

DANIEL LOZANO MARTÍN

LUIS FERNANDO HEVIA DE LOS MOZOS

# **SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE FÍSICA ESTADÍSTICA**

Versión 1.0

1 de octubre de 2024





# Prólogo y agradecimientos

Este texto surge como material de apoyo para acompañar a los apuntes del curso de teoría *Fundamentos de Física Estadística*, preparados para las clases impartidas en el primer curso del Grado en Física y en el segundo curso del Programa de Estudios Conjunto de Grado en Física y Grado en Matemáticas de la Universidad de Valladolid. En este trabajo se recoge el desarrollo de las soluciones a los problemas propuestas en cada capítulo del mencionado curso de teoría. Por ello, se sigue el formalismo (Principio de Máxima Entropía y formulación entrópica de la termodinámica) ahí desarrollado, usando la misma notación y bajo la misma estructura.

Al igual que el curso de teoría, el origen de estos apuntes son las clases de Física Estadística de cursos superiores del profesor José Carlos Cobos, quien introdujo a los autores en el mundo de la Física, siendo su profesor de Física Estadística y, posteriormente, compañero docente e investigador. J.C. Cobos siempre ha tratado de encontrar enfoques didácticos para enseñar los métodos de la Física Estadística (o, como él lo llama, resolver “el problema”), y los ha plasmado en sus clases y exámenes: monedas, dados, imágenes que valen más que mil palabras, carniceros malvados, Reyes Magos, preparación de bocadillos... Es obligado agradecer su trabajo de varias décadas y las numerosas horas que ha ejercido de mentor, permitiendo la elaboración de este curso de problemas.

Los autores también quieren expresar su agradecimiento a los compañeros del *Grupo Especializado en Termodinámica de los Equilibrios entre Fases* (GETEF) y del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valladolid: Juan Antonio Mariano González, Isaías Laudelino García, Ana Cobos y Víctor Alonso.



# Índice

1. Problemas de Termodinámica .....	7
2. Problemas de Teoría Cinética de los gases ideales.....	13
3. Problemas de Principio de Máxima Entropía (PME) .....	23
4. Problemas de Formalismo de la Física Estadística.....	31
5. Problemas de Gas ideal monoatómico. Distribución de Maxwell.....	39
6. Problemas de Teorema de equipartición de la energía. Gas ideal poliatómico.....	49
Más problemas para entrenarse .....	55
Bibliografía.....	67



# 1. Problemas de Termodinámica

1.1- La ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico semiclásico es:

$$S(U, V, N) = k_B \ln \left[ \frac{1}{h^{3N}} \left( \frac{V}{N} \right)^N \left( \frac{4\pi m U}{3N} \right)^{3N/2} \right] + \frac{5Nk_B}{2} \quad (1.1)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $h$  es la constante de Planck y  $m$  es la masa de cada átomo.

a) Calcule las ecuaciones de estado del gas y la capacidad calorífica a volumen constante.

## **Solución:**

Esta ecuación se obtiene a partir del formalismo de la Física Estadística en la sección 5.2 del curso de teoría, realizando las cuentas en el conjunto canónico, bajo las suposiciones de campo externo nulo, energía potencial intermolecular nula (gas ideal) y energía potencial intramolecular nula (monoatómico). Las paredes del recipiente se limitan a mantener el gas encerrado en un recinto de volumen  $V$ . Se denomina ecuación fundamental porque es la expresión de un potencial termodinámico, en este caso la entropía,  $S$ , en términos de sus variables naturales: la energía interna,  $U$ , el volumen,  $V$ , y el número de entidades elementales independientes (átomos) del gas,  $N$ .

Primero, hagamos adimensional la entropía del gas dividiéndola entre  $k_B$  y expandamos la ecuación fundamental para realizar los cálculos de forma más cómoda usando las propiedades de los logaritmos:

$$\frac{S(U, V, N)}{k_B} = \frac{5N}{2} - 3N \ln(h) + N \ln(V) - N \ln(N) + \frac{3N}{2} \ln(4\pi m) + \frac{3N}{2} \ln(U) - \frac{3N}{2} \ln(3N) \quad (1.2)$$

Entonces, la Ecuación Energética de Estado (EEE) es:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} \Rightarrow \frac{1}{k_B T} = \left( \frac{\partial [S/k_B]}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{3N}{2} \frac{1}{U} = \frac{3N}{2U} \Rightarrow U = \frac{3N}{2} k_B T = \frac{3n}{2} RT \quad (1.3)$$

donde se ha usado que la cantidad de sustancia,  $n$ , se define como el cociente entre  $N$  y el número de Avogadro,  $N_A$ , y que  $k_B$  se relaciona con  $N_A$  a través de la constante molar de los gases,  $R$ , como:

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad (1.4)$$

Por su parte, la Ecuación Térmica de Estado (ETE) es:

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} \Rightarrow \frac{p}{k_B T} = \left( \frac{\partial [S/k_B]}{\partial V} \right)_{U, N} = N \frac{1}{V} \Rightarrow pV = Nk_B T = nRT \quad (1.5)$$

conocida como la ecuación de Clapeyron de los gases ideales<sup>1</sup>.

De la EEE y la ETE se obtiene la llamada ecuación de Bernoulli:

<sup>1</sup> No confundir con la fórmula de Clapeyron, que representa la pendiente de la curva de coexistencia entre fases para un cambio de fase entre un estado 1 y un estado 2 con un calor latente molar  $L_m$ :  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(V_{m,2} - V_{m,1})}$ .

$$\left. \begin{aligned} Nk_B T &= \frac{2}{3}U \\ Nk_B T &= pV \end{aligned} \right\} \Rightarrow pV = \frac{2}{3}U \quad (1.6)$$

Finalmente, la Ecuación Material de Estado (EME) es:

$$-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \Rightarrow -\frac{\mu}{k_B T} = \left( \frac{\partial [S/k_B]}{\partial N} \right)_{U,V} = \frac{5}{2} - 3 \ln(h) + \ln(V) - \left[ \ln(N) + N \frac{1}{N} \right] + \frac{3}{2} \ln(4\pi) \quad (1.7)$$

$$+ \frac{3}{2} \ln(mU) - \left[ \frac{3}{2} \ln(3N) + \frac{3N}{2} \frac{1}{3N} \right]$$

$$\mu = -k_B T \ln \left[ \frac{1}{h^3} \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N} \right)^{3/2} \right] \quad (1.8)$$

Sustituyendo la EEE en la EME, se obtiene que:

$$\mu = -k_B T \ln \left[ \frac{1}{h^3} \frac{V}{N} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] \quad (1.9)$$

y, a su vez, sustituyendo la ETE en la ecuación (1.9), se tiene que:

$$\mu = -k_B T \ln \left[ \frac{1}{h^3} \frac{(2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{p} \right] \quad (1.10)$$

La capacidad calorífica a volumen constante,  $C_V$ , se define como:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (1.11)$$

Para ver la relación de esta función respuesta con la segunda derivada de la entropía, notemos que:

$$\left( \frac{\partial^2 [S/k_B]}{\partial U^2} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{k_B T} \right)_{V,N} = \frac{1}{k_B} \left( -\frac{1}{T^2} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{1}{C_V} \right) \quad (1.12)$$

y, usando la ecuación (1.3):

$$\left( \frac{\partial^2 [S/k_B]}{\partial U^2} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{3N}{2U} \right)_{V,N} = \frac{3N}{2} \left( -\frac{1}{U^2} \right) \quad (1.13)$$

Agrupando las ecuaciones (1.12) y (1.13), y usando la EEE, se obtiene que:

$$C_V = \frac{2}{3N} \frac{1}{k_B T^2} U^2 = \frac{2}{3N} \frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{3}{2} N k_B T \right)^2 = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} nR \quad (1.14)$$

resultado que coincide con el que se obtiene si directamente aplicamos el resultado de (1.3) a la definición de  $C_V$ , ecuación (1.11):



$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial \left[ \frac{3N}{2} k_B T \right]}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3N}{2} k_B \quad (1.15)$$

- b) Encuentre la función de Massieu, calculando a partir de ella las ecuaciones de estado y comprobando que coinciden con las obtenidas a partir de la entropía.

**Solución:**

La función de Massieu,  $\psi$ , se puede obtener a partir de  $S$  como la transformada de Legendre de  $S$  respecto de  $U$ :

$$\psi = S - \frac{1}{T} U = k_B \ln \left[ \frac{1}{h^{3N}} \left( \frac{V}{N} \right)^N \left( \frac{4\pi m U}{3N} \right)^{3N/2} \right] + N k_B \quad (1.16)$$

que, reescrita en función de las variables naturales de  $\psi$ , es decir, en términos de  $\left( \frac{1}{T}, V, N \right)$  es:

$$\psi = k_B \ln \left[ \frac{1}{h^{3N}} \left( \frac{V}{N} \right)^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} \right] + N k_B \quad (1.17)$$

donde hemos hecho uso de la EEE. La ecuación (1.17) coincide con la expresión (5.9) que se obtiene en la sección 5.2 del curso de teoría, donde también se obtienen las tres ecuaciones de estado a partir de ella. Se deja para el lector comprobar que las expresiones (1.3), (1.5) y (1.9) coinciden respectivamente con las expresiones (5.10), (5.11) y (5.12) del curso de teoría.

---

**1.2-** Un modelo semiclásico sencillo de un sólido cristalino aislante ideal monoatómico, en el que se supone que los  $N$  átomos efectúan oscilaciones armónicas en torno a su posición de equilibrio en la red, tiene por ecuación fundamental:

$$S(U, N) = 3Nk_B \ln \left[ \frac{eU}{3Nhf_0} \right] \quad (1.18)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $f_0$  es una frecuencia característica de vibración de los átomos en la red y no se tiene en cuenta el volumen del sistema (este modelo no puede dar cuenta de la dilatación del sistema). Repita los apartados del ejercicio anterior para este modelo.

**Solución:**

Esta ecuación se obtiene a partir del formalismo de la Física Estadística en la última sección de este texto, llamada *Más problemas para entrenarse*, realizando las cuentas en el conjunto canónico, bajo la suposición de no considerar el volumen del sistema en el modelo de realidad, por lo que no aparece como variable.

Primero, hagamos adimensional la entropía del cristal dividiéndola entre  $k_B$  y expandamos la ecuación fundamental para realizar los cálculos de forma más cómoda usando las propiedades de los logaritmos:

$$\frac{S}{k_B} = 3N + 3N \ln(U) - 3N \ln(3N) - 3N \ln(hf_0) \quad (1.19)$$

De aquí, se obtiene la Ecuación Energética de Estado (EEE) como:

$$\frac{1}{k_B T} = \left( \frac{\partial [S/k_B]}{\partial U} \right)_N = \frac{3N}{U} \Rightarrow U = 3Nk_B T \quad (1.20)$$

Al no haber volumen del sistema, no se puede obtener la Ecuación Térmica de Estado (ETE) a partir de este modelo de realidad. Sí que se puede calcular la Ecuación Material de Estado (EME) como:

$$-\frac{\mu}{k_B T} = \left( \frac{\partial [S/k_B]}{\partial N} \right)_U = 3 + 3 \ln(U) - \left[ 3 \ln(3N) + 3N \frac{3}{3N} \right] - 3 \ln(hf_0) = \ln \left( \left[ \frac{U}{3Nhf_0} \right]^3 \right) \quad (1.21)$$

de donde haciendo uso de la EEE se obtiene que:

$$\mu = -k_B T \ln \left( \left[ \frac{k_B T}{hf_0} \right]^3 \right) \quad (1.22)$$

Por su parte, la capacidad calorífica a volumen constante,  $C_V$ , vendrá dada por:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = 3Nk_B = 3nR \Rightarrow C_{vm} = \frac{C_V}{n} = 3R \quad (1.23)$$

conocida como la ley de Dulong-Petit.

