

# Termodinámica al estilo Callen

Guillem Pérez Nadal

## Prefacio

Estas notas son un repaso de termodinámica en la línea del libro *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, de Herbert Callen, que es el libro en el que se basa la guía 1. El enfoque de este libro sobre la termodinámica es muy distinto del usual y, si bien tiene el inconveniente de ser más abstracto, también tiene la ventaja de ser más ordenado. Además, es un enfoque que encaja muy bien con la física estadística, como se verá más adelante en el curso.

## 1 Fundamentos

La termodinámica estudia sistemas de muchas partículas<sup>1</sup> desde un punto de vista macroscópico, es decir, ignorando todos los detalles microscópicos. Los estados de interés son los *estados de equilibrio*, que son aquellos en los que macroscópicamente nada se mueve (aunque sí haya movimiento a nivel microscópico). Los sistemas cuyos estados de equilibrio son homogéneos e isótropos se llaman *sistemas simples*. El primer postulado de la termodinámica nos dice que basta con tres variables macroscópicas para caracterizar los estados de equilibrio de un sistema simple.

**Postulado 1.** *Los estados de equilibrio de un sistema simple están completamente caracterizados por su energía  $U$ , volumen  $V$  y número de partículas  $N$ .*

Cuando un sistema experimenta un proceso, su incremento de energía  $\Delta U$  no tiene por qué coincidir con el trabajo  $W$  ejercido sobre él, porque puede haber transferencia de energía por medio de procesos microscópicos invisibles al ojo macroscópico. La diferencia entre ambas cantidades es el *calor*,

$$Q = \Delta U - W. \tag{1}$$

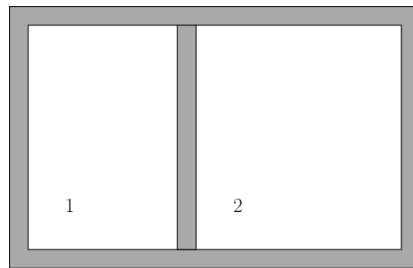
Esta definición es lo que en la formulación usual de la termodinámica se llama la primera ley. Se dice que una pared es *diaterma* si permite el paso del calor, y

---

<sup>1</sup>El número típico de partículas es  $10^{23}$ , que es un número gigantesco; para hacerse una idea, la edad del universo es  $10^{17}$  segundos, así que, si contáramos una partícula por segundo, entre el big bang y hoy habríamos tenido tiempo de contar sólo una millonésima de ese número.

*adiabática* si no lo permite. Para medir la diferencia de energía entre dos estados, buscamos un proceso adiabático que los una y medimos el trabajo involucrado en ese proceso. Una vez hemos determinado por este método la energía de cada estado (a menos de una constante), podemos medir el calor absorbido por el sistema en cualquier proceso aplicando la ecuación (1). Se dice que un sistema está *aislado* si está contenido en un recipiente de paredes adiabáticas, rígidas e impermeables, de manera que no es posible el intercambio de energía, volumen o partículas con el exterior. El objetivo de la termodinámica es resolver el siguiente problema.

**Problema fundamental de la termodinámica.** *Consideremos un sistema aislado compuesto por dos sistemas simples, 1 y 2, separados por una pared interna (ver figura). Inicialmente, la pared interna es adiabática, rígida e impermeable y el sistema se encuentra en un estado de equilibrio conocido. Se cambia alguna propiedad de la pared, de manera que pasa a ser diaterma y/o móvil y/o permeable, y en consecuencia el sistema evoluciona hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. ¿Cuál es ese estado?*



Nótese que, por el postulado 1, lo que se pide es el valor final de  $(U_1, V_1, N_1)$  y  $(U_2, V_2, N_2)$ . Dado que conocemos los valores iniciales de estas cantidades y que, al estar aislado el sistema compuesto, se conservan la energía, el volumen y el número de partículas totales, bastará con dar uno de esos tripletes y el otro quedará automáticamente determinado. La termodinámica resuelve el problema con el siguiente postulado.

