RELACIONES TERMODINÁMICAS:
RELACIONES DE MAXWELL Y REDUCCIÓN DE DERIVADAS.

Las propiedades físicas de los sustancias están dadas por cantidades como C_p, α, κ_T.
Estas funciones son esencialmente derivadas del tipo:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_{Z,W..}$$

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

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

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

En muchos procesos (recordad el de Joule-Kelvin) aparecen derivadas de este tipo. Las relaciones de Maxwell nos permiten obtener cualquier relación en función de parámetros extensivo e intensivos y unas pocas derivadas (C_p, α, κ_T). Se basan el la integrabilidad (y continuidad) de las relaciones fundamentales (S, U, F, H, G …)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S\, \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial S} \qquad \boxed{-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\,N_1,\,N_2,} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\,N_1,\,N_2,}}$$

Las relaciones de Maxwell son la expresión de la igualdad de las derivadas segundas de los potenciales termodinámicos.

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

U	S, V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$
$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$
$U[T] \equiv F$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$
$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$
$U[P] \equiv H$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$
$dH = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$
$U[\mu]$	S, V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu}$
$dU[\mu] = T\,dS - P\,dV - N\,d\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu}$
	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,\mu}$

$U[T, P] \equiv G$	T, P	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$
$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}$
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}$
$U[T, \mu]$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$
$dU[T, \mu] = -S\,dT - P\,dV$ $-N\,d\mu$	T, μ	$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$
	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$
$U[P, \mu]$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu}$
$dU[P, \mu] = T\,dS + V\,dP + N\,d\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu}$
	P, μ	$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu}$

¿Cómo memorizarlas?

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial ?}{\partial ?}\right)_{?,?}$$

¿ A que función termodinámica pertenece ?

- Debe tener TdS porque es una derivada de T.
- Incluye –VdP porque derivamos respecto de P.
- Y dμ porque se mantiene constante.

$$dU[P,\mu] = TdS + VdP + Nd\mu$$

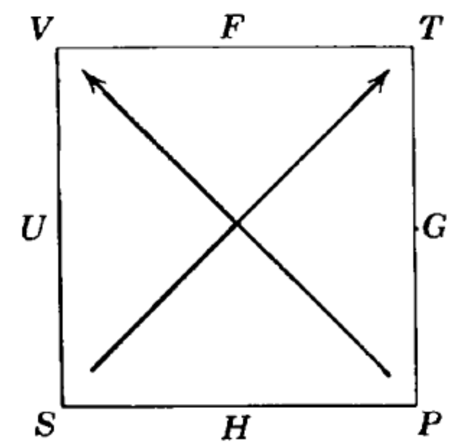
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu}$$

Otro método: **El cuadrado termodinámico** (propuesto por Max Born en 1929)

Valid **F**acts and **T**heoretical

Understanding **G**enerate

Solutions to **H**ard **P**roblems"



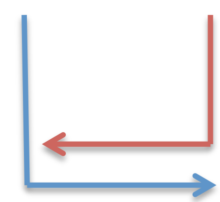
$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_k \mu_k\,dN_k$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \sum_k \mu_k\,dN_k$$

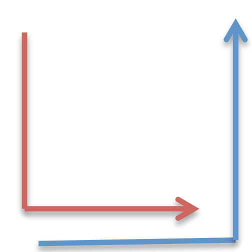
$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_k \mu_k\,dN_k$$

$$dH = T\,dS + V\,dP + \sum_k \mu_k\,dN_k$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



Reducción de derivadas: supongamos que queremos calcular el cambio en temperatura cuando aumentamos la presión (a V y N cte)

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} dP$$

Nuestro objetivo es escribir esta derivada en función de C_p, α, κ_T que son las 2ª derivadas del potencial de Gibbs y de variables termodinámicas adecuadas.

Haremos uso de tres relaciones entre las derivadas de funciones (apéndice de Callen).

