Clase 6

Diferenciales Exactos e Inexactos

• Supongamos que tenemos una función **f** que depende de dos variables de estado **x**, **y**:

$$f(x,y)$$

• Si aplicamos un cambio infinitesimal a las variables de estado con respecto a sus valores iniciales, como haríamos en un proceso reversible tenemos:

$$df = \left.\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right|_x dy$$

• O de forma más general:

$$df(\vec{x}) = \nabla f(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$$

•La función **f** es una función de estado si tiene un diferencial exacto, o sea si dado un cambio en las variables de estado **(x,y)**, el valor de **f** solo depende de los valores finales de **(x,y)** y es independiente de la trayectoria seguida por el proceso en el espacio de fase.

Diferenciales Exactos e Inexactos

• El valor final de **f** dada una trayectoria **C** (la cual podemos parametrizar como función de un parametro **t ∈ [0,1]**) está dada por la siguiente integral de línea,

$$f(\vec{x}) = f_0(\vec{x}_0) + \int_C \nabla f(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = f_0(\vec{x}_0) + \int_0^1 \nabla f(\vec{x}(t)) \cdot \frac{d\vec{x}(t)}{dt} dt$$

• Para probar que **df** es un diferencial exacto debemos probar que la integral de línea es independiente de la trayectoria que une los puntos **t=0** y **t=1**. Esto es equivalente a mostrar que el campo vectorial **∇f** es conservativo.

• Se puede demostrar que un campo vectorial **F** definido sobre un dominio **D** es conservativo si tiene derivadas continuas sobre el dominio y su rotor es cero sobre todo el dominio (hint: use el teorema de Stokes):

$$\nabla \times \vec{F} = \vec{0}$$

• Por lo tanto **df** es un diferencial exacto si:

$$\nabla \times \nabla f = \vec{0}$$

En mecánica esto equivale a decir que **F** se deriva de un potencial conservativo **f**.

Diferenciales Exactos e Inexactos

- Dada la definición del rotor en 3 dimensiones (xyzzy):

$$\nabla \times \vec{F} = \vec{0}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} = 0 \; , \; \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} = 0 \; , \; \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} = 0$$

- Para nuestra función de dos variables **f(x,y)** tenemos:

$$\nabla \times \nabla f = \vec{0}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 0$$

- Por lo tanto la función **f** tiene un diferencial exacto si es que podemos intercambiar el orden las variables con respecto a las cuales derivamos la función y el resultado es el mismo. O sea si frente a cambios infinitesimales en las variables de estado **(x,y)** el cambio en **f** es el mismo sin importar si variamos primero **x** y después **y**, o viceversa.

Diferenciales Exactos e Inexactos

- Ejemplo #1: considere el siguiente diferencial

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = yx\ dx + x^2 dy$$

- ¿Es un diferencial exacto? Revisamos si cumple:

$$\nabla \times \vec{F} = \vec{0} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = 0$$

- En este caso:

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial (yx)}{\partial y} - \frac{\partial (x^2)}{\partial x} = x - 2x = -x \neq 0$$

- Por lo tanto NO es un diferencial exacto.

Diferenciales Exactos e Inexactos

- Ejemplo #2: considere el siguiente diferencial

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = y\, dx + x\, dy$$

- ¿Es un diferencial exacto? Revisamos si cumple:

$$\nabla \times \vec{F} = \vec{0} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = 0$$

- En este caso:

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial x} = 1 - 1 = 0$$

- Por lo tanto SI es un diferencial exacto.

Diferenciales Exactos e Inexactos

- Ejemplo #2: $$\vec{F} \cdot d\vec{x} = y\ dx + x\ dy$$

- ¿Cual es la función **f(x,y)** a la que corresponde este diferencial exacto?

