



## Termodinámica (LFIS 224)

Licenciatura en Física

Profesor: J.R. Villanueva

e-mail: [jose.villanueva@uv.cl](mailto:jose.villanueva@uv.cl)

### Tarea 7

1. Demostrar que para un gas ideal:

(a)

$$A = \int C_V dT - T \int \frac{C_V}{T} dT - nRT \ln V - a_1 T + b_1$$

( $a_1, b_1$  son constantes)

(b)

$$G = \int C_P dT - T \int \frac{C_P}{T} dT + nRT \ln P - a_2 T + b_2$$

( $a_2, b_2$  son constantes)

(c) Aplicar las ecuaciones anteriores a 1 mol de un gas ideal monoatómico.

2. Partiendo de que  $dV/V$  es una diferencial exacta, deducir la relación

$$\left( \frac{\partial \beta_P}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right)_P$$

3. (a) Definida la función de Massieu  $F_M$  por la ecuación

$$F_M = -\frac{U}{T} + S,$$

demostrar que

$$dF_M = \frac{U}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV.$$

(b) Definida la función de Planck  $F_P$  por la ecuación

$$F_P = -\frac{H}{T} + S,$$

demostrar que

$$dF_P = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dP.$$

4. La presión de 500 g de cobre a 100 K se aumenta reversible e isotérmicamente desde 0 hasta 500 atm. (Suponer que la densidad  $\rho = 8.93 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , dilatación cúbica  $\beta = 31.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , compresibilidad isotérmica  $\kappa_T = 7.21 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  y capacidad calorífica  $C_P = 0.254 \text{ kJ/(kg K)}$  son prácticamente constantes.)

- (a) ¿Cuánto calor se ha transferido durante la compresión?
- (b) ¿Cuánto trabajo se ha realizado durante la compresión?
- (c) Determinar el cambio de energía interna.
- (d) ¿Cuál sería el aumento de temperatura si se sometiera el cobre a una compresión adiabática reversible?

5. Deducir las siguientes ecuaciones

$$(a) U = A - T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial(TA)}{\partial T} \right)_V.$$

$$(b) C_V = -T \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V.$$

$$(c) H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Ecuación de Gibbs-Helmholtz}).$$

$$(d) C_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P.$$

6. La capacidad calorífica a volumen constante  $C_V = Nf(T)$  (donde  $N$  es el número de moléculas) es conocida para un gas ideal. Encuentre la energía libre de Helmholtz,  $A$ , la energía interna,  $U$ , la entropía,  $S$ , y el potencial químico,  $\mu$ .

7. Un gas de  $c_V$  constante se comporta según la ecuación de estado  $P(v - b) = RT$ , siendo  $b$  una constante. Demostrar que

- (a)  $u$  es una función sólo de  $T$ .
- (b)  $\gamma$  es constante.
- (c) La relación que se cumple en un proceso adiabático es

$$P(v - b)^\gamma = \text{const.}$$

8. Un gas con ecuación de estado  $P(v - b) = RT$  fluye a lo largo de un tubo aislado térmicamente en el que hay una constricción. Al pasar la constricción, la presión descende de  $P_1$  a  $P_2$ . Si la capacidad calorífica del gas a presión constante es constante y la velocidad de flujo lejos de la constricción es pequeña, calcule el cambio de temperatura.

9. Una sustancia tiene las siguientes propiedades:

- (i) A una temperatura constante  $T_0$ , el trabajo hecho por ésta en una expansión desde  $V_0$  hasta  $V$  es

$$W = RT_0 \log \frac{V}{V_0},$$

- (ii) La entropía es dada por

$$S = R \frac{V}{V_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^a,$$

donde  $V_0$ ,  $T_0$ , y  $a$  son constantes fijas.

- (a) Calcule la energía libre de Helmholtz.
- (b) Encuentre la ecuación de estado.
- (c) Encuentre el trabajo realizado para cualquier temperatura constante  $T$ .

10. Calcule la entropía,  $S$ , la entalpía,  $H$ , la energía libre de Helmholtz,  $A$ , y la energía libre de Gibbs,  $G$ , de una sustancia paramagnética y escribálas explícitamente en términos de sus variables naturales cuando sea posible. Asuma que la ecuación de estado mecánica es  $m = (DH/T)$  y que la capacidad calorífica molar a magnetización constante es  $c_m = c$ , donde  $m$  es la magnetización molar,  $H$  es el campo magnético,  $D$  es una constante,  $c$  es constante, y  $T$  es la temperatura absoluta.
11. Una pieza de caucho está sujeta a trabajo por presión hidrostática y por una fuerza de tensión.
- Construya la expresión para  $dU$ .
  - Genere los potenciales cuyas variables propias son  $(S, V, \tau)$ ,  $(S, P, \tau)$  y  $(T, P, \tau)$ .
  - Derive las relaciones de Maxwell

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{L,S} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,L} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,P} &= -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{P,L} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{P,L} &= \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{S,P}\end{aligned}$$

12. La energía libre de Helmholtz de un sólido de Debye puede ser escrito en la forma

$$A(T, V) = U_0(V) + T f(\Theta/T),$$

donde  $U_0(V)$  es la energía interna a la temperatura cero absoluto para el sólido con volumen  $V$ , y  $\Theta$  es la temperatura de Debye, una función del volumen únicamente. Obtenga una expresión para la presión, y muestre que la expansividad volumétrica  $\beta_P$  se relaciona con la compresibilidad isothermal  $\kappa_T$  a través de la fórmula

$$\beta_P = \kappa_T \frac{\gamma C_V}{V}, \quad \text{donde} \quad \gamma = -\frac{d(\ln \Theta)}{d(\ln V)}.$$

13. Un sistema consiste en una película de un líquido paramagnético aislado térmicamente de su entorno y mantenido a tensión constante en un campo magnético constante. Encuentre la función potencial que debe ser mínima en el equilibrio.
14. (a) Utilizando el desarrollo del virial

$$Pv = RT \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$$

calcular  $(\partial u / \partial v)_T$  y su límite cuando  $v \rightarrow \infty$ .

- Utilizando la misma expresión, calcular  $(\partial P / \partial v)_T$  y su límite cuando  $v \rightarrow \infty$ .
- Usando (a) y (b), calcular  $(\partial u / \partial P)_T$  y su límite cuando  $v \rightarrow \infty$ .
- Usando el desarrollo del virial

$$Pv = RT + B'P + C'P^2 + \dots$$

y recordando que  $B = B'$ , calcular  $(\partial u / \partial P)_T$  directamente de la ecuación

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$