Esto también se puede ver en la expresión (1.19), donde al hacer tender la temperatura al cero absoluto, la entropía no tiende a cero como indica el Tercer Principio de la Termodinámica, sino que diverge:

$$\frac{S}{k_B} = 3N + 3N \ln(3Nk_B T) - 3N \ln(3N) - 3N \ln(hf_0) \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0K} S = -\infty \quad (1.24)$$

Por ello, existe una cierta temperatura característica  $T^* = \frac{hf_0}{ek_B}$  por debajo de la cual el modelo semiclásico de cristal no es válido ya que da lugar a entropías negativas:

$$\frac{S}{k_B} = 3N \ln \left( \frac{e3Nk_B T}{3Nhf_0} \right) = 3N \ln \left( \frac{T}{\left[ \frac{hf_0}{ek_B} \right]} \right) = 3N \ln \left( \frac{T}{T^*} \right) \quad (1.25)$$

$$S = \begin{cases} > 0 & \text{si } T > T^* \\ = 0 & \text{si } T = T^* \\ < 0 & \text{si } T < T^* \rightarrow \text{El modelo no es correcto} \end{cases} \quad (1.26)$$

Análogamente, la expresión (1.22) quedaría en función de  $T^*$ :

$$\mu = -k_B T \ln \left( \left[ \frac{T}{eT^*} \right]^3 \right) \quad (1.27)$$

La función de Massieu,  $\psi$ , se puede obtener a partir de  $S$  como la transformada de Legendre de  $S$  respecto de  $U$ :

$$\psi = S - \frac{1}{T}U = 3Nk_B \ln \left[ \frac{eU}{3Nhf_0} \right] - 3Nk_B = 3Nk_B \ln \left[ \frac{U}{3Nhf_0} \right] \quad (1.28)$$

que, reescrita en función de las variables naturales de  $\psi$ , es decir, en términos de  $\left( \frac{1}{T}, V, N \right)$  es:

$$\psi = 3Nk_B \ln \left[ \frac{k_B T}{hf_0} \right] \quad (1.29)$$

El cálculo de la ecuación (1.29), junto con las dos ecuaciones de estado que se obtienen a partir de ella, en el conjunto canónico pueden verse en la última sección de este texto: *Más problemas para entrenarse*.



## 2. Problemas de Teoría Cinética de los gases ideales

**2.1-** La densidad del amoníaco a 1.04 atm y 20 °C es  $0.736 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Sabiendo que está compuesto de nitrógeno e hidrógeno, cuyas masas atómicas relativas son 14 y 1, respectivamente, deducir su fórmula molecular.

**Solución:**

A partir de la definición de masa molar (masa  $m = \rho V$  dividida entre cantidad de sustancia  $n$ ) y de la ETE del gas ideal ( $pV = nRT$ ), se obtiene que:

$$M = \frac{\rho V}{n} = \frac{\rho(nRT/p)}{n} = \frac{\rho RT}{p} \quad (2.1)$$

y sustituyendo los valores para el caso de este problema, se tiene que:

$$M = 0.736 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \frac{(8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(293.15 \text{ K})}{105378 \text{ Pa}} = 0.017 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2.2)$$

La masa molecular relativa de un compuesto,  $A_r$ , coincide con el valor numérico (sin unidades) de la masa molar,  $M$ , cuando ésta es expresada en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Entonces, si la fórmula de la molécula de amoníaco es  $N_y H_z$ , se puede escribir que:

$$A_r = yA_r(N) + zA_r(H) = 14y + z = 17 \quad (2.3)$$

Como  $y$  y  $z$  han de ser números naturales, la única posibilidad es que  $y = 1$  y que  $z = 3$ , lo que conduce a que la fórmula química del amoníaco sea  $NH_3$ .

---

**2.2-** Se sabe que en un cristal de cloruro sódico la malla elemental es un cubo cuya arista mide  $5.63 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) a la temperatura de 20 °C, y que contiene cuatro átomos de cloro y cuatro de sodio. La densidad del cloruro sódico a esa temperatura es  $2.1632 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Las masas atómicas relativas del cloro y del sodio son, respectivamente, 35.457 y 22.997. Calcular la constante de Avogadro.

**Solución:**

El volumen de una celda (cúbica) de la malla elemental es  $a^3$ , mientras que el volumen de 1 mol de celdas, es decir, de 1 mol de cristales de cloruro sódico será:

$$V = N_A a^3 \quad (2.4)$$

La masa por mol de celdas es:

$$M = N_{\text{Cl}} M_{\text{Cl}} + N_{\text{Na}} M_{\text{Na}} \quad (2.5)$$

donde  $N_{\text{Cl}} = N_{\text{Na}} = 4$  es el número de átomos de cada elemento por celda y  $M_{\text{Cl}} = 35.457 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $M_{\text{Na}} = 22.997 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  son las masas molares del cloro y del sodio, respectivamente. Esta masa debe coincidir con:

$$M = \rho V = \rho N_A a^3 \quad (2.6)$$

de donde se obtiene que:

$$N_A = \frac{M}{\rho a^3} = \frac{N_{\text{Cl}} M_{\text{Cl}} + N_{\text{Na}} M_{\text{Na}}}{\rho a^3} = \frac{4(35.457 + 22.997) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(2.1632 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})(5.63 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 6.06 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (2.7)$$

**2.3-** La densidad del helio a 0 °C y 760 mmHg es de 0.1785 g·L<sup>-1</sup>. Estimar la distancia media que separa los centros de las moléculas.

**Solución:**

En primer lugar, calculamos el volumen molar,  $V_m$ , a partir de la ETE del gas ideal para la situación del problema:

$$pV = nRT \Rightarrow V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{(8.3145 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(273.15 \text{ K})}{101325 \text{ Pa}} = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.8)$$

Suponiendo las moléculas puntuales, la distancia media de separación entre ellas,  $d$ , será del orden de:

$$d \sim \left( \frac{V_m}{N_A} \right)^{1/3} = \left( \frac{22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right)^{1/3} = 3.34 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 33.4 \text{ \AA} \quad (2.9)$$

**2.4-** Calcular el número de moléculas que hay en un cubo de 1 mm de lado en un gas a 300 K cuando la presión es de 10<sup>-3</sup> mmHg.

**Solución:**

De la ETE del gas ideal se obtiene directamente que:

$$pV = nRT = Nk_B T \Rightarrow N = \frac{pV}{k_B T} = \frac{(0.133 \text{ Pa})(10^{-9} \text{ m}^3)}{(1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(300 \text{ K})} = 3.21 \cdot 10^{10} \quad (2.10)$$

**2.5-** Las bombas de vacío modernas permiten alcanzar una rarificación de hasta 4·10<sup>-15</sup> atm a 300 K. Hallar el número de moléculas de un gas en 1 cm<sup>3</sup> y estimar la distancia media entre ellas a esa presión.

**Solución:**

De la ETE del gas ideal se obtiene directamente que:

$$pV = nRT = Nk_B T \Rightarrow N = \frac{pV}{k_B T} = \frac{(4.053 \cdot 10^{-10} \text{ Pa})(10^{-6} \text{ m}^3)}{(1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(300 \text{ K})} = 9.783 \cdot 10^4 \quad (2.11)$$

Suponiendo las moléculas puntuales, la distancia media de separación entre ellas,  $d$ , será del orden de:

$$d \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-6} \text{ m}^3}{9.783 \cdot 10^4}\right)^{1/3} = 2.170 \cdot 10^{-4} \text{ m} \quad (2.12)$$


---

**2.6-** Sean las coordenadas esféricas cuya relación con las cartesianas viene dada por las ecuaciones:  $x = r \cdot \text{sen}\theta \cdot \text{cos}\varphi$ ;  $y = r \cdot \text{sen}\theta \cdot \text{sen}\varphi$ ;  $z = r \cdot \text{cos}\theta$ . La diferencial del ángulo sólido del eje definido por  $(\theta, \varphi)$  es:  $d\Omega = \text{sen}\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$ .

a) ¿Qué fracción de las moléculas de un gas tienen velocidades cuya dirección corta el área limitada por el cono de ángulo sólido  $\theta = 45^\circ$ ,  $\Delta\theta = 0.05 \text{ rad}$ ,  $\varphi = 30^\circ$ ,  $\Delta\varphi = 0.05 \text{ rad}$ ?

**Solución:**

Si  $\Delta\theta$  y  $\Delta\varphi$  son pequeños y teniendo en cuenta la isotropía del gas, se puede aproximar la fracción de moléculas del gas cuya dirección corta el área limitada por el cono de ángulo sólido como el cociente de dicha área entre el área que abarcaría el ángulo sólido para toda la esfera:

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{\Delta\Omega}{\int_0^\pi \text{sen}(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi} = \frac{\text{sen}(\theta) \cdot \Delta\theta \cdot \Delta\varphi}{4\pi} \quad (2.13)$$

Por lo tanto:

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{\text{sen}\left(\frac{\pi}{4}\right) \cdot 0.05 \cdot 0.05}{4\pi} = 1.41 \cdot 10^{-4} \quad (2.14)$$

b) Calcular el número de moléculas en 1 mol de gas cuyas velocidades están en un ángulo sólido definido por  $\theta = 30^\circ$ ;  $\Delta\theta = \Delta\varphi = 1^\circ$ .

**Solución:**

Como antes, la fracción de moléculas sería:

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{\text{sen}\left(\frac{\pi}{6}\right) \cdot \left(\frac{\pi}{648000}\right) \cdot \left(\frac{\pi}{648000}\right)}{4\pi} = 9.35 \cdot 10^{-13} \quad (2.15)$$

y como en 1 mol el número de moléculas es igual al número de Avogadro:

$$\Delta N = (9.35 \cdot 10^{-13})(6.022 \cdot 10^{23}) = 5.63 \cdot 10^{11} \quad (2.16)$$


---

2.7- Se tiene una burbuja de aire esférica, de radio 0.1 mm, a 1 atm y 300 K. Sabiendo que la masa molar media del aire es de  $28.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y que la celeridad media de las moléculas de un gas de masa molar  $M$  a temperatura  $T$  es  $\langle v \rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}$ :

a) ¿Cuál es la frecuencia promedio de choque con las paredes por molécula de aire?

**Solución:**

En primer lugar, calculamos cuanto es el valor medio del módulo de la velocidad de las moléculas,  $\langle v \rangle$ , para la situación del problema:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8(8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(300 \text{ K})}{\pi(28.97\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})}} = 468.25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (2.17)$$

Usando la definición de la densidad de flujo molecular,  $\eta$ , como número de moléculas que colisionan por unidad de superficie y por unidad de tiempo, la frecuencia promedio de colisión por molécula se calcula como:

$$\eta \frac{\Delta S}{N} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \frac{\Delta S}{N} = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{\Delta S}{V} = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{4} \frac{\langle v \rangle}{r} \quad (2.18)$$

y sustituyendo valores:

$$\eta \frac{\Delta S}{N} = \frac{3}{4} \frac{\langle v \rangle}{r} = \frac{3}{4} \frac{468.25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{10^{-4} \text{ m}} = 3.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (2.19)$$

b) ¿Cuántas moléculas de aire hay en ella?

