Termodinámica y Mecánica Estadística I

Guía 5 (27 de abril de 2017)

Problema 1: Demuestre que

$$\text{a)}\ C_{Y,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{Y,n} \qquad \text{b)}\ \left(\frac{\partial H}{\partial Y}\right)_{T,n} = T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{Y,n} - X$$

$$\text{c)}\ C_{X,n} = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{X,n}$$

donde H es la entalpía, F la energía libre de Helmholtz, X una variable extensiva e Y una variable intensiva.

Problema 2: Obtenga las siguientes relaciones de Maxwell a partir de F:

$$\text{a)}\ \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{X,n} \qquad \text{b)}\ \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,X} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{X,n}$$

$$\text{c)}\ \left(\frac{\partial Y}{\partial n}\right)_{T,X} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial X}\right)_{T,n} \qquad \text{d)}\ \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,X,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,X,n_i}$$

Problema 3: Halle la ecuación fundamental para el gas ideal monoatómico en la representación de Helmholtz, en la representación entálpica y en la representación de Gibbs. Suponga que es constante el calor específico a volumen constante (independiente de la temperatura). En cada caso encuentre las ecuaciones de estado a partir de la ecuación fundamental.

Problema 4: La ecuación fundamental para un gas ideal puede expresarse en forma general por

$$S = \frac{n}{n_o} S_o + n\,\gamma\left(\frac{U}{n}\right) + nR\,\ln\left(\frac{V\,n_o}{V_o\,n}\right) \ .$$

La función $\gamma(U/n)$ queda determinada por la estructura interna de las moléculas y debe cumplir $\gamma(U_o/n_o) = 0$ en el estado de referencia, de forma tal que $S = S_o$.

Encuentre la ecuación fundamental para el oxígeno diatómico (O_2) en la representación de Helmholtz. Suponga que el oxígeno es un gas ideal cuyo calor específico a presión constante está dado por

$$c_P = A + BT + CT^2 \ .$$

Problema 5: Halle la ecuación fundamental de una mezcla de gases ideales monoatómicos en las representaciones de Helmholtz y de Gibbs.

Problema 6: Encuentre la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico en la representación

$$S\left[\frac{P}{T}, \frac{\mu}{T}\right] \equiv S - \frac{P}{T}V + \frac{\mu}{T}n \ .$$

Encuentre las ecuaciones de estado por diferenciación de esta ecuación fundamental.

Problema 7: Considere el sistema magnético del problema 9 de la Guía 3, suponiendo ahora C_M constante.

a) Exprese el diferencial de entropía. Determine la ecuación fundamental en la representación entrópica cuando $M = f(B_o/T)$. Encuentre una expresión explícita para el caso de la ley de Curie: $M = nDB_o/T$.

b) Exprese el diferencial de los restantes potenciales termodinámicos generalizados al trabajo magnético: entalpía y energías libres de Helmholtz y Gibbs.

Determine además las expresiones correspondientes para el caso en que el sistema satisface la ley de Curie. En este caso exprese también estas funciones en términos de la temperatura.

Problema 8: Considere un sistema físico para el cual el primer (y segundo) principio de la termodinámica se escribe

$$\mathrm{d}M = \theta\,\mathrm{d}\alpha + \boldsymbol{\Omega}\cdot\,\mathrm{d}\boldsymbol{L} + \phi\,\mathrm{d}Q\ ,$$

donde cada una de las magnitudes involucradas tiene un significado físico preciso: α juega el rol de la entropía y los términos $\boldsymbol{\Omega}\cdot\,\mathrm{d}\boldsymbol{L}$ y $\phi\,\mathrm{d}Q$ son términos de trabajo.

a) A partir de esta expresión, y suponiendo que $\alpha, \boldsymbol{L}$ y Q son todas cantidades independientes, dé una expresión general para obtener las correspondientes energías libres de Helmholtz, Gibbs y entalpía.

b) Demuestre las siguientes identidades de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Q}\right)_{\theta,\boldsymbol{L}} - \phi = -\theta\left(\frac{\partial \phi}{\partial \theta}\right)_{\boldsymbol{L},Q}$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{\theta,\boldsymbol{L}} = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial \theta}\right)_{\boldsymbol{L},Q}$$

$$\left(\nabla_{\boldsymbol{L}}\alpha\right)_{\theta,Q} = -\left(\frac{\partial \boldsymbol{\Omega}}{\partial \theta}\right)_{\boldsymbol{L},Q}$$

Nota: Desde un punto de vista formal, es posible desarrollar una termodinámica de agujeros negros. En ese caso, la entropía tiene que ver con el área de la superficie del horizonte de eventos: $A = 4\pi R_g$, donde $R_g = 2M$ es el radio de Schwarzschild y M la masa del agujero negro. La anterior expresión del primer principio corresponde a un agujero negro con carga y con momento angular. El intercambio de energía se realiza por medio de una variación del momento angular y de la carga. La entropía del agujero negro es proporcional al área del horizonte de eventos. Para más detalles ver *Am. J. Phys.* Vol 48, 1066 (1980).