**Postulado 2.** *Para cada sistema simple existe una función  $S(U, V, N)$  (que llamamos entropía) tal que el estado final de equilibrio es el máximo de la entropía total  $S_1 + S_2$  de entre todos los estados accesibles al sistema.*

Los estados accesibles al sistema dependen del cambio que haya sufrido la pared interna. Por ejemplo, si el único cambio es que pasa de adiabática a diaterma, entonces la única cantidad que puede variar es la energía de cada sistema simple (ambas vinculadas por la conservación de la energía total); si además pasa de rígida a móvil entonces también puede variar el volumen, etc. La ecuación  $S = S(U, V, N)$  que da la entropía de un sistema simple en función de su energía, volumen y número de partículas se llama la *relación fundamental* del sistema,

y determina todas sus propiedades termodinámicas. Los siguientes postulados ponen restricciones a la forma que puede tener una relación fundamental.

**Postulado 3.**  $S$  es una función creciente de la energía,  $(\partial S/\partial U)_{V,N} \geq 0$ , y es homogénea de grado 1,  $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$ .

**Postulado 4.** Los estados para los que  $(\partial S/\partial U)_{V,N}$  diverge tienen  $S = 0$ .

Tomando el ejemplo  $\lambda = 1/2$ , la homogeneidad de grado 1 nos dice que la entropía de la mitad del sistema es la mitad de la entropía del sistema completo, es decir, que la entropía es una variable extensiva. La interpretación de las otras propiedades será más clara cuando hayamos introducido la noción de temperatura. Nótese que la termodinámica no nos da una prescripción para calcular la relación fundamental: hay que medirla (más adelante veremos cómo). Dar esa prescripción será la tarea de la física estadística.

## 2 Variables intensivas

Consideremos un sistema simple con relación fundamental  $S = S(U, V, N)$ , y despejemos  $U$  para reescribir esa relación en la forma  $U = U(S, V, N)$ . Se definen la temperatura  $T$ , la presión  $p$  y el potencial químico  $\mu$  por las ecuaciones

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}, \quad (2)$$

que equivalen a

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (3)$$

Al ser cocientes de variables extensivas, estas tres variables son intensivas (y por lo tanto funciones homogéneas de grado 0 de  $S$ ,  $V$  y  $N$ , es decir,  $T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)$  y análogamente para  $p$  y  $\mu$ ). Las ecuaciones que dan cada una de estas variables en función de  $S, V, N$  se llaman las *ecuaciones de estado* del sistema. Conociendo las tres ecuaciones de estado, podemos determinar la relación fundamental integrando (2). Uno podría pensar que, en realidad, al hacer eso va a quedar una constante indeterminada, pero la extensividad de  $U$  se encarga de que no sea así. En efecto, como se muestra en el problema 5 de la guía 1, la extensividad de  $U$  implica

$$U = TS - pV + \mu N, \quad (4)$$

con lo cual, efectivamente, conociendo las tres ecuaciones de estado determinamos la relación fundamental. De hecho, diferenciando esta ecuación y usando (3) obtenemos la *relación de Gibbs-Duhem*,

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0, \quad (5)$$

que, conocidas dos ecuaciones de estado, fija la tercera salvo por una constante. Así pues, *basta con conocer dos ecuaciones de estado para determinar la relación*

*fundamental salvo por una constante.* Las derivadas de la relación fundamental en la forma  $S = S(U, V, N)$  también se pueden escribir en términos de  $T$ ,  $p$  y  $\mu$ . En efecto, despejando  $dS$  de (3) se obtiene

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (6)$$

y por lo tanto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (7)$$

La primera de estas ecuaciones permite enunciar de manera más sencilla los dos últimos postulados de la sección anterior: el postulado 3 dice que la temperatura es no negativa, y el 4 que la entropía se anula a temperatura 0 (es decir, es lo que se suele llamar la tercera ley de la termodinámica). Como vemos en (7), las ecuaciones que dan cada variable intensiva en términos de  $U, V, N$  determinan las tres derivadas de la relación fundamental en la forma  $S = S(U, V, N)$ , y por lo tanto también se pueden pensar como ecuaciones de estado.

## 2.1 Condiciones de equilibrio

Volvamos al problema fundamental: tenemos un sistema aislado compuesto por dos sistemas simples separados por una pared inicialmente adiabática, rígida e impermeable, y nos preguntamos cuál es el estado de equilibrio al que llega el sistema después de modificar alguna propiedad de la pared. Sabemos que ese estado es el máximo de la entropía total; veamos qué implica eso para las variables intensivas. Distinguiremos entre tres tipos de equilibrio, que corresponden a tres modificaciones distintas sobre la pared interna.

