

$$1) \left( P + \frac{2a}{v^3} \right) v = RT \rightarrow \boxed{P = \frac{RT}{v} - \frac{2a}{v^3}}$$

Energía interna  $u$  :

$$\begin{aligned} \text{De la ecuación de la energía : } \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T &= T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \\ &= \cancel{\frac{RT}{v}} - \cancel{\frac{RT}{v}} + \frac{2a}{v^3} \end{aligned}$$

$$\therefore du = \frac{2a}{v^3} dv \quad (\text{a } T = \text{cte})$$

$$\text{Integrando a } T \text{ cte : } u = -\frac{a}{v^2} + f(T)$$

En el límite  $v \rightarrow \infty$ , el gas tiende al comportamiento de un gas ideal, donde  $u = \frac{3}{2} RT + u_0$  (si es monoatómico)

$$\text{Luego, } f(T) = \frac{3}{2} RT + u_0$$

$$\text{con lo que : } \boxed{u = -\frac{a}{v^2} + \frac{3}{2} RT + u_0}$$

a) En la expansión libre  $u_{\text{final}} = u_{\text{inicial}}$

$$\therefore -\frac{a}{4v_0^2} + \frac{3}{2} RT_f + u_0 = -\frac{a}{v_0^2} + \frac{3}{2} RT_0 + u_0$$

$$\text{de donde } \boxed{T_f = T_0 - \frac{a}{2Rv_0^2}}$$

b) De la ecuación  $TdS = C_v dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$

$$\text{Luego, para este gas : } S = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln v + \text{cte.}$$

$$\text{y } \Delta S = \frac{3}{2} R \ln \frac{T_f}{T_0} + R \ln \frac{v_f}{v_0}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{3}{2} R \ln \left( 1 - \frac{a}{2RT_0 v_0^2} \right) + R \ln \frac{2v_0}{v_0}$$

$$\therefore \boxed{\Delta S = R \ln 2 \left( 1 - \frac{a}{2RT_0 v_0^2} \right)^{3/2}}$$

2. La probabilidad estadística de la distribución en que  $(N-n)$  átomos se encuentren en sitios regulares junto a  $n$  átomos en sitios intersticiales es:

$$a) \quad W = W_{\text{reg}} \cdot W_{\text{int.}} = \left[ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right]^2 \quad (1)$$

Luego,  $S = k \ln W$

$$\ln W = 2 [\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!]$$

Tanto  $N$  como  $n$  son números muy grandes y  $N \gg n$

Aplicando Stirling:

$$\begin{aligned} \ln W &= 2 [N \ln N - \cancel{N} - (N-n) \ln(N-n) + \cancel{(N-n)} - n \ln n + \cancel{n}] \\ &= 2 [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{S(n) = 2k [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]}$$

b) Considerando como cero la energía de un átomo en una posición regular, entonces  $\boxed{U = n\epsilon} \quad (2)$

$$\gamma \quad A(n) = n\epsilon - 2kT [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

$$\therefore \left( \frac{\partial A(n)}{\partial n} \right)_{T, N} = 0 \rightarrow \epsilon - 2kT [\ln(N-n) - \ln n] = 0 \quad (3)$$

$$\text{or} \quad \ln \frac{N-n}{n} = \frac{\epsilon}{2kT} \rightarrow \boxed{T(n) = \frac{\epsilon/2k}{\ln \frac{N-n}{n}}} \quad (4) \quad \text{Temp. de equilibrio}$$

3.)

$$P = K \exp \frac{A+BT}{C+DT}$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = K \exp \left[ \frac{A+BT}{C+DT} \right] \cdot \frac{(C+DT)B - (A+BT)D}{(C+DT)^2} \quad (1)$$

Ahora, de la ecuación de Clausius-Clapeyron:  $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{vap}}{T \Delta V}$

$$\text{con } \Delta V = V_{vap} - \cancel{V_{liq}} \approx V_{vap} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \lambda_{vap}}{RT^2} \quad (2)$$

De (1) y (2):

$$\lambda_{vap} = \frac{RT^2}{\cancel{P}} \cdot \underbrace{K \exp \left[ \frac{A+BT}{C+DT} \right]}_P \cdot \frac{(C+DT)B - (A+BT)D}{(C+DT)^2}$$

$$\therefore \boxed{\lambda_{vap} = RT^2 \frac{BC-AD}{(C+DT)^2}}$$