6.Relaciones de Maxwell. Reducción de derivadas
Introducción

* Frecuentemente necesitamos derivadas:

Ejemplo: Joule-Thomson, $\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \Delta P$

luego necesitamos $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$

* Normalmente **NO** conocemos la ec fundamental *U(S,V,N)*

* A *N* = cte **todas** las derivadas 2as de los potenciales termodinámicos se pueden expresar en función de las 3 que normalmente **se miden experimentalmente**:

$$c_P \equiv \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N}$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_{N}$$

$$\kappa_T \equiv \frac{1}{B} \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N}$$

Problema:

Encontrar un método **de rutina** para hacerlo **fácilmente**

Igualdad de las derivadas segundas mixtas

Teorema de Schwarz: Si existen y son continuas las derivadas segundas mixtas son iguales.

$$\phi(x_1, x_2, \ldots) \Rightarrow \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_i} \; \forall i, j$$

Ejemplo: $\phi(xyz) = 3x^2 y^3 \left(z + \frac{x}{y} \right)$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 6xy^3 \left(z + \frac{x}{y} \right) + 3x^2 y^3 \frac{1}{y} = 6xy^3 \left(z + \frac{x}{y} \right) + 3x^2 y^2$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = 9x^2 y^2 \left(z + \frac{x}{y} \right) - 3x^2 y^3 \frac{x}{y^2} = 9x^2 y^2 \left(z + \frac{x}{y} \right) - 3x^3 y$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = 18xy^2 \left(z + \frac{x}{y} \right) - 6xy^3 \frac{x}{y^2} + 6x^2 y = 18xy^2 \left(z + \frac{x}{y} \right)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y \partial x} = 18xy^2 \left(z + \frac{x}{y} \right) + 9x^2 y^2 \frac{1}{y} - 9x^2 y = 18xy^2 \left(z + \frac{x}{y} \right)$$

Ejemplo termodinámico: relaciones de Maxwell

Ejemplo termodinámico. Sabemos la relación fundamental en formulación energética

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots); \qquad dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i; T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}, P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i}, \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j}$$

Veamos qué pasa al igualar las derivadas segundas mixtas:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_i} = \frac{\partial}{\partial}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}\right]_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_{N_i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{N_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N_i}$$

Una relación de Maxwell

Usando otros potenciales termodinámicos:

Ejemplo: *F*

$$F(T, V, N_i); \; dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i; \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N_i}, P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_i}, \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N_i}$$

Otra relación de Maxwell

LAS RELACIONES DE MAXWELL SON LAS QUE RESULTAN DE LA IGUALDAD DE LAS DERIVADAS SEGUNDAS MIXTAS DE LOS POTENCIALES TERMODINÁMICOS

Relaciones de Maxwell para un sistema de 1 componente

U	S, V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$	(7.3)
$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$	(7.4)
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$	(7.5)
$U[T] \equiv F$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$	(7.6)
$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$	(7.7)
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$	(7.8)
$U[P] \equiv H$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$	(7.9)
$dH = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$	(7.10)
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$	(7.11)
$U[\mu]$	S, V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu}$	(7.12)
$dU[\mu] = T\,dS - P\,dV - N\,d\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu}$	(7.13)
	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,\mu}$	(7.14)

$U[T,P] \equiv G$	T, P	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$	(7.15)
$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}$	(7.16)
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}$	(7.17)
$U[T,\mu]$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$	(7.18)
$dU[T,\mu] = -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu$	T, μ	$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$	(7.19)
	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$	(7.20)
$U[P,\mu]$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu}$	(7.21)
$dU[P,\mu] = T\,dS + V\,dP + N\,d\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu}$	(7.22)
	P, μ	$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu}$	(7.23)

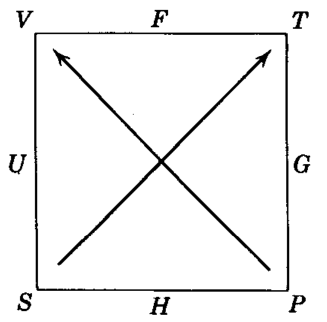
Cuadrado termodinámico (M. Born) (para N = cte):

" Valid Facts and Theoretical

Understanding Generate

Solutions to Hard Problems"

(Hechos válidos y comprensión teórica generan soluciones a problemas difíciles)



Uso del cuadrado termodinámico.

