

Física Teórica 3 - 1er. cuatrimestre de 2012

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 $V_A = 9 \cdot 10^{-6} \text{m}^3$ y $N_A = 3$ moles, mientras que para B , $V_B = 4 \cdot 10^{-6} \text{m}^3$ 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].

- Hallar las tres ecuaciones de estado correspondientes.
- Encuentre el valor de μ en función 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.

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 $u_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j}$.

- Si definimos la función $g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i$, demuestre que $g = g(x_1, \dots, x_r, u_{r+1}, \dots, u_n)$.
- Sabiendo que la diferencial de la energía interna se expresa como $dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$, construya las transformadas de Legendre de la energía que sean funciones naturales de T, V y n (energía libre de Helmholtz, A); de T, p y n (energía libre de Gibbs, G); y de S, p y n (entalpía H). Escriba en cada caso sus formas diferenciales. Analice la transformación a las variables T, p y μ . ¿Es posible realizar una transformación a las variables S, T y p ?

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

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 $f(x_1, \dots, x_n) = \sum_i x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j}$.

(b) Sabiendo que la energía interna es una función homogénea de primer orden, demuestre que $U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$ y por lo tanto $0 = SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i$ (relación de Gibbs-Duhem). Asimismo, muestre que para un sistema de un sólo componente, μ es la energía libre de Gibbs por mol.

(c) Sabiendo que la entropía es una función homogénea de primer orden demuestre que $Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_i N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0$ (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

(a) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_w$.

(b) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_w}$.

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

(d) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z$.

Sabiendo que para una diferencial exacta $dw = Adx + Bdy$ se cumple $\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$

(a) Obtenga las relaciones de Maxwell a partir de las funciones termodinámicas U, A, G y H .

(b) Verifique las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_{T,n} &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{V,n}, \\ \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_{T,n} &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_{p,n}, \\ C_p - C_V &= VT \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \end{aligned}$$

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

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

7. Definiremos gas ideal como aquel que verifica las siguientes condiciones:

- Si T es constante, la energía interna no depende del volumen.
- Si T es constante, la entalpía no depende de la presión.

Encontrar la ecuación de estado y la entropía para ese gas. ¿Alcanzan las hipótesis para definir completamente el sistema o queda alguna libertad?

8. Demuestre que para un gas monoatómico ideal con $c_v = 3/2R$ se cumple $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$ y $c_p = 5/2R$.

9. Considere un sistema de un único componente constituido por N moles de materia. Escriba en función de cantidades medibles en 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 un proceso de expansión libre.

10. Calcule el coeficiente de dilatación α y la compresibilidad isotérmica κ_T en función de p y V , para un sistema que cumple la ecuación de estado de Van der Waals:

$$p = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{N^2a}{V^2}.$$

11. Un cilindro contiene un pistón interno, a cada lado del cual hay un mol de gas ideal monoatómico. Las paredes del cilindro son diatérmicas y el mismo se encuentra en contacto térmico con una fuente a temperatura $T_f = 0^\circ\text{C}$. Los volúmenes iniciales de los dos subsistemas son $10l$ y $1l$. El pistón se desplaza cuasiestáticamente de manera que los volúmenes finales resultan $6l$ y $5l$ respectivamente. ¿Cuánto varió la energía interna del gas? ¿Cuánto trabajo realizó el sistema? ¿Cuánto varió su energía libre de Helmholtz?

12. Considere un resorte que sigue la ley de Hooke, o sea que la elongación x es proporcional a la tensión f cuando está estirado a T constante. La constante de proporcionalidad es dependiente de la temperatura. Determinar la energía libre A , la energía interna y la entropía S como funciones de x (despreciar la expansión térmica).

13. Un resorte se arruina si se estira más allá de cierta longitud límite. Antes de que esto suceda (pequeñas longitudes) la energía libre del resorte está dada por

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

siendo M la masa del resorte y x su longitud por unidad de masa. Luego de romperse (grandes longitudes)

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

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 .

- (a) Si f es la tensión, determinar la ecuación de estado $f(T, x)$ del resorte para longitudes pequeñas y grandes.
 (b) En forma similar, determinar los potenciales químicos

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial M} \right)_{T,L},$$

donde L es la longitud total del resorte.

- (c) Mostrar que

$$\mu = \frac{A}{M} - fx.$$

- (d) Encontrar la fuerza que a una dada temperatura rompe el resorte.
 (e) Determinar el cambio discontinuo en x cuando el resorte se rompe.

14. Considere un cuerpo paramagnético con una susceptibilidad magnética isotérmica χ_T . Obtenga la energía libre A como función de la magnetización M y la temperatura T . Encuentre la expresión de la energía interna U y la entropía S .

15. 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) Calcule la energía libre de Helmholtz.
 (b) Encuentre las ecuaciones fundamentales para U y S .
 (c) Encuentre la ecuación de estado.
 (d) Encuentre el trabajo realizado a una temperatura arbitraria constante T .