

(El problema 2 tiene ponderación doble. Elija uno de los problemas 1 y 3 - si hace los dos se contarán puntos extras. Recuerde desarrollar sus respuestas más allá de limitarse a solo escribir ecuaciones, y cuide la presentación.)

Relaciones útiles:

Entropía de un sistema aislado:  $S = k \ln \Omega$ .  $\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$ .

Volumen de una esfera en  $n$  dimensiones con radio  $R = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2}$ :  $V_n(R) = \pi^{n/2} R^n / ((n/2)\Gamma(n/2))$  en que la función  $\Gamma(n) \approx n - 1! \approx (n - 1) \ln(n - 1) - (n - 1) \approx n \ln n - n$  si  $n \gg 1$ .

I Temperatura y entropía.

Considere un sistema  $A$ , con energía  $E$ , en equilibrio con un reservorio de temperatura  $A'$ . Demostrar que el valor más probable de  $E$  corresponde al máximo de entropía de  $\{A + A'\}$ , y 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  $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}kT$ .

II Paradoja de Gibbs.

1. **Entropía y ecuaciones de estados de un gas ideal.**

En mecánica clásica los estados accesibles a un gas ideal aislado de  $N$  partículas, en un volumen  $V$ , se caracterizan por puntos en el espacio de fase coordenada-momentum,  $\{q_i, p_i\}_{i=1}^{3N}$ , constreñidos a la superficie de energía constante  $E = H(\{q_i, p_i\}_{i=1}^{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m$ , con área  $\sigma(E, V, N)$ , y volumen  $\omega(E, V, N) = \int_{H(\{q_i, p_i\}_{i=1}^{3N}) < E} d^{3N}q d^{3N}p$ . Hay infinitos puntos en la superficie de energía, pero como medida del número de estados accesibles,  $\Omega$ , usamos su área. Aquí exploramos las consecuencias de un proporcionalidad entre  $\Omega$  y  $\sigma$ :  $\Omega(E, V, N) = \sigma(E, V, N)/\sigma_0$ .

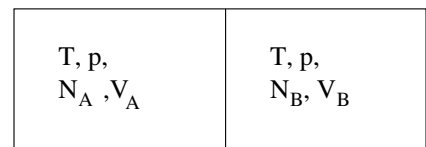
- (a) El número de estados con energía en  $[E, E + \Delta E]$  es  $\Delta\omega = \omega(E + \Delta E) - \omega(E) = \sigma(E)\Delta E$ . Muestre que  $\Omega(E) = (1/\sigma_0)\partial\omega/\partial E$ .
- (b) Muestre que  $\omega(E, V, N) = V^N V_{3N}(\sqrt{2mE})$ , en que  $V_n(R)$  es el volumen de un esfera de radio  $R$  en  $n$  dimensiones.
- (c) Muestre que para un gas ideal macroscópico, la entropía es

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{\sigma_0^{1/N}} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right]. \tag{1}$$

- (d) En base a  $S(E, V, N)$  deduzca las ecuaciones de estado del gas ideal,  $E = 3/2NkT$  y  $pV = NkT$ .
- (e) Pero debe haber un error en Ec. 1: Haga ver que  $S$  en Ec. 1 no es una cantidad extensiva, y concluya por qué Ec. 1 no puede ser correcta.

2. **Mezcla de dos gases ideales**

Consideramos dos gases ideales  $A$  y  $B$ , como en la Figura, a igual temperatura y presión. Retiramos la partición que separa los dos gases  $A$  y  $B$  y estudiamos el proceso de mezcla.



- (a) Justifique que la energía total,  $T$  y  $p$  son constantes en todo el proceso.  
 (b) Muestre que el aumento de entropía es

$$\Delta S = S_{\text{total}}^{\text{final}} - S_{\text{total}}^{\text{inicial}} = N_A k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_A} \right\} + N_B k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_B} \right\}.$$

Ayuda: calcule  $S(T, V, N)$  partiendo de Ec. 1.

- (c) Comente sobre la reversibilidad de este proceso de mezcla.  
 (d) Ahora mezclamos dos gases  $A$  y  $B$  idénticos. Muestre que la diferencia de entropía  $\Delta S = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B) - S(T, V_A, N_A) - S(T, V_B, N_B)$  es igual a la obtenida en Punto 2b.

Esta es la paradoja de Gibbs: Al mezclar dos gases iguales no hay ningún cambio macroscópico, es un proceso reversible, y no puede dar lo mismo que mezclar dos gases distintos.

### 3. Solución de la paradoja: Factor de Gibbs

El problema radica en un error fundamental al contar el número de estados con  $\Omega = \sigma/\sigma_0$ , en que  $\sigma$  es la superficie de energía constante. La naturaleza cuántica de la materia impide distinguir partículas idénticas, de manera que un estado con energía  $E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$  es el mismo para todas las  $N!$  permutaciones de las energías  $\{E_i\}_{i=1}^N$ . Con el factor de Gibbs  $N!$ , tenemos  $\Omega = \sigma/(N!\sigma_0)$ .

- (a) Corrija la fórmula para la entropía del gas ideal Ec. 1.  
 (b) Vea que la corrección de Gibbs soluciona el problema mencionado en el Punto 1e.  
 (c) Confirme que ahora en la mezcla de dos gases idénticos resulta  $\Delta S = 0$ .

## III Calentamiento por conducción del fluido en un termos.

Estudiamos un fluido con temperatura  $T = 273$  K en un recipiente cilíndrico, de altura  $h = 20$  cm, ancho  $d = 10$  cm, y rodeado por un casquete cilíndrico de ancho  $e = 0.5$  cm, lleno de partículas de aire con radio típico  $10^{-10}$  m. El exterior del termos esta a  $T = 300$  K.

1. Explique porque una expresión para el libre camino es  $l = 1/(n\sigma)$ , en que  $\sigma$  es la sección de una partícula.
2. Definimos la conductividad termal  $\kappa$  mediante la relación  $\vec{R} = -\kappa\vec{\nabla}T$ , en que  $\vec{R}$  es el flujo de calor. Llegue a que la conductividad termal, en el límite en que  $l \ll e$  ( $l$  es mucho menor que la dimensión macroscópica más chica), es

$$\kappa = (1/3)n\langle v \rangle l \partial\langle \epsilon \rangle / \partial T = (1/3)c\langle v \rangle / \sigma,$$

en que  $n$  es la densidad, y  $\partial\langle \epsilon \rangle / \partial T$  es la capacidad calórica por molécula ( $c = 3k/2$  para un gas ideal). Notar que  $\kappa$  no depende de  $n$ . (ayuda: haga un balance del flujo de calor cruzando un plano, en que las partículas recorren en promedio una distancia  $l$ ).

3. Si la presión en el casquete cilíndrico es de  $1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ N m}^{-2}$ , estime numéricamente  $l$  y  $\kappa$ , justificando. Estime la tasa de calentamiento por conducción.
4. A partir de qué presión en el casquete cilíndrico ya no es válido  $l \ll e$ ? De una expresión para  $\kappa$  en este caso (ayuda: siga el mismo razonamiento que en Punto 2, pero reemplazando  $l$  por  $e$ ).
5. Cuando  $l > e$  el casquete cilíndrico puede llegar a operar como aislante térmico, porque entonces  $\kappa \propto n$ . Calcule a que valor de presión en atm hay que hacer vacío en el casquete para reducir la tasa de calentamiento en un factor 10.