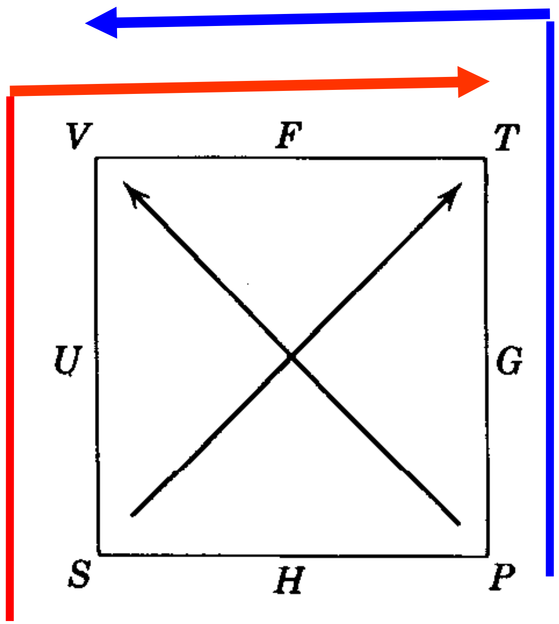
Regla mnemotécnica para recordar las relaciones de Maxwell

Ejemplo: sistema de 1 componente a N =cte

Uso del cuadrado:

1) Partiendo de cualquier vértice y saltando de una esquina a otra adyacente se obtiene una derivada.

Ejemplo: la flecha roja $\rightarrow$ representa $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$



2) Partiendo del vértice no visitado antes y saltando en sentido contrario se obtiene otra derivada, que es igual a la anterior en valor absoluto

la flecha azul $\rightarrow$ representa $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

3) El signo relativo lo dan las flechas negras $\rightarrow$: si los dos recorridos (considerando posición inicial y final) van en el mismo sentido de cada flecha negra (a favor o en contra) la igualdad es con signo + En caso contrario es -

En el ejemplo es +: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ Pero análogamente se tiene: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

Tres teoremas matemáticos(Callen Ap A)

Sea la función : $\psi(x,y) = cte$

$$0 = d\psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right) dy$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dy}{dx} \equiv \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi} = -\frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x} \qquad \boxed{1}$$

$$\frac{dx}{dy} \equiv \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi} = -\frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y} = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi}} \qquad \boxed{2}$$

Supongamos que x, y son ambas funciones de un único parámetro *t*

Por ejemplo en el movimiento de una partícula las coordenadas son funciones del tiempo, supongamos que Ψ *es la energía y que se conserva*

$$0 = d\psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x,y} dy = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{\psi} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_{\psi} \Rightarrow$$

$$\frac{\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_{\psi}}{\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{\psi}} = -\frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_x} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi} \qquad \boxed{3}$$

El ejemplo mecánico dado muestra que la velocidad es tangente a la trayectoria

$$\left(\frac{v_y}{v_x}\right)_{\Psi} = \left(\frac{dy}{dx}\right)_{\Psi} = m \quad \text{(pendiente de } y(x)\text{)}$$

Reducción de expresiones con derivadas en sistemas de un componente con N = cte I

Hay tres derivadas 2as de *g*, independientes:

$c_P, \alpha,\ \kappa_T$ = datos experimentales independientes

$$c_P / T = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P \ ; \quad v\alpha = \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} ; \quad -v\kappa_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T$$

Necesitamos conocer otras:

$$\text{ej(JT)}:\ dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP$$

Procedimiento en 5 etapas:

1) Llevar los potenciales al numerador, uno a uno y eliminarlos escribiendo su diferencial

Ejemplo:

Teorema 2

$dU = TdS - PdV$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_G = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_G\right]^{-1} = \left[\frac{TdS - PdV}{dP}\right]_G^{-1} = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_G\right]^{-1}$$

$$= \left[-T\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P} + P\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_V}{\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_P}\right]^{-1} = \left[-T\frac{-S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S + V}{-S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} + P\frac{-S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + V}{-S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}\right]^{-1} \cdots$$

Teorema 1

$dG = -SdT + VdP$

2) Eliminar el potencial químico usando la relación de Gibbs-Duhem: *$d\mu$ = dg = -sdT+vdP*

