

FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Martín Tenti

Clase 7

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.

Energía

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

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

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

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

RELACIONES DE MAXWELL

Energía libre de Helmholtz

$$dF(T, V, N) = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} dV + \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} dN$$

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

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

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

RELACIONES DE MAXWELL

Entalpía

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

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

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

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

RELACIONES DE MAXWELL

Energía libre de Gibbs

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

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

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

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



Reducción de derivadas

De las relaciones de Maxwell se infiere que solo un grupo reducido de derivadas segundas son independientes.

Para un sistema de un solo componente tenemos: 3 variables independientes, 9 derivadas segundas, 3 relaciones de Maxwell. De modo que solo 6 derivadas segundas serán independientes.

Si fijamos N serían solo 3 derivadas independientes, lo que permite que todas las derivadas puedan escribirse en función de solo 3. Se suele elegir la representación de Gibbs y usar α , k_T y c_P .

La reducción tiene importancia práctica porque las funciones arriba nombradas son conocidas, están tabuladas en general para los distintos materiales.

Reducción de derivadas

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:

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

Reducción de derivadas

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

Reemplazando una en otra:

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

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

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 $f(x(u, y, z), y, z)$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{y,z} = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} \left. \frac{\partial x}{\partial u} \right|_{y,z} \quad (3)$$

Reducción de derivadas Compresión Isotérmica

- Ejemplo, obtener la variación de S en una **compresión isotérmica**:

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

Para un gas ideal,

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{PN} = \frac{NR}{PV} = \frac{1}{T}$$

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

Si $\alpha > 0$ y comprimimos $dP > 0 \Rightarrow dS < 0$: al comprimir debemos retirar calor para mantener T constante.

¿Qué debemos hacer cuando comprimimos el agua cerca del punto de fusión?



Reducción de derivadas Compresión Adiabática

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

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

¿Qué podemos decir de este coeficiente?



Reducción de derivadas por jacobianos

Sea u, v, w funciones de x, y, z definimos el jacobiano como el determinante:

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

Sus propiedades nos serán útiles para reducir derivadas:

Reducción de derivadas por jacobianos

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

Propiedades:

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

El intercambio de filas o columnas:

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

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

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

Usemos esto para hallar el coeficiente de variación de temperatura en una **compresión adiabática**:

Reducción de derivadas por jacobianos

Compresión adiabática: $dT = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S,N} dP$

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

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

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} \left(- \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,N} \right)^{-1}$$

$$- \left(- \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N} \right) \frac{T}{N c_p} = \frac{T V \alpha}{N c_p} = \frac{T v \alpha}{c_p}$$

$$dT = \frac{T v \alpha}{c_p} dP$$

Expansión libre:

Proceso fuera de equilibrio donde la entropía aumenta sin transferencia de calor y la energía se mantiene constante.

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U dV,$$

donde $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U$ es el coeficiente Joule.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{UN} = \frac{\partial(T, U, N)}{\partial(V, U, N)} \frac{\partial(T, V, N)}{\partial(T, V, N)}$$

$$\frac{\partial(T, U, N)}{\partial(T, V, N)} \frac{\partial(T, V, N)}{\partial(V, U, N)} = - \frac{\partial(U, T, N)}{\partial(V, T, N)} \frac{\partial(T, V, N)}{\partial(U, V, N)}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{UN} = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{TN} \left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_{VN} = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{TN} \frac{1}{Nc_v}$$

¿Qué le ocurre a un gas ideal?

ENFRIAMIENTO DE JOULE THOMSON

Se hace pasar un gas desde una región de alta presión a través de un tabique poroso hacia una región de baja presión en un recipiente con paredes adiabáticas.