- **Equilibrio térmico:** la pared pasa a ser diaterma, pero sigue siendo rígida e impermeable. En ese caso, el volumen y el número de partículas de cada sistema están fijos, con lo cual la ecuación (6) para cada sistema toma la forma  $dS_i = dU_i/T_i$  y el diferencial de entropía total es

$$dS = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 \quad (8)$$

(en la segunda igualdad hemos usado la conservación de la energía total). En el equilibrio se tiene  $dS = 0$ , y por lo tanto se igualan las temperaturas,

$$T_1 = T_2. \quad (9)$$

Este comportamiento está de acuerdo con nuestra noción intuitiva de temperatura como algo que indica lo caliente o frío que está un sistema.

- **Equilibrio mecánico:** la pared pasa a ser diaterma y móvil, pero sigue siendo impermeable. El número de partículas de cada sistema está fijo y tenemos

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1. \quad (10)$$

En el equilibrio, pues, se igualan las temperaturas y las presiones,

$$T_1 = T_2 \quad p_1 = p_2. \quad (11)$$

Nótese que la presión, que hemos definido en (2) sin hacer ninguna referencia a fuerzas, se comporta igual que la presión mecánica. Una restricción extra que se impone implícitamente a la relación fundamental es que ambas presiones, la mecánica y la termodinámica, coincidan. En realidad, basta con imponer que coincidan para un sistema en particular y la igualdad de presiones en el equilibrio mecánico se encarga de que lo hagan para todos los sistemas.

- **Equilibrio respecto al flujo de partículas:** la pared pasa a ser diaterma y permeable, pero sigue siendo rígida. En ese caso,

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1, \quad (12)$$

y por lo tanto en el equilibrio se igualan las temperaturas y los potenciales químicos,

$$T_1 = T_2 \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (13)$$

## 3 Procesos

### 3.1 Procesos reversibles

Se dice que un proceso es *reversible* si todos sus estados intermedios son de equilibrio. Dado que en el equilibrio nada se mueve, eso requiere que el proceso sea infinitamente lento, y por lo tanto los procesos reversibles son idealizaciones que en la práctica sólo se pueden dar de manera aproximada. Consideremos un sistema simple dentro de un cilindro con un pistón (todas las paredes impermeables). El trabajo sobre el sistema en cualquier proceso es

$$dW = -p_{\text{ext}} dV, \quad (14)$$

donde  $p_{\text{ext}}$  es la presión externa sobre el pistón. Si el proceso es reversible la presión externa coincide con la interna,  $p_{\text{ext}} = p$ , y por lo tanto

$$dW = -pdV. \quad (15)$$

Comparando con (1) y (3) (esta última ecuación con  $dN = 0$  porque las paredes son impermeables) vemos que, para procesos reversibles,

$$dQ = TdS. \quad (16)$$

En particular, si además las paredes son adiabáticas se tiene  $dS = 0$ . Concluimos pues que la entropía de un sistema simple encerrado por paredes adiabáticas e impermeables se mantiene constante en todo proceso reversible.

Podemos generalizar esta última conclusión a sistemas compuestos. Consideremos un recipiente de paredes adiabáticas, rígidas e impermeables con un pistón interno adiabático e impermeable. De un lado del pistón colocamos un sistema cualquiera (no necesariamente simple), que será nuestro sistema de interés, y del otro un sistema simple. Si el estado global está infinitesimalmente alejado del equilibrio, el sistema experimenta un proceso reversible. En ese proceso, la entropía total y la del sistema simple se mantienen constantes (la primera porque el sistema global está aislado y por lo tanto  $dS_{\text{tot}} = 0$  en el equilibrio, y la segunda por lo que acabamos de ver en el párrafo anterior), así que también lo hace la de nuestro sistema de interés. Concluimos pues que *la entropía de un sistema cualquiera encerrado por paredes adiabáticas e impermeables se mantiene constante en todo proceso reversible*.

