

**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  $\ln(n!) \approx n \ln(n) - n$ :

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

## 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:  $E = \sum_{i=1}^N p_i^2/2m + I\omega_{1i}^2 + I\omega_{2i}^2$

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

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

$$V - V_0 = V_0/2$$

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.