**Solución:**

Por la ETE del gas ideal, se obtiene que:

$$pV = nRT = Nk_B T \Rightarrow N = \frac{pV}{k_B T} = \frac{p \frac{4}{3}\pi r^3}{k_B T} = \frac{(101325 \text{ Pa}) \cdot \frac{4}{3}\pi (10^{-4} \text{ m})^3}{(1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1})(300 \text{ K})} = 1.02 \cdot 10^{14} \quad (2.20)$$

2.8- A 273.15 K y 1 atm, la densidad del aire es  $1.293 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Calcular, en esas condiciones, el número de choques de las moléculas de aire durante 1 s sobre  $1 \text{ mm}^2$  de pared, si la celeridad media de las moléculas de un gas de masa molar  $M$  a temperatura  $T$  es  $\langle v \rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}$ .

**Solución:**

A partir de la definición de masa molar (masa  $m = \rho V$  dividida entre cantidad de sustancia  $n$ ) y de la ETE del gas ideal ( $pV = nRT$ ), se obtiene que:

$$M = \frac{\rho V}{n} = \frac{\rho(nRT/p)}{n} = \frac{\rho RT}{p} \Rightarrow \frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} \quad (2.21)$$

y calculamos cuanto es  $\langle v \rangle$  para la situación del problema:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8p}{\pi\rho}} = \sqrt{\frac{8(101325 \text{ Pa})}{\pi(1.293 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3})}} = 446.71 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (2.22)$$



Entonces, por la definición de  $\eta$ , el número de colisiones es:

$$\eta \Delta S \Delta t = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \Delta S \Delta t = \frac{1}{4} \frac{p}{k_B T} \langle v \rangle \Delta S \Delta t = \frac{(101325 \text{ Pa})(446.71 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})(10^{-6} \text{ m}^2)(1 \text{ s})}{4(1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 3.00 \cdot 10^{21} \quad (2.23)$$

**2.9-** En un recipiente de capacidad  $V = 3.6 \text{ L}$  se hace el vacío hasta  $p = 0.001 \text{ mmHg}$ . Este recipiente queda en un ambiente a  $T = 300 \text{ K}$  y  $p_0 = 1 \text{ atm}$ , y por tener un pequeño orificio la presión aumenta en 10 horas hasta ser de  $p' = 1 \text{ mmHg}$ . Sabiendo que la masa molar media del aire es de  $28.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y que la celeridad media de las moléculas de un gas de masa molar  $M$  a temperatura  $T$  es  $\langle v \rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}$ , calcular el área del orificio.

**Solución:**

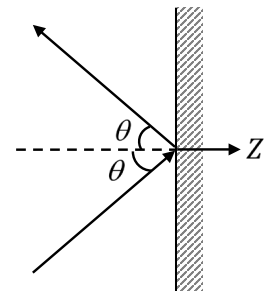
Asumamos que el orificio es suficientemente pequeño como para que solo entren moléculas desde fuera hacia dentro del recipiente, de forma que ninguna molécula sale hacia fuera. La diferencia entre las moléculas que hay dentro del recipiente después de  $\Delta t = 10$  horas,  $N'$ , y las que había en el instante inicial,  $N$ , será igual al número de moléculas que han chocado con la superficie del orificio,  $\Delta S$ , en dicho intervalo de tiempo,  $\Delta t$ . Luego, usando la ETE del gas ideal:

$$N' - N = \eta \Delta S \Delta t \Rightarrow \Delta S = \frac{N' - N}{\eta \Delta t} = \frac{\frac{p'V}{k_B T} - \frac{pV}{k_B T}}{\frac{1}{4} \frac{p_0}{k_B T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta t} = \frac{2V}{\Delta t} \frac{p' - p}{p_0} \sqrt{\frac{\pi M}{2RT}} \quad (2.24)$$

y se obtiene que:

$$\Delta S = \frac{2(3.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)}{10 \cdot 3600 \text{ s}} \frac{(133 - 0.133) \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}} \sqrt{\frac{\pi(0.02897 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{2(8.1345 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(300 \text{ K})}} = 1.12 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \quad (2.25)$$

**2.10-** Un haz paralelo de moléculas de nitrógeno (de masa molar  $28.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), que se desplaza a una celeridad  $v = 400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , incide sobre una pared formando un ángulo  $\theta = 30^\circ$  con su normal. La concentración de las moléculas en el haz es  $N/V = 0.90 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Hallar la presión que el haz ejerce sobre la pared, suponiendo que las moléculas chocan elásticamente con la pared y que el ángulo de incidencia y el de reflexión son iguales.



**Solución:**

El haz está formado por moléculas que tienen el mismo vector velocidad, por lo que se trata del problema mecánico asociado a la presión del gas. Como la masa de una molécula es  $M/N_A$ :

$$p = 2 \frac{N}{V} \frac{M}{N_A} v^2 \cos^2(\theta) = 2 \frac{0.02801 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (0.9 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}) \cdot (400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 \cdot \cos^2(30^\circ) = 100468 \text{ Pa} \quad (2.26)$$

**2.11-** Calcular la presión de vapor para el sodio (de masa molar  $22.997 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a  $261 \text{ }^\circ\text{C}$ , sabiendo que a través de un pequeño orificio de  $0.25 \text{ mm}^2$  de área, practicado en la pared de un balón conteniendo sodio líquido en equilibrio con su vapor, pasan  $6.2\cdot 10^{-4} \text{ g}$  de sodio en 2 horas. La celeridad media de las moléculas de un gas de masa molar  $M$  a temperatura  $T$  es  $\langle v \rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}$ .

**Solución:**

La presión de vapor es la debida a las moléculas que “colisionan” contra la superficie del orificio (en realidad la están atravesando) en el intervalo de tiempo mencionado. Por ello, la masa que pasa por el orificio será el producto del número de moléculas que colisiona contra él,  $\eta\Delta S\Delta T$ , por la masa de cada molécula  $M/N_A$ :

$$\eta\Delta S\Delta T \frac{M}{N_A} = 6.2\cdot 10^{-4} \text{ g} \Rightarrow \eta = \frac{(6.2\cdot 10^{-4} \text{ g})\cdot N_A}{M\Delta S\Delta T} \quad (2.27)$$

$$\eta = \frac{(6.2\cdot 10^{-7} \text{ kg})(6.022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(22.997\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})(2.5\cdot 10^{-7} \text{ m}^2)(7200 \text{ s})} = 9.02\cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (2.28)$$

Sabiendo que  $\langle v \rangle$  para la situación del problema es:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8\cdot(8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(534.15 \text{ K})}{\pi\cdot(22.997\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})}} = 701.27 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (2.29)$$

se puede despejar de la definición de  $\eta$  la presión de vapor:

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{p}{k_B T} \langle v \rangle \Rightarrow p = \frac{4k_B T \eta}{\langle v \rangle} \quad (2.30)$$

Sustituyendo:

$$p = \frac{4\cdot(1.381\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1})(534.15 \text{ K})(9.02\cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1})}{701.27 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 0.38 \text{ Pa} \quad (2.31)$$

**2.12-** Se estima que la presión de vapor de la plata (de masa molar  $107.87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a  $2000 \text{ K}$  es  $170 \text{ mmHg}$ . Calcular la masa total de las moléculas de plata que chocan durante  $1 \text{ s}$  contra una porción de  $1 \text{ cm}^2$  de las paredes de un recipiente conteniendo plata en equilibrio con su vapor a dicha temperatura. La celeridad media de las moléculas de un gas de masa molar  $M$  a temperatura  $T$  es  $\langle v \rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}$ .

**Solución:**

De nuevo, la masa total de las moléculas que colisionan contra la pared de un recipiente en un tiempo dado debido a la presión de vapor de dicha sustancia viene dada por:

$$\eta\Delta S\Delta T \frac{M}{N_A} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \Delta S\Delta T \frac{M}{N_A} = \frac{1}{4} \frac{pM}{RT} \langle v \rangle \Delta S\Delta T \quad (2.32)$$

Sabiendo que  $\langle v \rangle$  para la situación del problema es:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8\cdot 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 2000 \text{ K}}{\pi\cdot 107.87\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 626.55 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (2.33)$$

se tiene que:

$$\eta \Delta S \Delta T \frac{M}{N_A} = \frac{1}{4} \frac{22665 \text{ Pa} \cdot 107.87 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2000 \text{ K}} 626.55 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot 1 \text{ s} = 2.30 \text{ g} \quad (2.34)$$


---

**2.13-** Para un gas en determinadas condiciones, el recorrido libre medio es  $\lambda = 0.01 \text{ mm}$ . En un mol de este gas, ¿cuántas moléculas existen que posean un recorrido libre superior a  $0.02 \text{ mm}$ ?

**Solución:**

El número de moléculas con un recorrido libre medio superior a una cierta distancia  $x$  viene dado por la ecuación de supervivencia:

$$N(x > \lambda) = N_0 e^{-x/\lambda} = n N_A e^{-x/\lambda} \quad (2.35)$$

En un mol de gas,  $n = 1 \text{ mol}$ , por lo que:

$$N(x = 0.02 \text{ mm} > \lambda = 0.01 \text{ mm}) = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot e^{-0.02 \text{ mm} / 0.01 \text{ mm}} = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot e^{-2} = 8.15 \cdot 10^{22} \quad (2.36)$$


---

**2.14-** El recorrido libre medio de las moléculas de un cierto gas es:  $\lambda = 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ . En un mol de este gas:  
a) ¿Cuántas moléculas hay cuyos recorridos libres sean mayores que  $x_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ ?

**Solución:**

De nuevo, se tiene que, según la ecuación de supervivencia, el número de moléculas pedido para un mol de gas es:

$$N(x = 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm} > \lambda = 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}) = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot e^{-4/3} = 1.59 \cdot 10^{23} \quad (2.37)$$

b) ¿Cuántas moléculas hay cuyos recorridos libres estén comprendidos entre  $x_1$  y  $x_2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ ?

**Solución:**

En este caso, el valor pedido es la diferencia entre el número de moléculas cuyo recorrido libre es mayor que  $x_1$  menos el número de moléculas cuyo recorrido libre es mayor que  $x_2$ :

$$N(x_1 \leq x \leq x_2) = N(x_1) - N(x_2) = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot \left( e^{-4/3} - e^{-8/3} \right) = 1.17 \cdot 10^{23} \quad (2.38)$$


---

**2.15-** Un recipiente contiene nitrógeno (de masa molar  $28.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a la temperatura de  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $10^{-6} \text{ mmHg}$  de presión. El radio medio de la molécula de nitrógeno es  $1.88 \text{ \AA}$ . Partiendo del número de recorridos libres que realiza una molécula en un minuto ( $60 \text{ s}$ ), calcular:

a) Cuántos de estos recorridos libres son mayores que el recorrido libre medio.

**Solución:**

En primer lugar, calculamos el recorrido libre medio  $\lambda$  para la situación del problema:

---

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}(N/V)\sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \cdot p \cdot 4\pi r^2} = \frac{(1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(300.15 \text{ K})}{\sqrt{2} \cdot (1.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}) \cdot 4\pi \cdot (1.88 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} = 49.618 \text{ m} \quad (2.39)$$

donde se ha hecho uso de la ETE del gas ideal y de que la sección efectiva de colisión es  $\sigma = \pi(2r)^2$ . La velocidad cuadrática media de las moléculas en el gas es:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot (8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(300.15 \text{ K})}{28.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 517.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.40)$$

La frecuencia de colisión es:

$$f_c = \frac{v_{\text{rms}}}{\lambda} = \frac{517.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{49.618 \text{ m}} = 10.420 \text{ s}^{-1} \quad (2.41)$$

El número de recorridos libres coincide con el número de colisiones, que en un minuto es:

$$N_{c,60s} = f_c \cdot (60 \text{ s}) = 625 \quad (2.42)$$

La probabilidad de no haber colisionado en una distancia  $x' \leq x$ :

$$\text{Pr}(\text{no haber colisionado en } x' \leq x) = P_{\text{sup}}(x) = e^{-x/\lambda} \quad (2.43)$$

El número de recorridos libres mayores que  $\lambda$  será el producto del número de colisiones por la probabilidad de supervivencia en una distancia menor o igual que  $\lambda$ , es decir,

$$N_c(x \geq \lambda) = N_{c,60s} \cdot P_{\text{sup}}(x = \lambda) = N_{c,60s} \cdot e^{-1} = 230 \quad (2.44)$$

b) Cuántos son menores que el recorrido libre medio.

