S(U, V, N)$  es la ecuación fundamental del sistema en las variables  $U$ ,  $V$  y  $N$ . Si podemos invertir la función  $S$  y escribir  $U(S, V, N)$ , esta ecuación también es una ecuación fundamental, pero ahora en las variables  $S$ ,  $V$  y  $N$ . El primer principio en estas variables es

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (10)$$

Noten que no hemos hecho nada más que reescribir la Ec. (3). Sólo necesitan recordar una de estas ecuaciones. Lo más sencillo, posiblemente, sea recordar la Ec. (3): el calor entregado es igual a la variación de la energía interna más el trabajo realizado por el sistema. Lo único que requiere cierto esfuerzo inicial es recordar el signo con el que aparece el término  $\mu dN$ . En el diferencial de la entropía aparece con signo negativo; en el diferencial de la energía, con signo positivo.

A partir de la Ec. (10), vemos que la temperatura, considerada como función de  $S$ ,  $V$  y  $N$ , está dada por

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N), \quad (11)$$

y ahora la presión queda definida por la siguiente derivada parcial:

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}(S, V, N). \quad (12)$$

Es muy importante recordar que esta definición requiere que  $U$  esté expresada como función de la entropía, del volumen y del número de partículas. Si en lugar de  $U(S, V, N)$ , conociéramos  $U(T, V, N)$ , entonces  $-P$  no sería, en general, la derivada de esta función respecto del volumen. No hace falta buscar mucho para encontrar un ejemplo: para un gas ideal,  $U(T, V, N) = \frac{3}{2}NkT$ , de modo que  $\partial U(T, V, N)/\partial V = 0$ .

Es posible trasladar los postulados fundamentales formulados para la función entropía a enunciados sobre la función energía. En particular, al postulado de maximización de la entropía corresponde un postulado de minimización de la energía. Lo que nos interesa por el momento es sólo el hecho de que la ecuación  $U(S, V, N)$  tenga la categoría de ecuación fundamental. Los potenciales termodinámicos que definiremos a continuación se expresan de manera más sencilla en términos de  $U$  que de  $S$ .

### ¿Por qué $U(T, V, N)$ no es una ecuación fundamental?

Resulta natural formularse la siguiente pregunta: experimentalmente, mucho más sencillo que medir la energía de un sistema como función de la entropía es medir la energía como función de la temperatura (ni siquiera tenemos muy claro cómo medir la entropía). Entonces, ¿por qué no usar como ecuación fundamental directamente la función  $U(T, V, N)$ ? La respuesta es que esta función no permite reconstruir toda la termodinámica del sistema. Es decir, hay información acerca del sistema que está contenida en la ecuación  $U(S, V, N)$ , pero no en la ecuación  $U(T, V, N)$ . Esta ecuación resulta incompleta desde el punto de vista de la termodinámica. No se necesita mirar muy lejos para encontrar algo que está contenido en la primera ecuación y no en la segunda: según mostraremos más adelante, la propia función  $U(S, V, N)$  no puede deducirse a partir de la función  $U(T, V, N)$ . La función  $U(S, V, N)$  es parte de la termodinámica del sistema, porque es una consecuencia (trivial) de la función  $U(S, V, N)$ . Si no podemos obtener esta función a través de  $U(T, V, N)$ , esto significa que esta última función no contiene toda la termodinámica del sistema y, por lo tanto, no es una ecuación fundamental.

Primero veamos cómo obtener  $U(T)$  a partir de  $U(S)$ . Aquí el resto de las variables no juega ningún papel, así que las omitiremos. Sólo por esta vez seremos extremadamente formales y escribiremos  $\hat{U}(T)$  para referirnos a la primera función y  $U(S)$  para referirnos a la segunda. Esto no se hace nunca, a menos que intenten comunicarse con una computadora. El nombre de las variables que aparecen como argumentos de una función es suficiente para saber de qué función se trata. En un contexto más formal, si escriben  $U(T)$  o  $U(S)$ , alguien podría entender, con todo derecho, que se trata de la misma función  $U(\cdot)$ , de la misma manera que al escribir  $\sin x$  o  $\sin y$  nos referimos a la misma función  $\sin(\cdot)$ .

El primer paso para escribir  $\hat{U}(T)$  a partir de  $U(S)$  es expresar  $T$  como función de  $S$ :

$$T(S) = U'(S). \quad (13)$$

El segundo paso es invertir esta ecuación, escribiendo  $S$  como función de la temperatura:

$$S(T) = U'^{-1}(T). \quad (14)$$

Por último, debemos componer las dos funciones:

$$\hat{U}(T) = U(S(T)) = U(U'^{-1}(T)). \quad (15)$$

Esta es la función buscada. Escribirla requiere calcular derivadas, invertir y componer funciones. Salvo por el primer paso, es un cambio ordinario de variables.