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}$$

(en realidad es eliminar g, si sale)

Reducción de expresiones con derivadas en sistemas de un componente con N = cte II

3) Llevar *S* al numerador. Dos alternativas:

Teorema 1 Maxwell

$$a)\quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{Nc_P/T} = \frac{\alpha V T}{Nc_P}$$

a) Eliminarla (Maxwell)

si no se puede:

b) Meter *dT* debajo de *dS* y de su denominador (Teorema 3)

$$b)\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}} = \frac{Nc_P/T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}} = \frac{Nc_P}{\alpha V T}$$

Teorema 3

Resultado: en las derivadas sólo aparecen *P, V, T* y *N*

4) Llevar *V* al numerador.

Queda todo en función de c_V, c_p, α y κ_T

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}} = \frac{\kappa_T}{\alpha}$$

5) Eliminar c_V empleando la relación:

$$\boxed{c_P = c_V + \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T}}$$

El resultado queda en función de α, κ_T, c_P y parámetros intensivos o extensivos, pero no salen otras segundas derivadas

Resumen: Llevar al numerador y eliminar *U, F, H, G,* μ *,S y V*
Queda todo en función de c_V, c_p, α y κ_T $\Rightarrow$ *eliminar* c_V

Ejemplo completo: Coeficiente de Joule-Thomson

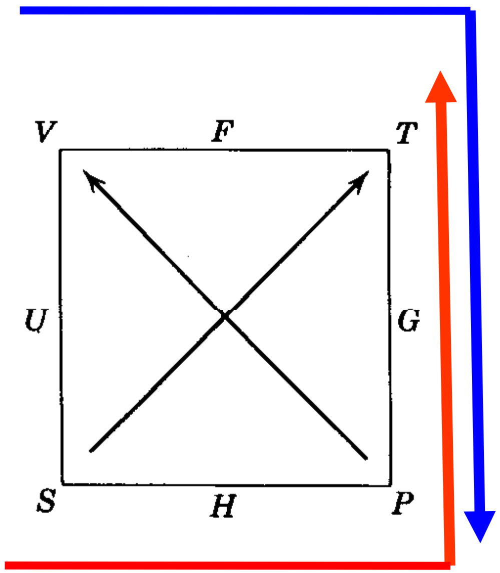
Queremos obtener $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$

5 etapas:

1) Llevar *h* al numerador: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P} = -\frac{\left(\frac{Tds + vdP}{dP}\right)_T}{\left(\frac{Tds + vdP}{dT}\right)_P} = -\frac{T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v}{T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P + 0}$

2) μ o *g* no están

3) Eliminar *s*. En el denominador aparece ya c_P



En el numerador: $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -v\alpha$

Cuadrado termodinámico

4) y 5) Sustituimos todo. *v* aparece, pero no dentro de una derivada distinta de α o κ_T:

$$\boxed{\mu_{JT} = \frac{Tv\alpha - v}{c_P} = \frac{v}{c_P}(T\alpha - 1)}$$

Aplicaciones simples

Se trata de obtener variaciones de un parámetro cuando se modifica otro de determinada manera, conociendo c_P, α y κ_T

Ejemplo: Un sistema se encuentra en el estado conocido T_1, P_1, V_1. Determinar T final si lo comprimimos hasta la presión P_2 a lo largo de la línea PV = cte

Conocemos en los puntos de la línea: $c_P = AP$ $\alpha = B/V$, $\kappa_T = DP$, *(A,B y D =ctes conocidas)*

A) Cambio infinitesimal (o muy pequeño):

A1) Consideremos T función de P y V *(porque la condición que se debe cumplir se describe fácilmente en un diagrama P/V)*, $T(P,V)$:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

A2) Reducimos las derivadas (en función de c_P, α y k_T): $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{k_T}{\alpha}$; $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{V\alpha}$

Queda: $$dT = \frac{k_T}{\alpha} dP + \frac{1}{V\alpha} dV$$ esto da la variación infinitesimal de T para variaciones de P y V cualesquiera

A3) Ponemos V y dV en función de P y dP (o viceversa) por la expresión de la curva que nos dan:
$PV = cte \Rightarrow V = P_1V_1/P$, $\quad PdV+VdP = 0$, $\quad dV = -VdP/P$

$$dT = \left(\frac{k_T}{\alpha} - \frac{1}{\alpha P}\right) dP$$

B) Cambio finito (y grande)