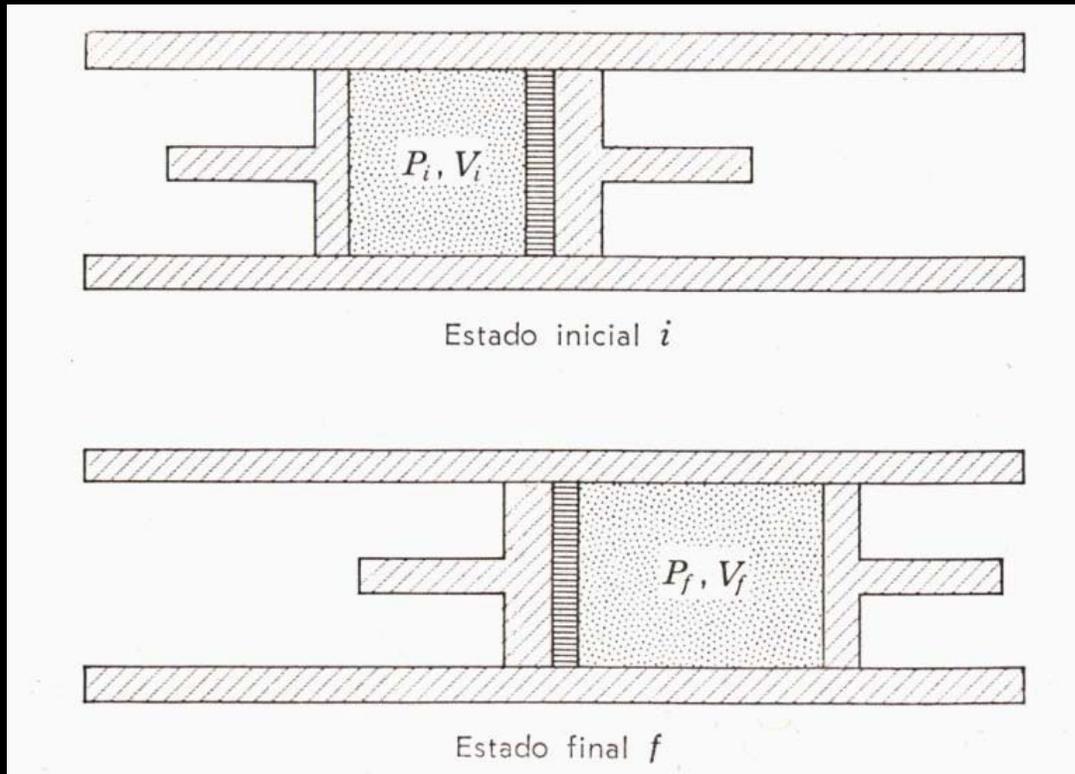
¿En qué se diferencia de una expansión libre?

La expansión de Joule Thomson también es irreversible y se producen cambios de entropía sin transferencia de calor, pero en este caso la presiones inicial y final están fijas. Por lo tanto, podemos calcular el trabajo hecho por el gas:

$$W = P_i V_i - P_f V_f = U_f - U_i \text{ (dado que } Q=0\text{)}$$

$$P_i V_i + U_i = P_f V_f + U_f$$

$$H_i = H_f$$



ENFRIAMIENTO DE JOULE THOMSON

$$H_i = H_f$$

La ecuación indica que en el proceso la entalpia final es igual a la inicial, pero recordar que es un proceso fuera de equilibrio.