Acabamos de ver que es posible escribir  $\hat{U}(T)$  conociendo  $U(S)$ . Ahora veremos que no se puede ir en la otra dirección. Para tratar de volver de  $\hat{U}(T)$  a  $U(S)$ , lo primero que podemos intentar es desenredar un poco la composición de funciones e inversas de funciones que aparecen en la Ec. (15). Evaluando la Ec. (15) en  $U'(S)$ , resulta

$$\hat{U}(U'(S)) = U(S). \quad (16)$$

Esta es una ecuación diferencial de primer orden para  $U(S)$ . Vemos entonces que el proceso inverso no se limita a calcular derivadas, invertir funciones y componerlas, sino que requiere resolver una ecuación diferencial. La solución dependerá de una constante arbitraria. Es decir, tendremos una familia de soluciones de la forma  $U(S, \alpha)$ . Esto ya es argumento suficiente para demostrar que  $U(S)$  es inaccesible a través del mero conocimiento de  $\hat{U}(T)$ . A partir de la función  $U(S)$  podemos encontrar  $\hat{U}(T)$ , pero no hay una relación uno a uno. Toda una familia de funciones  $U(S, \alpha)$  conduce a la misma función  $\hat{U}(T)$ . No se puede invertir una relación si no hay una correspondencia uno a uno.

Por si esto no quedara claro, supongamos que la función de partida sea  $U(S)$ . Entonces cualquier función de la familia  $U_\alpha(S) = U(S + \alpha)$  es solución de la Ec. (16). En verdad:

$$\hat{U}(U'_\alpha(S)) = \hat{U}(U'(S + \alpha)) = U(S + \alpha) = U_\alpha(S). \quad (17)$$

En la primera igualdad, se usa simplemente la definición de  $U_\alpha$ . La segunda igualdad es consecuencia de haber asumido que  $U$  es solución de la Ec. (16). En la última igualdad, se vuelve a usar la definición de  $U_\alpha$ . Todas las funciones de la forma  $U(S + \alpha)$  conducen a la misma función  $\hat{U}(T)$ . Por lo tanto, no es posible invertir esta relación.

El problema es aún más grave, porque originalmente  $U(S)$  también es función de  $V$  y de  $N$ . La constante  $\alpha$  es, en realidad, una función arbitraria de  $V$  y de  $N$ . De modo que la familia de funciones  $U(S, V, N)$  que conducen a la misma función  $\hat{U}(T, V, N)$  es mucho más amplia:

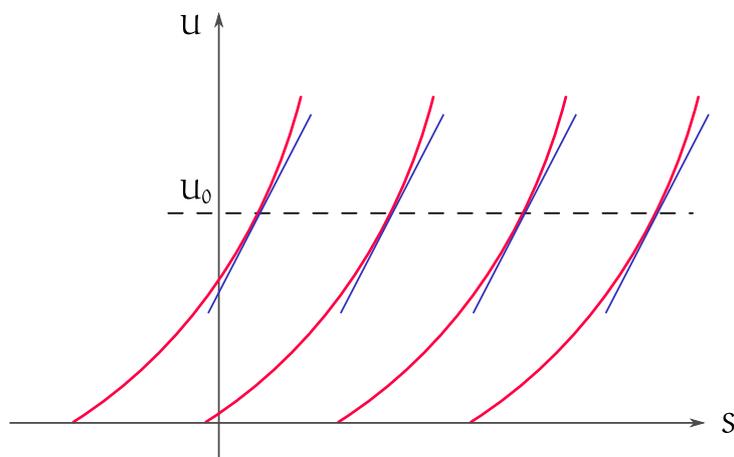
$$U(S + \alpha(V, N), V, N). \quad (18)$$

A partir de  $U(T, V, N)$  es posible determinar esta familia resolviendo la ecuación diferencial (16). Pero no podemos decir cuál de todas estas funciones es la que realmente corresponde al sistema de partida. Es claro que la termodinámica dependerá de la función  $\alpha(V, N)$ , así que no se trata de un problema de definición irrelevante, como lo sería la elección del cero de la energía.

En esencia, la cuestión es tan sencilla como esto: tomando derivadas e invirtiendo funciones encontramos una única función  $\hat{U}(T)$  asociada a  $U(S)$ . Pero para pasar de  $\hat{U}(T)$  a  $U(S)$  hay que resolver una ecuación diferencial. Como generalmente la solución de una ecuación diferencial depende de funciones arbitrarias, no es posible identificar cuál es la función  $U$  de partida.

Usualmente, cuando cambiamos de variables mediante funciones invertibles, siempre es posible recorrer el camino en las dos direcciones. Si tenemos una función  $f(x)$  y una función invertible  $g(x)$ , siempre podemos definir la función  $\hat{f}(y) = f(g^{-1}(y))$  y, a partir de  $\hat{f}(y)$ , podemos recuperar  $f(x)$ , escribiendo  $f(x) = \hat{f}(g(x))$ . Uno se pregunta entonces: ¿por qué no podemos hacer lo mismo con  $U(S)$  y  $\hat{U}(T)$ ? La respuesta es que en este caso la función  $g$  no es un dato externo, sino que está determinada por la misma función  $U(S)$ . Cuando pasamos de  $U(S)$  a  $\hat{U}(T)$  podemos determinar la función  $g(S)$ , pero esa información no está contenida en la función  $\hat{U}(T)$ , de manera que no es posible invertir el cambio de variables. La función  $U(S)$  define la función del cambio de variables  $g(S)$ , pero no hay forma de saber cuál es la función  $g$  a partir de  $\hat{U}(T)$ . Podemos llegar hasta cierto punto, pero no más allá.

