

Algunas relaciones formales: Veamos algunas relaciones que nos permiten obtener información de las relaciones fundamentales y las ecuaciones de estado.

LA ECUACIÓN DE EULER: de la propiedad de ecuación homogénea de primer orden.

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t)$$

derivando respecto de λ .

$$\frac{\partial U(\dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda X_j)} \frac{\partial(\lambda X_j)}{\partial \lambda} + \dots = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

$$\frac{\partial U(\dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda S)} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U(\dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda X_j)} X_j$$

$$= U(S, X_1, \dots, X_t)$$

Tomando $\lambda = 1$:

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + \dots = U$$

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j$$

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r$$

En la representación entrópica:

$$S = \sum_{j=0}^t F_j X_j$$

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \sum_{k=1}^r \left(\frac{\mu_k}{T}\right)N_k$$

RELACIÓN DE GIBBS-DUHEM: nos permite deducir que todos los parámetros intensivos no son independientes. Consideremos una relación fundamental en $(t + 1)$ variables extensivas.

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t)$$

Esto da lugar a $(t + 1)$ ecuaciones de estado (homogéneas de orden 0)

$$P_k = P_k(S, X_1, X_2, \dots, X_t)$$

Podemos reducir el número de variables

$$P_k = P_k(S/X_t, X_1/X_t, \dots, X_{t-1}/X_t, 1)$$

Luego tenemos $(t+1) P_k$ que dependen de $t X_k$. Eliminando estas últimas podemos encontrar una relación entre las P_k .

Una expresión general (en forma diferencial) nos da esta relación. Tomando la diferencial de la ecuación de Euler.

$$dU = T dS + S dT + \sum_{j=1}^t P_j dX_j + \sum_{j=1}^t X_j dP_j$$

pero la conservación de la energía nos da:

$$dU = T dS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j$$

Restando encontramos la *ecuación de Gibbs-Duhem*:

$$S dT + \sum_{j=1}^t X_j dP_j = 0$$

$$S dT - V dP + N d\mu = 0$$

$$d\mu = -s dT + v dP$$

En representación entrópica:

$$\sum_{j=0}^t X_j dF_j = 0$$

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^r N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0$$

El número de variables intensivas capaces de variación independientes se denominan **grados de libertad termodinámicos**. Un sistema simple de r componentes químicas posee $r+1$ grados de libertad.

RESUMEN DE LA ESTRUCTURA FORMAL:

Consideremos la relación fundamental en la representación de la energía

$$U = U(S, V, N)$$

De aquí, obtenemos tres ecuaciones de estado

$$T = T(S, V, N) = T(s, v)$$

$$P = P(S, V, N) = P(s, v)$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(s, v)$$

Si conocemos las **3 ecuaciones de estado**, utilizando la relación de Euler, $U = TS - PV + \mu N$. podemos construir la relación fundamental.

Si conocemos **2 ecuaciones de estado**, podemos utilizar la relación de Gibbs-Duhem para obtener la tercera (salvo una constante de integración). Entonces 2 ecuaciones de estado son suficientes (grados de libertad) para determinar la relación fundamental (salvo una constante de integración).

Otra forma equivalente de obtenerla cuando conocemos 2 ecuaciones de estado es utilizar la ecuación molar:

$$du = T ds - P dv$$

Si conocemos $T = T(s, v)$ y $P = P(s, v)$ se puede sustituir en la ecuación para dar

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

que es ecuación fundamental (salvo una constante de integración)

Es posible expresar U en función de variables intensivas. Pero el resultado no es una relación fundamental y no contiene toda la información termodinámica del sistema.

El conocimiento de $U(S, V, N)$ (ecuación fundamental) nos permite obtener $U(T, V, N)$ (ecuación de estado), pero no al revés. Gráficamente:

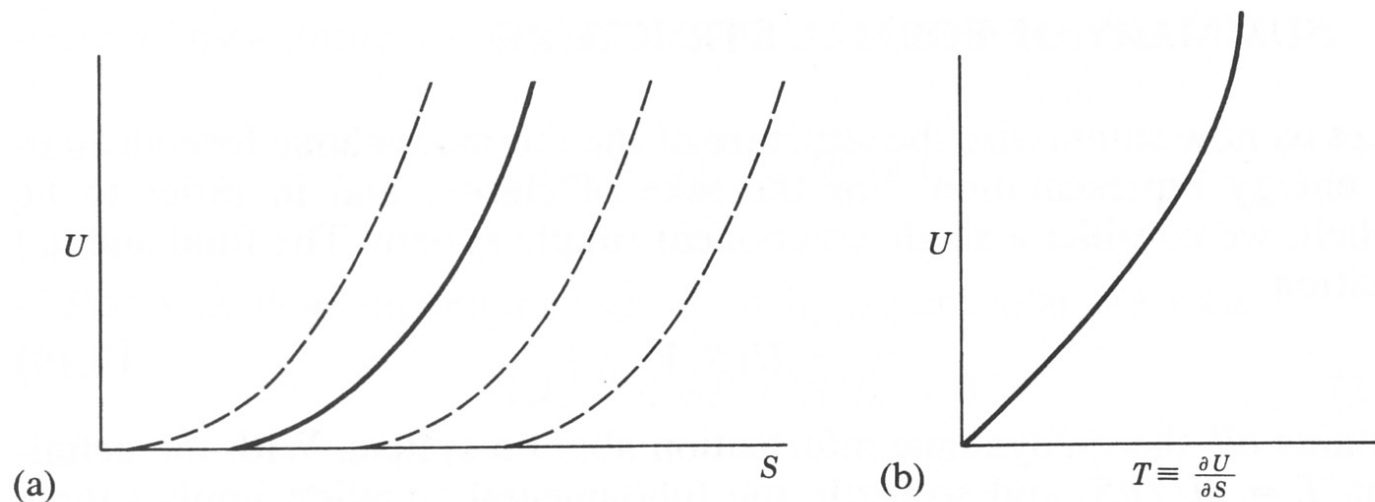


FIGURE 3.1

La forma correcta de encontrar relaciones fundamentales en función de parámetros intensivos se dará en el capítulo de Potenciales Termodinámicos (capítulo 5)