

## **Clase 7 Relación de las Funciones Respuesta con los potenciales termodinámicos:**

Sabemos que las funciones respuesta son propiedades de los materiales que componen nuestro sistema, y en consecuencia nos permiten caracterizar su comportamiento cuando este se encuentra en condiciones donde variables intensivas o extensivas se mantienen constantes. De esta forma, podemos relacionarlas con los potenciales termodinámicos, en especial aquel en el cual se controlan las variables bajo las cuales realizamos el experimento.

El coeficiente de dilatación térmica se relaciona con la energía libre de Gibbs (¿por qué?):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right|_P$$

Calor específico a presión constante (capacidad calorífica molar a presión constante):

$$c_p = \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = - \frac{T}{N} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_P$$

Calor específico a volumen constante (capacidad calorífica molar a volumen constante):

$$c_v = \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = - \frac{T}{N} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V$$

Compresibilidad isotérmica:  $k_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_T$

Compresibilidad adiabática:  $k_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right|_S$

### **Relaciones de Maxwell**

A partir de que los potenciales termodinámicos son funciones de estado, y por lo tanto diferenciales exactos, podemos establecer una serie de relaciones entre las derivadas segundas cruzadas.

Para la energía  $dU(S, V, N) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{V,S} dN$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = \left. \frac{-\partial P}{\partial S} \right|_{V,N}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{V,N}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V} \Rightarrow \left. -\frac{\partial P}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{S,N}$$

Para la energía libre de Helmholtz  $dF(T, V, N) = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} dV + \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,S} dN$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,N}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} = \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T} \Rightarrow \left. -\frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{V,N}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} \Rightarrow \left. -\frac{\partial P}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T,N}$$

Para la entalpía  $dH(S, P, N) = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,N} dS + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S,N} dP + \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,P} dN$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{P,N}$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial S} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,P} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{P,N}$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial P} \Rightarrow \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{S,P} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{S,N}$$

Para la energía libre de Gibbs  $dG(T, P, N) = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} dP + \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} dN$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \Rightarrow - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N} = \frac{\partial^2 G}{\partial N \partial T} \Rightarrow - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{P,N}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N} = \frac{\partial^2 G}{\partial N \partial P} \Rightarrow \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{T,N}$$

Viendo la relación  $\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N} = -\alpha V$

Como en la mayoría de las sustancias  $\alpha > 0$ , concluimos que  $\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} < 0$ , esto quiere decir que cuando comprimimos para mantener la T constante debemos sacar calor.

Si volvemos al caso del agua cerca del punto de fusión  $\alpha < 0$  y  $\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} > 0$  ¿Qué debemos hacer para mantener la temperatura constante mientras comprimimos el agua?

De las expresiones anteriores podemos inferir que solo un grupo reducido de derivadas segundas son independientes. Ejemplo: para un sistema de un solo componente tendremos 3 variables independientes, 9 derivadas segundas y 3 relaciones de Maxwell entre ellas. De modo que solo 6 derivadas segundas serán independientes. Si fijamos N serían solo 3 independientes y podríamos escribir cualquier derivada segunda en función de estas 3. Esto nos lleva a que las funciones respuesta pueden escribirse en función de solo tres escritas en una representación adecuada. Se suele elegir la representación de Gibbs y entonces utilizar  $\alpha$ ,  $k_T$  y  $c_P$ . Este procedimiento se denomina reducción de derivadas. La reducción tiene importancia práctica porque las funciones arriba nombradas son conocidas, están tabuladas en general para los distintos materiales.

### Reducción de derivadas. procedimiento:

- Debemos intentar llevar la expresión en función de T y P, es decir, representación de Gibbs.
- Si la expresión tiene fijo a alguno de los potenciales termodinámicos (S, U, G, F o H) debemos llevarlos al numerador y tratar de eliminarlos usando relaciones Maxwell o definiciones.
- Si aparece el potencial químico se elimina con Gibbs-Duhem.
- Si la expresión no es una de las funciones respuesta definidas se intenta con relaciones de Maxwell.