Hay un argumento gráfico que hace que todas estas cuestiones sean más claras. La función  $\hat{U}(T)$  contiene la siguiente información: allí donde la derivada de la función  $U(S)$  toma el valor  $T$ , la función  $U(S)$  toma el valor  $\hat{U}(T)$ . Entonces, si elegimos cierto valor de  $T$ , digamos  $T_0$ , lo único que podemos decir es que la curva  $U(S)$  cruza la línea de nivel  $U_0 = \hat{U}(T_0)$  con pendiente  $T_0$ , pero no podremos indicar dónde se produce ese cruce. Todas las funciones que muestra la figura cruzan la línea de nivel  $U_0$  con la misma pendiente  $T_0$ .

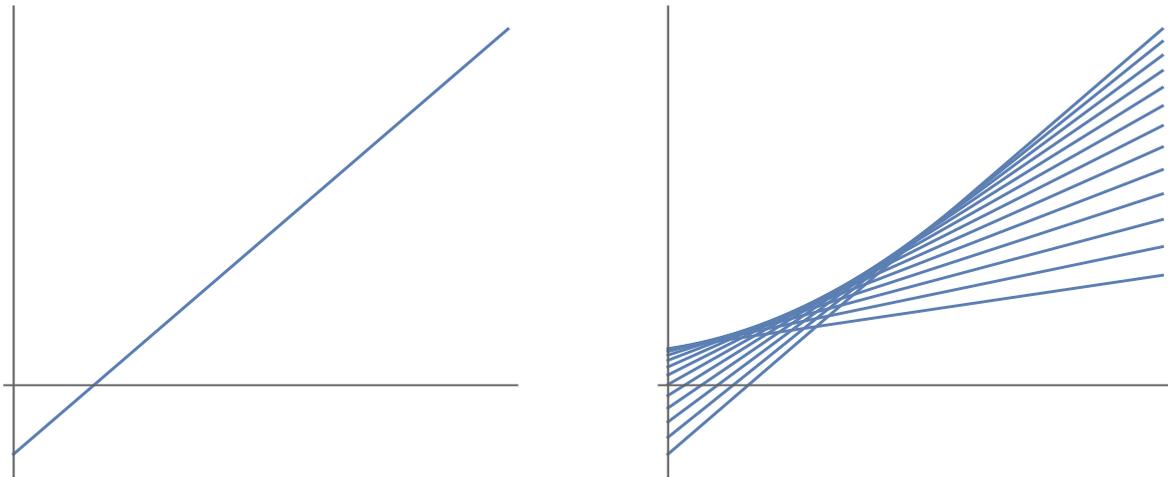


En otras palabras: todas estas funciones conducen a la misma función  $\hat{U}(T)$ , porque todas estas funciones toman el valor  $U_0$  allí donde sus derivadas valen  $T_0$ .

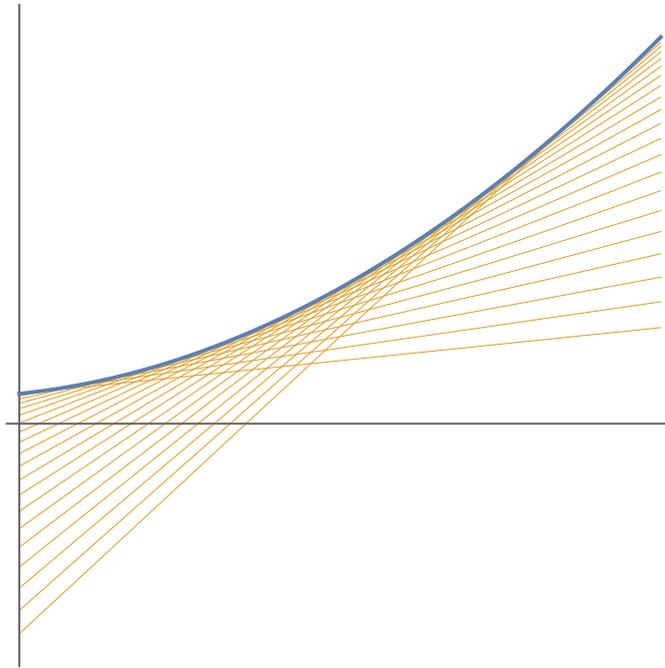
## La transformada de Legendre

La observación fundamental de la sección anterior puede resumirse así: conocer el valor de una función como función de su derivada no da suficiente información para reconstruir la función. La figura anterior sugiere una posible solución: si en lugar de dar sólo la pendiente  $T_0$  de la gráfica de la función  $U(S)$  allí donde la función vale  $U_0$ , especificáramos completamente cuál es la recta tangente a la curva, entonces quedaría determinada cuál de todas las posibles funciones es la que buscamos. Una manera de especificar la recta tangente es dar, además de su pendiente, su ordenada al origen, por ejemplo,  $F(T_0)$ . Entonces, en principio, la información que tendríamos sería la siguiente: allí donde la función  $U(S)$  tiene derivada  $T_0$ ,  $U$  vale  $U_0 = \hat{U}(T_0)$  y la recta tangente tiene ordenada al origen  $F(T_0)$ . Pero es fácil convencerse de que esta no es una solución aceptable, porque estamos dando dos funciones,  $\hat{U}(T)$  y  $F(T)$ . Debería bastarnos con una sola función.