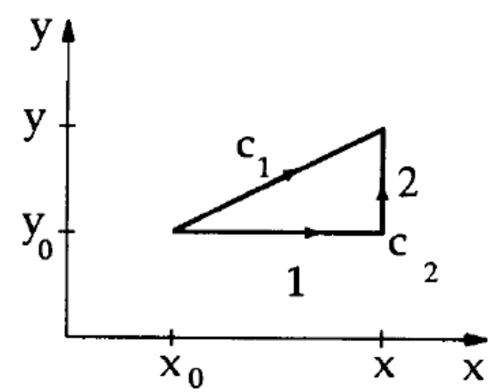
$$df(\vec{x}) = \nabla f(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

- Para encontrarla integramos el diferencial sobre una trayectoria arbitraria entre un estado inicial **(x_0, y_0)** y un estado final **(x,y)**:

$$f(\vec{x}) = f_0(\vec{x}_0) + \int_C \nabla f(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = f_0(\vec{x}_0) + \int_0^1 \nabla f(\vec{x}(t)) \cdot \frac{d\vec{x}(t)}{dt} dt$$

- Elijamos una trayectoria **C_1** parametrizada por **t ∈ [0,1]**

$$C_1 = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 + t(x - x_0) \\ y_0 + t(y - y_0) \end{pmatrix}$$



Diferenciales Exactos e Inexactos

- Ejemplo #2:

$$f(x,y) = f_0(x_0,y_0) + \underline{\int_0^1 \nabla f(x,y) \cdot \frac{d\vec{x}(t)}{dt} dt}$$

- La integral a resolver es:

$$\int_0^1 [(y_0 + t(y - y_0))(x - x_0) + (x_0 + t(x - x_0))(y - y_0)]dt$$

- Por lo tanto:

$$\boxed{f(x,y) = f_0(x_0,y_0) + xy - x_0 y_0}$$

- Tomando el gradiente comprobamos que:

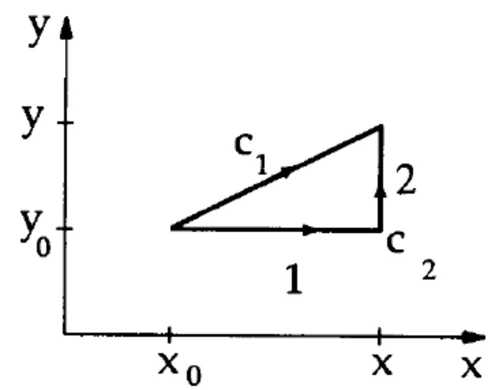
$$\nabla f(x,y) \cdot d\vec{x} = ydx + xdy$$

Diferenciales Exactos e Inexactos

- Ejemplo #2:

- Podemos mostrar que para este diferencial exacto, el mismo resultado se obtiene si integramos a lo largo de otra trayectoria **C₂** (sin normalizar t entre 0 y 1):

$$C_2 = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{cases} \begin{pmatrix} t \\ y_0 \end{pmatrix} & t \in [x_0, x] \\ \begin{pmatrix} x \\ t \end{pmatrix} & t \in [y_0, y] \end{cases}$$



$$f(x,y) = f_0(x_0,y_0) + \int_{x_0}^{x} (y_0 \cdot 1 + t \cdot 0)dt + \int_{y_0}^{y} (t \cdot 0 + x \cdot 1)dt$$

$$\boxed{f(x,y) = f_0(x_0,y_0) + xy - x_0 y_0}$$

Factor Integrante

• Uno puede construir un diferencial exacto a partir de un diferencial inexacto multiplicando por una función **g** que llamamos "factor integrante".

• Si $\vec{F} \cdot d\vec{x}$ es un diferencial inexacto entonces $g(\vec{x})$ es un factor integrante si se cumple que $g(\vec{x})\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$ es un diferencial exacto.

• Para encontrar una función **g** que sea factor integrante debemos buscar una función que cumpla lo siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(g(\vec{x})F_k(\vec{x})) = \frac{\partial}{\partial x_k}(g(\vec{x})F_i(\vec{x}))$$

$$i, k = 1, 2, ..., n$$

• Este es un sistema de **n-1** ecuaciones diferenciales cuya solución provee el factor integrante.

