

ACORDEON

María Eugenia Costas*

TODO EN TERMODINÁMICA**

La termodinámica parece algo demasiado complicado de entender, especialmente cuando se estudian las relaciones entre las distintas variables que definen un sistema. Pero la verdad es que sólo hay que acordarse de una cuantas para deducir las demás.

Un sistema tiene tres propiedades fundamentales además de las mecánicas p y V : T , U y S . Existen otras propiedades derivadas de éstas que también son muy importantes en la termodinámica: A y G . Para sistemas en los que sólo se efectúa trabajo de expansión:

$$dU = TdS - pdV$$

que es una combinación de la primera y segunda leyes de la termodinámica. Usando las definiciones

$$H = U + pV, \quad A = U - TS, \quad G = U + pV - TS$$

y diferenciando, obtenemos

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV, \\dH &= TdS + Vdp, \\dA &= -SdT - pdV, \\dG &= -SdT + Vdp.\end{aligned}$$

Estas cuatro relaciones se conocen como ecuaciones fundamentales en la forma energética, y a partir de ellas se pueden deducir todas las relaciones termodinámicas necesarias para describir completamente al sistema. Para ello hay que acordarse que U , H , A y G son funciones de estado y que por tanto sus diferenciales son exactas: así podemos deducir fácilmente las relaciones de Maxwell, que nos permiten conocer las variaciones de las propiedades del sistema en términos de propiedades que se pueden medir en el laboratorio, como son los coeficientes de respuesta

$$\alpha = (\partial V / \partial T)_p / V, \quad \kappa = -(\partial V / \partial p)_T / V,$$

$$C_p = (\partial U / \partial T)_p = (\partial S / \partial T)_p / T, \quad \text{y} \quad C_v = (\partial U / \partial T)_v = (\partial S / \partial T)_v / T.$$

Claro, es cierto que se necesita saber las relaciones entre derivadas parciales como la regla de la cadena. Un ejemplo para el gas ideal, puede ayudar a entender el procedimiento: dividiendo $dU = TdS - pdV$ entre $(\partial V)_T$ y $dH = TdS + Vdp$ entre $(\partial p)_T$ obtenemos

$$\begin{aligned}(\partial U / \partial V)_T &= T(\partial S / \partial V)_T - p, \\(\partial H / \partial p)_T &= T(\partial S / \partial p)_T + V.\end{aligned}$$

Sabemos que $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_v = \alpha / \kappa$, y $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p = V\alpha$; por tanto

$$\begin{aligned}(\partial U / \partial V)_T &= T(\alpha / \kappa) - p \\(\partial H / \partial p)_T &= V(1 - \alpha T)\end{aligned}$$

Entonces las diferenciales de U y H pueden expresarse en función de cantidades medibles en el laboratorio:

$$\begin{aligned}dU &= C_v dT + (\alpha T - \kappa p) / \kappa dV, \\dH &= C_p dT + V(1 - \alpha T) dp.\end{aligned}$$

De esta forma podemos conocer las funciones U y H para un gas ideal, y sólo a partir de unas cuantas relaciones. Fácil, ¿no?

* Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM, 04510, México, D.F.

** Recibido: 18 de octubre de 1989; aceptado: 25 de octubre de 1989.