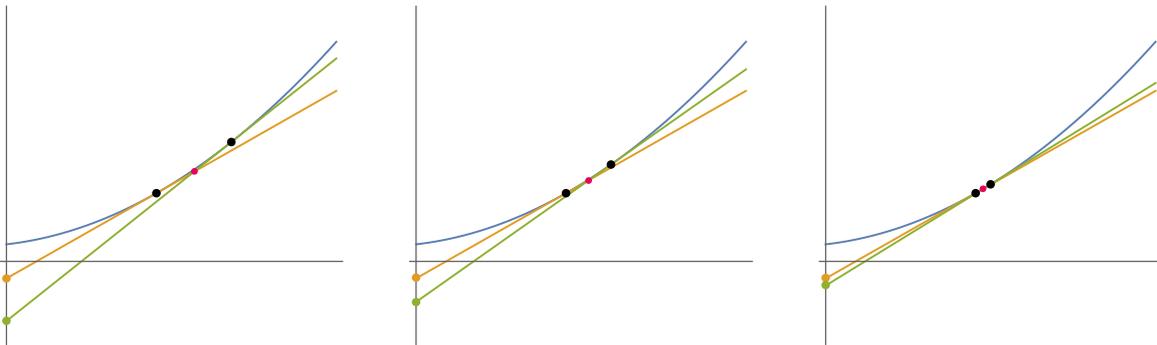
La solución de este problema también puede encontrarse gráficamente. Imaginemos que el dato es únicamente  $F(T)$ . La función  $F(T)$  define una familia de rectas. En efecto, dado un valor de  $T$ , que es la pendiente de la recta, la función  $F(T)$  determina la ordenada al origen. Estos dos valores,  $T$  y  $F(T)$ , definen una recta. Elijamos, entonces, un valor de  $T$ , calculemos  $F(T)$  y grafiquemos la recta así definida, como en la figura de la izquierda. Esta recta es tangente a la gráfica de la función  $U(S)$  en algún punto, por ahora indeterminado. Ahora bien, si en lugar de graficar una sola recta para un único valor de  $T$ , graficamos varias rectas para un conjunto de valores de  $T$  dentro de cierto intervalo, obtendremos lo que muestra la figura de la derecha.



Es evidente que si graficamos un número muy grande de estas rectas tangentes, para lo que sólo necesitamos conocer la función  $F(T)$ , la gráfica de la función  $U(S)$  se volverá cada vez más definida, de un modo que tal vez no sepamos expresar articuladamente en palabras, pero que es claro a la vista. En términos matemáticos, la función  $U(S)$  es la curva envolvente de la familia de rectas definida por  $F(T)$ . Debería existir una forma de encontrar la envolvente si conocemos la familia de sus rectas tangentes.



La figura anterior sugiere que el conocimiento de  $F(T)$  debería ser suficiente para encontrar  $U(S)$ . La siguiente construcción gráfica muestra cómo hacer esto: consideremos la curva de la función  $U(S)$  y elijamos dos puntos muy próximos sobre esta curva. Si trazamos las rectas tangentes, las ordenadas al origen también serán muy próximas, y el punto de intersección de las dos rectas será muy cercano a los dos puntos que elegimos inicialmente sobre la curva. Si acercamos estos dos puntos, el punto de intersección de las rectas se aproximará cada vez más a estos puntos. En el límite en el que los dos puntos coinciden, el punto de intersección de las rectas converge a ese punto.



Es claro, entonces, lo que tenemos que hacer para obtener la curva  $(S, U)$  a partir de  $F(T)$ : elijamos dos valores de  $T$  muy próximos, digamos  $T$  y  $T + \delta T$ . La función  $F$  define entonces dos rectas tangentes. Calculemos el punto de intersección de estas rectas y hagamos tender  $\delta T$  a cero. Entonces, en el límite cuando  $\delta T \rightarrow 0^+$ , el punto de intersección nos dará un punto de la curva  $(S, U)$ . Las ecuaciones de las dos rectas son:

$$y_1(S) = F(T) + TS, \quad y_2(S) = F(T + \delta T) + (T + \delta T)S. \quad (19)$$

El punto de intersección se determina escribiendo  $y_1(S) = y_2(S)$ , lo que implica

$$F(T) + TS = F(T + \delta T) + (T + \delta T)S. \quad (20)$$

A primer orden en  $\delta T$ , obtenemos  $F'(T) = -S$ . Entonces, el punto de intersección tiene coordenadas

$$(S, U) = (-F'(T), F(T) - TF'(T)). \quad (21)$$

Esta ecuación define paramétricamente la función  $U(S)$ . Lo esencial aquí es haber mostrado que la función  $F(T)$  permite encontrar  $U(S)$ .