Se integra la expresión infinitesimal que teníamos: $$dT = \left(\frac{k_T}{\alpha} - \frac{1}{\alpha P} \right) dP$$

(en el peor de los casos, cuando $c_P(T,P)$, $\alpha(T,P)$ y $\kappa_T(T,P)$ es una ecuación diferencial que hay que resolver)

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{D}{B} PV - \frac{1}{B} \frac{V}{P} \right) dP = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{D}{B} P_1 V_1 - \frac{1}{B} \frac{P_1 V_1}{P^2} \right) dP =$$

$$\frac{D}{B} P_1 V_1 (P_2 - P_1) - \frac{P_1 V_1}{B} \left[\frac{-1}{P} \right]_{P_1}^{P_2} = \frac{D}{B} P_1 V_1 (P_2 - P_1) + \frac{P_1 V_1}{B} \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

Diferencia entre c_P y c_V (Callen probs 7.2-1 y 7.3-2)
(hay que saberla de memoria)

Opción a)

1) Consideremos *S* como función de *T* y *V*, *S(T,V)*

2) Escribimos *dS*: $$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$ esto da un cambio cualquiera de *S* en función de los cambios de *T* y *V*.

3) Reducimos las derivadas: $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{Nc_V}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{V\alpha}{-Vk_T} = \frac{\alpha}{k_T}$$

4) Obtenemos *TdS*: $$dS = \frac{Nc_V}{T} dT + \frac{\alpha}{k_T} dV \Rightarrow TdS = Nc_V dT + \frac{\alpha T}{k_T} dV$$ "1ª ecuación *TdS*"

5) En un proceso a *P* = cte *TdS/dT* ≡ Nc_P: $$Nc_P \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{TdS}{dT}\right)_{P=cte} = Nc_V + \frac{\alpha T}{k_T}\frac{dV}{dT} \equiv Nc_V + \frac{\alpha T}{k_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = Nc_V + \frac{\alpha T}{k_T}\alpha V$$

6) Dividiendo para *N* (*V/N* ≡*v*): $$\boxed{c_P = c_V + \frac{\alpha^2 vT}{k_T}}$$

Opción b)

1) Consideremos *S* como función de *T* y *P*, *S(T,P)* $$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

2) Reducimos las derivadas: $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{Nc_P}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha$$

3) Obtenemos *TdS*: $$TdS = Nc_P dT - \alpha VTdP$$ "2ª ecuación *TdS*"

4) Para un proceso a *V* =*cte* obtenemos *TdS* y dividimos para *NdT*: $$c_V = c_P - \alpha VT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = c_P - \alpha VT\frac{\alpha}{k_T}$$

Ejemplo: Compresión adiabática

Conocemos T_i, P_i, P_f $\Rightarrow T_f$?

a) Conocemos la ecuación fundamental $U = U(S,V,N)$

Tal como se ha trabajado en capítulos anteriores:

Buscamos $S(T,P)$ para hacer $S_i = S_f$ lo que dará una ecuación que contendrá T_i, P_i, P_f y T_f

a1) Ecs. de estado (para obtener T y P) $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T(S,V,N); P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = P(S,V,N) \Rightarrow V = V(S,P,N)$

a2) Eliminamos V y despejamos S.

Sustituimos V

Despejamos S

$$S = cte = S_i = S(T_i, P_i, N)$$

a3) Hacemos $S(T_i,P_i,N) = S(T_f,P_f,N) \Rightarrow$ Ecuación de donde se despeja el parámetro desconocido T_f

Ejemplo: Compresión adiabática

Conocemos T_i, P_i, P_f $\Rightarrow T_f$?

b) No conocemos la ecuación fundamental, pero sí c_P, α, κ_T (T, P)

Sólo hay que intentar b) cuando no es posible a), pues b) es mucho más costoso.