### 3.2 La segunda ley

Una *fuerza de trabajo reversible* es un sistema encerrado por paredes adiabáticas e impermeables cuya entropía se mantiene constante en todo proceso, reversible o no. Para ver que estos sistemas existen, consideremos de nuevo un sistema simple dentro de un cilindro con un pistón, ambos adiabáticos e impermeables. Los estados accesibles al sistema por medio de cualquier proceso forman una región  $\mathcal{R}$  del plano  $(U, V)$  (podemos ignorar  $N$  porque es constante) caracterizada por la condición de adiabaticidad  $\Delta U = W$ . Por lo que hemos visto en la subsección anterior, la región  $\mathcal{R}$  debe contener una isentrópica, es decir, una curva  $U(V)$  sobre la que  $S$  es constante, que representa el subconjunto de estados accesibles mediante procesos reversibles. Ahora, es posible elegir el sistema de manera que la fuerza que hace sobre su entorno sea conservativa. En ese caso,  $W$  sólo depende de la posición del pistón y por lo tanto  $U$  está unívocamente determinada por  $V$ , es decir, la región  $\mathcal{R}$  es en sí misma una curva. Dado que esa curva debe contener una isentrópica, no le queda más remedio que ser ella misma una isentrópica. Así pues, para sistemas encerrados por paredes adiabáticas e impermeables que hacen una fuerza conservativa sobre su entorno, todos los estados accesibles tienen la misma entropía o, en otras palabras, todos los procesos tienen entropía constante.

Consideremos ahora un recipiente de paredes adiabáticas, rígidas e impermeables con un pistón interno adiabático e impermeable. De un lado del pistón colocamos un sistema cualquiera, que será nuestro sistema de interés, y del otro una fuente de trabajo reversible, y dejamos que el sistema evolucione hacia el equilibrio. En ese proceso, la entropía total no puede disminuir, porque el sistema global está aislado, y la de la fuente de trabajo reversible se mantiene constante, así que la entropía de nuestro sistema de interés tampoco puede disminuir. Concluimos pues que *la entropía de un sistema cualquiera encerrado por paredes adiabáticas e impermeables no disminuye en ningún proceso*. Este resultado, junto con el que hemos obtenido al final de la subsección anterior, es lo que en la formulación usual de la termodinámica se llama la segunda ley.

### 3.3 Máxima eficiencia de un motor

Un *reservorio térmico* es un sistema simple encerrado por paredes rígidas e impermeables y que cumple  $(\partial T/\partial U)_{V,N} = 0$  (nótese que, dado que esta derivada es el cociente entre una variable intensiva y otra extensiva, se puede lograr que tome un valor arbitrariamente pequeño haciendo el sistema suficientemente grande). Todos los estados accesibles a un reservorio térmico tienen el mismo valor de  $T, V, N$ , así que, por (6), la diferencia de entropía entre dos de ellos es

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T}. \quad (17)$$

Consideremos ahora un sistema (motor) que, en un proceso cíclico (es decir, cuyo estado final es igual al inicial), extrae un calor  $Q$  de un reservorio térmico a temperatura  $T$  y cede un calor  $Q_0$  a otro reservorio térmico a temperatura  $T_0 < T$ . Por conservación de la energía, el trabajo entregado por el motor es

$$W = Q - Q_0. \quad (18)$$

El incremento de entropía del motor es cero porque su proceso es cíclico y, por (17), los de los reservorios caliente y frío son respectivamente  $\Delta S = -Q/T$  y  $\Delta S_0 = Q_0/T_0$  (el signo menos está porque  $Q$  es el calor extraído del reservorio caliente, no absorbido por éste). Como el sistema compuesto por el motor y los dos reservorios no intercambia calor ni partículas con el ambiente, su entropía no puede disminuir y por lo tanto  $Q_0/T_0 \geq Q/T$ . Reemplazando en (18) obtenemos

$$\frac{W}{Q} \leq 1 - \frac{T_0}{T}, \quad (19)$$

donde la igualdad se da en el caso reversible. El cociente que aparece en el lado izquierdo de esta desigualdad se llama la *eficiencia* del motor.

### 3.4 Cómo medir la entropía

Lo que acabamos de ver nos da un método para medir la temperatura de cualquier reservorio si fijamos arbitrariamente la de un reservorio de referencia: medimos la eficiencia de un motor reversible que opera entre ambos reservorios y aplicamos la ecuación (19), recordando que en el caso reversible vale la igualdad. Nótese que la libertad de elegir la temperatura del reservorio de referencia es la libertad de elegir un sistema de unidades. La *escala Kelvin* corresponde a imponer que un reservorio en equilibrio con el punto triple del agua tenga temperatura  $T_0 = 273.16$ .