El problema de calcular  $F(T)$  dada  $U(S)$  es sencillo, aunque tiene algunas sutilezas. Fijado  $S$ , es inmediato calcular el valor de  $F$  que corresponde a ese valor de  $S$ . Basta con encontrar la intersección con el eje vertical de la recta tangente a la gráfica de la función  $U$  cuando la coordenada vale  $S$ :

$$F = U(S) - U'(S)S. \quad (22)$$

Esto da  $F$  como función de  $S$ . El objetivo es escribir  $F$  como función de  $T$ . Parte del trabajo ya está hecho, porque, por definición,  $U'(S) = T$ . Lo que resta hacer es escribir  $U$  y  $S$  como funciones de  $T$ . Esto se consigue invirtiendo la relación  $U'(S) = T$ . Entonces, por definición,  $U(S(T)) = \hat{U}(T)$ . En definitiva,

$$F(T) = \hat{U}(T) - TS(T) = U(S(T)) - TS(T). \quad (23)$$

Esto resuelve el problema. Por lo tanto, hemos mostrado como recorrer el camino de  $U(S)$  a  $F(T)$  en las dos direcciones, algo que no pudimos hacer con  $U(S)$  y  $\hat{U}(T)$ . La conclusión inmediata es que  $F(T)$  contiene la misma información sobre la termodinámica del sistema que la función  $U(S)$ .

La función  $F(T)$  es la transformada de Legendre de la función  $U(S)$ . Formalmente, la manera de pasar de una función a la otra se expresa de manera muy sencilla:

$$F = U - TS, \quad U = F + TS. \quad (24)$$

En términos operacionales, esto no es suficiente para escribir la función  $F(T)$  conocida  $U(S)$  o la función  $U(S)$  conocida  $F(T)$ . Las relaciones anteriores son válidas. Pero, en la práctica, si queremos llevar a cabo el paso de  $U(S)$  a  $F(S)$ , tal como hemos visto, el procedimiento es más complicado.

Aunque ha quedado escrito más arriba, es importante volver a notar la siguiente relación entre las derivadas de  $U(S)$  y de  $F(T)$ . Por un lado,

$$dU = U'(S)dS = TdS. \quad (25)$$

Esto es algo que ya sabíamos:  $U'(S) = T$ . Por otro lado, escribiendo formalmente la Ec. (23)

como  $F = U - TS$  y diferenciando, resulta

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT. \quad (26)$$

Es decir,  $F'(T) = -S$ . Esto indica cómo pasar en la práctica de  $F(T)$  a  $U(S)$ , más allá de la relación formal  $U = F + TS$ . Primero calculamos  $F'(T)$ . Luego invertimos esta ecuación para escribir  $T(S)$ . Con  $T(S)$  expresamos  $F$  como función de  $S$ , esto es,  $\hat{F}(S) = F(T(S))$ . Finalmente,

$$U(S) = \hat{F}(S) + T(S)S = F(T(S)) + T(S)S. \quad (27)$$

También podemos notar la siguiente equivalencia formal entre las dos transformaciones. La ecuación  $F = U - TS$  puede reescribirse como

$$F = U - SU'. \quad (28)$$

Por otro lado, la Ec. (27) puede reescribirse como

$$U = F - TF'. \quad (29)$$

Las dos ecuaciones son formalmente análogas. Si  $F$  es la transformada de Legendre de  $U$  respecto de  $S$ , entonces, con la misma lógica, podemos decir que  $U$  es la transformada de Legendre de  $F$  con respecto de  $T$ . Esto significa que la transformada de Legendre es su propia inversa: la transformada de la transformada es la identidad.

## La energía libre de Helmholtz como ecuación fundamental

Restituyendo el resto de las variables, la función  $F(T, V, N)$  es la transformada de Legendre de  $U$  respecto de  $S$ ,

$$F = U - \frac{\partial U}{\partial S} S = U - TS. \quad (30)$$

Puesto que esta función permite recuperar la ecuación fundamental  $U(S, V, N)$ , la función  $F(T, V, N)$  es también una ecuación fundamental. No hay nada que esté en la función  $U(S, V, N)$  que no esté en la función  $F(T, V, N)$ , y viceversa.

Veamos cómo encontrar  $F(T, V, N)$  en un ejemplo concreto tomado de la vida diaria. En primer lugar, no es estrictamente necesario que la ecuación fundamental esté dada en la forma  $U(S, V, N)$ . Es cierto que  $F$  es la transformada de  $U$ , pero podemos trabajar directamente con la función  $S(U, V, N)$ , que es la ecuación fundamental más usual. En este ejemplo,

$$S(U, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \log\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \log\left(\frac{2\alpha U}{3N}\right) \right]. \quad (31)$$

Aquí  $\alpha$  es una constante con dimensiones. Notemos, de paso, que  $S$  es extensiva y es monótona creciente con respecto a  $U$ . Es decir, satisface dos de los postulados no esenciales de Callen. Ustedes pueden demostrar que no satisface el tercero, el relativo al tercer principio de la termodinámica.

