

Física Teórica 3 – 1er. cuatrimestre de 2019

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 la o 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*.

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

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

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

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

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

(v_0 , θ y R son constantes positivas).

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

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

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 .

*Ésta y todas las referencias que siguen corresponden a la 2da. edición del libro de Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*.

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 isotermas.

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 $\{\mu_i\}$.

Éstas son: 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 5 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 1 si satisface que

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

donde λ es una constante cualquiera. 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 $U = TS - pV + \sum \mu_i N_i$, y por lo tanto $SdT - Vdp + \sum N_i d\mu_i = 0$ (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) Por último, si en lugar de U considera a S como cantidad fundamental, demuestre que si la función $U(S, V, \{N_i\})$ es homogénea entonces $S(U, V, \{N_i\})$ también lo es, y además

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

(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, $S(T, V), S(T, p), S(V, p)$; 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 cuasiestática si se lo lleva desde una presión p hasta una presión $p + dp$.
- b) 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.
- 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. 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 $W = RT_0 \log\left(\frac{V}{V_0}\right)$, donde V_0 es un volumen de referencia.
- La entropía está dada por $S = \frac{V_0 R}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha$, donde α es una constante.

Tanto T_0 como V_0 **son cantidades fijas**.

- 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 .

11. 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 .

12. 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 l . *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 l debe darse explícitamente.

13. Un resorte cambia de comportamiento 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 (usamos A en lugar de F para la energía libre 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

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

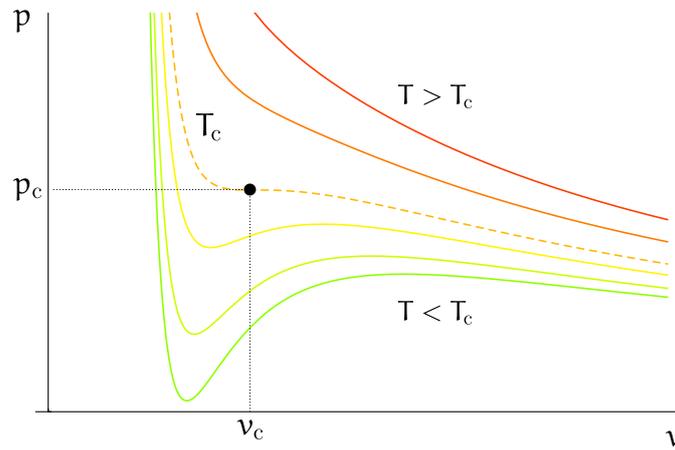
En estas ecuaciones, k , h , x_0 y c son todas independientes de x pero pueden depender de T . Asimismo $h < k$ (el resorte se *ablanda*) y tanto c como x_0 son mayores que cero para todo valor de T .

- 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.

14. En la primera figura de la página siguiente se representan algunas isothermas del gas de Van der Waals, cuya ecuación de estado es

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

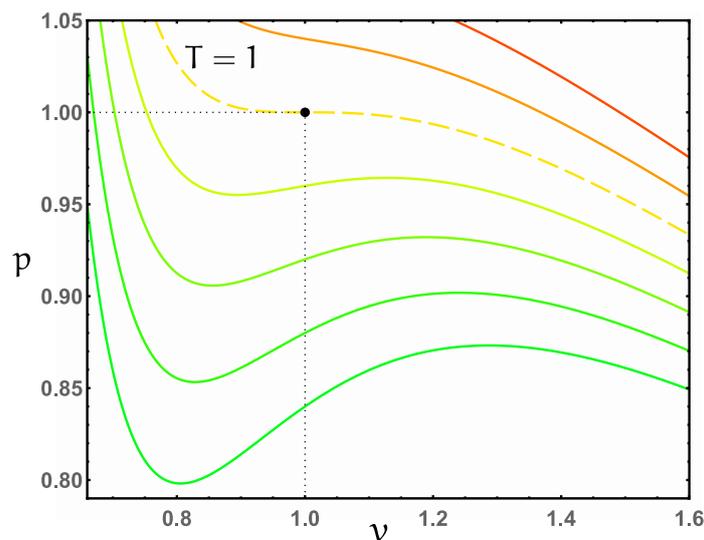
donde a y b son constantes positivas, k es la constante de Boltzmann y $v = V/N$. Según se ve en la figura, existe una temperatura crítica tal que si $T > T_c$ la función $p(v)$ es monótona decreciente, mientras que para $T < T_c$ la función $p'(v)$ cambia de signo.