b1) Necesitamos la derivada: $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} dP$

b2) La reducimos para que quede en función de las conocidas: $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} dP = \frac{Tv\alpha}{c_P} dP$

b3) Se pone todo en función de T y P

En este caso sale el volumen específico que hay que poner en función de T y P (es otro ejemplo del mismo procedimiento)

$$v(T,P)?: \quad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP = v\alpha dT - v\kappa_T dP \Rightarrow \frac{dv}{v} = \alpha dT - \kappa_T dP \Rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = \int_{T_0}^{T} \alpha(T', P_0) dT' - \int_{P_0}^{P} \kappa_T (T, P') dP'$$

b4) En el peor de los casos queda una ecuación diferencial ordinaria de 1er grado que se resuelve numéricamente con facilidad. $dT = \frac{Tv(T,P)\alpha(T,P)}{c_P(T,P)} dP$

A veces se pueden separar variables e integrar analíticamente

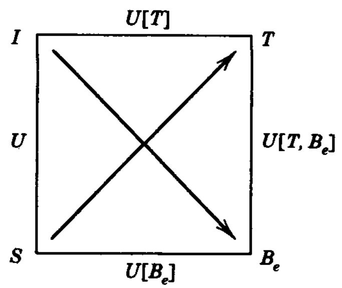
Sistemas magnéticos sólidos. Efecto magnetocalórico

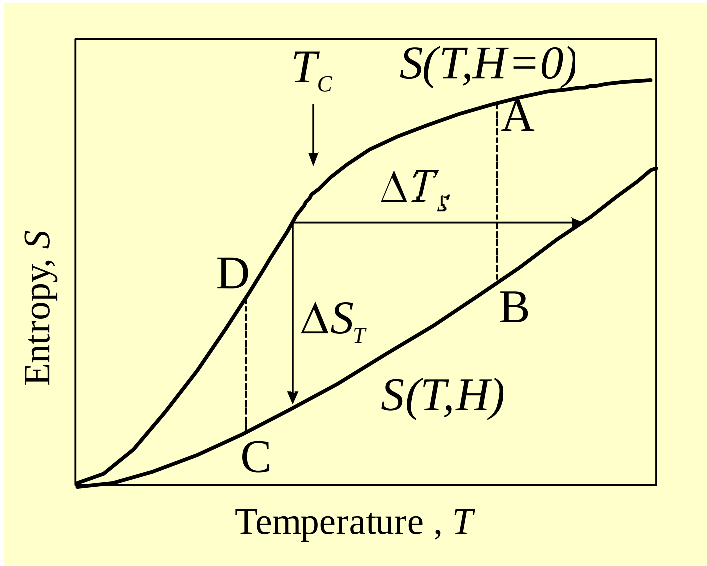
Ec. fundamental (desconocida): $U = U(S,V,I); u = u(s,v,i), N, P = P_{atm} = cte \cong 0$

$$dU = TdS - PdV + B_e dI; B_e = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{V,N} = \mu_0 H$$

Callen (Ap. B) notación: $M \equiv i = I/N$, $H \equiv Be$

Queremos obtener $\Delta S_T(T,B_e)$ a partir de medidas de $i(T,B_e)$ *(mucho más fáciles y rápidas que las de $c_{P,Be}$)*