Para calcular  $F$ , primero calculamos  $T(U)$ ,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{3Nk}{2U}, \quad (32)$$

lo que implica

$$U(T, V, N) = \frac{3}{2}NkT. \quad (33)$$

Esto debería ser un indicio suficiente acerca de cuál es el sistema al que corresponde la ecuación fundamental (31). Reemplazando en la Ec. (31), escribimos  $S$  como función de la temperatura,

$$S(T, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \log\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \log(\alpha kT) \right]. \quad (34)$$

Finalmente,

$$F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N) = -NkT \left[ 1 + \log\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \log(\alpha kT) \right]. \quad (35)$$

Habría sido muy engorroso si forzosamente hubiésemos tenido que escribir  $U$  como función de  $S$ . Así que tomen buena nota de esto: si la información es  $S(U, V, N)$ , no es necesario invertir esta ecuación para calcular  $F(T, V, N)$ .

La transformada de Legendre de la energía respecto a la entropía se conoce como energía libre de Helmholtz. Dar la función  $F(T, V, N)$  es dar una ecuación fundamental del sistema y, por lo tanto, toda su termodinámica. En términos de  $F$ , la forma diferencial del primer principio se escribe como

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = TdS - PdV + \mu dN - (TdS + SdT) \\ &= -SdT - PdV + \mu dN. \end{aligned} \quad (36)$$

Esto resume la información sobre las derivadas parciales de  $F$ :

$$\frac{\partial F}{\partial T}(T, V, N) = -S, \quad \frac{\partial F}{\partial V}(T, V, N) = -P, \quad \frac{\partial F}{\partial N}(T, V, N) = \mu. \quad (37)$$

## Potenciales termodinámicos

La energía libre de Helmholtz es un ejemplo de potencial termodinámico. La energía interna es otro. Al transformar respecto de otras variables, se obtiene un conjunto de funciones, cada una de las cuales, expresada en las variables adecuadas, proporciona

una ecuación fundamental. Estas funciones suelen llamarse potenciales termodinámicos. Existen transformadas respecto del volumen y del número de partículas, y también se pueden definir transformadas dobles, en especial, respecto de  $T$  y de  $V$  o de  $T$  y de  $N$ . Ahora analizaremos puntualmente varios de estos potenciales.

La transformada de Legendre respecto del volumen es la entalpía  $H$ . Cuando uno transforma respecto de cierta variable, lo que obtiene es una función de la derivada de la energía respecto de esa variable. Así, cuando transformamos respecto de  $S$ , obtuvimos una función de  $T$ . Si ahora transformamos respecto del volumen, obtendremos una función de la presión:

$$H = U - \frac{\partial U}{\partial V} V = U + PV. \quad (38)$$

Esto es sólo una relación formal. La entalpía debe quedar escrita al final de todo como una función de  $S$ ,  $P$  y  $N$ . En términos de  $H$ , la forma diferencial del primer principio es

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) = TdS - PdV + \mu dN + (PdV + VdP) \\ &= TdS + VdP + \mu dN, \end{aligned} \quad (39)$$

lo que es una forma compacta de resumir las derivadas parciales de la entalpía. Esta ecuación es equivalente a escribir

$$\frac{\partial H}{\partial S}(S, P, N) = T, \quad \frac{\partial H}{\partial P}(S, P, N) = V, \quad \frac{\partial H}{\partial N}(S, P, N) = \mu. \quad (40)$$

La transformada respecto del número de partículas no tiene un nombre estándar. Quedan las transformadas dobles. Al transformar respecto de la entropía obtuvimos la energía libre de Helmholtz. Si transformamos  $F$  respecto del volumen obtenemos la energía libre de Gibbs. La regla es siempre la misma:

$$G = F - \frac{\partial F}{\partial V} V = F + PV = U - TS + PV. \quad (41)$$

La energía libre de Gibbs es una función de  $T$ ,  $P$  y  $N$ . La energía libre de Gibbs también puede pensarse como la doble transformada de la energía respecto de la entropía y del volumen:

$$G = U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \frac{\partial U}{\partial V} V. \quad (42)$$

El primer principio escrito en términos de la energía libre de Gibbs se lee como

$$\begin{aligned} dG &= dF + d(PV) = -SdT - PdV + \mu dN + (PdV + VdP) \\ &= -SdT + VdP + \mu dN, \end{aligned} \quad (43)$$

lo que es una forma de decir que las derivadas parciales de  $G$  son

$$\frac{\partial G}{\partial T}(T, P, V) = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial P}(T, P, V) = V, \quad \frac{\partial G}{\partial N}(T, P, V) = \mu. \quad (44)$$