Si consideramos un proceso isoentálpico para pequeñas diferencias

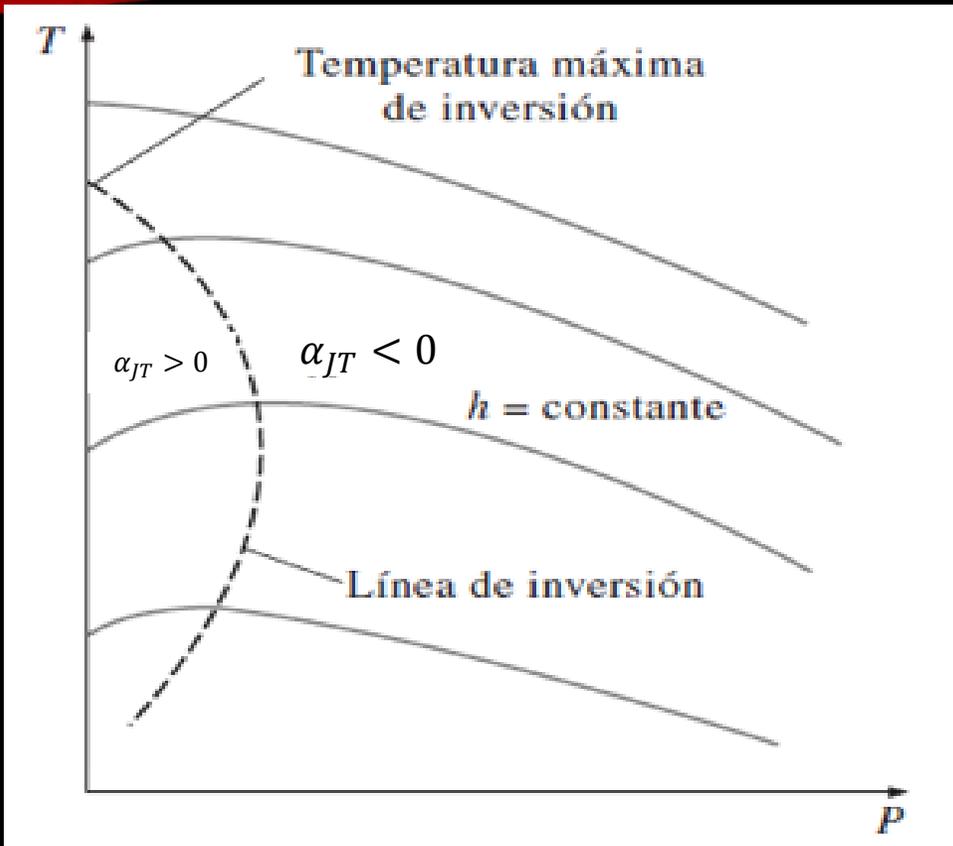
de presión escribimos: $dT = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H dP$

El coeficiente se puede escribir (problema 6 práctica 3):

$$\alpha_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1)$$

La temperatura a la que el coeficiente cambia de signo, es la temperatura de inversión:

$$T_{inv} = \frac{1}{\alpha}$$



Dependiendo de las condiciones iniciales el gas puede enfriarse o calentarse al expandirse, según sea $\alpha_{JT} > 0$ o < 0 .

La línea punteada, línea de inversión, indica los valores de T de inversión en función de T y P,