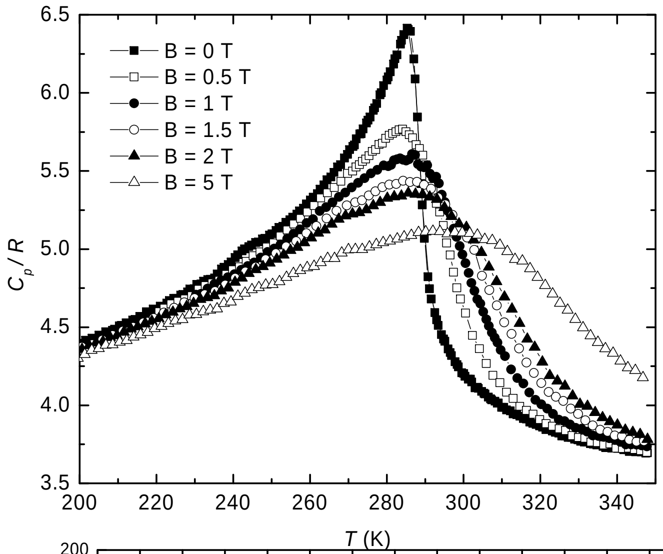
Relación de Maxwell

ABCDA: Ciclo de Ericsson

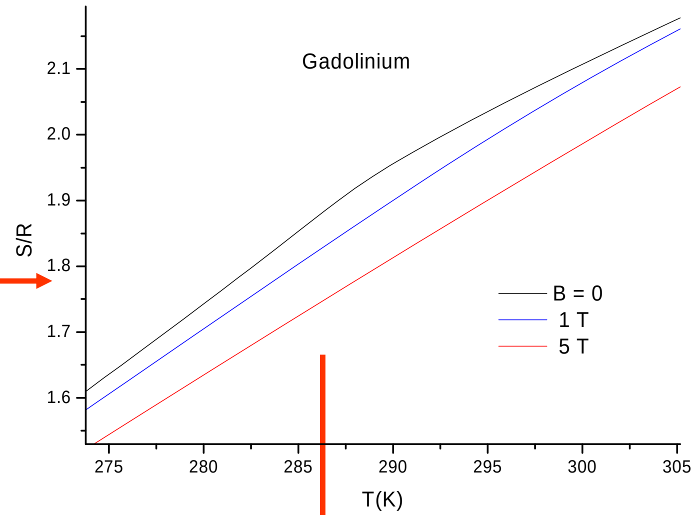
$$\left(\frac{\partial S}{\partial B_e}\right)_T = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H \Rightarrow \Delta S_T = \int_0^{Be} \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{B_e} dB_e$$

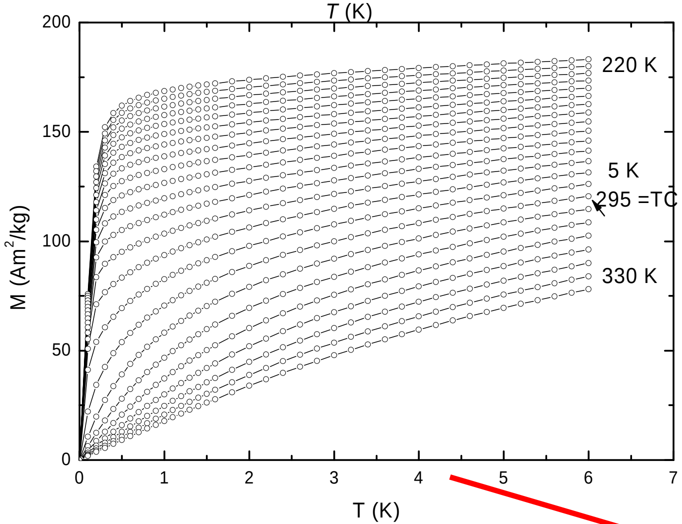
$$s(T,P,B_e) = \int_0^T \frac{c_{P,Be}(T,P,B_e)}{T} dT$$

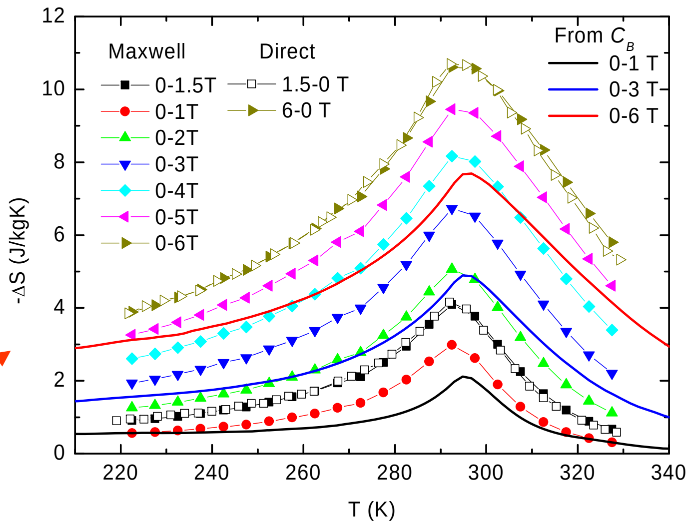
Caso de aplicación práctica: Gd



$$S = N\int_0^T \frac{c_{P,Be}}{T}\,dT$$







$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{Be} \cong \frac{\Delta i}{\Delta T}$$

$$-\Delta S_T = \int_0^{Be}\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_H dB_e \cong \frac{1}{\Delta T}\sum \Delta i \Delta B_e$$