Física Estadística – Hoja de Problemas 1

Problema 1

Sea un gas ideal con ecuación de estado dada por $f(P,V,N,T) = P\,V - k\,N\,T = 0$ donde k es la constante de Boltzmann.

i) Utilizando la tercera "ecuación $đQ$" y la ecuación de estado, muestra que $đQ$ no es una diferencial exacta para el caso de un gas ideal.

ii) Calcular la producción de entropía cuando el gas se expande y duplica su volumen en un proceso a $\bar{E} = \text{cte}$.

Problema 2

La ecuación de estado para un mol de un gas real viene dada por

$$f(P,V,T) = \left(P + \frac{a^2}{V^2}\right)(V - b) - RT = 0 \;, \tag{1}$$

en términos de dos constantes a y b. Considérese un proceso en el que el gas se expande de manera isoterma ($T = \text{cte}$) y pasa de un volumen inicial V_i a un volumen final V_f.

i) Calcular el cambio en la energía libre de Helmholtz $F(V,T)$.

ii) Calcular el cambio en la energía interna $\bar{E}(V,S)$.

Problema 3

Sea la relación fundamental para un sistema de partículas

$$\bar{e} = a\,\frac{s^2}{v}\,e^{b\,s} \qquad , \qquad a,b = \text{cte} > 0 \;, \tag{2}$$

donde $\bar{e} = \bar{E}/N$, $v = V/N$ y $s = S/N$ siendo N el número de partículas. En este caso los parámetros externos del sistema son V y N de tal manera que

$$đW = P\,dV - \mu\,dN \;, \tag{3}$$

donde la presión P y el potencial químico μ son las fuerzas generalizadas asociadas a la variación de los parámetros externos V y N, respectivamente.

i) Hallar las ecuaciones de estado que se derivan de $\bar{E}(S,V,N)$ a partir de la relación fundamental de la termodinámica

$$d\bar{E} = T\,dS - đW \;. \tag{4}$$

i) Representar de manera cualitativa el diagrama T-V a $N = \text{cte}$ en una expansión adiabática ($S = \text{cte}$).

Problema 4

Sea la cantidad infinitesimal

$$đG = \alpha\, dx + \beta\, \frac{x}{y}\, dy = \alpha\, dx + \beta\, x\, d(\ln y)\ , \tag{5}$$

donde $\alpha, \beta = \text{cte}$. Denotemos por i al punto inicial $(x_i, y_i) = (1,1)$ y por f al punto final $(x_f, y_f) = (2,2)$ de un proceso termodinámico $i \to f$. Y denotemos por a al punto $(x_a, y_a) = (2,1)$ y por b al punto $(x_b, y_b) = (1,2)$.

i) Muestra que $đG$ es una diferencial inexacta mediante la evaluación de la integral

$$\int_C đG\ , \tag{6}$$

a través de las curvas $C_1 : i \to a \to f$ y $C_2 : i \to b \to f$.

ii) Muestra que $dF \equiv \dfrac{đG}{x}$ es una diferencial exacta. En otras palabras, muestra que la integral

$$\int_C dF\ , \tag{7}$$

es la misma para *cualquier* curva C.

Problema 5

Sabiendo que la entropía de un sistema (total) aislado $A^{(0)}$ satisface

$$\Delta S^{(0)} \geq 0\ , \tag{8}$$

para cualquier proceso espontáneo, muéstrese que:

i) Si un sistema A, cuyos parámetros externos están fijos, está en contacto térmico con una reserva A' a temperatura T_0, entonces se tiene que en cualquier proceso espontáneo

$$\Delta F \leq 0 \quad \Rightarrow \quad F \equiv \text{mínimo en el equilibrio}\ , \tag{9}$$

donde F es la energía libre de Helmholtz del sistema A a temperatura T_0.

ii) El coeficiente de compresibilidad isotérmica es positivo en el equilibrio. Esto es

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_0} > 0\ . \tag{10}$$