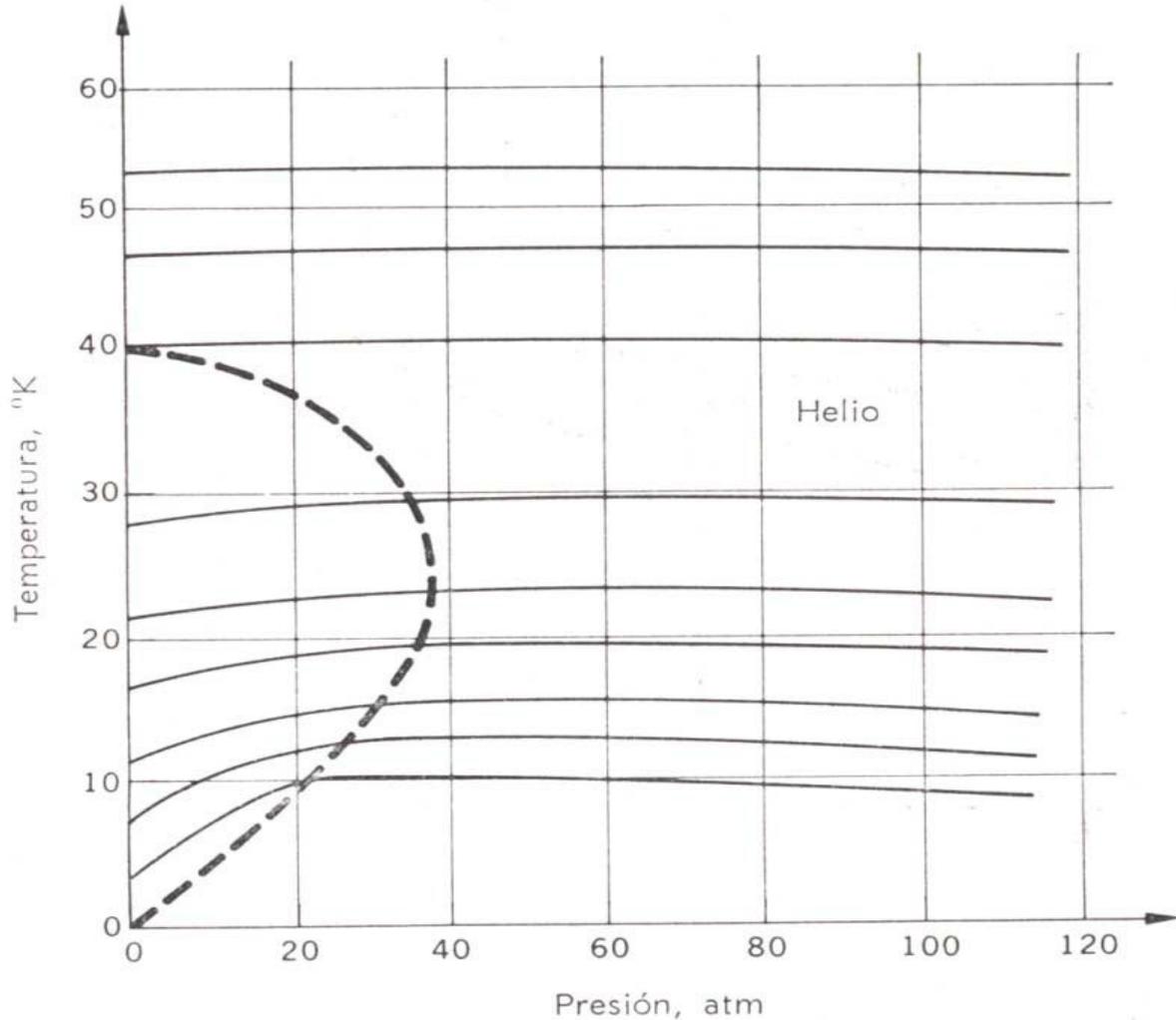
La intersección de esta curva con el eje de temperatura es el punto máximo de inversión.

Isentálpicas T(P) del He

A temperatura menor al punto máximo de inversión, al movernos a través de una isentálpica disminuyendo la presión aumentamos la temperatura mientras se cumpla que $P > P_{inv}$, pero si superamos $T = T_{inv}$ ($\alpha_{JT} = 0$) si seguimos disminuyendo la presión comenzaremos a enfriar.

¿Cómo se comportan las isentálpicas a medida que aumenta la temperatura?

Las isentálpicas pierden el máximo y no hay inversión.