Ahora que sabemos medir la temperatura de un reservorio, podemos medir la de cualquier sistema: buscamos un reservorio con el que esté en equilibrio y aplicamos la ecuación (9). Y ahora que sabemos medir temperaturas, también sabemos medir entropías: simplemente, aplicamos la ecuación (16).

## 4 Potenciales termodinámicos

Como hemos visto más arriba, toda la información termodinámica de un sistema simple está contenida en su relación fundamental, que es una ecuación de la forma  $U = U(S, V, N)$ . ¿Cómo podemos reescribir esta ecuación de manera que las variables independientes sean  $T, V, N$  (sin perder información física)? La expresión  $U = U(T, V, N)$  no sirve porque es una ecuación de estado (nótese que se puede reescribir en la forma  $T = T(U, V, N)$ ), y por lo tanto tiene menos información física que la relación fundamental. Para alcanzar nuestro propósito debemos introducir una nueva variable, la *energía libre de Helmholtz*

$$F = U - TS. \quad (20)$$

Por (3) se tiene

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN \quad (21)$$

o, lo que es lo mismo,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (22)$$

Como vemos, es natural pensar en  $F$  como función de  $T, V, N$ . De hecho, conocida  $F$  en función de estas variables podemos reconstruir la relación fundamental de la siguiente manera:

- (i) Derivamos  $F$  respecto a  $T$  para obtener  $S = S(T, V, N)$ .
- (ii) Reemplazamos  $F(T, V, N)$  y  $S(T, V, N)$  en (20) para obtener  $U(T, V, N)$ .
- (iii) De lo obtenido en (i) despejamos  $T$  en función de  $S, V, N$ , y reemplazamos en la función obtenida en (ii) para obtener  $U(S, V, N)$ .

Así pues, la ecuación  $F = F(T, V, N)$  es una relación fundamental en el sentido de tener toda la información termodinámica sobre el sistema. En consonancia con eso, las ecuaciones que dan  $S, p$  y  $\mu$  en términos de  $T, V, N$  son ecuaciones de estado porque son derivadas de una relación fundamental.

La energía libre de Helmholtz es un ejemplo de transformada de Legendre. La *transformada de Legendre* de una función  $y = y(x_1, \dots, x_n)$  respecto a sus primeras  $k$  variables es la función

$$v = y - \sum_{i=1}^k u_i x_i, \quad (23)$$

donde  $u_i = \partial y / \partial x_i$ . Por razones análogas a las que vimos en el párrafo anterior, es natural pensar en  $v$  como función de  $u_1, \dots, u_k, x_{k+1}, \dots, x_n$ ; además, conocida  $v$  en función de estas variables, podemos reconstruir  $y$  en función de sus variables originales. Comparando (20) con (23) vemos que la energía libre



de Helmholtz es la transformada de Legendre de  $U(S, V, N)$  respecto a  $S$ . Otras transformadas de Legendre relevantes son la *entalpía*, la *energía libre de Gibbs* y el *potencial grancanónico*,

$$H = U + pV \quad G = U - TS + pV \quad \Omega = U - TS - \mu N, \quad (24)$$

cuyas variables naturales son respectivamente  $(S, p, N)$ ,  $(T, p, N)$  y  $(T, V, \mu)$ . La expresión de cualquiera de estas tres cantidades en términos de sus variables naturales es una relación fundamental. Las funciones  $U$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $G$  y  $\Omega$  se llaman los *potenciales termodinámicos*.

