Guía 1, clase 2

Monday, 29 March 2021 17:48

6. Sean x, y, z variables relacionadas por la ecuación $z = z(x, y)$. Asumiendo que se puede despejar x en función de las otras dos variables, muestre que

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

Dada una cuarta variable u tal que $x = x(y, u)$, muestre que

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y}.$$

$$z = z(x, y)$$

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

$$\longrightarrow \quad dx = \underbrace{\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}}_{=\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} dz - \underbrace{\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}}_{=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} dy$$

$$x = x(y,u) \longrightarrow z = z(x(y,u), y)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \longrightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y}$$

8. Considere un sistema de un único componente constituido por N moles de materia. Escriba en función de cantidades medibles en el laboratorio [Callen pág. 190]:

   (a) La variación de la entropía y la energía interna del sistema en una compresión isotérmica cuasi-estática si se lo lleva desde una presión p hasta una presión $p + dp$.

   (b) La variación de la temperatura y el potencial químico del sistema si el sistema se encuentra aislado adiabáticamente y si se lo lleva desde una presión p hasta una presión $p + dp$ de manera reversible.

   (c) La variación de la temperatura ante un incremento pequeño de volumen en una expansión libre.

(a) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$

Método para reducir derivadas (Callen 7.3)

Cualquier derivada a N constante (por ejemplo $(\partial p/\partial U)_G$) se puede expresar en términos de $C_V, C_p, \alpha, \kappa_T$ por el siguiente método:

1. Si la derivada tiene algún potencial termodinámico, llevarlo al numerador y eliminarlo usando la expresión de su diferencial.
2. Si la derivada tiene el potencial químico, llevarlo al numerador y eliminarlo usando Gibbs-Duhem, $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$.
3. Si la derivada tiene la entropía, entonces o bien se puede eliminar usando alguna relación de Maxwell o bien se puede expresar en términos de C_V y C_p.
4. Si la derivada tiene el volumen, se puede expresar en términos de α y κ_T.

$$dU = TdS - p\,dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_G = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_G$$

$$\vec{v} = a\vec{e}_1 + b\vec{e}_2$$

En otra base $\{\vec{e}_1', \vec{e}_2'\}$

las componentes de $\vec{v}$ son

$$v_i' = a(e_1)_i + b(e_2)_i$$

$$\boxed{T,\ S,\ p,\ V}$$

(a) $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \boxed{-V\alpha = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Variables naturales de Gibbs

$$G = U - TS + pV$$

$$dG = T\cancel{dS} - p\cancel{dV} - T\cancel{dS} - S\,dT + p\cancel{dV} + V\,dp$$

$$= -S\,dT + V\,dp$$

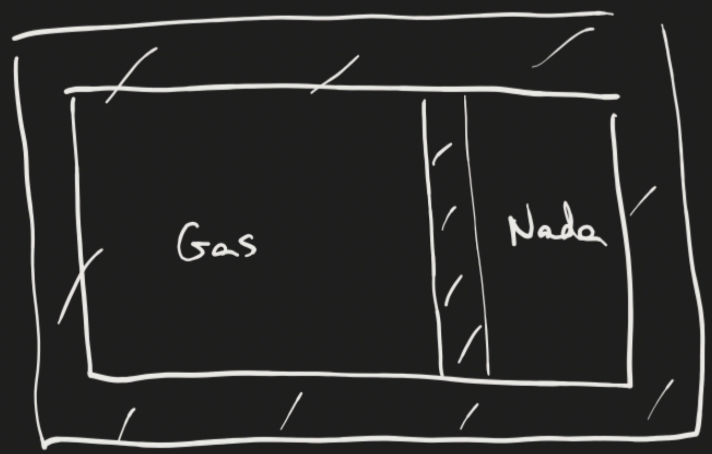
$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\overbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}^{= -V\alpha} - p\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}_{= -V\kappa_T} = -TV\alpha + pV\kappa_T$$

$$dU = T\,dS - p\,dV$$

(b) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{V\alpha T}{C_p}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\alpha, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

(c) Expansión libre:



$$dW = -P_{ext}\, dV$$

$$Q = 0, \qquad W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \dots$$