**Solución:**

La probabilidad de sí haber colisionado en una distancia  $x' \leq x$  será:

$$\text{Pr}(\text{sí haber colisionado en } x' \leq x) = 1 - \text{Pr}(\text{no haber colisionado en } x' \leq x) = 1 - P_{\text{sup}}(x) \quad (2.45)$$

El número de recorridos libres menores que  $\lambda$  será el producto del número de colisiones por la probabilidad de sí haber colisionado en una distancia menor o igual que  $\lambda$ :

$$N_c(x \leq \lambda) = N_{c,60s} \cdot [1 - P_{\text{sup}}(\lambda)] = N_{c,60s} \cdot (1 - e^{-1}) = 395 \quad (2.46)$$

c) Cuántos están comprendidos entre el recorrido libre medio  $\pm 1$  m.

**Solución:**

La probabilidad de colisionar en una distancia  $x'$  tal que  $x_1 \leq x' \leq x_2$  es la diferencia entre la probabilidad de haber colisionado en  $x' \leq x_2$  y la de haber colisionado en  $x' \leq x_1$ :

$$\begin{aligned} \Pr(\text{haber colisionado en } x' \leq x_2) &= 1 - P_{\text{sup}}(x_2) \\ \Pr(\text{haber colisionado en } x' \leq x_1) &= 1 - P_{\text{sup}}(x_1) \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$\Pr(\text{haber colisionado entre } x_1 \text{ y } x_2) = [1 - P_{\text{sup}}(x_2)] - [1 - P_{\text{sup}}(x_1)] = P_{\text{sup}}(x_1) - P_{\text{sup}}(x_2)$$

El número de recorridos libres contenidos entre  $(\lambda - 1 \text{ m})$  y  $(\lambda + 1 \text{ m})$  será el producto del número de colisiones por la probabilidad de haber colisionado en una distancia entre  $(\lambda - 1 \text{ m})$  y  $(\lambda + 1 \text{ m})$ :

$$N_c(\lambda - 1 \text{ m} \leq x \leq \lambda + 1 \text{ m}) = N_{c,60s} \cdot [P_{\text{sup}}(x_1) - P_{\text{sup}}(x_2)] = N_{c,60s} \cdot \left( e^{-\frac{\lambda-1}{\lambda}} - e^{-\frac{\lambda+1}{\lambda}} \right) = 9 \quad (2.48)$$

d) Cuántos son exactamente iguales al recorrido libre medio.

**Solución:**

El número de recorridos libres iguales al recorrido libre medio es 0, porque estamos considerando una función densidad de probabilidad continua para las velocidades de las moléculas, luego solo tiene sentido hablar de la probabilidad entre dos valores y nunca en un valor perfectamente definido.



### 3. Problemas de Principio de Máxima Entropía (PME)

3.1- Se lanza muchas veces un dado “honesto”. De acuerdo con el PME, ¿cuáles son las probabilidades más adecuadas que debemos asignar a cada uno de los posibles resultados de lanzar el dado  $\{1,2,3,4,5,6\}$  en esta situación? ¿Cuál es el valor medio de la puntuación del dado? ¿Cuál es la ignorancia asociada a este experimento? ¿Cuál es la incertidumbre que debemos asignar al resultado del experimento, es decir, cuánto valen las fluctuaciones absolutas y relativas en torno a su valor medio?

#### Solución:

Esta situación se corresponde a la de un dado “no trucado” u “honesto” del cual no se sabe nada más. Por ello, para inferir las probabilidades de cada resultado de lanzar el dado aplicando el PME se debe maximizar la función entropía de información,  $I = -k \sum_{i=1}^6 p_i \ln(p_i)$  sujeta a la ligadura de normalización de las probabilidades (única ligadura en este caso):

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1 \quad (3.1)$$

mediante el método de los multiplicadores ( $\lambda_1$ ) de Lagrange:

$$L = -k \sum_{i=1}^6 p_i \ln(p_i) + \lambda_1 \left( \sum_{i=1}^6 p_i - 1 \right) \quad (3.2)$$

$$0 = \left( \frac{\partial L}{\partial p_i} \right)_{p_j \neq p_i, \lambda_1} = -k [\ln(p_i) + 1] + \lambda_1 \Rightarrow \ln(p_i) = \left( \frac{\lambda_1}{k} - 1 \right) \Rightarrow p_i = e^{\frac{\lambda_1}{k} - 1} = \frac{1}{A} \quad (3.3)$$

siendo  $A^{-1} = e^{\left( \frac{\lambda_1}{k} - 1 \right)}$ . Entonces, sustituyendo en la ligadura (3.1):

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^6 \frac{1}{A} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^6 1 = \frac{1}{A} 6 = 1 \Rightarrow A = 6 \Rightarrow p_i = \frac{1}{6} \quad (3.4)$$

obteniendo que la probabilidad de que el resultado de lanzar el dado sea uno de los posibles valores de sus caras es la misma para cualquiera de ellas e igual a  $\frac{1}{\text{número de caras del dado } (\Omega)} = \frac{1}{6}$ . Esto era de esperar, ya que, en ausencia de información, por el Principio de Indiferencia los sucesos elementales del experimento (lanzar el dado) deben ser equiprobables.

El valor medio es:

$$\langle i \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i \cdot i = \frac{1}{6} (1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 i = \frac{1}{6} \frac{6(6+1)}{2} = \frac{21}{6} = 3.5 \quad (3.5)$$

donde se ha hecho uso de la fórmula de la suma de los primeros términos de una progresión aritmética

$$\sum_{i=1}^n i = \frac{n(n+1)}{2}.$$

El valor de la entropía de información (o ignorancia) asociado a este experimento será el mayor posible:

$$I = -k \sum_{i=1}^6 p_i \ln(p_i) = k \ln(\Omega) = k \ln(6) = k \cdot 1.79175947... \quad (3.6)$$

En Física Estadística, se suele tomar la desviación estándar (o típica) de una variable aleatoria como medida de sus fluctuaciones. Dicha desviación estándar es la raíz cuadrada de la varianza de la variable, la cual se define como:

$$(\Delta^* i)^2 = \langle (i - \langle i \rangle)^2 \rangle = \langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2 \quad (3.7)$$

y es una medida de la anchura de la distribución de probabilidad (o incertidumbre) de dicha variable. Calculando  $\langle i^2 \rangle$ :

$$\langle i^2 \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i \cdot i^2 = \frac{1}{6}(1 + 4 + 9 + 16 + 25 + 36) = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 i^2 = \frac{1}{6} \frac{6 \cdot 7 \cdot 13}{6} = \frac{91}{6} = 15.1\widehat{6} \quad (3.8)$$

donde se ha hecho uso de la fórmula de la suma de los cuadrados de los primeros números naturales

$\sum_{i=1}^n i^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$ . Entonces:

$$\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2 = \frac{91}{6} - \left(\frac{21}{6}\right)^2 = \frac{91}{6} - \left(\frac{7}{2}\right)^2 = \frac{35}{12} = 2.91\widehat{6} \quad (3.9)$$

de donde se obtiene que las fluctuaciones absolutas son:

$$\Delta^* i = \sqrt{\frac{35}{12}} = 1.707825127... \quad (3.10)$$

Las fluctuaciones relativas valen:

$$\frac{\Delta^* i}{\langle i \rangle} = \frac{\sqrt{35/12}}{21/6} = 0.487950036... \quad (3.11)$$

es decir, de casi el 50% del valor medio.

---

**3.2-** Resuelva el “problema del dado de Brandeis” utilizando el PME. El experimento consiste en lanzar muchas veces un dado y, si el valor medio obtenido de la puntuación del dado es 4.5, la pregunta es ¿cuáles son las probabilidades más adecuadas que debemos asignar a cada uno de los posibles resultados de lanzar el dado {1,2,3,4,5,6}? Calcule también la ignorancia asociada a este problema y las fluctuaciones absolutas y relativas de la puntuación del dado.

**Solución:**

Esta situación corresponde a un dado “trucado”. Haciendo uso de las expresiones del PME para ligaduras del tipo valor medio como la de este problema,  $\langle i \rangle = \sum_i p_i \cdot i = 4.5 = \frac{9}{2}$ , se tiene que (ver la sección 3.4 del curso de teoría):



$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta i} = \frac{1}{Z} x^i \quad (3.12)$$

$$Z = \sum_{i=1}^6 e^{-\beta i} = \sum_{i=1}^6 x^i$$

siendo  $x = e^{-\beta}$ . Entonces:

$$\langle i \rangle = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{Z} x^i \cdot i = \frac{9}{2} \Rightarrow \frac{9}{2} Z = \frac{9}{2} (x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6) = x + 2x^2 + 3x^3 + 4x^4 + 5x^5 + 6x^6 \quad (3.13)$$

Agrupando:

$$-7x - 5x^2 - 3x^3 - x^4 + x^5 + 3x^6 = 0 \quad (3.14)$$

Esta ecuación tiene 6 soluciones: una trivial e igual a 0, 4 soluciones complejas y una única solución real positiva y, por tanto, válida, que es  $x = 1.44925\dots$ . Calculamos  $Z$ :

$$Z = \sum_{i=1}^6 x^i = 26.663322\dots \quad (3.15)$$

donde hemos hecho uso de que la suma de los primeros términos de una progresión geométrica viene dada por:

$$\sum_{i=0}^n ar^i = a \left( \frac{1-r^{n+1}}{1-r} \right) \Rightarrow \sum_{i=1}^6 x^i = \sum_{i=0}^6 x^i - 1 = \frac{1-x^7}{1-x} - 1 = \frac{x-x^7}{1-x} = \frac{x^7-x}{x-1} \quad (3.16)$$

Por su parte,  $\beta$  es:

$$\beta = -\ln(x) = -0.37105\dots \quad (3.17)$$

Entonces, las probabilidades son:

$$p_1 = \frac{1}{Z} x = 0.054354\dots$$

$$p_2 = \frac{1}{Z} x^2 = 0.078772\dots$$

$$p_3 = \frac{1}{Z} x^3 = 0.114160\dots$$

$$p_4 = \frac{1}{Z} x^4 = 0.165447\dots$$

$$p_5 = \frac{1}{Z} x^5 = 0.239774\dots$$

$$p_6 = \frac{1}{Z} x^6 = 0.347493\dots \quad (3.18)$$

El valor de la entropía de información (o ignorancia) asociado a este experimento será:

$$I = k\beta \langle i \rangle + k \ln(Z) = k \cdot 1.61358110\dots + k \ln(6) = k \cdot 1.79175947\dots \quad (3.19)$$

menor que la del problema 3.1, problema del dado "honesto", como corresponde.