#### 4.1 Equilibrio en términos de potenciales termodinámicos

Los potenciales termodinámicos reciben ese nombre porque se minimizan en el equilibrio. Veamos un ejemplo. Consideremos un sistema compuesto, que será nuestro sistema de interés, en contacto con un reservorio térmico a temperatura  $T$  por medio de una pared diaterma, rígida e impermeable, de manera que el sistema global (formado por el sistema de interés y el reservorio) está aislado. Sea  $\Delta S_{\text{tot}}$  la diferencia entre la entropía total y ella misma evaluada en un estado de referencia. Si  $S$  y  $S_{\text{res}}$  denotan las entropías del sistema de interés y del reservorio respectivamente, tenemos

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{res}} = \Delta S + \frac{\Delta U_{\text{res}}}{T} = \Delta S - \frac{\Delta U}{T}. \quad (25)$$

En la segunda igualdad hemos usado la ecuación (17), y en la tercera que, dado que el sistema global está aislado,  $\Delta U_{\text{res}} = -\Delta U$ . El estado de equilibrio es el que maximiza  $\Delta S_{\text{tot}}$  de entre todos los estados accesibles al sistema. Ahora, sabemos por (9) que en el equilibrio la temperatura del sistema de interés va a coincidir con la del reservorio, así que podemos restringir nuestra atención a estados en los que el sistema de interés tiene temperatura  $T$ . Para estos estados la ecuación (25) toma la forma

$$\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{\Delta F}{T}. \quad (26)$$

Por lo tanto, dado que la temperatura es positiva, en el equilibrio se minimiza  $\Delta F$  y, como la energía libre de Helmholtz del estado de referencia es una constante, también se minimiza  $F$ . ¿Qué variables del sistema de interés se mantienen fijas en este proceso de minimización? Por un lado la temperatura, porque hemos restringido nuestra atención a estados con temperatura  $T$ . Y por otro el volumen y el número de partículas, porque la pared que separa al sistema de interés del reservorio es rígida e impermeable. Así pues, llegamos a la siguiente conclusión: de entre todos los estados con  $T, V, N$  fijos, el de equilibrio es el que minimiza  $F$ , que es el potencial termodinámico asociado a estas variables. Este resultado se generaliza a todos los potenciales termodinámicos: *de entre todos los estados de un sistema compuesto con valores fijos de las variables naturales de algún potencial termodinámico, el de equilibrio es el que minimiza ese potencial termodinámico.*

## 4.2 Segundas derivadas

Terminamos con dos comentarios acerca de derivadas segundas de potenciales termodinámicos. El primero es que la igualdad de derivadas cruzadas aplicada a los potenciales termodinámicos da lugar a relaciones útiles, conocidas como *relaciones de Maxwell*. Por ejemplo, de (21) vemos que<sup>2</sup>

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (27)$$

Se pueden obtener otras relaciones similares a partir del diferencial de los otros potenciales termodinámicos. Eso lo van a hacer en detalle ustedes mismos en el problema 7 de la guía 1. Nótese que, *en toda relación de Maxwell, las variables independientes son las variables naturales de algún potencial termodinámico*. Esto les sirve de guía para saber si una derivada que se encuentren se puede calcular usando alguna relación de Maxwell. Y el segundo comentario es que algunas de las derivadas segundas de potenciales termodinámicos tienen nombre propio porque tienen una interpretación física sencilla: son la *capacidad calorífica a volumen constante*,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (28)$$

la *capacidad calorífica a presión constante*,

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (29)$$

el *coeficiente de expansión térmica*,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (30)$$

y el *coeficiente de compresibilidad isoterma*,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}. \quad (31)$$

La capacidad calorífica es el calor que debe absorber un sistema en un proceso reversible para aumentar su temperatura en una unidad; los coeficientes de expansión térmica y de compresibilidad isoterma miden respectivamente cuánto aumenta el volumen de un sistema al calentarlo, y cuánto disminuye al aumentar la presión sobre él. Nótese que las capacidades caloríficas son cantidades extensivas; al dividir las por el número de partículas se obtienen cantidades intensivas llamadas *calores específicos*.

---

<sup>2</sup>La igualdad de derivadas cruzadas aplicada a (21) da lugar a dos relaciones más que involucran derivadas respecto a  $N$ , que omitimos porque son poco relevantes en la práctica.

#### Algunas ideas para llevarse de estas notas

- La relación fundamental es todo.
- No cualquier relación entre cuatro variables es una relación fundamental. Lo son  $U(S, V, N)$ ,  $F(T, V, N)$ ,  $H(S, p, N)$ ,  $G(T, p, N)$ ,  $\Omega(T, V, \mu)$ .
- Con dos ecuaciones de estado (es decir, dos derivadas de una relación fundamental) basta para determinar la relación fundamental salvo por una constante.