

PROPEDEÚTICO TERMODINÁMICA, TAREA 6

Ejercicio 1: Sea una cinta elástica de hule que adopta una longitud L cuando se le aplica una tensión f . Mostrar que para desplazamientos entre estados de equilibrio:

$$dU = TdS + fdL + \mu dN,$$

donde μ es el potencial químico y N el número de partículas (proporcional a la masa) que constituyen el elástico.

- Derivar la ecuación de Euler para este sistema.
- Derivar un análogo de la relación de Gibbs-Duhem.
- Calcular la diferencial dG de la energía de Gibbs $G = U - fL - TS$.

Ejercicio 2: Suponemos que la energía interna de una cinta elástica de hule está dada por:

$$U = \theta \frac{S^2 L}{N^2},$$

donde L es la longitud de la cinta, N el número de partículas de la cinta, S su entropía y θ una constante.

- Averiguar que esa expresión tiene las propiedades esperadas de una energía interna.
- Calcular el potencial químico μ de la cinta y su tensión.

Ejercicio 3: Consideramos una cinta elástica cuya longitud está dada por la ecuación de estado:

$$L = \theta M \frac{f}{T},$$

con f es la tensión aplicada, M la masa de la cinta ($\propto N$), T la temperatura y θ una constante.

Calcular $\left(\frac{\partial C_L}{\partial L}\right)_T$, donde C_L es la capacidad calorífica del elástico a longitud constante. [Se podrá mostrar que $(\partial C_L / \partial L)_T = (\partial [f - T(\partial f / \partial T)_L] / \partial T)_L$.]

Ejercicio 4: Usando dG en el Ejercicio 1, deducir la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{L,N}$$

para la cinta.

Deducir el cambio de entropía dS del hule descrito por la ecuación de estado del Ejercicio 3 cuando se incrementa de manera infinitesimal la tensión de f a $f + df$, manteniendo T y N constantes.

Ejercicio 5: Misma pregunta que en el Ejercicio 4: calcular ΔS cuando la fuerza cambia de f a $f + \Delta f$, donde Δf puede ser grande.

Ejercicio 6: De manera análoga al hecho que el calor fluye de un sistema caliente a un sistema más frío en contacto, queremos mostrar en este ejercicio que la materia fluye entre dos sistemas con potenciales químicos diferentes.

Consideramos un sistema aislado subdividido en dos compartimentos, con número de partículas N_1 y N_2 , respectivamente. Una frontera rígida pero permeable permite el flujo de partículas entre los dos compartimentos. Inicialmente, se prepara los subsistemas con potenciales químicos μ_1 y μ_2 diferentes, a la misma temperatura T . Mostrar que los cambios de N_1 y de la entropía total S satisfacen la relación:

$$dS = - \left(\frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T} \right) dN_1.$$

Deducir de la segunda ley que la materia fluye hacia el subsistema de menor μ .

Ejercicio 7: Mostrar que para un sistema hidrostático (donde el trabajo recibido es $-PdV$), se cumple:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

y

$$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

donde F y G son las energías de Helmholtz y Gibbs, respectivamente.