

Física Teórica 3 – 1er cuatrimestre de 2018

Guía 1: Termodinámica

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*].

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

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

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]

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 isotermas indicando cuál de ellas corresponde a la temperatura más alta.

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 $i = r+1, \dots, n$.

*Ésta y todas las referencias que siguen corresponden a la 2da. edición del libro de Callen.

(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, $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i$, define las cantidades intensivas T , p y $\{\mu_i\}$. Construya las transformadas de Legendre de U que sean, respectivamente, funciones de:

- i. T, V y $\{N_i\}$
- ii. T, p y $\{N_i\}$
- iii. S, p y $\{N_i\}$
- iv. T, V y $\{\mu_i\}$.

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

(c) No se vaya sin escribir los 5 potenciales termodinámicos (U, H, F, G, Ω) para el sistema del problema 3.

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).

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

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

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

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

7. (a) **Relaciones de Maxwell.** Para toda diferencial exacta $dw = Adx + Bdy + \dots$ 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 cada potencial termodinámico, 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, $S(T, V)$, $S(T, p)$, $S(V, p)$; entendiéndose, 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:

$$TdS = C_V dT + T(\partial p/\partial T)_V dV.$$

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

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

donde C_p y C_V son los calores específicos a presión y volumen constante, respectivamente, 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 $c_V = 3R/2$ se cumple $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$ 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]:

(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.

9. Definiremos gas ideal como aquel que 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.
- (a) Encontrar la ecuación de estado y la entropía para ese gas. ¿Alcanzan las hipótesis para definir completamente el sistema o queda alguna libertad? ¿Qué puede decirse del calor específico?
- (b) 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 cilindro contiene un pistón interno, a cada lado del cual hay un mol de gas ideal monoatómico ($c_V = 3R/2$). El cilindro se encuentra en contacto térmico con una fuente a temperatura T . Todas las paredes son diatérmicas. Los volúmenes iniciales de los dos subsistemas son V_{1i} y V_{2i} . El pistón se desplaza cuasiestáticamente de manera que los volúmenes finales resultan V_{1f} y V_{2f} , respectivamente. ¿Cuánto varió la energía interna del gas? ¿Cuánto trabajo realizó el sistema? ¿Cuánto varió su energía libre de Helmholtz? [Callen pág. 159]
11. Una sustancia posee las siguientes características:
- A una temperatura de referencia T_0 el trabajo que realiza en una expansión de V_0 a V es $W = RT_0 \log \frac{V}{V_0}$, donde V_0 es un volumen de referencia. Tanto T_0 como V_0 **son cantidades fijas**.
 - La entropía está dada por $S = \frac{V_0 R}{V} \left(\frac{T}{T_0} \right)^a$, donde a es una constante.
- (a) Encuentre las ecuaciones fundamentales para la energía libre de Helmholtz, U y S .
- (b) Encuentre la ecuación de estado.
- (c) Encuentre el trabajo realizado a una temperatura arbitraria constante T .
12. Considere un cuerpo paramagnético con una susceptibilidad magnética isotérmica $\chi_T(T)$. Obtenga F como función de la magnetización M y la temperatura. Calcule U y S .
13. Considere un resorte que sigue la ley de Hooke: cuando el resorte está estirado (o comprimido) a T constante, su elongación es proporcional a la tensión

$$f(T, l) = k(T) (l - l_0),$$

donde f es la tensión, l es la longitud del resorte y l_0 su longitud natural. La constante elástica k depende de T , pero se asume que el rango de tensiones y temperaturas en el que se trabaja permite considerar l_0 como una constante. Determinar la energía libre de Helmholtz, la energía interna y la entropía como funciones de x . *Aclaración:* sin ser dato ninguno de los calores específicos, el resultado dependerá de funciones desconocidas de T . Trate de acotar al máximo el número y la forma de estas funciones. La dependencia en x debe darse explícitamente.

14. Un resorte pierde sus propiedades habituales si, manteniendo constante la temperatura, se lo estira más allá de cierta longitud límite. El cambio en el resorte puede tratarse como una transición de fase. Para pequeños estiramientos (la fase usual del resorte), su energía libre de Helmholtz está dada por

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

siendo M la masa del resorte y $x = L/M$ su longitud por unidad de masa. Cuando el resorte se ha estirado demasiado y se ha producido la transición a su nueva fase, la energía libre es

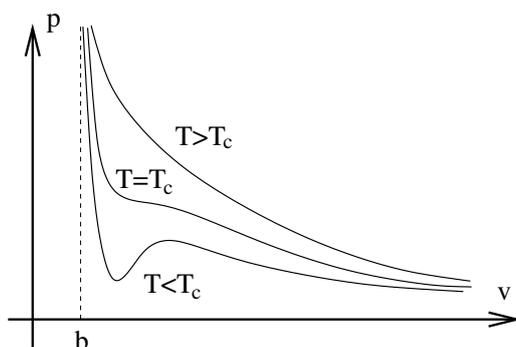
$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}h(x - x_0)^2 + c.$$

En estas ecuaciones, k , h , x_0 y c son todas independientes de x pero pueden depender de T . Asimismo $k > h$ 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.
15. En la figura se representan algunas isothermas del gas de Van der Waals, cuya ecuación de estado es

$$p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

donde a y b son constantes positivas y k es la constante de Boltzmann (v es el volumen por partícula).



- Calcule la temperatura crítica T_c para la cual la isoterma presenta un punto de inflexión, y encuentre dicho punto (v_c, p_c) .
- Argumente por qué no es física la parte de las isothermas a $T < T_c$ en que p aumenta con v . A esas temperaturas, entonces, tenemos dos ecuaciones de estado separadas, una para volúmenes chicos y otra para volúmenes grandes, en analogía con el problema anterior. Discuta por qué podemos identificar estas dos ecuaciones de estado con la de un líquido y la de un gas.

- (c) Proponga un método para determinar la presión a la cual ocurre la transición de fase líquido-gas (construcción de Maxwell). Traduzca este método en ecuaciones. Grafique cualitativamente la presión de la transición en función de la temperatura (curva de coexistencia), y también las isothermas físicas a $T < T_c$.
- (d) Pruebe que, si nos acercamos a la temperatura crítica a lo largo de la curva de coexistencia, se cumple $v - v_c \sim (T_c - T)^{1/2}$. Pruebe también que $v - v_c \sim (p - p_c)^{1/3}$ cuando $T = T_c$ y $p \rightarrow p_c$, y que $\kappa_T \sim (T - T_c)^{-1}$ cuando $p = p_c$ y $T \rightarrow T_c^+$.