(Desarrolle sus respuestas y **cuide la presentacin**. Sin calculadora.)

I Calor de reacción.

Queremos determinar si una reacción entre gases ideales es endotérmica o exotérmica. Estudiamos la reacción $\sum_{i=1}^{K} \nu_i A_i = 0$ entre K especies A_i, en que los coeficientes estoquiométricos ν_i cambian de signo según si A_i es producto o reactante. La reacción ocurre a T y P constantes, y nos restringimos a estudiar el balance termodinámico correspondiente a una reacción elemental: sólo $\{\nu_i\}$ moléculas reaccionan.

1. Sabiendo que a P y T constantes $G = U - TS + PV$ determina el equilibrio del sistema, $dG = 0$, escriba explícitamente $dG(T, P, \{N_i\})$ para deducir la ley de masa-acción $\sum_{i=1}^{K} \mu_i \nu_i = 0$.

2. Deduzca la relación de Gibbs-Duhem: $SdT - VdP + \sum_{i=1}^{K} N_i d\mu_i = 0$, y integre a T constante para demostrar que, en el caso de un gas ideal y para una sola especie A_i, $\mu_i(T, P_2) = \mu_i(T, P_1) + kT \ln(P_2/P_1)$. Esta relación tambien es válida en el caso de una mezcla de K especies porque cada una se puede ver como sistema parcial de una sola especie: se puede escribir la relación de Gibbs-Duhem para cada especie por separado, $S_i dT - V dP_i + N_i d\mu_i = 0$, y en ese caso $\mu_i = \mu_i(T, P_i)$, en que P_i es la presión parcial del gas ideal A_i.

3. Particularice la ley de masa-acción al caso de gases ideales:
$$\prod_i X_i^{\nu_i} = K(P, T) = \exp(-\frac{1}{kT} \sum \nu_i \mu_i(P, T)),$$
en que $X_i = P_i/P$ es la concentración relativa de la especie A_i, y P_i es su presión parcial.

4. Explique por qué, en una reacción elemental en que $\Delta N_i = \nu_i$, $X_i^{\text{final}} \approx X_i^{\text{inicial}}$. Use la relación de Euler para mostrar que $G = \sum_i \mu_i \nu_i$, y entonces que $\Delta G = -kT \ln K(P, T) + \sum_i kT \nu_i \ln X_i$.

5. Muestre que a presión constante, $\delta Q_P = \delta H$, en que la entalpía $H = U + PV$, y δQ_P es la diferencia de energía interna debida a intercambio de calor.

6. Muestre que $S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{P,\{N_i\}}$, y luego que $H = -T^2 \partial(G/T)/\partial T$, en que $G = H - TS$. { Ayuda: Escriba $dG(T, P, \{N_i\})$.}

7. Explique que $Q_P = \Delta H = -T^2 \partial(\Delta G\,/T)\partial T$, en que ΔG es la diferencia en la función de Gibbs antes y después de la reaccón. Muestre que $Q_P = kT^2 \partial \ln K(P, T)/\partial T$, y concluya acerca del carácter térmico de la reacción.

II Paramagnetismo en física clásica y cuantica

Un sólido paramagnético compuesto de N átomos tiene una magnétización $\vec{M} = \sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_i$, donde $\vec{\mu}_i$ es el momento magnético del i-esimo átomo. La interacción con un campo magnético externo $\vec{B} = B\,\hat{z}$ determina la energía interna del sólido, $E = -\vec{M} \cdot \vec{B}$.

1. Ensemble canónico, física clásica.
El sólido está en contacto con un reservorio a temperatura T, y el estado de cada átomo corresponde a la dirección de $\vec{\mu}$, en un continuo de energías.

a) Demuestre que la función partición de un átomo, $Z(T,B,N=1) = \int d\Omega \exp[\beta\mu B\cos(\theta)]$, con $d\Omega = \sin(\theta)d\theta d\phi$, es $Z(T,B,1) = 4\pi\sinh(\beta\mu B)/(\beta\mu B)$.

b) Escriba la densidad de probabilidad $\rho(\theta,\phi)$ asociada a la orientación de un dipolo.

c) Calcule $\langle\vec{\mu}\rangle$, para cada componente de $\vec{\mu}$.

d) Escriba la función partición del sólido, $Z(T,B,N)$.

e) Demuestre que $\langle\vec{M}_z\rangle = -\frac{\partial \ln Z(T,B,N)}{\partial B}$.

f) Demuestre que en general, $F = -k\ln Z$, donde F es la energía libre de Helmholtz (ayuda: $F = \langle E - TS\rangle$).

g) Demuestre que para el gas ideal, $P = -\frac{\partial F}{\partial V}\big|_T$, y haga ver la analogía $B \leftrightarrow V$, $M_z \leftrightarrow P$.

h) Calcule la entropía del sólido usando F.

i) Demuestre que el calor específico a B constante, $C_B \equiv \frac{\partial E}{\partial T}\big|_B$, es $C_B = \frac{Nk}{B}\left[1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x}\right]$, donde $x = \beta\mu B$.

j) Desmuestre que $C_B(T=0) = Nk/B$, y que $C_B(T\to\infty) = 0$. ¿ Puede dar una explicación física para $C_B(T\to\infty) = 0$?

2. <u>Ensemble canónico, física cuantica.</u>
   Consideramos el caso en que los dipolos tienen spin 2, es decir que cada dipolo tiene orientación $\pm\hat{z}$, y $\epsilon_i = \begin{cases} +\mu B \\ -\mu B \end{cases}$.

   a) Demuestre que la energía libre es $F(T,B,N) = -NkT\ln[2\cosh(\beta\mu B)]$.

   b) Calcule la entropía del sistema usando F.

   c) Calcule $E = F + TS$.

   d) Calcule $\langle M_z\rangle$ usando F.

   e) Demuestre que $C_B = Nk(\beta\mu B)^2\cosh^{-2}(\beta\mu B)$.

   f) Calcule los límites $T\to\infty, 0$ para S, C_B,y E, y comente.

3. <u>Ensemble microcanónico, física cuantica.</u>

   Queremos estudiar el concepto de temperatura en el caso de un material paramagnético aislado, compuesto por N dipolos de spin 2. N_+ dipolos tienen energía $+\mu B$, y N_- particulas tienen energía $-\mu B$.

   a) Escriba el peso estadístico $\Omega(E,N)$, el número de estados correspondiente al mismo estado macroscópico E, N.

   b) Calcule la entropía del sólido, usando la fórmula de Stirling ($\ln N! \approx N\ln N - N$).

   c) Demuestre que la temperatura del sistema es

   $$\frac{1}{T} = \beta k = \frac{k}{2\mu B}\ln\left[\frac{N - E/(\mu B)}{N + E/(\mu B)}\right].$$

   d) ¿ A qué situación, en terminos de N_+ y N_-, corresponden los casos $T = 0$ y $T\to\infty$?

   e) ¿ Qué ocurre en términos de T si existe inversión de población, o sea si $N_+ > N_-$?

   f) ¿ Es posible invertir la población de dipolos con un reservorio de temperatura compuesto por un gas ideal? ¿ Conoce, o se le ocurre, algun un mecanismo de inversión ?