

1. Verifique las condiciones de convexidad y concavidad adecuados para los potenciales termodinámicos F, G de un gas ideal $U = \frac{3}{2}NkT, pV = NkT$.
2. Compruebe que la energía libre de Helmholtz de un gas de van der Waals no verifica las relaciones de convexidad.
3. Demuestre que la forma cuadrática $ax^2 + 2bxy + cy^2$ es definida positiva si y solo si $a, c > 0$ y $ac > b^2$. Demuestre que es definida negativa si y solo si $a, c < 0$ y $ac > b^2$.
4. Utilice el principio de máxima entropía para demostrar que si dos sistemas están separados por una pared adiabática, móvil e impermeable al paso de partículas, entonces el equilibrio entre ellos se establece cuando sus presiones son iguales.
5. Utilice el principio de mínima energía interna para demostrar que si dos sistemas están separados por una pared adiabática, móvil e impermeable al paso de partículas, entonces el equilibrio entre ellos se establece cuando sus presiones son iguales.
6. Un cálculo mecánico estadístico (mal hecho) lleva a que la entropía del gas ideal es $S(U, V, N) = Nka_0 \ln \left[V \left(\frac{U}{N} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \right]$ siendo a_0 una constante. Demuestre que $S(U, V, N)$ no es extensiva. Discuta el supuesto cambio de entropía que se produce al separar la membrana que separa a dos gases idénticos que contiene cada uno de ellos N partículas con energía U en un volumen V . Esta es la paradoja de Gibbs.
7. Demuestre que si $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ es una función homogénea de orden 1 entonces la temperatura $T(S, V, N_1, \dots, N_r)$, la presión $p(S, V, N_1, \dots, N_r)$ son funciones intensivas (homogéneas de orden 0).
8. Demuestre el teorema de Euler $f(x_1, \dots, x_t) = \sum_{i=1}^t x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_1, \dots, x_t (\text{no } x_i)}$ válida para una función homogénea de grado 1: $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_t) = \lambda f(x_1, \dots, x_t)$.
9. Aplique el teorema de Euler al volumen de un sistema de tres componentes a p y T constantes, cuyos números de moles son n_1, n_2 y n_3 . Discuta en qué casos el volumen es una función aditiva.
10. Demuestre que si $S(U, V, N)$ es una función homogénea de grado uno, entonces también lo es la función $U(S, V, N)$.
11. Demuestre que la temperatura $T(U, V, N)$ y el potencial químico $\mu(U, V, N)$ son funciones intensivas (homogéneas de grado cero).
12. Use la relación de Gibbs-Duhem $d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right)$ para un gas ideal $pv = kT, u = c_v T$ para encontrar su potencial químico $\mu(T, v)$.
13. Encuentre la expresión del potencial químico para un gas ideal cuya energía interna depende de la temperatura según $dU = C_V(T)dT$.

