

Relaciones útiles:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, PV = NkT, E = \frac{3}{2}NkT$$

## I Modelo de banda elástica.

Una banda elástica se dilata al *enfriarse*. Cualitativamente, esto se debe a que se enrollan los largos polímeros que componen la banda al aumentar su agitación térmica. Se encoje la banda porque se doblan los polímeros al chocar entre ellos. Queremos estudiar este fenómeno modelando los largos polímeros por una sola cadena de segmentos. Consideramos una cadena de largo total  $L$ , orientada paralelamente a un eje de coordenadas  $x$ , compuesta por  $N$  segmentos, cada uno de los cuales tiene largo  $a$ . Hay  $n_1$  segmentos en dirección  $+\hat{x}$ , y  $n_2$  en dirección  $-\hat{x}$ . Los segmentos no tienen orientación privilegiada, es decir ambas orientaciones tienen la misma energía.

- (1 pt) Un estado de la cadena con largo  $L$  y número de segmentos  $N$  está caracterizado por  $(n_1, n_2)$ . ¿Cuál es el número de estados accesibles  $\Omega(L, N)$  para  $L$  y  $N$  dados? (ayuda: piense en la distribución binomial).
- (1 pt) Calcular la entropía de la cadena  $S = k \ln \Omega$ , en que  $\Omega$  es el número de estados accesibles a la cadena. Expresar  $S$  en función de  $a$ ,  $N$ , y  $L$ , si  $N \gg 1$ .
- (1 pt) Un extremo de la cadena está amarrado a una pared, y sometemos la cadena a una tensión  $R$  tirándola del otro extremo. La cadena se mantiene a temperatura constante  $T$ , poniéndola en contacto con un reservorio de temperatura (la pared, por ejemplo). Hacemos la analogía entre la cadena y un gas identificando el largo  $L$  con volumen, y la tensión  $R$  con presión (por  $-1$ ). Escribir  $dE$ , y  $dF$ , en que  $F = E - TS$  es la energía libre de la cadena. Relacionar la tensión  $R$  con derivadas parciales de  $F$ .
- (1 pt) La energía de la cadena no depende de  $L$ , porque no hay diferencia de energía entre las dos orientaciones posibles de cada segmento (son igualmente probables). Calcular  $R$  en función de  $a$ ,  $N$ ,  $L$ , y  $T$ .
- (1 pt) Muestre que recuperamos cuantitativamente el fenómeno de contracción de la cuerda a mayor  $T$ . Aproxime  $L \ll Na$ , y recupere la ley de Hooke.
- (1 pt) Un problema de este modelo es que la energía y la temperatura de la cadena no están definidas. Sugerir un modelo más sofisticado, en que la energía de la cadena esté definida en función de sus propiedades microscópicas.

## II Calor específico de los sólidos

Queremos resaltar las fallas de la física clásica en su descripción de la capacidad calórica de los sólidos (con volumen constante):  $C_V = \partial E / \partial T|_V$ . Usaremos un modelo simple de sólido, con una red cúbica de  $N$  átomos que vibran armónicamente en torno a sus posiciones de equilibrio.

- (1 pt) Enuncie y demuestre el teorema de equipartición, y discuta su validez. Demuestre que el calor específico de los sólidos en la aproximación clásica es  $c_V = C_V/N = 3k$ , donde  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .
- (1 pt) Use la relación entre entropía y calor,  $dS = \delta Q/T$ , para mostrar que  $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$ . Discuta la validez de la descripción clásica.

3. (4pt) Los niveles de energía de un oscilador armónico 1D son  $\epsilon_x = (n_x + 1/2)\hbar\omega$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular natural del oscilador y  $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$  J s.
- Calcule el valor medio de la energía total de un átomo en el sólido,  $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z \rangle$ , considerándolo como un sistema microscópico en contacto con un reservorio de temperatura  $T$ .
  - ¿Por qué se puede usar la energía promedio del sólido para estimar su energía interna? Calcule el calor específico del sólido en función de  $T$ .
  - Obtenga los valores límites de  $C_V(T)$  en  $T \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow \infty$ , y discuta.

### III Potencial químico del gas ideal.

1. (0.5pt) Relación de Euler. Consideramos que una función es homogénea de orden  $n$ , tal que  $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ . Demuestre que

$$nf(x_1, \dots, x_N) = x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_N \frac{\partial f}{\partial x_N},$$

y aplique al caso de la energía interna en termodinámica.

2. (1.0pt) Demuestre la relación de Gibbs-Duhem,

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0.$$

3. Significado del potencial químico. Consideramos un sistema aislado  $A$  compuesto por un gas ideal en un recipiente dividido en dos sectores  $A_1$  y  $A_2$  por una pared porosa, adiabática, y móvil. El volumen de  $A$  permanece constante.
- (0.5pt) Escriba una expresión para la variación de entropía de  $A$ ,  $dS$ , en función de  $E_1$ ,  $N_1$  y  $V_1$ .
  - (0.5pt) Deduzca las condiciones de equilibrio entre  $A_1$  y  $A_2$ .
  - (0.5pt) Suponga ahora que la separación es fija. En un estado inicial  $T_1 = T_2$ , pero  $\mu_1 > \mu_2$ . En qué dirección fluyen las partículas para llegar a equilibrio? (ayuda:  $dS \geq 0$ )
  - (0.5pt) Use la relación de Gibbs-Duhem para explicar que  $\mu$ ,  $T$  y  $P$ , no son independientes:  $\mu(T, P)$ . Compare  $P_1$  y  $P_2$  en el estado inicial en el punto 3c y re-interpretelo.

4. Potencial químico del gas ideal.

- a) (1.0pt) Demuestre que la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio con  $N$  constante,  $\Delta S = S(T, P) - S(T_o, P_o)$ , es

$$\Delta S = Nk \ln \left[ \left( \frac{T}{T_o} \right)^{5/2} \frac{P_o}{P} \right].$$

(ayuda: escriba  $dS(T, V)$  e integre. El camino de integración es arbitrario, se puede dividir en 2 segmentos a  $T$  y  $V$  constantes).

- b) (1.0pt) Demuestre, integrando la ecuación de Gibbs-Duhem, que

$$\mu(P, T) = \mu_o - kT \ln \left[ \left( \frac{T}{T_o} \right)^{5/2} \frac{P_o}{P} \right] + \left( \frac{5}{2} - s_o \right) k(T - T_o),$$

en que  $\mu_o = \mu(T_o, P_o)$  y  $S(T_o, P_o) = Nks_o$ .

- c) (0.5pt) Use la relación de Euler para despejar  $s_o$  y obtener

$$\mu(P, T) = kT \left\{ \frac{\mu_o}{kT_o} - \ln \left[ \left( \frac{T}{T_o} \right)^{5/2} \frac{P_o}{P} \right] \right\}$$