

Diagram of Prof. Willard Gibbs Thermodynamic Surface  
Made in plaster by  $\frac{dV}{dt}$ . Thermodynamic surface drawn by help of  
conjugate Volume, Entropy, Energy  
Pressure = tan. slope of Energy in direction of Volume  
Temperature = tan. slope of Energy in direction of Entropy  
Equilibrium of 2 different states only when they are points of contact of same tangent  
Not true to scale, merely a typical figure to show the relations of 3 physical



2019

# Termodinámica

## Guía 5:

Entalpía, función de Helmholtz y función de Gibbs

These are not on the printed triangle

### Problema 5.1

Utilizando las relaciones de Maxwell, demuestre las siguientes expresiones:

$$\text{a- } TdS = C_v dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$\text{b- } TdS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp$$

$$\text{c- } TdS = C_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

### Problema 5.2

Deducir las siguientes ecuaciones, conocidas como ecuaciones de Gibbs-Helmholtz:

$$\text{a- } U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial F/T}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{b- } C_v = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\text{c- } H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left( \frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_P$$

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

### Problema 5.3

Deducir las siguientes ecuaciones:

$$\text{a- } C_v = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S$$

$$\text{b- } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -\frac{C_v k}{\beta T}$$

$$\text{c- } \frac{(\partial V / \partial T)_S}{(\partial V / \partial T)_P} = \frac{1}{1-\gamma}$$

### Problema 5.4

La energía libre de Gibbs de un dado sistema termodinámico es:

$$G(p, T) = RT \ln \left[ \frac{ap}{(RT)^{5/2}} \right]$$

con  $a$  y  $R$  constantes. Calcule el calor específico a presión constante  $c_p$ .

### Problema 5.5

Muestre que la función de Helmholtz de un gas ideal con capacidad calorífica constante es:

$$F(T, V, N) = \frac{Nk_B T}{\gamma - 1} \left( 1 - \ln \frac{k_B T}{\gamma - 1} \right) - Nk_B T \ln a \frac{V}{N}$$

### Problema 5.6

Una pieza de goma de largo  $L$  trabaja bajo una presión hidrostática  $p$  y tensión  $f$ .

- a- Construya una expresión para  $dU$ .
- b- Genere los potenciales con variables propias  $(S, V, f)$  y  $(S, p, f)$ .
- c- Derive la relación de Maxwell,  $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,L}$

### Problema 5.7

Considere un material elástico ideal, cuya ecuación de estado es:

$$f = KT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)$$

Si la capacidad calorífica  $C_L$  es independiente de la temperatura en  $L = L_0$ , muestre que la energía libre de Helmholtz es:

$$F = F_0 - TC_L \ln \frac{T}{T_0} + KT \left[ \frac{L^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L} \right]$$