

## Física Teórica 3 – primer cuatrimestre de 2025

### 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 y el capítulo 9 del libro de Swendsen. Ahí se detallan las propiedades que deben tener las ecuaciones fundamentales. En la página 32 del libro de Callen figuran las funciones de este problema y muchas otras.\* En estas ecuaciones,  $v_0$ ,  $\theta$  y  $R$  son constantes positivas.

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

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

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

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

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

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  $N_A$  partículas, mientras que el sistema B tiene energía  $U_B$ , volumen  $V_B$  y  $N_B$  partículas. 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  $T$ ,  $P$  y  $\mu$  como funciones de  $S$ ,  $V$  y  $N$ .
- Encuentre  $P$  y  $\mu$  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 segunda 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 partículas 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 funciones de las variables indicadas en cada caso:

i) La energía libre de Helmholtz,  $F(T, V, \{N_i\})$ .

ii) La energía libre de Gibbs,  $G(T, P, \{N_i\})$

iii) La entalpía,  $H(S, P, \{N_i\})$ .

iv) El gran potencial o potencial de Landau,  $\Omega(T, V, \{\mu_i\})$ .

c) ¿Es posible realizar una transformación a las variables  $S$ ,  $T$  y  $P$ ?

d) Escriba los cinco potenciales,  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  y  $\Omega$ , para el sistema del problema 3.

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

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

donde  $\lambda$  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) Bajo las mismas condiciones, muestre que el gran potencial es  $\Omega = -PV$ . Después no se olvide de que esto sólo vale para sistemas hidrostáticos extensivos.

- d) Muestre que para un sistema de este tipo y de un solo componente,  $\mu$  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 todo diferencial exacto  $dw = A dx + B dy + \dots$  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 (capacidades caloríficas, compresibilidades, coeficientes de dilatación, etc.). La primera va como ejemplo:

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

$C_V$  y  $C_P$  son las capacidades caloríficas a volumen y presión constante, respectivamente, y

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

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

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \quad C_P - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}.$$

- d) Demuestre que  $C_P/C_V = \kappa_T/\kappa_S$ , donde  $\kappa_S$  es la compresibilidad adiabática.
- e) Escriba  $C_V$  y  $C_P$  sólo en términos de las compresibilidades, del coeficiente de dilatación, del volumen y de la temperatura.

8. Considere un sistema de un único componente, no necesariamente extensivo, compuesto por  $N$  partículas. Escriba en función de cantidades medibles (Callen pág. 190):
- La variación de la entropía y la energía interna del sistema en una compresión isotérmica reversible 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. En el caso del potencial químico, asuma que el sistema es extensivo y amplíe el conjunto de las cantidades medibles para incluir la entropía por partícula.
  - 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  $c_V = mk$ , donde  $m$  es una constante. Escriba las ecuaciones fundamentales para  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $F$  y  $G$ . Calcule  $\mu(V, T, N)$ .
10. Un mol de determinada sustancia tiene las siguientes propiedades:
- A una temperatura de referencia  $T_0$  (y sólo a esta temperatura), el trabajo que realiza en una expansión reversible de  $V_0$  a  $V$  es
 
$$W = kT_0 \log\left(\frac{V}{V_0}\right),$$
 donde  $V_0$  es un volumen de referencia.
  - La entropía está dada por
 
$$S = \frac{V_0 k}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha,$$
 donde  $\alpha$  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. Si se mantiene la temperatura constante, el comportamiento de una muestra cilíndrica de determinado material elástico cambia si la muestra es estirada más allá de cierta longitud. Este cambio está asociado a una transición de fase. Para deformaciones pequeñas (la fase normal del material), la energía libre de Helmholtz de la muestra está dada por

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}k_1(x - \ell_1)^2,$$

con  $x = L/M$ , donde  $L$  y  $M$  son la longitud y la masa de la muestra. Para deformaciones suficientemente grandes (la fase deformada del material), la energía libre es

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}k_2(x - \ell_2)^2 + c.$$

En estas expresiones,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\ell_1$ ,  $\ell_2$  y  $c$  son constantes positivas que no dependen de  $x$ , aunque pueden depender de  $T$ . Además,  $k_2 < k_1$  y  $\ell_1 < \ell_2$ .

Encuentre la variación en la longitud de la muestra durante la transición de fase, cuando la muestra pasa de estar completamente en la fase normal a estar completamente en la fase deformada.