

Física Teórica 3 – primer cuatrimestre de 2024

Guía 1: Repaso de termodinámica

1. Las siguientes ecuaciones pretenden ser *ecuaciones fundamentales* de sistemas termodinámicos extensivos. Sin embargo, algunas de ellas no son físicamente aceptables. Identifíquelas y especifique las condiciones que no cumplen. Para este problema se recomienda leer el primer capítulo del libro de Callen. Ahí se detallan las propiedades que deben tener las ecuaciones fundamentales. En la pág. 32 figuran las funciones de este problema y muchas otras.* En estas ecuaciones, v_0 , θ y R son constantes positivas.

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

$$b) S = \left(\frac{R^2}{\theta^2} \right)^{1/3} \left(\frac{NV}{U} \right)^{2/3}$$

$$c) S = NR \log \left(\frac{UV}{N^2 R \theta v_0} \right)$$

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

$$e) U = \left(\frac{v_0 \theta}{R} \right)^{1/2} \frac{S^2}{V} \exp \left(\frac{S}{NR} \right)$$

2. Dos sistemas, A y B, están descritos por la misma ecuación fundamental,

$$S_i(U, V, N) = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{1/3} (N_i V_i U_i)^{1/3} \quad (i = A, B).$$

Los dos sistemas están separados por una pared rígida, impermeable y adiabática. El sistema A tiene energía U_A , volumen V_A y N_A moles, mientras que el sistema B tiene energía U_B , volumen V_B y N_B moles. 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]

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 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. Grafique una familia de tales isothermas.

*Las referencias corresponden a la 2da. edición del libro de Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics* (John Wiley & Sons, 1985).

4. Sea una función $f = f(x_1, \dots, x_n)$, de modo tal que $df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i$, donde $u_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$.

a) Considere la función $g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i$. Demuestre que

$$dg = \sum_{i=1}^r u_i dx_i - \sum_{i=r+1}^n x_i du_i.$$

La función g es la transformada de Legendre de f respecto de las variables x_i , con $i = r + 1, \dots, n$. Esta forma diferencial indica que las variables naturales de g son las r primeras x_i y las $n - r$ últimas u_i .

b) En la representación de energía, la ecuación fundamental para un sistema de varios componentes es una función $U(S, V, \{N_i\})$, donde $\{N_i\} = \{N_1, N_2, \dots\}$ da el número de moles de cada especie. Su diferencial, $dU = TdS - p dV + \sum \mu_i dN_i$, define las cantidades intensivas T , p y $\{\mu_i\}$. Construya las transformadas de Legendre de U que sean, respectivamente, funciones de:

- T, V y $\{N_i\}$
- T, p y $\{N_i\}$
- S, p y $\{N_i\}$
- T, V y $\{\mu_i\}$.

Estas son, respectivamente: la energía libre de Helmholtz, $F(T, V, \{N_i\})$; la energía libre de Gibbs, $G(T, p, \{N_i\})$; la entalpía, $H(S, p, \{N_i\})$; y el "gran" potencial o potencial de Landau, $\Omega(T, V, \{\mu_i\})$. Escriba en cada caso sus formas diferenciales. ¿Es posible realizar una transformación a las variables S, T y p ?

c) Escriba los cinco potenciales, U, H, F, G y Ω , para el sistema del problema 3.

5. Una función $f(x_1, \dots, x_n)$ es homogénea de grado uno si satisface que

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

donde λ es cualquier número positivo. Por ejemplo, $f(x, y) = xe^{x/y}$.

- a) Demuestre que $f(x_1, \dots, x_n) = \sum x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$. (Caso particular del teorema de Euler para las funciones homogéneas). Sofoque su incredulidad comprobando explícitamente este resultado para la función $f(x, y) = xe^{x/y}$.
- b) Suponiendo que la energía interna es una función homogénea de primer grado en las variables extensivas S, V y $\{N_i\}$, muestre que $U = TS - pV + \sum \mu_i N_i$. Esta es la relación de Euler. Muestre, entonces, que $SdT - Vdp + \sum N_i d\mu_i = 0$. Esta es la relación de Gibbs-Duhem.
- c) Muestre que el gran potencial es $\Omega = -pV$.

- d) Muestre que para un sistema de este tipo y de un solo componente, μ es la energía libre de Gibbs por mol.
- e) Demuestre que si la función $U(S, V, \{N_i\})$ es homogénea entonces $S(U, V, \{N_i\})$ también lo es, y además

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

Esta es la relación de Gibbs-Duhem en la representación entrópica.

