

Clase Auxiliar N°8

25 de Octubre de 2010

P1

Un mol de gas ideal monoatómico ($C_V = 3/2R$) es llevado desde una temperatura de 100 K y una presión de 10^5 Pa hasta 400 K y $8 \cdot 10^5$ Pa, por dos caminos diferentes:

- (i) El gas es llevado a volumen constante de 100 K a 400 K y luego se lleva de forma isotérmica hasta la presión final.
- (ii) A presión constante, la temperatura del gas es elevada hasta su valor final, y luego se lleva de forma isotérmica hasta la presión final.

Calcule los calores absorbidos o cedidos en cada paso para cada camino, y las entropías respectivas. Verifique que la variación de entropía del gas no depende del camino.

P2

2 kg de agua líquida a 90 °C es mezclada de forma adiabática y a presión constante con 3 kg de agua líquida a 10°C, ¿cuál es cambio de entropía total debido al proceso? Por simplicidad tome el calor específico del agua constante: $\bar{c}_{P,H_2O} = 4184 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

P3

Demuestre que la variación de entropía de un gas ideal (C_P, C_V ctes.) al ir del estado inicial (P_0, V_0, T_0) al estado final (P_f, V_f, T_f), está dada por la siguiente expresión.

$$\Delta S_{\text{gas ideal}} = C_V \ln \left(\frac{P_f}{P_0} \right) + C_P \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right)$$

Nota: Gracias a la ecuación de estado, sólo dos variables de estado son necesarias para fijar el estado del gas ideal.

P4

Importante: El anexo "Bases microscópicas de la entropía" contextualiza esta pregunta.

(a) Imagine $N=n^2$ monedas dispuestas en los casilleros de un tablero cuadrado de n filas y n columnas. Muchos patrones de cara-sello (microestados) son posibles. Calcule $W(m)$ = número de maneras distintas de tener m sellos sobre el tablero. Si cada moneda muestra cara o sello con la misma probabilidad, ¿qué probabilidad $P(m)$ existe de tener m sellos? ¿Cuál es el valor promedio de m ? ¿Cómo cambia cualitativamente su resultado si la probabilidad de que una moneda muestre sello es $p > 1/2$?

(b) La magnetización de un sólido cristalino es proporcional al momento magnético promedio de los átomos (o moléculas) que lo conforman.

Suponga que la proyección en una determinada dirección del momento magnético de cada

átomo sólo puede tener dos valores: $+\mu$ y $-\mu$, ambos igualmente probables. Considerando sus resultados de la parte anterior, ¿cuánto vale la magnetización promedio? ¿Cómo cambiaría cualitativamente su resultado si por algún motivo, la probabilidad de que el momento magnético de cualquier átomo valiera $+\mu$ fuera $p > 1/2$? Este último escenario ocurre en la presencia de un campo magnético externo, y es un modelo sencillo del [paramagnetismo](#).

Anexo: Bases microscópicas de la Entropía

Hacia fines del siglo XIX, a partir de la teoría cinética de gases y de la célebre [distribución de Maxwell-Boltzmann](#)¹, se fundó y se comenzó a desarrollar toda un área de la física llamada mecánica estadística, estudiada y aplicada con éxito hasta nuestros días. Como su nombre lo sugiere, esta rama de la física aborda de forma probabilística y estadística el estudio de los sistemas de muchas partículas, y sentó la justificación microscópica (molecular) de las leyes de la termodinámica.

En este contexto, dado un sistema de partículas aislado (*i.e.* que no intercambia energía con su entorno) con energía total E , **se define entropía** mediante la siguiente ecuación².

$$S \equiv k_B \ln \Omega(E)$$

donde $k_B \equiv 1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann y $\Omega(E)$ es el número de configuraciones microscópicas del sistema, tales que la energía total del sistema es E . Para referirse a una configuración microscópica del sistema existe un término técnico: **microestado**.

Una forma de entender la definición de entropía, del mismo modo que lo han visto en cátedra, es considerando un sistema donde el número de configuraciones con energía E es finito, digamos m ($m \in \mathbb{N}$). Imaginemos un gran número de copias del sistema, cantidad que llamaremos N ($N \gg m$), cada una con una configuración microscópica (microestado) particular cuya energía total es E (pueden imaginárselo como el conjunto de coordenadas y velocidades de todas las partículas de un gas en un instante dado). Consideremos una distribución cualquiera de los N sistemas sobre los posibles microestados, concretamente me refiero a que hay: n_1 sistemas en el microestado 1, n_2 sistemas en el microestado 2, ..., y n_m sistemas en el microestado m -ésimo. Necesariamente se satisface la siguiente condición.

$$\sum_{j=1}^m n_j = N$$

Dado que el número de sistemas es N , podemos enumerarlos de $N!$ formas distintas. Los n_j sistemas en el microestado j -ésimo pueden ser permutados de $n_j!$ formas distintas sin modificar la distribución. El número total de formas de generar la distribución ($n_1, \dots, n_m$) es

$$W\{n_j\} = \frac{N!}{\prod_{j=1}^m n_j!}$$

Pero ... ¿cuál es la distribución más probable?

