

Problema 1. a) Hay N_0 unidades de V_2O_{5-x} , es decir, $N=N_0(5-x)$ oxígenos y $m=N_0x$ vacantes, las que se pueden distribuir de $\Omega(x)=(N+m)!/N!m!$ maneras. Notar que $N+m=5N_0$.

b) $S=k\ln\Omega=k(\ln(N+m)!-\ln N!-\ln m!)$. Como N y m son números grandes se usa la aproximación de Stirling $\ln(n!) = n \ln(n) - ny$:

$$\begin{aligned} S(x) &= k[(N+m)\ln(N+m) - (N+m) - N\ln N + N - m\ln m + m] \\ &= k[5N_0\ln 5N_0 - N_0(5-x)\ln(5-x)N_0 - N_0x\ln N_0x] \\ &= N_0k[5\ln 5 + 5\ln N_0 - (5-x)\ln(5-x) - (5-x)\ln N_0 - x\ln N_0 - x\ln x] \\ &= N_0k[5\ln 5 - (5-x)\ln(5-x) - x\ln x] \end{aligned}$$

Problema 2

a) Dependencia con a energía

La energía cinética de una molécula es $E=p^2/2m+I\omega_1^2+I\omega_2^2$
 y la energía del sistema de N moléculas es: $E=\sum_{i=1}^N p_i^2/2m+I\omega_{i1}^2+I\omega_{i2}^2$

el i -ésimo elemento tiene cinco términos, por lo que la suma tiene $5N$ términos cuadráticos, tratándose de la hiper superficie de un hiper elipsoide de $5N$ dimensiones. El número de configuraciones accesibles es entonces proporcional al tamaño (área) del hiperelipsoide, que es proporcional a $E^{1/2}$ elevado a $(5N-1)$, es decir $\Omega(E)=K \times E^{5N/2}$, donde se usó que $N \gg 1$ y se aproxima $5N-1$ por $5N$, K es una constante.

b) Dependencia con el volumen

Al despreciar el volumen de las partículas, cada una de ellas puede posicionarse de un número de modos proporcional al volumen V . Al no interactuar, la posición de cada una es independiente de las otras, por lo que, al haber N partículas, $W(V) \propto V^N$ o bien $\Omega(V)=K' V^N$, donde K' es una constante.

c) Moléculas idénticas

Al ser idénticas, se pueden intercambiar de $N!$ formas posibles equivalentes, luego $\Omega(E, V, N)=K'' E^{5N/2} V^N / N!$

Entonces $S=k\ln\Omega=(5N/2)k\ln E + Nk\ln V - k\ln N! + K'''$ (cte)

que para que sea dimensionalmente correcto es conveniente reescribir la constante de modo de dejar

$$S=(5N/2)k\ln(E/E_0) + Nk\ln(V/V_0) - k\ln N! + S_0$$

donde E_0 y V_0 son la energía y volumen de un estado de referencia de entropía S_0 .

Problema 3

a) (1) Volumen final del sistema:

Inicialmente $2P_0V_0=N_1kT$ para la mitad superior

$P_0V_0=N_2kT$ para la mitad inferior

luego $N_1=2P_0V_0/kT$ $N_2=P_0V_0/kT$

$N=N_1+N_2=3P_0V_0/kT$

El volumen final V se determina de $PV=NkT$ donde $P=2P_0$.

luego

$$2P_0V=3P_0V_0 \text{ y } V=3V_0/2$$

$$V-V_0=V_0/2$$

b) (2) Trabajo realizado por el medio sobre el sistema

$$W=\int PdV$$

El medio ejerce siempre una presión $2P_0$ constante, luego $W=2P_0(V-V_0)=2P_0V_0/2=P_0V_0$.

c) (1) El sistema no experimenta un proceso cuasiestático, porque el gas fluye a través de la válvula entre dos presiones diferentes. El medio, en cambio, está siempre en equilibrio y sí experimenta un proceso cuasiestático.

d) (1) El universo local un proceso irreversible, porque hay estados intermedios que no son de equilibrio. El proceso es entonces no cuasiestático y por lo tanto irreversible.

e) (1) El proceso experimentado por el sistema no se puede representar en el plano PV, ya que eso solamente es posible para estados de equilibrio.

