Termodinámica y Mecánica Estadística I

Guía 7 - 15 de mayo de 2018

Problema 1: Explique cualitativamente por qué $c_P \geq c_v$. A tal fin considere las transferencias de energía a un gas ideal y los correspondientes cambios de temperatura.

Problema 2: Muestre que la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico satisface el criterio de estabilidad intrínseca.

Problema 3: Muestre que la ecuación de estado de van der Waals no satisface el criterio de estabilidad intrínseca para todos los valores de los parámetros. Bosqueje las curvas P vs. V para T constante (isotermas) y muestre las regiones de inestabilidad local.

Problema 4: Muestre a partir de los criterios de estabilidad que $c_P \geq c_v$.

Problema 5: A partir de la condición de estabilidad global

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, n) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, n) \leq 2\, S(U, V, n)$$

derive la condición

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\, \partial V}\right)^2 \geq 0\ .$$

Problema 6: *Funciones convexas y estabilidad termodinámica.* Pruebe que para una función $f(x)$ convexa se cumple:

a) $f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \leq \frac{1}{2}\left(f(x_1) + f(x_2)\right)$;

b) si f es diferenciable

$$f'(x_1) \leq \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} \qquad \text{si} \quad x_1 < x_2\ ;$$

c) $f'' \geq 0$ si f es dos veces diferenciable;

d) muestre que un potencial termodinámico obtenido como transformada de Legendre de la energía interna es una función cóncava en los parámetros intensivos y convexa en los extensivos. Use esto para mostrar que c_P, c_v y κ_T son magnitudes no negativas.

Problema 7: Pruebe que

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}\dfrac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial S\, \partial V}\right)^2}{\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}}\ .$$

Problema 8: Considere una mezcla de dos sustancias 1 y 2 mantenida a temperatura y presión constantes. Muestre que las condiciones de estabilidad termodinámica son

$$\mu_{1,2} = \mu_{2,1} \leq 0\ ,$$

donde

$$\mu_{i,j} \equiv \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,P}\ .$$