Factor Integrante

- Volviendo al Ejemplo #1 que es un diferencial inexacto:

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = yx\ dx + x^2 dy$$

- Busquemos la función g(x,y) que cumple que el siguiente diferencial sea exacto:

$$g(\vec{x})\vec{F}(\vec{x}) \cdot \vec{x} = g(x,y)yxdx + g(x,y)x^2 dy$$

- Para que sea exacto debe satisfacer la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial x}(g(x,y)x^2) = \frac{\partial}{\partial y}(g(x,y)yx)$$

- Resolveremos esta ecuación usando un ansatz: $g(x,y) = g_1(x)g_2(y)$

$$\Rightarrow \quad 2xg_1(x)g_2(y) + x^2 g_2(y)\frac{dg_1(x)}{dx} = xg_1(x)g_2(y) + xyg_1(x)\frac{dg_2(y)}{dy}$$

Factor Integrante

- Dividiendo ambos lados por: $xg_1(x)g_2(y) \neq 0$

$$\Rightarrow \quad 1 + \frac{x}{g_1(x)}\frac{dg_1(x)}{dx} = \frac{y}{g_2(y)}\frac{dg_2(y)}{dy}$$

- Esta ecuación debe ser válida para cualquier valor de **(x,y)**, pero el lado izquierdo solo depende de **x** y el lado derecho solo depende de **y**. Esto implica que ambos lados deben ser iguales a una constante.

$$\Rightarrow \quad 1 + \frac{x}{g_1(x)}\frac{dg_1(x)}{dx} = C = \frac{y}{g_2(y)}\frac{dg_2(y)}{dy}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d\ ln\ g_1(x)}{dx} = \frac{C-1}{x} \quad \wedge \quad \frac{d\ ln\ g_2(y)}{dy} = \frac{C}{y}$$

$$\Rightarrow \quad ln\ g_1(x) = (C-1) ln\ x + K_1 \quad \wedge \quad ln\ g_2(y) = C\ ln\ y + K_2$$

Factor Integrante

- Por lo tanto el factor integrante de este diferencial inexacto es:

$$g(x,y) = g_1(x)g_2(y) = x^{C-1}y^{C}e^{K_1+K_2}$$

- Donde las constantes **C**, $\mathbf{K_1}$ y $\mathbf{K_2}$ son arbitrarias. Para determinar una de infinitas soluciones particular podemos elegir **C=0** y $\mathbf{K_1=-K_2}$ en cuyo caso tenemos:

$$g(x,y) = x^{-1}$$

- Recordando que $\vec{F}\cdot d\vec{x} = yx\;dx + x^2dy$ tenemos entonces que:

$$g(\vec{x})\vec{F}(\vec{x})\cdot d\vec{x} = \frac{1}{x}(yxdx + x^2dy) = ydx + xdy$$

- Que no es más que el diferencial exacto que estudiamos en el Ejemplo #2

Volviendo a la Termodinámica...

• El trabajo **W** y el calor **Q** son funciones que tienen diferenciales inexactos. Si vamos de un estado a otro en el espacio de las variables de estado, e integramos **δQ** y **δW** el resultado final va a depender de la trayectoria que sigamos. O sea de la forma en la cual se haga el proceso.

• En cambio funciones de estado como la temperatura, el volumen y la presión tienen diferenciales exactos. Por ejemplo en un digrama **P** vs **V**, si hacemos un cambio de estado desde P_0, V_0 a P_1, V_1 el cambio en la temperatura $\Delta T = T_1 - T_0$ solo depende de las condiciones iniciales y finales y NO de la forma en la que se lleve a cabo el proceso (i.e. del camino que se siga). Las variables de estado son funciones con diferenciales exactos.

• Veremos más adelante que encontrando el factor integrante del diferencial inexacto del calor **Q** podemos construir el diferencial exacto de una función de estado que corresponde a una nueva variable de estado llamada entropía (**S**).