14. Para una cierta sustancia pura se encuentra que $u = 3pv/2$ y $p = AvT^4$, siendo A una constante. Determine (a) la ecuación fundamental para la entropía $s = s(u, v)$, salvo una constante aditiva y (b) el potencial químico $\mu = \mu(p, T)$.
15. Determine el potencial químico del vapor HCl a $25^\circ C$ y 10^6 N/m^2 si el valor de referencia a 1 atm y $25^\circ C$ es de -95.27 kJ/mol .
16. Una sustancia pura tiene un calor molar que vale $c_p = 9.92 \text{ cal/molK}$. Determine el potencial químico a $T = 350 \text{ K}$ y $p_0 = 1 \text{ atm}$, sabiendo que para $25^\circ C$ y 1 atm son $h = -17.89 \text{ kcal/mol}$ y $s = 44.5 \text{ cal/molK}$.
17. Utilizando el principio de mínima energía interna, demuestre que en el equilibrio entre dos sistemas los potenciales químicos de cada componente se igualan.
18. Utilizando el principio de mínima energía libre de Helmholtz, demuestre que en el equilibrio entre dos sistemas los potenciales químicos de cada componente se igualan.
19. Calcular la presión de un gas ideal de c componentes usando la relación termodinámica $p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_c}$ y comprobar que coincide con la suma de presiones parciales de cada gas.
20. Demuestre que para un sistema con potencial químico nulo, la presión, la densidad de energía y la densidad de entropía son funciones sólo de la temperatura.
21. Un recipiente de volumen V_1 contiene He (gas ideal) a presión de 1.2 bar , una temperatura T y se encuentra en el interior de un depósito de volumen $5V_1$, de paredes rígidas y adiabáticas, que contiene Ar (gas ideal) a la misma presión y temperatura que el He. Al cabo de un cierto tiempo se sabe que el material con el que construido el recipiente se hace permeable al He. Suponiendo que en ese tiempo se ha alcanzado el equilibrio, ¿qué presión se medirá en el recipiente y en el depósito?
22. Un recinto vertical aislado está separado en dos partes por un pistón horizontal, fijo y adiabático de 5 kg de masa y 200 cm^2 de sección. En la parte inferior hay 0.002 moles de Kr ocupando un volumen de 4ℓ , a una temperatura de 300 K . En la parte superior hay 0.002 moles de Ar ocupando un volumen de 2ℓ a una temperatura de 200 K . Se convierte el pistón en móvil (sin temperatura) y permeable sólo al Ar. Calcule las temperaturas, las presiones y las composiciones finales de cada una de las partes. Considere los gases ideales, desprecie el efecto de la gravedad sobre los gases y tome $g = 9.8 \text{ m/s}^2$.
23. Calcule el cambio de entropía que se produce al mezclar un mol de H_2 contenido en un recipiente de un litro a la temperatura de $T = 300 \text{ K}$ con dos moles de CO_2 contenidos en un recipiente del mismo volumen y temperatura de manera que la mezcla resultante ocupe 3ℓ a la misma temperatura.
24. Calcule el cambio de entropía que se produce al mezclar un mol de H_2 contenido en un recipiente de un litro a la temperatura de $T = 300 \text{ K}$ con dos moles de H_2 contenidos en un recipiente del mismo volumen y temperatura de manera que la mezcla resultante ocupe 3ℓ a la misma temperatura.
25. ¿Cómo se modifican las libertades de un sistema si en una de las fases no existe uno de los constituyentes?

26. (a) Un sistema está formado por agua y ácido acético formando una disolución iónica. Determine el número de libertades. (b) Un sistema está formado por agua líquida, el sólido SO_4Cu y las siguientes sales con agua de cristalización: $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (s), $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (s), $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (s). Estudie las condiciones de equilibrio.
27. En cierto petróleo crudo se han detectado seis componentes y se sabe que el sistema experimental que debe tratarlo sólo puede controlar tres variables. ¿Cuántas fases pueden estar presentes en el equilibrio de este sistema experimental?
28. Si tenemos dos reacciones químicas $0 \rightleftharpoons \sum_{j=1}^c \nu_j^{(k)} A_j$, $k = 1, 2$, demostrar que las condiciones de equilibrio a temperatura y presión constante son $\sum_{j=1}^r \nu_j^{(1)} \mu_j = \sum_{j=1}^r \nu_j^{(2)} \mu_j = 0$.
29. Demuestre la siguiente igualdad: $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right]_p = -\frac{h}{T^2}$ siendo h la entalpía por partícula $h = H/N$.
30. En un sistema hay presentes 2 moles de CH_4 (g), 1 mol de H_2O (g), 1 mol de CO (g) y 4 moles de H_2 (g). Estas especies químicas han reaccionado entre sí de acuerdo con la ecuación $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$. Calcule, en función del grado de avance las fracciones molares de las diferentes especies.
31. Determine el número máximo de fases que pueden coexistir en el equilibrio de una aleación metálica con 50% de bismuto, 25% de plomo, 12.5% de estaño y 12.5% de cadmio.
32. Escribir la ley de acción de masas usando las concentraciones molares $[A_j] \equiv \frac{n_j}{V}$ en vez de las fracciones molares $n_j = \frac{N_j}{N}$.
33. A $T_0 = 25^\circ\text{C}$ y $p_0 = 1 \text{ atm}$ se introducen $n = 2.5$ moles de tetróxido de nitrógeno N_2O_4 gaseoso en un recipiente cerrado. Esa sustancia se descompone según la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$. Si en las condiciones dadas la constante de equilibrio vale $K = 0.1121 \text{ atm}$, determine la presión del recipiente en equilibrio. Suponga que los gases son ideales.
34. Se introducen en un recipiente 0.5 moles de SH_2 , 0.75 moles de H_2O , 2 moles de H_2 y un mol de SO_2 . Reaccionan según $3\text{H}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Escriba la ley de acción de masas admitiendo que los gases son ideales.
35. ¿Cuál es el calor de reacción para la disociación de N_2O_4 en 2NO_2 a 0°C ?