Marcos Pedrero S.
Ingeniero Civil

Duplicidad de las ecuaciones de la Termodinámica *

Sean p, v, T la presión, el volumen específico y la temperatura absoluta; U y S la energía interna y la entropía; C y c los calores específicos a presión y volumen constante respectivamente y

$$A = \frac{1}{E}$$

siendo E el equivalente mecánico del calor.

Los dos principios fundamentales de Termodinámica, Mayer y Carnot, son aplicables a todos los cuerpos; ellos permiten establecer un gran número de relaciones entre las cantidades anteriores, pero que son ecuaciones diferenciales. Damos a continuación algunas de estas ecuaciones:

$$1) \qquad T\,ds = dU + A\,p\,dv$$

$$2) \qquad \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_T = A\,T\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v - A\,p$$

$$3) \qquad ds = \frac{C\,dT}{T} - A\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p dp$$

$$4) \qquad C - c = A\,T\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

$$5) \qquad \left(\frac{\delta C}{\delta p}\right)_T = -A\,T\left(\frac{\delta^2 p}{\delta T^2}\right)_v$$

* No hemos encontrado en las obras de Termodinámica la demostración del teorema que damos en estas páginas y que fué incluído en una Memoria leída en la Sociedad Científica de Chile.

Se observa fácilmente que si reemplazamos en la ecuación (1): Av, S, T, p por — S, — Av, p, T respectivamente la ecuación no cambia; por otra parte dv es diferencial exacta puesto que el volúmen específico es una función de T, p. Se deduce entónces el teorema siguiente: **a cada ecuación diferencial deducida de los dos principios fundamentales de Termodinámica corresponderá otra que se puede obtener sin cálculo alguno por un simple cambio de las variables, conforme al cuadro que damos a continuación.**

Según la Termodinámica

$$C = \left[\frac{\delta (U + A p v)}{\delta T}\right]_p$$

$$c = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v$$

$$d Q = T d S$$

por consiguiente se deberá reemplazar en lugar de C. c, dQ las cantidades que también indicamos en el cuadro

$A v$	$-S$
S	$-A v$
T	p
p	T
c	$\left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_S$
C	$\left[\frac{\delta (U - T S)}{\delta p}\right]_T$
$\left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_S$	c
$\left[\frac{\delta (U - T S)}{\delta p}\right]_T$	C
$d Q$	$-A p d v$
$-A p d v$	$d Q$

Los cambios de las variables deben también efectuarse en los sub-índices conforme al cuadro anterior.

Daremos algunos ejemplos como aplicación. Si efectuamos el cambio de las variables conforme al cuadro en las ecuaciones (2) y (4) obtenemos las dos nuevas relaciones siguientes:

$$6) \qquad -\left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_p = p\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S - T$$

$$7) \qquad \left[\frac{\delta\,(U-TS)}{\delta p}\right]_T - \left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_S = -p\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S \left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)_T$$

Demostremos en otra forma que estas relaciones son exactas. De (1), se deduce

$$\left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_p = T - A\,p\left(\frac{\delta v}{\delta S}\right)_p$$

y reemplazando en (6) obtenemos:

$$A\left(\frac{\delta v}{\delta S}\right)_p = \left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S$$

que se puede escribir en la forma:

$$8) \qquad A\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p \left(\frac{\delta T}{\delta S}\right)_p = \left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S$$

Por otra parte de (3) se deduce con p constante:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta S}\right)_p = \frac{T}{C}$$

y con S constante la misma relación (3) nos da:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S = \frac{A\,T}{C}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

Llevando estos valores de

$$\left(\frac{\delta T}{\delta S}\right)_p \text{ y } \left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S$$

en (8) obtenemos una identidad.

Demostremos ahora que la relación (7) es exacta. De (1) se deduce:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_T = T\left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)_T - A\,p\left(\frac{\delta v}{\delta p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_S = -A\,p\left(\frac{\delta v}{\delta p}\right)_S$$

De (9) se obtiene:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)_T = -A\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S = \frac{A\,T}{C}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

Llevando ahora estos valores en (7) obtenemos:

$$\left(\frac{\delta v}{\delta p}\right)_S - \left(\frac{\delta v}{\delta p}\right)_T = \frac{A\,T}{C}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p^2$$

y considerando la relación conocida en Termodinámica con el nombre de fórmula de Reech:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_S = \frac{C}{c}\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T$$

obtenemos:

$$10) \qquad \left(\frac{\delta v}{\delta p}\right)_T \left(\frac{c}{C} - 1\right) = \frac{A\,T}{C}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p^2$$

Por otra parte siendo T una función de p y v se deduce:

$$d\,T = \left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_v d\,p + \left(\frac{\delta T}{\delta v}\right)_p d\,v$$

de donde con T constante se obtiene:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T = \frac{-\left(\frac{\delta T}{\delta v}\right)_p}{\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_v}$$

Llevando ahora este valor de $\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T$ en (10) obtenemos finalmente la relación (4).

APLICACION A LAS FUNCIONES CARACTERISTICAS

Entre las aplicaciones interesantes que hemos hecho de nuestro teorema anterior es el que se refiere a la investigación de nuevas funciones características.

Massieu fué el primero en demostrar que existe en cada caso, según sean las variables elegidas, una función característica de la cual pueden deducirse por simples derivaciones las propiedades de un sistema en equilibrio termodinámico.