La otra función que usaremos mucho es la transformada de la energía respecto de la entropía y del número de partículas. Esta función se llama gran potencial o potencial de Landau, y suele representarse con el símbolo  $\Omega$ :

$$\Omega = U - TS - \mu N = F - \mu N. \quad (45)$$

El gran potencial es una función de  $T$ ,  $V$  y  $\mu$ . La forma diferencial del primer principio en términos del gran potencial es

$$d\Omega = dF - d(\mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (46)$$

A manera de ejemplo, calculemos el gran potencial para el sistema descrito por la Ec. (31). Ya tenemos  $F$ ; lo que necesitamos es expresar  $N$  como función de  $T$  y  $\mu$ . La relación que debemos usar es  $\mu = \partial F / \partial N$ . Con la Ec. (35) a la vista, resulta

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{F}{N} + kT = -kT \left[ \log\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \log(\alpha kT) \right]. \quad (47)$$

Entonces, por ahora,

$$\Omega = NkT. \quad (48)$$

De la Ec. (47) eliminamos  $N$ :

$$\log N = \frac{\mu}{kT} + \frac{3}{2} \log(\alpha kT) + \log V. \quad (49)$$

Finalmente, reemplazando en la Ec. (48), resulta

$$\Omega(T, V, \mu) = (\alpha kT)^{3/2} V e^{\mu/kT}. \quad (50)$$

Esta es la ecuación fundamental del sistema en las variables  $T$ ,  $V$  y  $\mu$ .

Según dijimos antes, las funciones  $U$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $\Omega$  y toda otra función obtenida a partir de una o más transformadas de Legendre de la energía reciben el nombre de potenciales termodinámicos. Sin embargo, en general, cuando uno habla de potenciales termodinámicos, suele estar pensando únicamente en estos cinco:  $U$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $G$  y  $\Omega$ . En los libros de termodinámica,  $\Omega$  es excluido de la lista. Cuando estos potenciales están escritos en términos de sus variables naturales, lo que tenemos son cinco ecuaciones fundamentales equivalentes. Las transformadas de Legendre de la entropía, y la propia entropía, también son potenciales termodinámicos, pero no tienen una nomenclatura uniforme. Se los conoce generalmente como funciones de Massieu. Muchas veces uno cree estar trabajando con los potenciales estándar cuando, en realidad, está trabajando con las funciones de Massieu.

En mecánica estadística, los potenciales más importantes son la entropía, la energía libre de Helmholtz y el gran potencial. Su importancia reside en el hecho de que estos son los potenciales que se calculan con del formalismo de la mecánica estadística y, por lo tanto, establecen la conexión entre la mecánica estadística y la termodinámica.

## Relaciones de Maxwell

Los potenciales termodinámicos son funciones de estado: dependen del estado del sistema y no de cómo el sistema llegó a ese estado. La variación de un potencial termodinámico entre dos estados de equilibrio es simplemente la diferencia de los valores que toma en cada estado. A partir de las formas diferenciales de cada potencial, uno puede calcular, a menos de una constante aditiva, el potencial en cuestión. Esta lista de propiedades justifica que estas funciones se designen como *potenciales*. Comparten las mismas propiedades que los potenciales que aparecen en mecánica o en electromagnetismo.

Las formas diferenciales de los potenciales termodinámicos son una fuente de identidades termodinámicas que serían difíciles de obtener por otros medios. Como se trata de diferenciales exactos, las derivadas parciales segundas cruzadas deben ser iguales. Así, puesto que el diferencial de  $U$  es

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (51)$$

podemos afirmar que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}. \quad (52)$$

Lo cierto es que estas relaciones no son las más interesantes. A partir de

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad (53)$$

se obtienen las identidades

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}. \quad (54)$$

Estas relaciones tampoco son causa de gran fascinación. Las relaciones que se usan con mayor frecuencia son las que se obtienen a través de  $F$  y  $G$ . La ecuación

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (55)$$

implica

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (56)$$

Aquí, la ecuación importante es la primera, porque relaciona una derivada de la entropía, que no sabríamos muy bien cómo medir, con una derivada que es muy fácil de medir. Por

último, a partir de la forma diferencial de  $G$ ,

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (57)$$

resulta, entre otras dos que no interesan mucho, la relación

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,V}. \quad (58)$$

Esta es otra ecuación que relaciona una derivada difícil de medir con otra que es fácil de medir.

Todo este conjunto de identidades entre derivadas cruzadas se conoce con el nombre de relaciones de Maxwell, y puede extenderse considerando otros potenciales. Sin embargo, las relaciones más útiles son las que involucran las derivadas de la entropía que hemos señalado antes.

## Ecuaciones $TdS$

Muchas relaciones termodinámicas para los sistemas hidrostáticos pueden obtenerse a través de las llamadas ecuaciones  $TdS$ . Manteniendo el número de partículas constante, para estos sistemas el primer principio se lee como

$$TdS = dU + PdV. \quad (59)$$

Al mismo tiempo, podemos escribir

$$\begin{aligned} TdS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \\ TdS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP, \\ TdS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP. \end{aligned} \quad (60)$$

Aquí simplemente hemos escrito las expresiones diferenciales de la entropía considerada como función de distintos pares de variables. Nuestro objetivo es expresar estas ecuaciones en términos de cantidades directamente medibles. La idea usar las relaciones de Maxwell para expresar estas ecuaciones únicamente en términos de las capacidades caloríficas, de la compresibilidad isotérmica y del coeficiente de expansión a presión constante (además de las variables  $V$  y  $T$ ). En el camino deduciremos varias relaciones importantes.