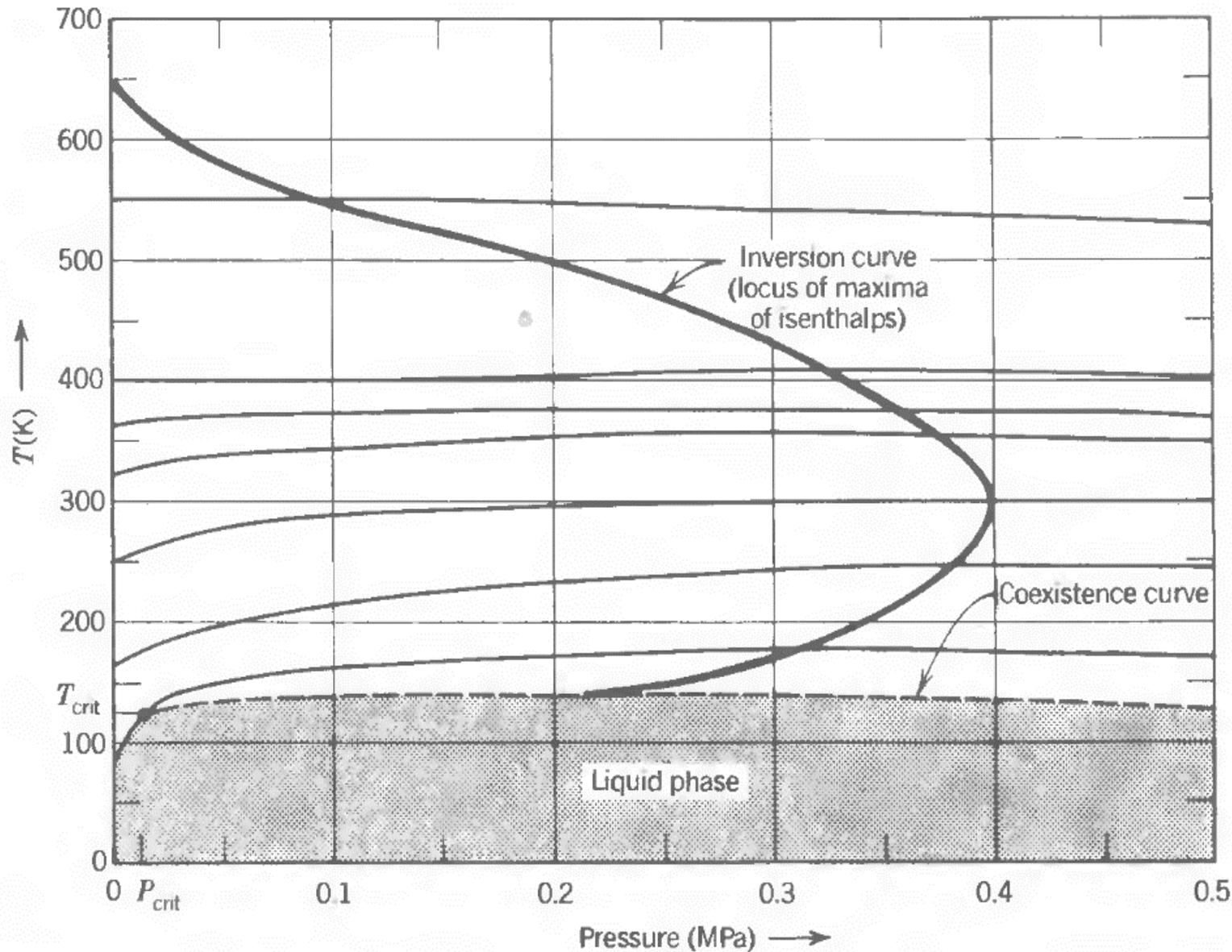
En base al comportamiento anterior, ¿cómo espera que se comporte un gas ideal?

Para un gas ideal $\alpha_{JT} = 0$, no hay variación de T

¿Cómo aplicaríamos este proceso para enfriar un gas real hasta una dada temperatura?

¿Es posible enfriar el helio con el proceso Joule-Thomson partiendo de condiciones normales de P y T?

Isentálpicas T(P) del N₂



¿Qué diferencia hay entre el caso de He y en N₂?

¿Se puede condensar N₂ con este proceso?

Si luego de enfriar el gas lo volvemos a colocar en la cámara de alta presión y repetimos el proceso podemos enfriarlo hasta que se comience a condensar.

$$\text{Cambio de entropía del N}_2: dS = \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_H dP$$

