Termodinámica estadística: Repaso de diferenciales

Prof. Jesús Hernández Trujillo   Facultad de Química, UNAM

Agosto de 2024

1 Diferencial total

La diferencial total de $z = \phi(x, y)$ se define por

$$dz \equiv d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right) dy$$

donde dx y dy son las diferenciales de x y y, respectivamente, e indica cuál es el efecto que tienen sobre la variable dependiente cambios muy pequeños en las variables independientes. Esto corresponde a que $\Delta\phi \to d\phi$ cuando Δx y $\Delta y \to 0$. Ese efecto depende de la relación funcional entre las variables independientes y la dependiente mediante la función $\phi(x, y)$, y del valor (x, y) en que ésta se evalúe. En el caso de una función de más de dos variables la extensión es directa.

Nótese que $d\phi$ también puede escribirse como

$$d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right) dy = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}, \frac{\partial \phi}{\partial y}\right) \cdot (dx, dy) = \nabla\phi \cdot d\bar{r}$$

Ejemplos:

1. La diferencial total de $z = e^{-x+y^2}$ es $dz = -e^{-x+y^2} dx + 2y e^{-x+y^2} dy$.
2. Encuentra la diferencial total de $w = \ln(2u - 3v)$.

Adicionalmente, dos propiedades útiles de las diferenciales son:

- $d[uv] = du + dv$
- $d[uv] = u\,dv + v\,du$

2 Diferenciales exactas e inexactas

A continuación se define una función diferencial en dos variables:

$$\omega(x, y) = P(x, y)dx + Q(x, y)dy \,,$$

la cual involucra a los elementos dx y dy. Una pregunta de interés es si existe un campo escalar $\phi(x, y)$ tal que $\omega = d\phi$, es decir, si ω es la diferencial total de un campo escalar en dos variables. En tal caso, se dice que ω es una diferencial exacta; en el contrario, que no lo es. Cuando ω es una diferencial exacta, se cumple que

$$\omega = d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right) dy \,,$$

y, por lo tanto:

$$P(x, y) = \frac{\partial \phi}{\partial x} \qquad Q(x, y) = \frac{\partial \phi}{\partial y} \,.$$

Además, como las derivadas iteradas son iguales,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y \, \partial x} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \, \partial y} \,,$$

entonces

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \,.$$

En el caso de tres variables,

$$\omega = P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz$$

es una diferencial exacta si y sólo si

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \,, \qquad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} \,, \quad \text{y} \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y} \,.$$

Estas expresiones se conocen como relaciones de Maxwell y son de particular importancia en termodinámica.

Cuando $P(x, y)dx + Q(x, y)dy + R(x, y)dz$ es una diferencial exacta, la integral de línea entre los puntos $A(x_A, y_A, z_A)$ y $B(x_B, y_B, z_B)$ a lo largo de la trayectoria σ está dada por:

$$\int_\sigma [P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz] = \int_A^B d\phi = \phi|_A^B = \phi(x_B, y_B, z_B) - \phi(x_A, y_A, z_A)$$

Se concluye que en este caso la integral de línea es independiente de la trayectoria pues su valor no depende de la trayectoria σ sino solamente de los valores de ϕ en los puntos A y B.

Ejemplos:

3. $-e^{-x+y^2}dx + 2ye^{-x+y^2}dy$ es una diferencial exacta pues se trata de la diferencial de $\phi(x,y) = e^{-x+y^2}$.

4. Sin embargo, $2ye^{-x+y^2}dx - e^{-x+y^2}dy$ no lo es pues, al identificar $P(x,y) = 2ye^{-x+y^2}$ y $Q(x,y) = -e^{-x+y^2}$, las derivadas parciales siguientes

$$\begin{aligned} \frac{\partial 2ye^{-x+y^2}}{\partial y} &= (2+4y^2)e^{-x+y^2} \\ \frac{\partial\left[-e^{-x+y^2}\right]}{\partial y} &= e^{-x+y^2} \end{aligned}$$

llevan a concluir que

$$\frac{\partial P}{\partial y} \neq \frac{\partial Q}{\partial x}$$

5. Determina si $(3x^2 + \operatorname{sen} y - y\operatorname{sen} x)\,dx + (x\cos y + \cos x - 2y)\,dy$ es una diferencial exacta. Si lo es, encuentra el campo escalar correspondiente.