Calculando  $\langle i^2 \rangle^2$ :

$$\langle i^2 \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i \cdot i^2 = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{Z} x^i \cdot i^2 = \frac{1}{Z} (x \cdot 1 + x^2 \cdot 4 + x^3 \cdot 9 + x^4 \cdot 16 + x^5 \cdot 25 + x^6 \cdot 36) = 22.548126... \quad (3.20)$$

se tiene que las fluctuaciones absolutas son:

$$\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2 = 2.298126... \Rightarrow \Delta^* i = \sqrt{\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2} = 1.515957... \quad (3.21)$$

y las fluctuaciones relativas son:

$$\frac{\Delta^* i}{\langle i \rangle} = \frac{1.515957...}{4.5} = 0.336879... \quad (3.22)$$

es decir, en torno al 30%, y por debajo de las del problema 3.1, como corresponde, ya que se ha añadido más información al proceso de inferencia estadística a partir del PME.

---

**3.3-** Utilizando el PME, infiera las probabilidades asociadas a cada uno de los posibles resultados {1,2,3,4,5,6} del lanzamiento de un dado trucado, sabiendo que, tras lanzarlo muchas veces, el “6” ha salido el doble de veces que el “1”. Calcule también la ignorancia asociada a esta situación, el valor medio de la puntuación del dado, así como las fluctuaciones absolutas y relativas.

**Solución:**

Esta situación también es la de un dado “trucado”, pero en este caso la ligadura (también lineal en las probabilidades) no es de tipo valor medio, sino que es:

$$p_6 = 2p_1 \quad (3.23)$$

a la que siempre hay que añadir la ligadura de normalización de las probabilidades:

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1 \quad (3.24)$$

Aplicando el principio de máxima de entropía, PME, maximizamos la función entropía de información,

$$I = -k \sum_{i=1}^6 p_i \ln(p_i), \text{ sujeta a las 2 ligaduras anteriores mediante el método de los multiplicadores } (\lambda_1 \text{ y } \lambda_2)$$

de Lagrange:

$$L = -k \sum_{i=1}^6 p_i \ln(p_i) + \lambda_1 \left( \sum_{i=1}^6 p_i - 1 \right) + \lambda_2 (p_6 - 2p_1) \quad (3.25)$$

$$0 = \left( \frac{\partial L}{\partial p_i} \right)_{p_i \neq p_1, \lambda_1, \lambda_2} = -k [\ln(p_i) + 1] + \lambda_1 + \lambda_2 (\delta_{i6} - 2\delta_{i1}) \Rightarrow \ln(p_i) = \left( \frac{\lambda_1}{k} - 1 \right) + \frac{\lambda_2}{k} (\delta_{i6} - 2\delta_{i1}) \quad (3.26)$$

---

<sup>2</sup> Se puede hacer uso para este cálculo de que  $\sum_{i=1}^n x^i \cdot i^2 = \frac{x \left[ 1 + x - (n+1)^2 x^n + (2n^2 + 2n - 1)x^{n+1} - n^2 x^{n+2} \right]}{(1-x)^3}$ .

$$p_i = e^{\binom{\lambda_1-1}{k}} e^{\frac{\lambda_2}{k}(\delta_{i6}-2\delta_{i1})} \Rightarrow p_i = \frac{1}{A} B^{(\delta_{i6}-2\delta_{i1})} \quad (3.27)$$

siendo  $A^{-1} = e^{\binom{\lambda_1-1}{k}}$  y  $B = e^{\frac{\lambda_2}{k}}$  y  $\delta_{ij}$  la delta de Kronecker:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases} \quad (3.28)$$

Entonces, sustituyendo en la ligadura (3.23):

$$p_6 = 2p_1 \Rightarrow \frac{1}{A} B = 2 \frac{1}{A} \frac{1}{B^2} \Rightarrow B^3 = 2 \Rightarrow B = 2^{1/3} = 1.25992105... \quad (3.29)$$

mientras que, sustituyendo en la ligadura (3.24):

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1 \Rightarrow \frac{1}{A} \left( \frac{1}{B^2} + 1 + 1 + 1 + 1 + B \right) = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{2^{2/3}} + 4 + 2^{1/3} = 5.889881575... \quad (3.30)$$

Finalmente, las probabilidades son:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{A} \frac{1}{B^2} = 0.10695819... \\ p_2 &= \frac{1}{A} = 0.16978270... \\ p_3 &= \frac{1}{A} = 0.16978270... \\ p_4 &= \frac{1}{A} = 0.16978270... \\ p_5 &= \frac{1}{A} = 0.16978270... \\ p_6 &= \frac{1}{A} B = 0.21391279... \end{aligned} \quad (3.31)$$

El valor de la entropía de información (o ignorancia) asociado a este experimento será:

$$I = -k \sum_{i=1}^6 p_i \ln(p_i) = k \cdot 1.77307524... < k \ln(6) = k \cdot 1.79175947... \quad (3.32)$$

de nuevo, menor que la del problema 3.1, problema del dado "honesto", como corresponde.

El valor medio es:

$$\langle i \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i \cdot i = \frac{1}{A} \left( \frac{1}{B^2} \cdot 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + B \cdot 6 \right) = 3.767391... \quad (3.33)$$

Calculando  $\langle i^2 \rangle$ :

$$\langle i^2 \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i \cdot i^2 = \frac{1}{A} \left( \frac{1}{B^2} \cdot 1 + 4 + 9 + 16 + 25 + B \cdot 36 \right) = 16.976083... \quad (3.34)$$

se tiene que las fluctuaciones absolutas son:

$$\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2 = 2.782848... \Rightarrow \Delta^* i = \sqrt{\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2} = 1.668187... \quad (3.35)$$

y las fluctuaciones relativas son:

$$\frac{\Delta^* i}{\langle i \rangle} = \frac{1.668187...}{3.767391...} = 0.442796... \quad (3.36)$$

es decir, en torno al 45%, y por debajo de las del problema 3.1 (ya que se ha añadido más información al experimento), pero por encima de las del problema 3.2, como corresponde pues la entropía de información (ignorancia) también es mayor.

**3.4-** Utilizando el PME, infiera las probabilidades asociadas a cada uno de los posibles resultados  $\{1,2,3,4,5,6\}$  del lanzamiento de un dado trucado, sabiendo que, tras lanzarlo muchas veces, el valor medio obtenido de la puntuación del dado es 3.5. Calcule también la ignorancia asociada a esta situación, así como las fluctuaciones absolutas y relativas.

**Solución:**

Sabemos que las expresiones del PME para ligaduras del tipo valor medio como la de este problema,  $\langle i \rangle = \sum_i p_i \cdot i$ , son (ver la sección 3.4 del curso de teoría):

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta i} = \frac{1}{Z} x^i \quad (3.37)$$

$$Z = \sum_{i=1}^6 e^{-\beta i} = \sum_{i=1}^6 x^i$$

siendo  $x = e^{-\beta}$ .

Para este problema, se tiene que:

$$\langle i \rangle = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{Z} x^i \cdot i = 3.5 = \frac{7}{2} \Rightarrow \frac{7}{2} Z = \frac{7}{2} (x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6) = x + 2x^2 + 3x^3 + 4x^4 + 5x^5 + 6x^6 \quad (3.38)$$

Agrupando:

$$-5x - 3x^2 - x^3 + x^4 + 3x^5 + 5x^6 = 0 \quad (3.39)$$

ecuación cuya única solución real es  $x = 1$ . En este caso:

$$Z = \sum_{i=1}^6 x^i = 6 \quad (3.40)$$

y  $\beta$  es:

$$\beta = -\ln(1) = 0 \quad (3.41)$$

Las probabilidades son:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = p_6 = \frac{1}{6} \quad (3.42)$$

Análogamente a como se obtuvo en el problema 3.1, es decir, nos encontramos en la situación de que todos los sucesos elementales (resultados del lanzamiento del dado) son equiprobables. De la misma manera, la entropía de la información es:

$$I = -k \sum_{i=1}^6 p_i \ln(p_i) = k \ln(6) = k \cdot 1.79175947... \quad (3.43)$$

las fluctuaciones absolutas son:

$$\Delta^* i = \sqrt{\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^6 p_i \cdot i^2 - \left(\frac{7}{2}\right)^2} = 1.707825127... \quad (3.44)$$

y las fluctuaciones relativas son:

$$\frac{\Delta^* i}{\langle i \rangle} = 0.487950036... \quad (3.45)$$

valores que coinciden con los obtenidos en el proceso de inferencia del problema 3.1.



# 4. Problemas de Formalismo de la Física Estadística

**4.1-** En la sección 4.6 del curso de teoría *Fundamentos de Física Estadística* se ha introducido el siguiente modelo (y se han calculado las funciones estructura en el conjunto microcanónico y en el canónico): un sistema de  $N$  entidades elementales idénticas, independientes y distinguibles que pueden distribuirse en dos monoestados cuánticos con energías respectivas  $+\varepsilon$  y  $-\varepsilon$ . No se tiene en cuenta el volumen del sistema.

a) Calcule la ecuación energética de estado asociada a dicho modelo en el conjunto microcanónico, y demuestre la existencia de macroestados con temperaturas termodinámicas negativas, representando  $\beta\varepsilon = \varepsilon / k_B T$  en función de  $U / N\varepsilon$ .

**Solución:**

Repasemos los cálculos del número de microestados para este problema y veamos algunos detalles adicionales antes de calcular la ecuación energética de estado, EEE. En este problema se supone un sistema en el que  $N$  entidades elementales independientes, EEI, idénticas y distinguibles, se pueden distribuir entre dos niveles cuánticos no degenerados con energías  $+\varepsilon$  y  $-\varepsilon$ . El macroestado viene dado por la energía total,  $U$ , y el número total de EEI,  $N$ . El modelo de realidad nos dice que si  $N_+$  es el número de EEI en el estado  $+\varepsilon$  y  $N_-$  es el número de EEI en el estado  $-\varepsilon$ , entonces:

$$\left. \begin{array}{l} N_+ + N_- = N \\ N_+\varepsilon + N_-(-\varepsilon) = U \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\begin{array}{l} N_+ + N_- = N \\ + N_+ - N_- = U/\varepsilon \end{array}}{N_+ = \frac{1}{2}(N + U/\varepsilon) \Rightarrow N_- = N - N_+ = \frac{1}{2}(N - U/\varepsilon)} \quad (4.1)$$

El número de microestados,  $\Omega$ , se calcula como las permutaciones con repetición de las  $N$  EEI en donde hay  $N_+$  y  $N_-$  elementos iguales respectivamente:

$$\Omega = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (4.2)$$

Supongamos ahora que el número de EEI es muy alto (situación de límite termodinámico) y, consecuentemente, usemos la aproximación de Stirling para los factoriales:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln N! - \ln N_+! - \ln N_-! \approx N \ln N - \mathcal{N} - N_+ \ln N_+ + \mathcal{N}_+ - N_- \ln N_- + \mathcal{N}_- \\ &= N_+ \ln N + N_- \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_- = -N_+ \ln \frac{N_+}{N} - N_- \ln \frac{N_-}{N} \\ &= -N \left( \frac{N_+}{N} \ln \frac{N_+}{N} + \frac{N_-}{N} \ln \frac{N_-}{N} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

En dicha situación de límite termodinámico, los cocientes que aparecen en la expresión final de la ecuación (4.3) se pueden identificar con las probabilidades  $p_+$  y  $p_-$  de los dos monoestados (microestados de una sola EEI):

$$p_+ = \frac{N_+}{N} \quad ; \quad p_- = \frac{N_-}{N} \quad (4.4)$$

Lo que permite escribir que:

$$\ln \Omega = -N(p_+ \ln p_+ + p_- \ln p_-) \quad (4.5)$$

Por lo tanto, la entropía del sistema  $S$  es:

$$S = k_B \ln \Omega = -Nk_B (p_+ \ln p_+ + p_- \ln p_-) \quad (4.6)$$

Para esta situación de límite termodinámico, es coherente definir la entropía de una de las EEI,  $S_1$ , como:

$$S_1 = -k_B \sum_{i=1}^2 p_i \ln p_i = -k_B (p_+ \ln p_+ + p_- \ln p_-) \quad (4.7)$$

Por lo que  $S = \sum_{i=1}^N S_1 = N \cdot S_1$ , es decir, la entropía del sistema total es extensiva.