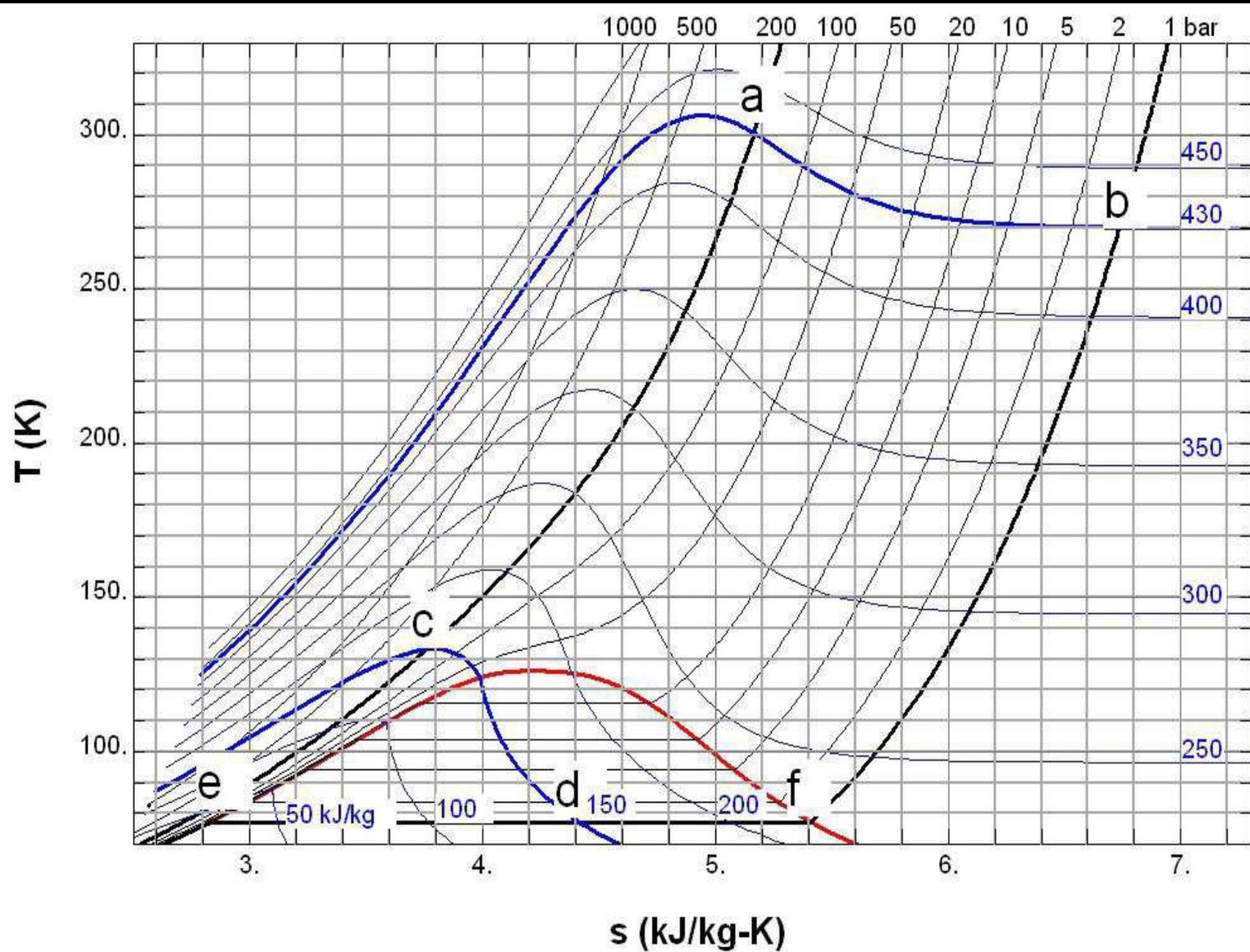
Las curvas que presentan el máximo son las isentálpicas $T(S)$, sus entalpías específicas se indican a la izquierda en kJ/kg.

Las curvas negras son las isobaras de $T(S)$, las P se indican arriba.

La curva roja es la curva de coexistencia gas-líquido, siendo el lado de baja entropía el correspondiente al líquido (veremos esto mejor en unas clases).

Si vamos de (a) a (b) decrecen P y T .

¿Qué pasa con la entropía?

