2
Problemas, termodinámica estadística

1. **Temperatura y entropía.**

   Considere un sistema A, con energía E, entropía $S = k \ln \Omega$ y Ω estados igualmentes probables, en equilibrio con un reservorio de temperatura A'. Si la temperatura es

   $$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E},$$

   demostrar que el valor mas probable de E corresponde al máximo de entropía de $\{A + A'\}$, que $\beta = \beta'$, y calcular la probabilidad que A esté en un cierto estado r con energía E_r. Si A es un gas ideal, calcule la energía media de una de sus N moléculas, y compare con $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$.

2. **Entropía de un gas ideal.**

   Mostrar que para un gas ideal,

   $$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{Nk}{V} dV,$$

   y que la diferencia de entropía entre dos estados (T_0, V_0) y (T_1, V_1) es

   $$S(T_1, V_1) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T_1}{T_0} + Nk \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

   Para ello graphique en un diagrama (P, V) dos ejemplos de processos que permiten unir los puntos $(P_0(T_0, V_0), V_0)$ y $(P_1(T_1, V_1), V_1)$. Ver que $S(T_1, V_1) - S(T_0, V_0)$ es simplemente la diferencia entre la entropía evaluada en dos puntos, y que no depende de proceso específico que lleva el sistema de (P_0, V_0) a (P_1, V_1) (en otras palabras, la entropía es una función de estado).

3. **Compresión y expansión isotermal de un gas ideal**

   (a) Considere el proceso isotermal (o sea en contacto con un reservorio de temperatura) que lleva un gas ideal de un volumen V_0 a un volumen V_1. Calcular $\Delta S = S_1 - S_0$, y graficar el proceso por una linea en un diagrama (P, V). Demarcar el área en el diagrama que corresponde al trabajo realisado en la compresión. Cual es la variación en energía interna? Cuanto calor recibió el gas ideal?

   (b) La diferencia de entropía entre los puntos $M_0(P_0(T, V_0), V_0)$ y $M_1(P_1(T, V_1), V_1)$ no depende del camino que los una en el diagrama (P, V). Pero el trabajo ejercido sobre el gas ideal si depende del camino. Considere ahora un proceso isobárico seguido por un proceso isocórico, que unen los puntos M_0 y M_1. Calcule, y grafique, el trabajo ejercido sobre el sistema en este caso, y calcule la diferencia de entropía integrando sobre este nuevo camino.

   (c) Considere ahora la expansión adiabática y libre de un gas ideal aislado, en el cual se aumenta bruscamente el volumen. El gas no está en equilibrio durante la expansión, y por lo tanto no puede representarse el estado transitorio por puntos en el diagrama (P, V). Cual es la variación de energía interna al pasar de un volumen V_0 a V_1? Cual es la variación en temperatura? Cual es la variación de entropía? Este proceso es reversible? (ayuda: convencerse de que en la expansión libre no hay fuerza que retenga la pared, y por lo tanto el trabajo ejercido por el gas es cero, y use los dos puntos anteriores).

4. **Aumento de entropía al llevar dos sistemas en equilibrio térmico**

Considere un sistema A con volumen constante a temperatura T_0 con capacidad calórica C_V en contacto con un reservorio $A_\circ$ a temperatura T_1. Mostrar que al concluir el proceso que lleva los dos sistema al equilibrio, el aumento de entropía del sistema $A + A_\circ$ es

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_0}{T_1} - C_V \frac{T_0 - T_1}{T_0},$$

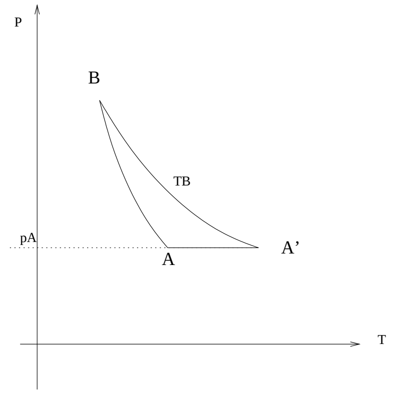
y que $\Delta S > 0$.

5. **Transformaciones sobre un gas ideal**

Consideramos un mol de gas ideal, con ecuación de estado $pV = RT$ ($n = 1$, el número de moles), cuya energía interna es $U = U_\circ + aT$, donde a es una constante positiva.

(a) Expresar la entalpía H en función de T; determinar los valores de C_V y C_p (recuerde que $dU = \delta Q + \delta W$, y que $C_p = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_p$).

(b) Partiendo de un estado de equilibrio inicial $A(T_A, p_A)$, sometemos este mol a diversas transformaciones <u>reversibles</u>:



- Transformación adiabática: $A \to B$. A partir de la ecuación de compresión adiabática, PV^γ = Cte (donde $\gamma = C_p/C_V$), determinar p_B dado T_B, y calcular el trabajo $W_{A\to B}$. Deducir la variación de energía interna y verificar que no depende más que de T_A y T_B. Cual es la variación de entropía?
- Transformación isobara: $A \to A'$, donde el estado A' está a la temperatura T_B. Determinar $W_{A\to A'}$, $Q_{A\to A'}$, y $U(A') - U(A)$. Calcular la variación de entropía.
- Transformación isoterma: $A' \to B$. Determinar $W_{A'\to B}$, $Q_{A'\to B}$, y $U(B) - U(A')$. Calcular la variación de entropía. Usando los resultados de los dos puntos anteriores, calcular la diferencia de entropía.

(c) Representar las transformaciones $A \to B$ y $A \to A'$ en un diagrama (T, S). Escribiendo de dos maneras distintas el diferencial dS de $S(p, T)$, determinar $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p$; deducir y dibujar la pinta de la curva que representa la transformación de $A \to A'$.

(d) Partiendo ahora del estado de equilibrio A' aplicamos bruscamente a este mol la presión p_B, manteniendolo en contacto con un reservorio a temperatura T_B. Cuando el nuevo equilibrio se establece, cual es el punto que representa el estado del gas? Expresar la cantidad de trabajo W_{IR} y de calor Q_{IR} intercambiados con el medio externo en esta transformación. Cual es la variación de entropía del mol?

(e) Escribir la expresión del diferencial dS en función de dU y de dV. Usando la ecuación de estado y de energía interna, encontrar una expresión para $S(U, V)$ de un mol de gas. Deducir una expresión para el número de microestados $\Omega(U, V)$.