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1 \Big/ \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \qquad \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z \Big/ \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \Big/ \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y$$

Procedimiento en 5 pasos:

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

Example

Reduce the derivative $(\partial P/\partial U)_{G,N}$.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{G,N}\right]^{-1} \qquad \text{(by 7.33)}$$

$$= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{G,N} - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{G,N}\right]^{-1} \qquad \text{(by 7.24)}$$

$$= \left[-T\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{S,N}\Big/\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{P,N} + P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{V,N}\Big/\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{P,N}\right]^{-1} \qquad \text{(by 7.35)}$$

$$= \left[-T\frac{-S(\partial T/\partial P)_{S,N} + V}{-S(\partial T/\partial S)_{P,N}} + P\frac{-S(\partial T/\partial P)_{V,N} + V}{-S(\partial T/\partial V)_{P,N}}\right]^{1} \qquad \text{(by 7.26)}$$

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

Example

Reduce $(\partial\mu/\partial V)_{S,N}$.

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

3.- Llevar *S* al numerador. A partir de ahí hay dos alternativas:

a) Eliminarla por una relación de Maxwell. si no se puede,

b) Meter *dT* debajo de *dS* y de su denominador.

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

Example

Consider the derivative $(\partial T/\partial P)_{S,N}$ appearing in the example of step 1:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \qquad \text{(by 7.35)}$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}\Big/\frac{N}{T}c_P \qquad \text{(by 7.29)}$$

Example

Consider the derivative $(\partial S/\partial V)_{P,N}$. The Maxwell relation would give $(\partial S/\partial V)_{P,N} = (\partial P/\partial T)_{S,N}$ (equation 7.28), which would not eliminate the entropy. We therefore do not invoke the Maxwell relation but write

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N} = \frac{(\partial S/\partial T)_{P,N}}{(\partial V/\partial T)_{P,N}} = \frac{(N/T)c_P}{(\partial V/\partial T)_{P,N}} \qquad \text{(by 7.34)}$$

The derivative now contains neither any potential nor the entropy. It consequently contains only V, P, T (and N).

4) Llevar *V* al numerador. Queda todo en función de α y κ_T

Example

Given $(\partial T/\partial P)_{V,N}$

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

5) Eliminar c_V empleando la relación:

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

(esta expresión hay que memorizarla)

Demostración de la expresión anterior (relación entre C_p y C_V). Dos caminos:

A) Consideremos S(T,V)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{Nc_V}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$$

$$dS = \frac{Nc_V}{T} dT + \frac{\alpha}{k_T} dV \Rightarrow TdS = Nc_V dT + \frac{\alpha T}{k_T} dV$$

1º ecuación TdS

$$Nc_P \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{TdS}{dT}\right)_{P=cte} = Nc_V + \frac{\alpha T}{k_T}\frac{dV}{dT} \equiv Nc_V + \frac{\alpha T}{k_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = Nc_V + \frac{\alpha T}{k_T}\alpha V$$

$$\boxed{c_P = c_V + \frac{\alpha^2 vT}{k_T}}$$

B) Partimos de S (T, P)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{Nc_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha$$

$$TdS = Nc_P dT - \alpha VTdP$$

2ª Ecuación TdS

$$c_V = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = c_P - \alpha VT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = c_P - \alpha VT\frac{\alpha}{k_T}$$

Aplicaciones: Compresión Adiabática.

Consideremos la **compresión cuasiestática** de un sistema desde P_i a P_f. Nos preguntamos cuanto varían otras variables como volumen, temperatura, energía, etc. Como TdS =0 entonces S = Cte

Solución 1: si conocemos la relación fundamental U(S,V,N), diferenciando obtenemos T(S,V,N) y P(S,V,N). Conociendo la temperatura y presión inicial calculamos S y V y sustituyendo ,

$$\Delta T = T(S, P_f, N) - T(S, P_i, N)$$

Solución 2: No conocemos la relación fundamental pero sí las propiedades del material (C_p, α, κ_T) en función de P y T.