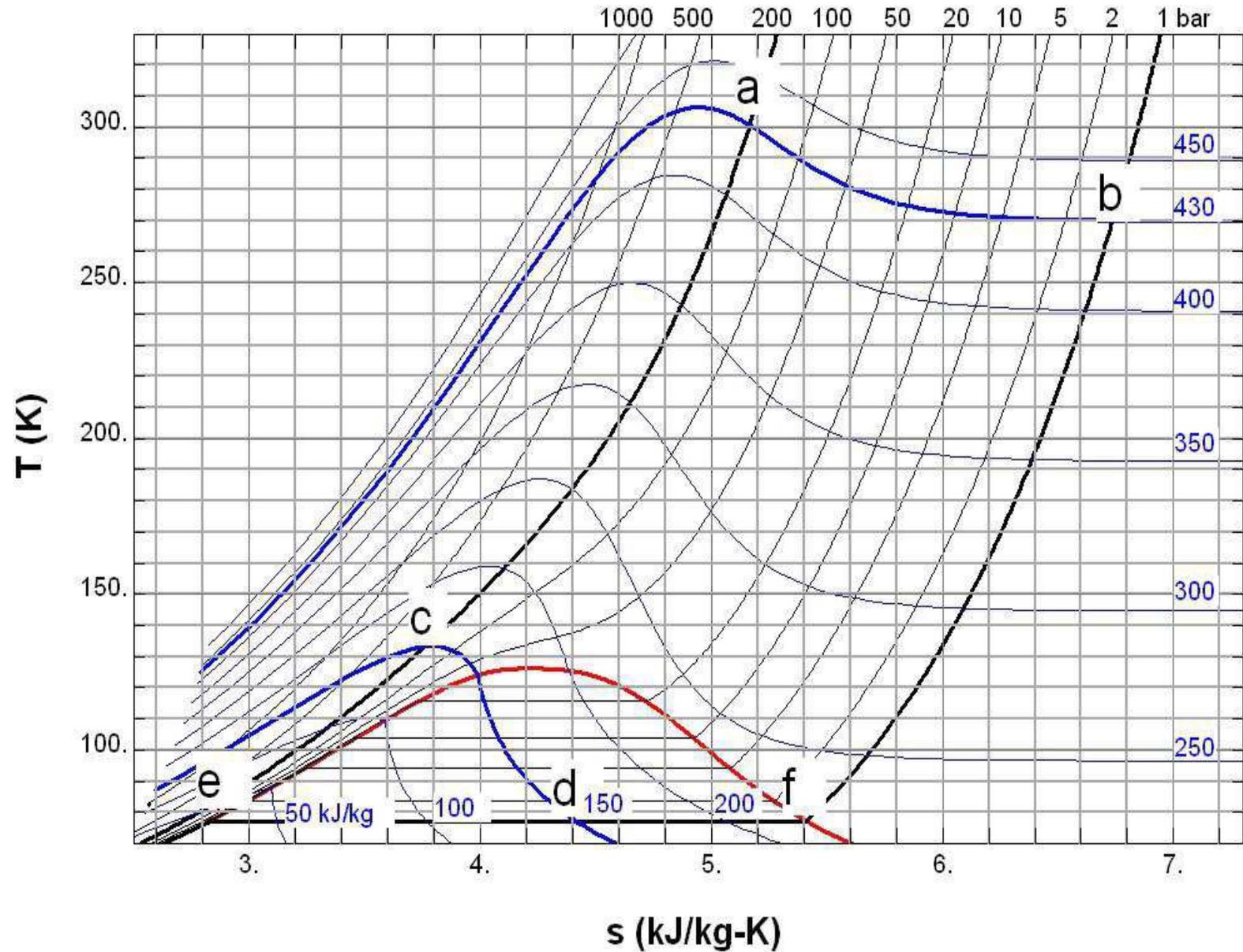


$$\text{Cambio de entropía del N}_2: dS = \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_H dP$$

¿Pueden identificar la temperatura de inversión para la curva azul?

¿Qué ocurre si partimos de c hacia d?

Cuando la curva isoentálpica $T(S)$ ($h=150\text{kJ/kg}$) alcanza la curva de coexistencia, el gas se condensa. Si continuamos el proceso hasta d tenemos un líquido con entropía $S(e)$ y un gas con mayor entropía $S(f)$ a una presión de 1bar y temperatura proximadamente 85K.





FIN
CLASE 7