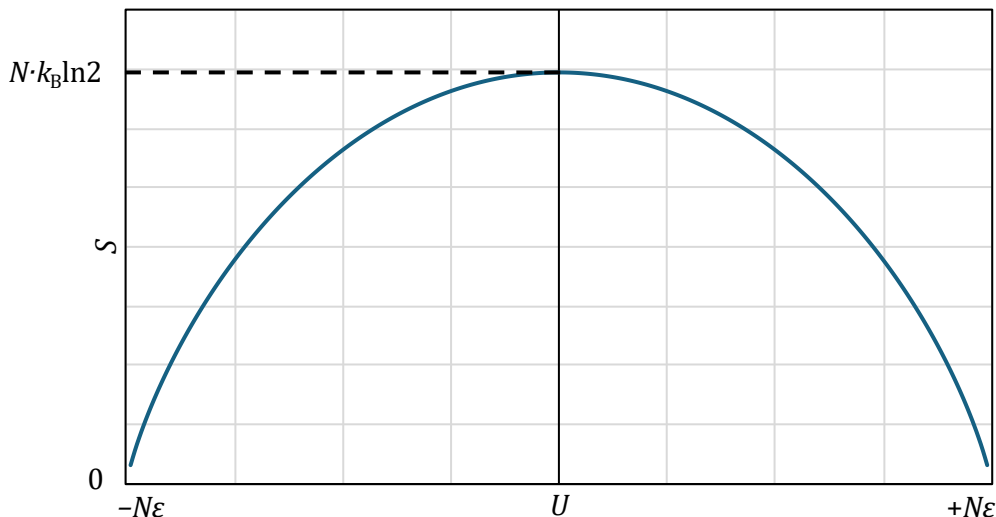
De la expresión (4.6) se puede ver fácilmente que la declaración de que todos los microestados del sistema sean igualmente probables (con probabilidad  $1/\Omega$ , lo que conduce a la primera igualdad de la ecuación (4.6)) no implica que los monoestados de una sola EEI lo sean. El número de monoestados es  $\Omega_1 = 2$ ; si los monoestados fueran igualmente probables  $S_1$  sería:

$$S_1 = k_B \ln \Omega_1 = k_B \ln 2 \Rightarrow S = N \cdot S_1 = N \cdot k_B \ln 2 \neq -N \cdot k_B (p_+ \ln p_+ + p_- \ln p_-) \quad (4.8)$$

Escribiendo la expresión final de la ecuación (4.3) en función de las variables naturales de  $S$ , tenemos:

$$\frac{S(U, N)}{k_B} = -\frac{1}{2} \left( N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{U}{N\varepsilon} \right) \right] - \frac{1}{2} \left( N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{U}{N\varepsilon} \right) \right] \quad (4.9)$$

la cual tiene la forma siguiente:



La entropía del sistema es máxima cuando las partículas están repartidas en igual número entre los dos monoestados (situación equiprobable), mientras que es nula cuando todas ellas están en el monoestado de energía  $-\varepsilon$  o cuando todas están en el monoestado de energía  $+\varepsilon$  (situaciones con solo 1 microestado asociado).



La EEE es:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T} = \left( \frac{\partial S/k_B}{\partial U} \right)_N = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \right)_N = -\frac{1}{2\varepsilon} \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{U}{N\varepsilon} \right) \right] - \frac{1}{2} \left( N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \frac{\frac{1}{2N\varepsilon}}{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{U}{N\varepsilon} \right)} \\ + \frac{1}{2\varepsilon} \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{U}{N\varepsilon} \right) \right] + \frac{1}{2} \left( N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \frac{\frac{1}{2N\varepsilon}}{\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{U}{N\varepsilon} \right)} = -\frac{1}{2\varepsilon} \ln \left( \frac{1 + \frac{U}{N\varepsilon}}{1 - \frac{U}{N\varepsilon}} \right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Como  $\operatorname{argtgh}(x) = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1+x}{1-x} \right)$  podemos poner la ecuación (4.10) como:

$$\frac{1}{k_B T} = -\frac{1}{\varepsilon} \operatorname{argtgh} \left( \frac{U}{N\varepsilon} \right) \Rightarrow -\frac{\varepsilon}{k_B T} = \operatorname{argtgh} \left( \frac{U}{N\varepsilon} \right) \quad (4.11)$$

de forma que podemos demostrar la existencia de temperaturas termodinámicas negativas del macroestado de acuerdo con el modelo de este problema recordando el comportamiento de la función  $\operatorname{argtgh}(x)$ , ya que:

$$\begin{aligned} \frac{U}{N\varepsilon} > 0 \Rightarrow U > 0 \Rightarrow \operatorname{argtgh} \left( \frac{U}{N\varepsilon} \right) > 0 \Rightarrow -\frac{\varepsilon}{k_B T} > 0 \Rightarrow T < 0 \\ \frac{U}{N\varepsilon} < 0 \Rightarrow U < 0 \Rightarrow \operatorname{argtgh} \left( \frac{U}{N\varepsilon} \right) < 0 \Rightarrow -\frac{\varepsilon}{k_B T} < 0 \Rightarrow T > 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Además, cuando tenemos tantas EEI en el monoestado de energía  $-\varepsilon$  como en el monoestado de energía  $+\varepsilon$  de las ecuaciones (4.11) y (4.9) se puede ver que:

$$U = 0 \Rightarrow \begin{cases} \operatorname{argtgh} \left( \frac{U}{N\varepsilon} \right) = 0 \Rightarrow -\frac{\varepsilon}{k_B T} = 0 \Rightarrow T \rightarrow \pm\infty \\ S(U, N) = N \cdot k_B \ln 2 \end{cases} \quad (4.13)$$

Si todas las EEI se encuentran en el monoestado de energía  $-\varepsilon$  se obtiene que:

$$U = N(-\varepsilon) \Rightarrow \begin{cases} \operatorname{argtgh} \left( \frac{U}{N\varepsilon} \right) \rightarrow -\infty \Rightarrow -\frac{\varepsilon}{k_B T} \rightarrow -\infty \Rightarrow T \rightarrow 0^+ \\ S(U, N) \rightarrow 0 \end{cases} \quad (4.14)$$

Mientras que si todas las EEI se encuentran en el monoestado de energía  $+\varepsilon$  se cumple que:

$$U = N(+\varepsilon) \Rightarrow \begin{cases} \operatorname{argtgh} \left( \frac{U}{N\varepsilon} \right) \rightarrow \infty \Rightarrow -\frac{\varepsilon}{k_B T} \rightarrow \infty \Rightarrow T \rightarrow 0^- \\ S(U, N) \rightarrow 0 \end{cases} \quad (4.15)$$

donde se ha hecho uso de que:  $\lim_{x \rightarrow 0} x \cdot \ln x = 0$ .

*Nota: las temperaturas negativas aparecen en ciertos sistemas cuya energía interna está acotada superiormente, como ocurre en este caso. Esto solo es posible en modelos en los que no se considere la energía cinética de las partículas del sistema.*

b) Calcule la ecuación energética de estado asociada a dicho modelo en el conjunto canónico, y compruebe que tanto la ecuación energética de estado como la entropía coinciden con las calculadas en el conjunto microcanónico.

**Solución:**

En este caso el macroestado viene dado por  $\beta = 1/k_B T$  y  $N$ , siendo el modelo de realidad el mismo. Como se ha demostrado en el curso de teoría, se puede calcular la función de partición,  $Z$ , bien a partir de la función de partición de una sola EEI:

$$Z_1 = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta \epsilon_i} = e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon} = 2 \cosh(\beta \epsilon) \quad (4.16)$$

$$Z = Z_1^N = [2 \cosh(\beta \epsilon)]^N \quad (4.17)$$

bien directamente a partir de la transformada de Laplace del número de microestados,  $\Omega$ :

$$Z = \sum_{j=1}^2 \Omega_j e^{-\beta U_j} = \sum_{N_+ = 0}^N \frac{N!}{N_+! N_-!} e^{-\beta \epsilon (N_+ - N_-)} = \sum_{N_+ = 0}^N \frac{N!}{N_+! N_-!} (e^{-\beta \epsilon})^{N_+} (e^{\beta \epsilon})^{N - N_+} = (e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon})^N \quad (4.18)$$

$$Z = [2 \cosh(\beta \epsilon)]^N \quad (4.19)$$

donde se ha hecho uso de la fórmula del binomio de Newton. Entonces:

$$\ln(Z) = N \ln[2 \cosh(\beta \epsilon)] = N \ln(e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}) \quad (4.20)$$

Y la EEE es:

$$\begin{aligned} -U &= \left( \frac{\partial [\psi / k_B]}{\partial [1 / (k_B T)]} \right)_N = \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_N = N \frac{\epsilon e^{\beta \epsilon} - \epsilon e^{-\beta \epsilon}}{e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}} = N \epsilon \operatorname{tgh}(\beta \epsilon) \\ \Rightarrow -\frac{U}{N \epsilon} &= \operatorname{tgh}(\beta \epsilon) \Rightarrow -\beta \epsilon = -\frac{\epsilon}{k_B T} = \operatorname{arg} \operatorname{tgh} \left( \frac{U}{N \epsilon} \right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

que coincide con la ecuación (4.11).

La expresión de la entropía en el conjunto canónico es:

$$S = k_B \beta U + k_B \ln(Z) \quad (4.22)$$

Para demostrar que (4.22) coincide con la expresión (4.9), es más cómodo hacer en (4.9) el siguiente cambio de variable:

$$y = \frac{U}{N \epsilon} \Rightarrow \frac{S}{N k_B} = -\frac{1}{2} (1+y) \ln \left( \frac{1+y}{2} \right) - \frac{1}{2} (1-y) \ln \left( \frac{1-y}{2} \right) \quad (4.23)$$

y partir de la expresión final de la EEE obtenida en el conjunto microcanónico, ecuación (4.11), de forma que:

$$y = -\operatorname{tgh} \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right) = -\operatorname{tgh}(\beta \epsilon) = \frac{e^{-\beta \epsilon} - e^{\beta \epsilon}}{e^{-\beta \epsilon} + e^{\beta \epsilon}} \quad (4.24)$$

$$1+y = \frac{e^{-\beta \epsilon} + e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon} - e^{\beta \epsilon}}{e^{-\beta \epsilon} + e^{\beta \epsilon}} = \frac{2e^{-\beta \epsilon}}{e^{-\beta \epsilon} + e^{\beta \epsilon}} \quad (4.25)$$

$$1 - y = \frac{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}} = \frac{2e^{\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}} \quad (4.26)$$

Sustituyendo (4.25) y (4.26) en (4.23), se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{S}{Nk_B} &= -\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}} \ln\left(\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}}\right) - \frac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}} \ln\left(\frac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}}\right) \\ &= -\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}} \ln(e^{-\beta\varepsilon}) - \frac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}} \ln(e^{\beta\varepsilon}) + \frac{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}} \ln(e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}) \\ &= -\beta\varepsilon \left( \frac{e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}} \right) + \frac{\ln(Z)}{N} = -\beta\varepsilon \operatorname{tgh}(\beta\varepsilon) + \frac{\ln(Z)}{N} = \beta\varepsilon \frac{U}{N\varepsilon} + \frac{\ln(Z)}{N} = \frac{1}{N} [\beta U + \ln(Z)] \end{aligned} \quad (4.27)$$

donde se ha hecho uso de las ecuaciones (4.20) y (4.21). Como puede verse, coincide con la expresión del conjunto canónico.

