

PROPEDEÚTICO TERMODINÁMICA, TAREA 5

**Ejercicio 1:** Sea un sistema hidroestático (es decir un fluido en reposo sin gradientes espaciales en sus variables macroscópicas) totalmente aislado del entorno y en equilibrio, es decir con  $U = cst$ ,  $V = cst$ ,  $N = cst$ ,  $S = cst...$  Con una pared ficticia, se divide el sistema en dos subsistemas de volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  constantes ( $V_1 + V_2 = V$ ). Dado que la pared es ficticia, estos subsistemas son abiertos. El número de partículas en cada subsistema,  $N_1$  y  $N_2$ , no tiene la restricción de ser constantes, siempre cuando la suma  $N_1 + N_2 = cst = N$ . Similarmente, las energías internas y las entropías pueden fluctuar, pero  $U_1 + U_2 = U$  y  $S_1 + S_2 = S$ . Suponemos que cada subsistema tiene presión  $P_1$  y  $P_2$ , respectivamente; temperatura  $T_1$  y  $T_2$ ; potencial químico  $\mu_1$  y  $\mu_2$ . Usando la primera ley, demostrar que en equilibrio:

$$P_1 = P_2; \quad T_1 = T_2; \quad \mu_1 = \mu_2.$$

**Ejercicio 2:** Sea un sistema aislado como en el Ejercicio anterior, ahora dividido en dos partes 1 y 2 por un pistón que no tiene fricción. Si  $T_1$ ,  $T_2$  son las temperaturas de los dos subsistemas y  $P_1$ ,  $P_2$  las presiones, encontrar las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema

- 1) si el pistón es una frontera impermeable y adiabática;
- 2) si el pistón es una frontera impermeable y diatérmica (permite intercambios de calor).

**Ejercicio 3:** Usando el mismo método que en clase, mostrar a partir de la primera ley las siguientes relaciones de Maxwell para un sistema hidroestático cerrado:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (\text{M2})$$

(tomando variables  $P$  y  $S$  independientes) y:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (\text{M1})$$

(variables  $P$  y  $T$ ).

**Ejercicio 4:** Utilizando el hecho que  $S$  es función de  $U$ ,  $V$  y  $N$  (sistema con un solo componente químico) mostrar que

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\mu}{T}\right)\right)_{U,N} + \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{p}{T}\right)\right)_{U,V} = 0.$$

¿Cómo esta relación se modifica si hay varios componentes químicos?

**Ejercicio 5:** Del Ejercicio anterior, deducir que para un gas ideal:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\mu}{T}\right)\right)_{U,N} = -\frac{k_B}{V}.$$

Deducir también que para un gas ideal:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{Nk_B}{V}.$$

**Ejercicio 6:** Recordamos que para un proceso reversible,  $dS = \delta Q/T$ . Entonces, la capacidad calorífica  $C_P$  se puede expresar como:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

Usando (M1), deducir que

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

**Ejercicio 7:** Sea un pistón de área  $A$  que comprime un gas de presión  $P$  y volumen  $V$ . Cuando el pistón se mueve, las paredes del recipiente ejercen sobre este una fuerza tangencial de fricción, de modulo total  $f_c$  (ver Tarea 2, Ejercicio 5).

a) Calcular el trabajo  $\delta W$  recibido por el gas cuando su volumen cambia de  $dV$ .

b) Suponemos que el gas recibe calor ( $\delta Q$ ) y trabajo ( $\delta W$ ) durante algún proceso infinitesimal. Escribiendo la primera ley de dos manera diferentes, deducir una expresión para el cambio de entropía  $dS$ .

c) ¿Se cumple la segunda ley? ¿ El proceso es reversible o irreversible?