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} dP$$

$$\boxed{dT = \frac{Tv\alpha}{c_P}\, dP}$$

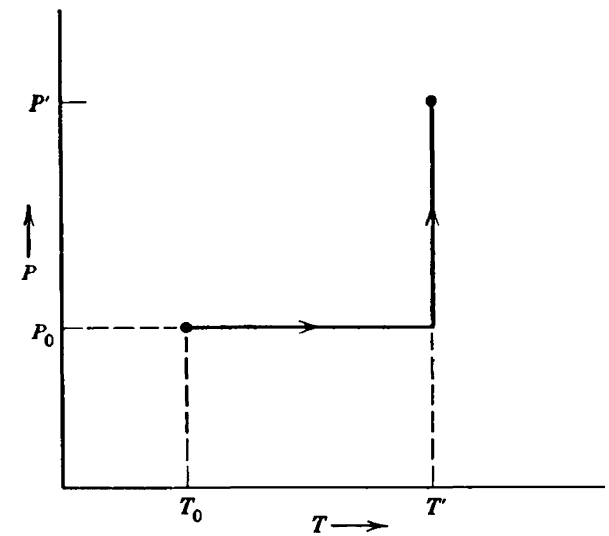
Para poder integrar la ecuación se necesita v = v (T, P)

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT$$

$$= -v\kappa_T\, dP + v\alpha\, dT$$

$$\frac{dv}{v} = -\kappa_T\, dP + \alpha\, dT$$

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



$$dT = \frac{Tv(T,P)\alpha(T,P)}{c_P(T,P)} dP$$

Que se resuelve analíticamente (si hay suerte) o numéricamente

Compresión Isoterma: mantenemos el sistema a T y N constantes y comprimimos cuasiestáticamente de P_i a $P_{f.}$. Como antes queremos obtener los cambios en S, U, V etc.

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

(y otras equivalentes)

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

¿ Cuál es el calor transferido ? Si conocemos la relación fundamental.

$$Q = T\Delta S = TS(T, P_f, N) - TS(T, P_i, N)$$

Si no, $đQ = -T\alpha V\, dP$ $\qquad Q = -T\int_{P_i}^{P_f} \alpha V\, dP$

(con α y V función de T y P)

Expansión Libre (no cuasiestática e irreversible): El sistema se expande de V_i a V_f liberando abruptamente una ligadura. Buscamos el cambio en temperatura y otros parámetros. La energía no cambia (adiabático).

Solución 1: si conocemos la relación fundamental

$$T_f - T_i = T(U, V_f, N) - T(U, V_i, N)$$

Solución 2: si el cambio es infinitesimal

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

Claramente el proceso es irreversible,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV = \frac{P}{T} dV > 0$$

En general, los procesos no son sencillos y no es fácil identificar que cantidades se conservan.

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

1) En el plano P-V (donde conocemos la condición PV = cte.

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{k_T}{\alpha} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{V\alpha}$$

$$dT = \frac{k_T}{\alpha} dP + \frac{1}{V\alpha} dV \quad \xrightarrow[PV\,=\,\text{cte.}]{} \quad dT = \left(\frac{k_T}{\alpha} - \frac{1}{\alpha P}\right) dP$$

Generalización a sistemas magnéticos:

$$U = U(S, V, I, N)$$

$$H \equiv U[P] = U + PV = H(S, P, I, N)$$

Análogamente F, G

$$U[B_e] = U - B_e I$$

Es función de S, V, B_e, N

Relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial B_e}{\partial P}\right)_{T,I}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial B_e}{\partial P}\right)_{S,I}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{T,B_e} = -\left(\frac{\partial V}{\partial B_e}\right)_{T,P}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{S,B_e} = -\left(\frac{\partial V}{\partial B_e}\right)_{S,P}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial I}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial B_e}{\partial T}\right)_{V,I}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial B_e}{\partial S}\right)_{V,I}$$