---

**4.2-** Vamos a estudiar las vibraciones de los átomos de la red cristalina de un sólido aislante monoatómico cuántico según un modelo desarrollado por Einstein (1907), en el conjunto canónico (macroestado  $(\beta, V, N)$ ). Trabajaremos con la aproximación armónica, es decir, supondremos que las vibraciones pueden describirse como un conjunto de  $N$  átomos efectuando oscilaciones armónicas en las tres direcciones del espacio, por supuesto, acopladas entre sí: las oscilaciones de un átomo en una dirección dependen de sus oscilaciones en las otras dos direcciones y también de las oscilaciones de los átomos vecinos. Es posible demostrar (cosa que se verá en la asignatura “Mecánica y Ondas” de 2º curso) que se puede hacer un cambio de coordenadas para encontrar un conjunto equivalente de  $3N$  osciladores armónicos unidimensionales desacoplados, denominados modos normales de vibración.

De acuerdo con el modelo de Einstein, se supone que los modos normales vibran con una única frecuencia  $f_0$  y sus energías pueden tomar los valores:

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h f_0 \quad , \quad \text{para } n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.28)$$

siendo  $h$  la constante de Planck. Esta aproximación no da cuenta del volumen del sistema (Ecuación Térmica de Estado, ETE), por lo que no aparece como variable en el macroestado. En consecuencia, el macroestado se simplifica en la forma  $(\beta, N)$ .

**a) Calcule la función de partición.** Para ello:

- Encuentre la entidad elemental independiente (EEI) del sistema, justificando la respuesta a partir de la definición de EEI, e indique claramente: su energía, el número de ellas que hay en el sistema ( $N_{EEI}$ ) y si son distinguibles o indistinguibles.

**Solución:**

La EEI debe ser cada uno de los osciladores armónicos desacoplados, es decir, cada uno de los modos normales de vibración, pues son los entes independientes entre sí. Por tanto, el número de EEI coincide con el número de modos normales,  $N_{EEI} = 3N$ , todos con la misma frecuencia  $f_0$  según el modelo de Einstein, y con la energía dada por la expresión (4.28), que no está acotada por arriba, es decir que llega hasta  $n = \infty$ . Al estar los átomos de la red cristalina localizados siempre en sus posiciones de equilibrio en la red, los modos normales se comportan como EEI distinguibles.

- Identifique los valores de los monoestados de la EEI que son compatibles con su macroestado  $(\beta)$ . Calcule la función de partición de una EEI,  $Z_1(\beta)$  y, finalmente, la función de partición del sistema,  $Z(\beta, N)$ .

**Solución:**

Como las EEI son distinguibles, tiene sentido hablar de la función de partición de una sola EEI, es decir, de  $Z_1$ , la cual viene dada por:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left( n + \frac{1}{2} \right) h f_0} = e^{-\beta h f_0 / 2} \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\beta h f_0} \right)^n = e^{-\beta h f_0 / 2} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta h f_0}} \right) \\ &= \frac{e^{-\beta h f_0 / 2}}{1 - e^{-\beta h f_0}} \cdot \frac{e^{\beta h f_0 / 2}}{e^{\beta h f_0 / 2}} = \frac{1}{e^{\beta h f_0 / 2} - e^{-\beta h f_0 / 2}} = \frac{1}{2 \operatorname{senh} \left( \frac{\beta h f_0}{2} \right)} \end{aligned} \quad (4.29)$$

donde se ha hecho uso de la expresión de la suma de una serie geométrica convergente,  $\sum_{n=0}^{\infty} ar^n = \frac{a}{1-r}$  si  $|r| < 1$ , para lo cual es necesario que  $\beta > 0$ . Entonces, la función de partición del sistema es:

$$Z = (Z_1)^{3N} = \left[ 2\sinh\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right) \right]^{-3N} \quad (4.30)$$

**b) Encuentre las ecuaciones de estado y la entropía del sistema.**

**Solución:**

La ecuación fundamental es:

$$\frac{\psi}{k_B} = \ln Z = -3N \ln \left[ 2\sinh\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right) \right] \quad (4.31)$$

La EEE es:

$$-U = \langle E \rangle = \left( \frac{\partial [\psi / k_B]}{\partial [1 / (k_B T)]} \right)_N = \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_N \Rightarrow U = \langle E \rangle = 3N \frac{2\cosh\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right) \frac{hf_0}{2}}{2\sinh\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right)} = \frac{3N}{2} hf_0 \coth\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right) \quad (4.32)$$

que en límite de temperatura nula:

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} U = \lim_{\beta \rightarrow +\infty} U = \frac{3N}{2} hf_0 \quad (\text{energía del punto cero}) \quad (4.33)$$

La EME es:

$$-\frac{\mu}{k_B T} = -\mu\beta = \left( \frac{\partial [\psi / k_B]}{\partial N} \right)_{1/(k_B T)} = \left( \frac{\partial \ln(Z)}{\partial N} \right)_\beta = -3 \ln \left[ 2\sinh\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right) \right] \quad (4.34)$$

La entropía del sistema es:

$$S = k_B \beta U + k_B \ln(Z) = 3Nk_B \left( \frac{\beta hf_0}{2} \coth\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right) - \ln \left[ 2\sinh\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right) \right] \right) \quad (4.35)$$

**c) Determine la capacidad calorífica a volumen constante del sistema** (que es una magnitud extensiva), demostrando que puede escribirse mediante la función de Einstein,  $\epsilon(x)$ , como:

$$C_V(\beta, N) = 3Nk_B \cdot \epsilon(\beta hf_0), \quad \epsilon(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.36)$$

**Solución:**

Para ello, es necesario describir la EEE de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{3N}{2} hf_0 \coth\left(\frac{\beta hf_0}{2}\right) = \frac{3N}{2} hf_0 \left( \frac{e^{\beta hf_0/2} + e^{-\beta hf_0/2}}{e^{\beta hf_0/2} - e^{-\beta hf_0/2}} \right) \cdot \frac{e^{\beta hf_0/2}}{e^{\beta hf_0/2}} = \frac{3N}{2} hf_0 \left( \frac{e^{\beta hf_0} + 1}{e^{\beta hf_0} - 1} + 1 - 1 \right) \\
 &= 3N \left( \frac{hf_0}{2} + \frac{hf_0}{2} \frac{e^{\beta hf_0} + 1 - e^{\beta hf_0} + 1}{e^{\beta hf_0} - 1} \right) = 3N \left( \frac{hf_0}{2} + hf_0 \frac{1}{e^{\beta hf_0} - 1} \right)
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

Entonces:

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} \right)_{V,N} \\
 &= -\frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V,N} = -k_B \beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V,N} = k_B \beta^2 \left( \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} \right)_{V,N}
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

$$\frac{C_V}{k_B \beta^2} = - \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V,N} = -3N hf_0 \frac{(-1) e^{\beta hf_0} hf_0}{(e^{\beta hf_0} - 1)^2} \Rightarrow C_V = 3N k_B \frac{(\beta hf_0)^2 e^{\beta hf_0}}{(e^{\beta hf_0} - 1)^2} \tag{4.39}$$

donde hemos usado la ecuación (4.37) y que, como se puede ver, coincide con la expresión dada por (4.36) usando la función de Einstein. La capacidad calorífica a volumen constante así obtenida para un sólido cristalino predice un comportamiento que depende de la temperatura, como se observa experimentalmente:  $C_V$  disminuye al disminuir la temperatura, aproximándose a cero al acercarnos al cero absoluto. Sin embargo, la descripción dada por este modelo no es perfecta, pues  $C_V$  disminuye más rápidamente de lo que se determina experimentalmente. Posteriormente a Einstein, Debye (1912) formuló un modelo en el que se incluían más frecuencias de oscilación de los modos normales ( $f_0$  y sus armónicos), obteniéndose una mejor descripción del comportamiento de  $C_V$  con la temperatura, la cual se aproxima a la conocida Ley al Cubo de Debye para bajas temperaturas.

**d) Halle la capacidad calorífica a volumen constante molar,  $C_{Vm}$ , que es una magnitud intensiva, y verifique que en el límite de altas temperaturas se cumple la ley de Dulong y Petit:**

$$C_{Vm} = \frac{C_V}{n} = 3R \tag{4.40}$$

siendo  $n$  la cantidad de sustancia y  $R$  la constante de los gases.

**Solución:**

En el límite de altas temperaturas, la función de Einstein tiende a:

$$\begin{aligned}
 \lim_{T \rightarrow +\infty} \epsilon(\beta hf_0) &= \lim_{\beta \rightarrow 0^+} \epsilon(\beta hf_0) = \lim_{\beta \rightarrow 0^+} \frac{\beta hf_0^2 \cdot 1}{(e^{\beta hf_0} - 1)^2} = \lim_{\beta \rightarrow 0^+} \left( \frac{\beta hf_0}{e^{\beta hf_0} - 1} \right)^2 \\
 &= \lim_{\beta \rightarrow 0^+} \left( \frac{hf_0}{e^{\beta hf_0} \cdot hf_0} \right)^2 = \lim_{\beta \rightarrow 0^+} \left( \frac{1}{e^{\beta hf_0}} \right)^2 = 1
 \end{aligned} \tag{4.41}$$

donde se ha usado la regla de l'Hôpital para deshacer la indeterminación. Finalmente:

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} C_V = 3N k_B = 3nR \rightarrow \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{C_V}{n} = \lim_{T \rightarrow +\infty} C_{Vm} = 3R \tag{4.42}$$

donde se ha usado que  $n = N/N_A$  y que  $R = N_A k_B$ .

## 5. Problemas de Gas ideal monoatómico. Distribución de Maxwell

5.1- Calcular la celeridad más probable, la celeridad media y la celeridad cuadrática media de las moléculas de hidrógeno (masa molar  $2.016 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a  $20^\circ\text{C}$  y a  $50^\circ\text{C}$  y comparar los resultados obtenidos para cada temperatura.

### Solución:

Haciendo uso de las expresiones deducidas en el tema 5 del curso de teoría, se tiene que para  $T = 20^\circ\text{C} = 293.15\text{K}$ :

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(293.15\text{K})}{2.016 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 1555 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (5.1)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot (8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(293.15\text{K})}{\pi \cdot 2.016 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 1755 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (5.2)$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot (8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(293.15\text{K})}{2.016 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 1905 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (5.3)$$

mientras que para  $T = 50^\circ\text{C} = 325.15\text{K}$ :

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(325.15\text{K})}{2.016 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 1632 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (5.4)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot (8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(325.15\text{K})}{\pi \cdot 2.016 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 1842 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (5.5)$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot (8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(325.15\text{K})}{2.016 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 1999 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (5.6)$$

5.2- Por un cierto procedimiento se mide el número de moléculas de oxígeno (gas perfecto diatómico de masa molar  $31.999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que se mueve con una cierta celeridad. La incertidumbre máxima en la medida de la celeridad es  $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , de modo que se admite que las moléculas de  $v = 500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  son las de celeridades comprendidas entre  $499.5$  y  $500.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La razón entre el número de moléculas que se mueven con  $500$  y  $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  es  $5/3$ . Calcular la temperatura del gas.