Para esto resultan útiles obtener algunas relaciones. Consideremos una función  $f(x, y, z)$  y su inversa  $x(f, y, z)$ , si diferenciamos ambas expresiones:

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x,z} dy + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{x,y} dz$$

$$dx = \left. \frac{\partial x}{\partial f} \right|_{y,z} df + \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{f,z} dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{f,y} dz$$

Reemplazando una en otra:

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} \left( \left. \frac{\partial x}{\partial f} \right|_{y,z} df + \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{f,z} dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{f,y} dz \right) + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x,z} dy + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{x,y} dz$$

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} \left. \frac{\partial x}{\partial f} \right|_{y,z} df + \left( \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{f,z} + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x,z} \right) dy + \left( \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{f,y} + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{x,y} \right) dz$$

Esto nos lleva:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} = \left( \left. \frac{\partial x}{\partial f} \right|_{y,z} \right)^{-1} \quad (1); \quad \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{f,z} = - \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x,z}}{\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z}} \quad (2) \quad \text{o} \quad \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{f,y} = - \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{x,y}}{\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z}}$$

Además, por regla de la cadena podemos pensar a  $f(x(u, y, z), y, z)$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{y,z} = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} \left. \frac{\partial x}{\partial u} \right|_{y,z}$$

Ejemplo **compresión adiabática**: Comprimo adiabática y cuasiestáticamente un gas, me interesa saber por ejemplo la variación de temperatura.

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{SN} dP$$

Paso S al denominador usando la relación 2

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{SN} = - \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{TN}}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{PN}}$$

Uso la definición de calor específico a presión constante:  $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{PN} = \frac{N}{T} c_P$  y la relación de Maxwell

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{TN} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{PN} = -\alpha V$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{SN} = TV\alpha / Nc_P$$

¿Qué podemos decir de este coeficiente?

### Reducción de derivadas con Jacobianos:

Hemos visto un procedimiento para hacer la reducción de derivadas, ahora veremos un método alternativo basado en las propiedades de los jacobianos. Siendo  $u, v, w$  funciones de  $x, y, z$  definimos el jacobiano como el determinante:

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, v, w)} = \begin{vmatrix} \left. \frac{\partial x}{\partial u} \right|_{v,w} & \left. \frac{\partial x}{\partial v} \right|_{u,w} & \left. \frac{\partial x}{\partial w} \right|_{u,v} \\ \left. \frac{\partial y}{\partial u} \right|_{v,w} & \left. \frac{\partial y}{\partial v} \right|_{u,w} & \left. \frac{\partial y}{\partial w} \right|_{u,v} \\ \left. \frac{\partial z}{\partial u} \right|_{v,w} & \left. \frac{\partial z}{\partial v} \right|_{u,w} & \left. \frac{\partial z}{\partial w} \right|_{u,v} \end{vmatrix}$$

Sus propiedades nos serán útiles para reducir derivadas:

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, y, z)} = \frac{\partial x}{\partial u} \Big|_{y, z}$$

Usando la matriz identidad se puede probar:

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, v, w)} = \frac{1}{\frac{\partial(u, v, w)}{\partial(x, y, z)}}$$

El intercambio de filas o columnas:

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, v, w)} = - \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(v, u, w)}; \quad \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, v, w)} = - \frac{\partial(y, x, z)}{\partial(u, v, w)}$$

Jacobiano del producto de una composición de transformaciones (algo así como una regla de la cadena):

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, v, w)} = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(a, b, c)} \frac{\partial(a, b, c)}{\partial(u, v, w)}$$

Utilicemos esto para determinar el coeficiente de variación de temperatura en una **compresión adiabática**:

$$\begin{aligned} dT &= \frac{\partial T}{\partial P} \Big|_{S, N} dP \\ \frac{\partial T}{\partial P} \Big|_{S, N} &= \frac{\partial(T, S, N)}{\partial(P, S, N)} \frac{\partial(T, P, N)}{\partial(T, P, N)} = \frac{\partial(T, S, N)}{\partial(T, P, N)} \frac{\partial(T, P, N)}{\partial(P, S, N)} \\ &= \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T, N} \left( - \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P, N} \right)^{-1} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P, N} \right) \frac{T}{Nc_p} = \frac{TV\alpha}{Nc_p} = \frac{Tv\alpha}{c_p} \\ dT &= \frac{Tv\alpha}{c_p} dP \end{aligned}$$

Ejemplo, hallar la variación de la entropía en una **compresión isotérmica**:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T, N} dP = - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P, N} dP = -\alpha V dP$$

Si el gas es ideal:  $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P, N} = \frac{NR}{PV} = \frac{1}{T}$

$$dS = - \frac{NR}{P} dP$$