- Encuentre T_c . (La condición que determina T_c involucra los valores de las primeras dos derivadas de p respecto de v).
- El par de coordenadas del punto de inflexión de la curva $p(v)$ para $T = T_c$ define los valores críticos p_c y v_c . Encuentre estos valores.
- Argumente por qué no es física la parte de las isothermas a $T < T_c$ en que p aumenta con v . Cada tramo de las isothermas en donde $p' < 0$ representa una ecuación de estado válida asociada a una fase determinada. Podemos identificar estas dos ecuaciones de estado con la de un líquido y la de un gas, respectivamente.
- Definiendo variables *reducidas* a través de las relaciones $T = T_r T_c$, $v = v_r v_c$ y $p = p_r p_c$, mostrar que la ecuación de estado adquiere una forma universal:

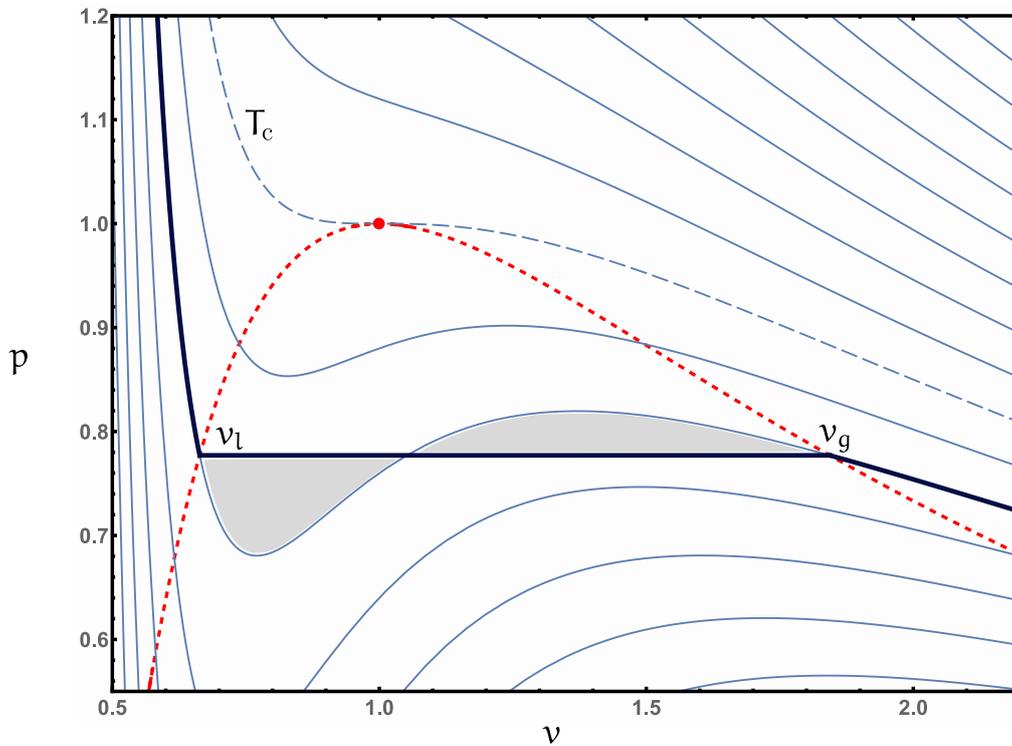
$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}. \quad (1)$$

Prescindiendo de los subíndices r , en términos de las variables reducidas la siguiente figura muestra algunas isothermas en la región vecina al punto crítico.



Queda claro que v como función de p en la región $T < 1$ puede tomar 3 valores, correspondientes a las 3 raíces reales de la ecuación cúbica en v obtenida a partir de (1). Puede resultar útil escribir esta ecuación.

e) Usando la construcción de Maxwell o de *áreas iguales* escriba la relación que deben satisfacer v_l y v_g para cada valor de T , donde v_l es el volumen específico al iniciarse la transición de líquido a gas y v_g es el volumen específico al terminar la transición, como muestra la tercera figura. En la figura se muestra la construcción de Maxwell para la isoterma en trazo grueso. Dentro de la zona de coexistencia, la isoterma física es horizontal.



f) * Encuentre numéricamente y grafique la curva que limita la región de coexistencia líquido-gas (curva roja con forma de campana en la tercera figura).

[Callen pág. 240 y 241].