Eligiendo v, T como variables independientes la función característica de Massieu es

$$11) \qquad H = T S - U$$

y de la cual se deducen fácilmente las relaciones muy conocidas siguientes:

$$12) \quad \begin{cases} S = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_v \\ A p = \left(\frac{\delta H}{\delta v}\right)_T \\ U = T \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_v - H \end{cases}$$

Planck (*) elige como función característica la función

$$13) \qquad \Phi = S - \frac{U + A p v}{T}$$

en la cual p, T son las variables independientes. Se deduce:

$$14) \quad \begin{cases} A v = - T \left(\frac{\delta \Phi}{\delta p}\right)_T \\ S = \Phi + T \left(\frac{\delta \Phi}{\delta T}\right)_p \\ U = T \left[T \left(\frac{\delta \Phi}{\delta T}\right)_p + p \left(\frac{\delta \Phi}{\delta p}\right)_T \right] \end{cases}$$

* En las fórmulas dadas por Planck no interviene la constante A porque la energía interna es expresada en unidades mecánicas. Así por ejemplo, este autor escribe en lugar de ecuación (1):

$$T d S = d U + p d v$$

(Consultar Planck. Termodinámica, pág. 137, traducción española de don Julio Palacios.

Según nuestro teorema demostrado al principio de este trabajo a cada función característica corresponderá otra que se obtendrá sin cálculo alguno efectuando el cambio de las variables conforme al cuadro indicado. Efectuando el cambio en (11) y (12) obtenemos:

$$
15) \quad \left\{
\begin{aligned}
H_1 &= -U - A\,p\,v \\
-A\,v &= \left(\frac{\delta H_1}{\delta p}\right)_S \\
T &= -\left(\frac{\delta H_1}{\delta S}\right)_p \\
U &= p\left(\frac{\delta H_1}{\delta p}\right)_S - H_1
\end{aligned}
\right.
$$

Se observa inmediatamente que H_1 es la función característica de Gibbs con cambio de signo.

Si efectuamos el cambio de las variables en (13) y (14) obtendremos una nueva función característica Φ_1 y las relaciones siguientes:

$$
16) \quad \left\{
\begin{aligned}
\Phi_1 &= -A\,v - \frac{U - T\,S}{p} \\
S &= p\left(\frac{\delta \Phi_1}{\delta T}\right)_p \\
-A\,v &= \Phi_1 + p\left(\frac{\delta \Phi_1}{\delta p}\right)_T \\
U &= p\left[\,p\left(\frac{\delta \Phi_1}{\delta p}\right)_T + T\left(\frac{\delta \Phi_1}{\delta T}\right)_p\,\right]
\end{aligned}
\right.
$$

Massieu había propuesto una segunda función característica

$$R = T\,S - U - A\,p\,v$$

con variables independientes p, T. Se observa inmediatamente que dividiendo esta función por las variables independientes T, p respectivamente se obtienen las funciones características indicadas anteriormente

$$\Phi \text{ y } \Phi_1$$

Análogamente si dividimos la función característica de Massieu

$$H = TS - U$$

por las variables independientes que en este caso son v, T obtendremos dos nuevas funciones características

$$17)\quad \begin{cases} H_2 = \dfrac{TS}{v} - \dfrac{U}{v} \\[2ex] H_3 = S - \dfrac{U}{T} \end{cases}$$

con las mismas variables independientes. Haremos la demostración para la función H_3. Derivando la segunda de las relaciones anteriores con v constante obtenemos.

$$\left(\frac{\delta H_3}{\delta T}\right)_v = \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_v - \frac{1}{T}\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v + \frac{U}{T^2}$$

Según los dos principios fundamentales de Termodinámica:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v$$

luego:

$$U = T^2\left(\frac{\delta H_3}{\delta T}\right)_v$$

Derivando H_3 con T constante obtenemos

$$\left(\frac{\delta H_3}{\delta v}\right)_T = \left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_T$$

Según los dos principios fundamentales de Termodinámica

$$T dS = dU + A p dv$$

de donde se deduce

$$\left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_T + \frac{Ap}{T}$$

luego:

$$\left(\frac{\delta H_3}{\delta v}\right)_T = \frac{A p}{T}$$

En resumen las variables termodinámicas p, U, S se obtienen por derivación de la función H_3:

$$18) \quad \left\{ \begin{aligned} A p &= T \left(\frac{\delta H_3}{\delta v}\right)_T \\ U &= T^2 \left(\frac{\delta H_3}{\delta T}\right)_v \\ S &= H_3 + T \left(\frac{\delta H_3}{\delta T}\right)_v \end{aligned} \right.$$

Si efectuamos el cambio de variables en la ecuación (17) obtendremos una nueva función característica

$$H'_3 = A v - \frac{U}{p}$$

Para conocer las relaciones que ligan esta función a las demás variables basta efectuar el cambio correspondiente de las variables en (18) y reemplazar H_3 por H'_3:

$$19) \quad \left\{ \begin{aligned} T &= -p \left(\frac{\delta H'_3}{\delta S}\right)_p \\ U &= p^2 \left(\frac{\delta H'_3}{\delta p}\right)_S \\ -A v &= H'_3 + p \left(\frac{\delta H'_3}{\delta p}\right)_S \end{aligned} \right.$$

En resumen hemos demostrado que las funciones características de Gibbs, Planck y otras nuevas funciones se deducen fácilmente de las dos funciones características de Massieu.