

1. Las siguientes ecuaciones pretenden ser *ecuaciones fundamentales* de sistemas termodinámicos. Sin embargo, algunas de ellas no son físicamente aceptables. Identifíquelas y especifique qué postulado no satisfacen (v_0 , θ , y R son constantes positivas) [Callen pág. 32].

$$(a) S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} [NVU]^{1/3} \quad (b) S = \left(\frac{R^2}{\theta^2}\right)^{1/3} \left[\frac{NV}{U}\right]^{2/3} \quad (c) S = NR \ln \left(\frac{UV}{N^2 R \theta v_0}\right)$$

$$(d) S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} [NU]^{1/2} \exp\left(-\frac{UV}{NR\theta v_0}\right) \quad (e) U = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right)^{1/2} \frac{S^2}{V} \exp\left(\frac{S}{NR}\right)$$

$$(a) \quad S = \alpha (NVU)^{1/3} = S(U, V, N)$$

P3: creciente ✓

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \alpha (\lambda^3 NVU)^{1/3} = \lambda \alpha (NVU)^{1/3} \\ &= \lambda S(U, V, N) \quad \text{hom. grado 1} \quad \checkmark \end{aligned}$$

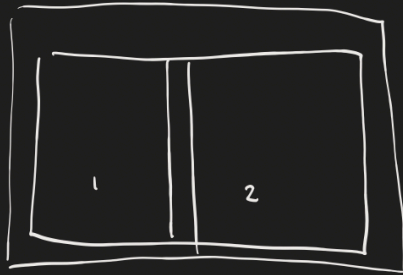
$$P4: \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{\alpha}{3} \frac{(NV)^{1/3}}{U^{2/3}} \rightarrow \infty \Rightarrow U = 0$$

$$\Rightarrow S = 0 \quad \checkmark$$

2. La ecuación fundamental del sistema A es

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{1/3} [NVU]^{1/3},$$

y la misma también es válida para el sistema B. Los dos sistemas están separados por una pared rígida, impermeable y adiabática. El sistema A tiene $V_A = 9 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ y $N_A = 3$ moles, mientras que para B, $V_B = 4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ y $N_B = 2$ moles. La energía interna del sistema compuesto es $U = U_A + U_B = 80 \text{ J}$. Grafique la entropía en función de $U_A / (U_A + U_B)$. Si la pared se hace diatérmica y se permite al sistema llegar al equilibrio, ¿cuáles serán las energías internas de cada subsistema? [Callen pág. 33]



$$S_1 = \alpha (N_1 V_1 U_1)^{1/3}, \quad S_2 = \alpha (N_2 V_2 U_2)^{1/3}$$

P2: Eq. \rightarrow Máximo de $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$

$$0 = dS_{\text{tot}} = dS_1 + dS_2 = \frac{\alpha}{3} \frac{(N_1 V_1)^{1/3}}{U_1^{2/3}} dU_1 + \frac{\alpha}{3} \frac{(N_2 V_2)^{1/3}}{U_2^{2/3}} dU_2 = \frac{\alpha}{3} \left[\frac{(N_1 V_1)^{1/3}}{U_1^{2/3}} - \frac{(N_2 V_2)^{1/3}}{U_2^{2/3}} \right] dU_1$$

Pared
diatérmica, pero
rígida e impermeable $\rightarrow dS_i = \left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{V_i, N_i} dU_i$

Sistema global
aislado $\rightarrow dU_{\text{tot}} = 0$
 $\rightarrow dU_2 = -dU_1$

$$\Rightarrow \frac{(N_1 V_1)^{1/3}}{U_1^{2/3}} = \frac{(N_2 V_2)^{1/3}}{U_2^{2/3}}$$

$$\Rightarrow U_1^{2/3} = \left(\frac{N_1 V_1}{N_2 V_2} \right)^{1/3} U_2^{2/3}$$

$$U_1 = \sqrt{\frac{N_1 V_1}{N_2 V_2}} U_2 = r (U_{\text{tot}} - U_1)$$

r

$$(1+r) U_1 = r U_{\text{tot}} \Rightarrow U_1 = \frac{r}{1+r} U_{\text{tot}}$$

3. Considere un sistema cuya ecuación fundamental es $U = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{NV}$ [Callen pág. 39].

- (a) Hallar las tres ecuaciones de estado; es decir, T , p y μ como funciones de S , V y N .
- (b) Encuentre p y μ como funciones de T , V y N . Muestre en un diagrama la dependencia de la presión con respecto al volumen a temperatura fija. Represente dos de tales isothermas indicando cuál de ellas corresponde a la temperatura más alta.

$$U = \frac{3}{NV} S^3$$

$$(a) \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{3}{NV} S^2 \quad \text{Ec. estado } T$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = + \frac{3}{NV^2} S^3 \quad \text{" } p$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} = - \frac{3}{N^2 V} S^3 \quad \text{" } \mu$$

5. Una función $f = f(x_1, \dots, x_n)$ es homogénea de primer orden si satisface que $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda f(x_1, \dots, x_n)$, donde λ es una constante cualquiera.

(a) Demuestre que $f(x_1, \dots, x_n) = \sum x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$.

(b) Sabiendo que la energía interna es una función homogénea de primer orden, muestre que $U = TS - pV + \sum \mu_i N_i$, y por lo tanto $SdT - Vdp + \sum N_i d\mu_i = 0$ (relación de Gibbs-Duhem).

(c) Con este resultado a la vista, analice la transformación de Legendre que lleva a las variables T, p y $\{\mu_i\}$. ¿Existe en este caso un verdadero potencial termodinámico?

(d) Muestre que para un sistema de un solo componente, μ es la energía libre de Gibbs por mol.

(e) Muestre que el gran potencial es $\Omega = -pV$.

(f) Sabiendo que la entropía es una función homogénea de primer orden demuestre que

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0.$$

(Relación de Gibbs-Duhem en la representación entrópica).

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$



$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda f(x_1, \dots, x_n)$$

$\downarrow \frac{\partial}{\partial x_i}$

$\downarrow \frac{\partial}{\partial x_i}$

$$\cancel{\lambda} (\partial_i f)(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \cancel{\lambda} (\partial_i f)(x_1, \dots, x_n)$$

(a) Derivando la cond. de homogeneidad resp. λ ,

$$\sum_i x_i \underbrace{(\partial_i f)(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)}_{\substack{= \\ (\partial_i f)(x_1, \dots, x_n)}} = f(x_1, \dots, x_n)$$

$$\Rightarrow \boxed{f(x_1, \dots, x_n) = \sum_i x_i (\partial_i f)(x_1, \dots, x_n)}$$

(b) En el caso de la rel. fund.,

$$\boxed{U = TS - pV + \mu N}$$

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

$$dU = T dS - p dV + \mu dN$$

$$+ S dT - V dp + N d\mu$$

$$\Rightarrow S dT - V dp + N d\mu = 0$$

Gibbs - Duhem

$$\frac{\partial T}{\partial S} dS + \frac{\partial T}{\partial V} dV + \frac{\partial T}{\partial N} dN$$

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V, N}$$

$$= \left(-\frac{S}{N} \frac{\partial T}{\partial S} + \frac{V}{N} \frac{\partial p}{\partial S} \right) dS$$

$$+ \left(-\frac{S}{N} \frac{\partial T}{\partial V} + \frac{V}{N} \frac{\partial p}{\partial V} \right) dV$$

$$+ \left(- \frac{S}{N} \frac{\partial T}{\partial N} + \frac{V}{N} \frac{\partial P}{\partial N} \right) dN$$