Las derivadas parciales

$$\begin{aligned} \frac{\partial\left[3x^2 + \operatorname{sen} y - y\operatorname{sen} x\right]}{\partial y} &= \cos y - \operatorname{sen} x \\ \frac{\partial\left[x\cos y + \cos x - 2y\right]}{\partial x} &= \cos y - \operatorname{sen} x \end{aligned}$$

son iguales y, por lo tanto, se trata de una diferencial exacta.

Además, al identificar las derivadas parciales

$$\begin{aligned} P(x,y) &= \frac{\partial \phi}{\partial x} = 3x^2 + \operatorname{sen} y - y\operatorname{sen} x \\ Q(x,y) &= \frac{\partial \phi}{\partial y} = x\cos y + \cos x - 2y \end{aligned}$$

podemos obtener $\phi(x,y)$ mediante el proceso inverso: la integración parcial. Es posible realizar la integración parcial de cualesquiera $P(x,y)$ o $Q(x,y)$ y el resultado será el mismo. Por ejemplo, a partir de $P(x,y)$ se puede obtener $\phi(x,y)$ mediante una integración parcial respecto a la coordenada x. Esto se debe a que $P(x,y)$ se definió como la derivada parcial de f con respecto a x y para regresar a esta función hay que integrar, por lo tanto, respecto a la misma variable, x, considerando a y como una constante. El resultado es:

$$\phi(x,y) = \int \left(3x^2 + \operatorname{sen} y - y\operatorname{sen} x\right) dx = x^3 + x\operatorname{sen} y + y\cos x + c(y)$$

La constante que aparece debido a la integración parcial con respecto a x puede ser función de y (debido a que no se hizo la integración con respecto a esta última variable) y, por lo tanto, se ha denotado por $c(y)$. Para encontrar $c(y)$, ahora hay que derivar $\phi(x,y)$ con respecto a y:

$$\frac{\partial\left[x^3 + x\operatorname{sen} y + y\cos x + c(y)\right]}{\partial y} = x\cos y + \cos x + \frac{dc(y)}{dy}\,.$$

e igualar a $Q(x,y) = x\cos y + \cos x - 2y$:

$$\begin{aligned} \cancel{x\cos y} + \cancel{\cos x} + \frac{dc(y)}{dy} &= \cancel{x\cos y} + \cancel{\cos x} - 2y \\ \frac{dc(y)}{dy} &= -2y \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$c(y) = \int (-2y)\, dy = -y^2 + k$$

y k no depende de las variables x o y.

El resultado final es:

$$f(x,y) = \int \left(3x^2 + \operatorname{sen} y - y\operatorname{sen} x\right) dx = x^3 + x\operatorname{sen} y + y\cos x - y^2 + k$$

Nótese, además, que cuando se iguala una función diferencial a cero, se obtiene una ecuación diferencial de primer orden, como las estudiadas en el curso de Ecuaciones Diferenciales:

$$P(x,y)dx + Q(x,y)dy = 0\,.$$

Cuando la diferencial es exacta, esto significa que la función escalar de la que proviene es una constante pues la diferencial de una constante vale cero: $f(x,y) = K$ porque $df = dK = 0$.

Ejemplo:

6. A partir del ejemplo 5, se puede concluir que la ecuación diferencial

$$\left(3x^2 + \operatorname{sen} y - y\operatorname{sen} x\right) dx + (x\cos y + \cos x - 2y)\, dy = 0$$

es exacta y que su solución general es

$$x^3 + x\operatorname{sen} y + y\cos x - y^2 + k = K$$

Dado que k y K son constantes arbitrarias, se pueden agrupar en una sola, $C = K - k$, por lo que la solución general de la ecuación diferencial es

$$x^3 + x\operatorname{sen} y + y\cos x - y^2 = C$$

3 Independencia de la trayectoria

Considérese la integral de línea $\int_\sigma \bar{F}\cdot \mathrm{d}\bar{r}$, sobre la trayectoria σ de un campo vectorial

$$\vec{F}(,y) = (f_1(x,y), f_2(x,y)),$$

el cual proviene del gradiente de un campo escalar, $\bar{F} = \nabla\phi(x,y)$. Se dice que $\bar{F}$ es un campo conservativo. En tal caso:

$$\bar{F} = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}, \frac{\partial\phi}{\partial y}\right)$$

y por lo tanto:

$$\begin{aligned}
\int_\sigma \bar{F}\cdot \mathrm{d}\bar{r} &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}, \frac{\partial\phi}{\partial y}\right)\cdot\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right) \mathrm{d}t \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \left\{\frac{\partial\phi}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial\phi}{\partial y}\frac{dy}{dt}\right\} \mathrm{d}t \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt}\left\{\phi[x(t), y(t)]\right\} \mathrm{d}t \\
&= \phi[x(t_2), y(t_2)] - \phi[x(t_1), y(t_1)]
\end{aligned}$$

Es decir, la integral de línea es independiente de la trayectoria.

Otra manera de expresar este resultado es: la integral

$$\int_\sigma [f_1 \mathrm{d}x + f_2 \mathrm{d}y]$$

es independiente de la trayectoria si y sólo si existe $\phi(x, y)$ tal que

$$f_1(x, y) = \frac{\partial \phi}{\partial x}, \qquad f_2(x, y) = \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

De aquí se obtiene:

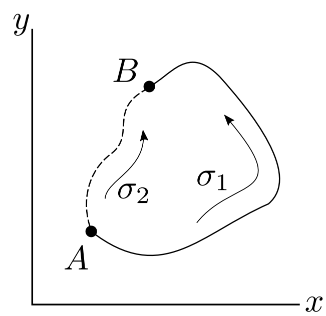
$$\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial f_2}{\partial x}$$

pues

$$f_1 dx + f_2 dy = \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \phi}{\partial y} dy = d\phi$$

es una diferencial exacta.

De forma gráfica, las integrales de línea del campo conservativo $\bar{F}$ desde el punto A al punto B sobre las trayectorias σ_1 y σ_2 son iguales:



$$\int_{\sigma_1} F \cdot d\bar{r} = \int_{\sigma_2} F \cdot d\bar{r}$$

cuando F es conservativo

También es posible realizar la integral pero ahora sobre la trayectoria cerrada compuesta por los segmentos AB sobre σ_1 y BA sobre σ_2, este último en el sentido contrario al indicado en la figura anterior:

$$\oint \bar{F} \cdot \mathrm{d}\bar{r} = \int_{\sigma_1} \bar{F} \cdot \mathrm{d}\bar{r} - \int_{\sigma_2} \bar{F} \cdot \mathrm{d}\bar{r} = 0$$

Es decir, la integral de línea de un campo conservativo sobre una trayectoria cerrada es igual a cero.

Este mismo análisis también es aplicable al caso de campos vectoriales conservativos en $\Re^3$, $\bar{F} = (f_1, f_2, f_3)$. Por ejemplo, el trabajo se define como una integral de línea. Dado que la fuerza de gravedad es conservativa, el trabajo realizado por ésta vale cero para una trayectoria cerrada. Una fuerza de fricción no es conservativa y el trabajo que ésta realice dependerá de la trayectoria que siga el objeto sobre el que actúe.

En resumen, $\bar{F}$ es conservativo cuando:

1. $\int \bar{F} \cdot \mathrm{d}\bar{r}$ es independiente de la trayectoria.
2. $\oint \bar{F} \cdot \mathrm{d}\bar{r} = 0$
3. $\exists \phi$ tal que $\bar{F} = \nabla \phi$
4. $\nabla \times \bar{F} = \bar{0}$

En particular, el caso 4 corresponde a las relaciones de Maxwell.

Ejemplos:

7. En termodinámica, las diferenciales inexactas están asociadas a funciones de trayectoria (dependen del tipo de proceso termodinámico) y las exactas a funciones de estado (son independientes del tipo de proceso termodinámico). En la siguiente tabla, se utiliza la notación termodinámica correspondiente.

$đQ$	inexacta	$đW$	inexacta	***Funciones de trayectoria***
dU	exacta	dH	exacta	***Funciones de estado***
dS	exacta	dG	exacta	

8. La energía de Gibbs de una substancia pura, $G(T, p, n)$, es una función de estado, por lo que

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

es una diferencial exacta. Por lo tanto:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}, \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}, \qquad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$$

Además, una de las relaciones de Maxwell es

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}.$$

¿Cuáles son las otras dos?