6. Sean x, y, z cantidades que satisfacen la relación funcional $f(x, y, z) = 0$, y sea w una función únicamente de dos de esas variables. Muestre que

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

7. a) **Relaciones de Maxwell.** Para toda diferencial exacta $dw = A dx + B dy + \dots$ se cumple $\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$, etc. Aplique esta propiedad para obtener igualdades entre las derivadas segundas de los potenciales termodinámicos U, F, G y H . Estas igualdades se conocen como relaciones de Maxwell.

- b) **Ecuaciones TdS.** Dejando de lado los números de partículas, la entropía puede considerarse función de distintos pares de variables experimentalmente medibles, $S(T, V), S(T, p), S(V, p)$; entendiendo, por supuesto, que en cada caso $S(\cdot, \cdot)$ es una función diferente. Escriba TdS en cada par de variables, siempre en términos de cantidades directamente medibles (calores específicos, compresibilidades, coeficientes de dilatación, etc.). La primera va como ejemplo:

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = C_V dT + \frac{T\alpha}{\kappa_T} dV.$$

- c) A partir de los resultados anteriores, verifique las siguientes identidades:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p,$$

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T},$$

donde C_p y C_V son los calores específicos a presión y volumen constante y

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

- d) Demuestre que para un gas ideal con $c_V = 3R/2$, $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$ y $c_p = 5R/2$.

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]:

- La variación de la entropía y la energía interna del sistema en una compresión isotérmica cuasiestática si se lo lleva desde una presión p hasta una presión $p + dp$.
- La variación de la temperatura y el potencial químico si el sistema se encuentra aislado adiabáticamente y se lo lleva desde una presión p hasta una presión $p + dp$ de manera reversible.
- La variación de la temperatura ante un incremento pequeño de volumen en una expansión libre.

9. Definiremos gas ideal como aquel que, además de ser extensivo, verifica las siguientes condiciones:

- Si T y N son constantes, la energía interna no depende del volumen.
 - Si T y N son constantes, la entalpía no depende de la presión.
- Encontrar la ecuación de estado y la entropía. ¿Alcanzan las hipótesis para definir completamente el sistema? ¿Qué puede decirse del calor específico?
 - Suponga que $c_V = mR$, donde m es una constante. Escriba la ecuación fundamental para la entropía y las asociadas a cada potencial termodinámico, U , H , F y G . Calcule $\mu(V, T, N)$.

10. Un mol de una sustancia posee las siguientes características:

- A una temperatura de referencia T_0 , el trabajo que realiza en una expansión reversible de V_0 a V es

$$W = RT_0 \log\left(\frac{V}{V_0}\right),$$

donde V_0 es un volumen de referencia.

- La entropía está dada por

$$S = \frac{V_0 R}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^a,$$

donde a es una constante.

- Encuentre las ecuaciones fundamentales para F , U y S .
- Encuentre la ecuación de estado.
- Encuentre el trabajo realizado a una temperatura arbitraria constante T .

11. Un resorte cambia de comportamiento si, manteniendo constante la temperatura, se lo estira más allá de cierta longitud. El cambio en el resorte puede tratarse como una transición de fase. Para pequeños estiramientos (la fase normal del resorte), su energía libre de Helmholtz está dada por

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}kx^2,$$

donde M es la masa del resorte y $x = L/M$ es su longitud por unidad de masa (usamos A en lugar de F ya que hay fuerzas involucradas). Cuando el resorte se ha estirado demasiado y se ha producido la transición a su nueva fase, la energía libre es

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}h(x - x_0)^2 + c.$$

En estas ecuaciones, k , h , x_0 y c son todas independientes de x pero pueden depender de T . Asimismo $h < k$ (el resorte se *ablanda*) y tanto c como x_0 son mayores que cero para todo valor de T .

- Si f es la tensión, determinar la ecuación de estado $f(T, x)$ para longitudes pequeñas y grandes.
- En forma similar, determinar los potenciales químicos $\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial M} \right)_{T,L}$.
- Mostrar que $\mu M = A - fL$.
- Encontrar la fuerza que a una dada temperatura desencadena el cambio de fase del resorte.
- Determinar el cambio discontinuo en x cuando el resorte cambia de fase.