

1 Ejercicios matematicos

La existencia de una ecuacion de estado del tipo $f(P, T, V) = 0$ implica que podemos escribir $P = f_1(V, T)$ o $V = f_2(P, T)$ o $T = f_3(P, V)$. Estudio en general $F(x, y, z) = 0$ y $z = f(x, y)$. Sobre la superficie

$$dz = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

y en forma similar tenemos

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad y \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

Si se estas dos ultimas ecuaciones eliminamos dy obtenemos

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \right] dz$$

lo cual implica que los dos parentesis deberan ser nulos, i.e.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z} \quad y \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_x = -1$$

Es ilustrativo jugar con estas expresiones para los gases ideales. Hay otras dos magnitudes que son importantes para caracterizar las sustancias (y tienen la ventaja que todas las primeras derivas parciales pueden ser escritas en terminos de ellas y P, V, T) que son la compresibilidad (κ) y el coeficiente de expansion (β) que son definidos como $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (para un gas ideal $\beta = 1/T$) y $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ (para un gas ideal $\kappa = 1/P$) Para los liquidos y los gases tiene comportamientos diferentes.

El agua tiene un maximo de la densidad a 4°C y entre 0 y 4°C es $\beta < 0$. Por razones de estabilidad sin embargo siempre sera $\kappa > 0$.

Otras relaciones que son utiles se pueden obtener estudiando una funcion $w(x, y)$ donde x, y son dos de P, T, V y z es la tercera. Estas variables estan relacionadas entre si por la ecuacion de estado. Sera entonces $dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x dy$ y por otro lado $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \Rightarrow$

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x dy = \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_y dz + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z dy$$

que nos dan dos ecuaciones que son muy utiles

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \quad y \quad \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_y$$

Un ejemplo de este tipo de juego lo podemos usar esto para la cantidad de calor escrita escrita como funcion de P, T ; V, T o de P, V . Es $DQ = dE + PdV$

$$(P, T). \text{ Sera } dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP \quad ; \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow$$

$$DQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow C_P = \left(\frac{DQ}{dT}\right)_P = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]$$

$$(V, T). \text{ Sera } dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow$$

$$DQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] dV \Rightarrow C_V = \left(\frac{DQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$(P, V). \text{ Sera } dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP \Rightarrow DQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P + P \right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP$$

Propiedades divertidas Para definir el estado de un sistema homogeneo nos alcanza con dar cualesquiera dos de P, T, V, E, S . En forma similar cualquier derivada parcial de cualquiera respecto de cualesquiera se puede expresar en terminos de c_P, β y κ junto con P, V, T . Esto implica que estas son los unicos caracteristicas que vale la pena medir para caracterizar un sistema. Vamos a ver como es que uno saca la informacion. Considero a T y V como las variables independientes y por lo tanto quiero evaluar

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T; \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V; \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T; \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\begin{aligned} \text{Es } dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = TdS - PdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \\ &\frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] dV \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right]$$

$$\text{Que } \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]_V \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \right]_T &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \right]_V \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T^2} \end{aligned}$$

$$\text{i.e. } T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \text{ y si recordamos que } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

obtenemos que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{T\beta}{\kappa} - P$$

Por otro lado $c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \right]$ y si usamos que

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z$$

(hacemos el reconocimiento $w = E, x = V, y = T$ y $z = P$) podemos escribir

$$c_P - c_v = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{T\beta}{\kappa} * \beta v = \frac{T\beta^2}{\kappa} v > 0$$

$\Rightarrow c_P > c_v$ siempre.

Podemos ahora escribir explícitamente las derivadas parciales de S obteniendo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\beta}{\kappa} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{c_v}{T} = \frac{c_P}{T} - \frac{\beta^2}{\kappa} v$$

Un resultado colateral interesante es que $\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}$ de tal forma que toda vez que $P = \alpha T$ el calor específico a volumen constante no será función de V !!! y también será independiente de P porque

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = 0$$

Se encuentran cosas similares si usamos P, V o P, T ., es decir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V &= \frac{\kappa c_v}{\beta T}; & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P &= \frac{c_P}{\beta v T}; & \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P &= \frac{c_P}{T}; & \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= -\beta v \\ \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T &= P v \kappa - T \beta v; & \left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_V &= -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P \end{aligned}$$

Estas expresiones nos permiten escribir en forma simple el diferencial de entropía en cualquier caso en términos de los calores específicos y los coeficientes de dilatación y compresibilidad, i.e.

$$\begin{aligned} T ds &= c_v dT + \frac{T\beta}{\kappa} dv \\ T ds &= c_P dT - T v \beta dP \\ T ds &= \frac{\kappa c_v}{\beta} dp + \frac{c_P}{\beta v} dv \end{aligned}$$

lo cual nos da expresiones simples para la entropía de un gas ideal (era $\beta = 1/T$ y $\kappa = 1/P$)

$$\begin{aligned} T ds &= c_v dT + \frac{RT}{v} dv & \text{luego } s &= c_v \ln T + R \ln v + C \\ T ds &= c_P dT - \frac{RT}{P} dP & \text{luego } s &= c_P \ln T - R \ln v + C \\ T ds &= \frac{T c_v}{P} dp + \frac{T c_P}{v} dv & \text{luego } s &= c_P \ln v + c_v \ln P + C \end{aligned}$$