Sea ω_j la probabilidad de que el sistema esté en el microestado j -ésimo, entonces la probabilidad de que haya exactamente n_j sistemas en el microestado j -ésimo es $(\omega_j)^{n_j}$. Por lo

1 La distribución de Maxwell-Boltzmann es la distribución de probabilidad de la velocidad de las moléculas en un gas ideal. http://teleformacion.edu.aytolacoruna.es/FISICA/document/teoria/A_Franco/estadistica/boltzmann/boltzman.htm

2 La generalización de la entropía (y otras cantidades) para sistemas donde la energía no se conserva requiere de todo un marco teórico, cuyos detalles técnicos escapan a los propósitos que aquí se persiguen.

tanto, la probabilidad de tener la distribución $(n_1, \dots, n_m)$ al tomar N copias del sistema, está dada por la expresión siguiente.

$$P\{n_j\} = W\{n_j\} \prod_{j=1}^m (\omega_j)^{n_j} = N! \prod_{j=1}^m \frac{(\omega_j)^{n_j}}{n_j!}$$

Queremos encontrar la distribución $(n_1, \dots, n_m)$ cuya probabilidad $P\{n_j\}$ sea máxima. Este problema de maximización, sujeto a la restricción de que las cantidades $n_1, \dots, n_m$ deben sumar N , puede ser abordado usando el método de los [multiplicadores de Lagrange](#) (comúnmente visto en el curso de cálculo en varias variables). Este método se usa para maximizar funciones de varias variables continuas, y para justificar su uso se debe usar el hecho siguiente. Si el número total de sistemas es muy grande, los números enteros $n_1, \dots, n_m$ serán suficientemente grandes para poder aproximarse por variables continuas.

Notando que maximizar $P\{n_j\}$ ó maximizar $\ln(P\{n_j\})$ es completamente equivalente (la función logaritmo es estrictamente creciente), el lagrangeano queda

$$L\{n_j\} = \ln(P\{n_j\}) - \lambda \left(\sum_{j=1}^m n_j - N \right) \approx$$

$$N \ln(N) - N + \sum_{j=1}^m \{n_j \ln(\omega_j) - n_j \ln(n_j) + n_j\} - \lambda \left(\sum_{j=1}^m n_j - N \right)$$

aquí se usó la aproximación de Stirling $\ln k! \approx k \ln k - k$ para $k \gg 1$

Las ecuaciones que permiten encontrar los máximos (o mínimos) locales son

$$\frac{\partial L}{\partial n_j} = 0; \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$$

Haciendo los cálculos resulta

$$\hat{n}_j = \omega_j e^{\hat{\lambda}}; \quad e^{\hat{\lambda}} = \frac{N}{\sum_{j=1}^m \omega_j}$$

En mecánica estadística uno de los primeros supuestos que se hace es que el sistema puede estar con igual probabilidad en cualquier microestado de igual energía (la así llamada hipótesis ergódica), es decir que ω_j no depende del microestado (de j). Sigue que la distribución más probable para un sistema aislado es la distribución homogénea (todos los microestados con energía E con igual probabilidad o peso estadístico):

$$\hat{n}_j = \frac{N}{m} \quad \forall j$$

Esta distribución de homogénea sobre los microestados con energía E es el sello distintivo del así llamado Ensamble Microcanónico, el esquema fundamental de la mecánica estadística.

Quien estén curiosos, pueden referirse a los siguientes link.

[Apuntes del curso Introducción a la Mecánica Estadística](#), Instituto de Física del Plasma. UBA, Argentina.

[Apuntes del curso Termodinámica y Mecánica Estadística](#), Instituto de Física del Plasma. UBA, Argentina. De particular interés puede resultar el **capítulo 16**.

Nota: De particular interés pueden resultar el **capítulo 4** del primer link, y el **capítulo 16** del segundo link. Los dos los subí a material docente de u -cursos bajo el nombre de "material complementario microestados".