Consideremos primero a  $S$  como función de  $T$  y de  $V$ , de modo que su forma diferencial esté dada por la primera Ec. (60). Por definición, en un proceso reversible a volumen constante  $\delta Q = C_V dT$  y además  $\delta Q = TdS$ , por lo tanto, si  $dV = 0$ ,

$$TdS = C_V dT. \quad (61)$$

De modo que

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V, \quad (62)$$

y

$$TdS = C_V dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (63)$$

Pero, por otro lado, mediante la primera relación de Maxwell de la Ec. (56),

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (64)$$

obtenemos

$$TdS = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (65)$$

Finalmente, usando las relaciones

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1 \quad (66)$$

y

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right]^{-1}, \quad (67)$$

encontramos

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}. \quad (68)$$

El coeficiente de expansión térmica a presión constante y la compresibilidad isotérmica se definen según

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (69)$$

Así, la primera ecuación  $TdS$  se lee como

$$TdS = C_V dT + \frac{T\alpha}{\kappa_T} dV. \quad (70)$$

La segunda ecuación  $TdS$  puede obtenerse de manera similar. Ahora las variables son  $T$  y  $P$ , de modo que necesitamos las relaciones de Maxwell asociadas con la energía libre de Gibbs, Ec. (58),

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -V\alpha. \quad (71)$$

Entonces,

$$TdS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dP, \quad (72)$$

o, en términos del coeficiente de expansión térmica a presión constante,

$$TdS = C_p dT - TV\alpha dP. \quad (73)$$

Esta es la segunda ecuación  $TdS$ .

Si intentásemos seguir el mismo método para obtener la tercera ecuación  $TdS$ , en seguida nos encontraríamos con una dificultad difícil de resolver: no hay un potencial termodinámico cuyas variables naturales sean  $V$  y  $P$ , y a partir del cual podemos calcular las derivadas

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V.$$

La estrategia consiste en expresar  $dT$  en términos de  $dV$  y  $dP$  y usar las otras dos ecuaciones  $TdS$ . Tenemos

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP = \frac{1}{V\alpha} dV + \frac{\kappa_T}{\alpha} dP. \quad (74)$$

Entonces, a partir de la primera ecuación  $TdS$ , Ec. (70),

$$TdS = \left( \frac{T\alpha}{\kappa_T} + \frac{C_V}{V\alpha} \right) dV + \frac{C_V \kappa_T}{\alpha} dP. \quad (75)$$

Si, por el contrario, partimos de la segunda ecuación  $TdS$ , Ec. (73), obtenemos otra expresión para  $TdS$  en términos de  $dV$  y  $dP$ ,

$$TdS = \frac{C_p}{V\alpha} dV + \left( -TV\alpha + \frac{C_p \kappa_T}{\alpha} \right) dP. \quad (76)$$

Las dos expresiones tienen que ser equivalentes, de modo que la tercera ecuación  $TdS$  se puede escribir como

$$TdS = \frac{C_p}{V\alpha} dV + \frac{C_V \kappa_T}{\alpha} dP. \quad (77)$$

Lo notable es que, de la comparación entre las Ecs. (75) y (76), surge la siguiente identidad:

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (78)$$

Es cierto que hay dos pares de términos para comparar, pero las dos comparaciones dan por resultado la misma identidad.

Para obtener la otra relación que figura en la guía, la idea es considerar como variables a  $V$ ,  $P$  y  $S$ . Cualquiera de estas variables puede ser escrita como función de las otras dos.

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (79)$$

Esto implica

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = - \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \right]^{-1}. \quad (80)$$

Pero, por otro lado,

$$\left[ \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \right]^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V. \quad (81)$$

Entonces, la Ec. (80) puede reescribirse como

$$-V\kappa_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P}, \quad (82)$$

donde  $\kappa_S$  es la compresibilidad adiabática. Las derivadas que figuran en el miembro de la derecha están dadas explícitamente por la Ec. (77). Así, luego de algunas simplificaciones,

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \quad (83)$$

Resulta interesante que, usando las Ecs. (78) y (83), las capacidades caloríficas puedan escribirse únicamente en términos de  $T$ ,  $V$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa_T$ , y  $\kappa_S$ :

$$C_V = \frac{\kappa_S \alpha^2 TV}{\kappa_T (\kappa_T - \kappa_S)}, \quad C_P = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T - \kappa_S}. \quad (84)$$

Finalmente, comparando las derivadas segundas cruzadas en las Ecs. (65) y (72) obtenemos cómo varían las capacidades caloríficas en respuesta a cambios infinitesimales en  $V$  y  $P$ , respectivamente:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (85)$$