### Solución:

El enunciado del problema nos indica el cociente entre el número de moléculas que se mueven con dos módulos de la velocidad distintos, siendo este número el producto del número total de moléculas del gas

por la probabilidad de tener moléculas con ese módulo de la velocidad:

$$\frac{5}{3} = \frac{\mathcal{N} \cdot \Pr(499.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \leq v_1 \leq 500.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{\mathcal{N} \cdot \Pr(299.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \leq v_2 \leq 300.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} \quad (5.7)$$

Teniendo en cuenta que estamos considerando las moléculas con un módulo de la velocidad comprendido entre dos veces la incertidumbre de medida,  $\Delta v = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , que es mucho menor que los propios valores de los módulos de la velocidad,  $v_1$  y  $v_2$ , podemos realizar la siguiente aproximación:

$$\Pr(a \leq v \leq b) = \int_a^b F(v) dv \approx F(v)(b-a) = F(v)\Delta v \quad (5.8)$$

siendo  $F(v)$  la función densidad de probabilidad de Maxwell. Entonces:

$$\frac{5}{3} = \frac{F(v_1)\Delta v}{F(v_2)\Delta v} = \frac{F(v_1)}{F(v_2)} = \frac{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{3/2} v_1^2 e^{-\frac{mv_1^2}{2k_B T}}}{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{3/2} v_2^2 e^{-\frac{mv_2^2}{2k_B T}}} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^2 e^{\frac{m}{2k_B T}(v_2^2 - v_1^2)} \quad (5.9)$$

Tomando logaritmos y despejando:

$$\ln\left(\frac{5}{3} \frac{v_2^2}{v_1^2}\right) = \frac{m}{2k_B T}(v_2^2 - v_1^2) = \frac{M}{2RT}(v_2^2 - v_1^2) \Rightarrow T = \frac{M(v_2^2 - v_1^2)}{2R \ln\left(\frac{5}{3} \frac{v_2^2}{v_1^2}\right)} \quad (5.10)$$

Sustituyendo los datos conocidos:

$$T = \frac{(31.999 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot [(300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 - (500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2]}{2 \cdot (8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \ln\left[\frac{5}{3} \left(\frac{300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}\right)^2\right]} = 602.72 \text{ K} \quad (5.11)$$

**5.3-** Hallar en el nitrógeno gaseoso (de masa molar  $28.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) la temperatura a la cual a las celeridades de las moléculas  $v_1 = 300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $v_2 = 600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  les corresponden valores idénticos de la densidad de probabilidad.

**Solución:**

Igualando las funciones de densidad de probabilidad de Maxwell:

$$\begin{aligned} F(v_1) = F(v_2) &\Rightarrow \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{3/2} v_1^2 e^{-\frac{mv_1^2}{2k_B T}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{3/2} v_2^2 e^{-\frac{mv_2^2}{2k_B T}} \Rightarrow \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 = e^{\frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{2k_B T}} \\ &\Rightarrow 2 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{2k_B T} \Rightarrow T = \frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{4k_B \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)} = \frac{M(v_2^2 - v_1^2)}{4R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)} \end{aligned} \quad (5.12)$$



Sustituyendo:

$$T = \frac{(28.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \left[ (600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 - (300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 \right]}{4 \cdot (8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \ln \left( \frac{600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \right)} = 328.06 \text{ K} \quad (5.13)$$


---

**5.4-** Calcular la celeridad de las moléculas de un gas, de masa  $m$ , a la que el valor de la densidad de probabilidad, a una temperatura  $T$ , será el mismo que para la temperatura  $n$  veces mayor.

**Solución:**

Iguamos las funciones densidad de probabilidad de Maxwell a las dos temperaturas mencionadas y despejamos el módulo de la velocidad:

$$\begin{aligned} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B nT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B nT}} \Rightarrow n^{3/2} = e^{\frac{mv^2}{2k_B T} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)} \\ \Rightarrow \frac{3}{2} \ln(n) &= \frac{mv^2}{2k_B T} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \Rightarrow v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m} \left( \frac{n}{n-1} \right) \ln(n)} \end{aligned} \quad (5.14)$$


---

**5.5-** Hallar la celeridad de las moléculas con igual densidad de probabilidad en el hidrógeno (masa molar  $2.016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) y en el helio (masa molar  $4.003 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a  $300 \text{ K}$ .

**Solución:**

Iguamos las funciones densidad de probabilidad de Maxwell para los dos gases mencionados y despejamos el módulo de la velocidad:

$$\begin{aligned} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_{\text{H}_2}}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_{\text{H}_2} v^2}{2k_B T}} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_{\text{He}}}{2k_B nT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_{\text{He}} v^2}{2k_B nT}} \Rightarrow \left( \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{H}_2}} \right)^{3/2} = e^{\frac{v^2}{2k_B T} (m_{\text{He}} - m_{\text{H}_2})} \\ \Rightarrow \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{H}_2}} \right) &= \frac{v^2}{2k_B T} (m_{\text{He}} - m_{\text{H}_2}) \Rightarrow v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{\text{He}} - m_{\text{H}_2}} \ln \left( \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{H}_2}} \right)} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{He}} - M_{\text{H}_2}} \ln \left( \frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{H}_2}} \right)} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Sustituyendo:

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot (8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) (300 \text{ K}) \cdot \ln \left( \frac{4.003 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.016 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)}{(4.003 \cdot 10^{-3} - 2.016 \cdot 10^{-3}) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1607 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.16)$$


---

5.6- Calcular la fracción de moléculas de nitrógeno (de masa molar  $28.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que a  $27^\circ\text{C}$  tienen una celeridad superior a  $700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Solución:**

Resolvemos el problema en variables reducidas, pues es más cómodo para realizar la integración (aunque no es obligatorio). Para ellos, primero calculamos el módulo de la velocidad más probable:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(300.15 \text{ K})}{28.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 422.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (5.17)$$

Por definición, el módulo de la velocidad reducida por el que nos preguntan es:

$$v_{r0} = \frac{v_0}{v_p} = \frac{700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{422.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 1.6586 \quad (5.18)$$

Entonces, la probabilidad de que las moléculas tengan un módulo de la velocidad superior a  $700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  es igual a la probabilidad de que tengan un módulo de la velocidad reducida superior al de (5.18) para la temperatura indicada:

$$\Pr(v \geq 700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) = \Pr(v_r \geq 1.6586) = \int_{1.6586}^{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} v_r^2 e^{-v_r^2} dv_r = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{1.6586}^{\infty} v_r^2 e^{-v_r^2} dv_r = 0.1385 \quad (5.19)$$

(integral resuelta por métodos numéricos). Por lo tanto, la fracción de moléculas pedida es del 13.85%.

5.7- Calcular la fracción de moléculas de nitrógeno (de masa molar  $28.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que a  $27^\circ\text{C}$  tienen una celeridad comprendida entre  $200$  y  $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Solución:**

De nuevo, resolvemos el problema en variables reducidas por resultar más cómodo realizar la integración. Calculamos el módulo de la velocidad más probable:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(300.15 \text{ K})}{28.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 422.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (5.20)$$

Los módulos de la velocidad reducida por los que nos pregunta son:

$$v_{r1} = \frac{v_1}{v_p} = \frac{200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{422.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 0.4738 \quad \text{y} \quad v_{r2} = \frac{v_2}{v_p} = \frac{400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{422.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 0.9476 \quad (5.21)$$

La probabilidad de que las moléculas tengan un módulo de la velocidad comprendido entre  $200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  es:

$$\Pr(200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \leq v \leq 400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) = \Pr(0.4738 \leq v_r \leq 0.9476) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{0.4738}^{0.9476} v_r^2 e^{-v_r^2} dv_r = 0.3141 \quad (5.22)$$

(integral resuelta por métodos numéricos). Por lo tanto, la fracción de moléculas pedida es del 31.41%.

5.8- Calcular la fracción de moléculas de un gas que se mueven con celeridad no superior a:

a) La celeridad media.

**Solución:**

El módulo de la velocidad media en variables reducidas es:

$$\langle v_r \rangle = \frac{\langle v \rangle}{v_p} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}{\sqrt{\frac{2RT}{M}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (5.23)$$

La probabilidad de que las moléculas tengan un módulo de la velocidad inferior al módulo de la velocidad media es:

$$\Pr(v \leq \langle v \rangle) = \Pr(v_r \leq \langle v_r \rangle) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{2}{\sqrt{\pi}}} v_r^2 e^{-v_r^2} dv_r = 0.5331 \quad (5.24)$$

(integral resuelta por métodos numéricos). Por lo tanto, la fracción de moléculas pedida es del 53.31%.

b) La celeridad más probable.

**Solución:**

El módulo de la velocidad más probable en variables reducidas es:

$$v_{p,r} = \frac{v_p}{v_p} = 1 \quad (5.25)$$

La probabilidad de que las moléculas tengan un módulo de la velocidad inferior al módulo de la velocidad más probable es:

$$\Pr(v \leq v_p) = \Pr(v_r \leq v_{p,r}) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 v_r^2 e^{-v_r^2} dv_r = 0.4276 \quad (5.26)$$

(integral resuelta por métodos numéricos). Por lo tanto, la fracción de moléculas pedida es del 42.76 %.

c) La celeridad cuadrática media.

**Solución:**

El módulo de la velocidad cuadrática media en variables reducidas es:

$$v_{\text{rms},r} = \frac{v_{\text{rms}}}{v_p} = \frac{\sqrt{\frac{3RT}{M}}}{\sqrt{\frac{2RT}{M}}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \quad (5.27)$$

La probabilidad de que las moléculas tengan un módulo de la velocidad inferior al módulo de la velocidad cuadrática media es:

$$\Pr(v \leq v_p) = \Pr(v_r \leq v_{p,r}) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{3}{2}}} v_r^2 e^{-v_r^2} dv_r = 0.6083 \quad (5.28)$$

(integral resuelta por métodos numéricos). Por lo tanto, la fracción de moléculas pedida es del 60.83 %.

d) ¿Cuántas moléculas corresponderán a cada situación si se trata de un mol?

**Solución:**

En el caso (a) son:

$$N(v \leq \langle v \rangle) = N \cdot \Pr(v \leq \langle v \rangle) = n \cdot N_A \cdot \Pr(v \leq \langle v \rangle) = (1 \text{ mol})(6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})(0.5331) = 3.21 \cdot 10^{23} \quad (5.29)$$

En el caso (b) son:

$$N(v \leq v_p) = N \cdot \Pr(v \leq v_p) = n \cdot N_A \cdot \Pr(v \leq v_p) = (1 \text{ mol})(6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})(0.4276) = 2.58 \cdot 10^{23} \quad (5.30)$$

En el caso (c) son:

$$N(v \leq v_{\text{rms}}) = N \cdot \Pr(v \leq v_{\text{rms}}) = n \cdot N_A \cdot \Pr(v \leq v_{\text{rms}}) = (1 \text{ mol})(6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})(0.6083) = 3.66 \cdot 10^{23} \quad (5.31)$$

**5.9-** Calcular el tanto por ciento de moléculas de nitrógeno (de masa molar  $28.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) que a  $27^\circ \text{C}$  tienen una celeridad en el intervalo definido por la celeridad más probable  $\pm 0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Solución:**

De nuevo, resolvemos el problema en variables reducidas por resultar más cómodo realizar la integración. Calculamos el módulo de la velocidad más probable:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (300.15 \text{ K})}{28.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 422.04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.32)$$

De nuevo, teniendo en cuenta que estamos considerando las moléculas con un módulo de la velocidad comprendido en el intervalo  $\Delta v = 0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  que es mucho menor que el propio valor del módulo de la velocidad más probable,  $v_p$ , podemos realizar la siguiente aproximación:

$$\Pr(v_p - \Delta v \leq v \leq v_p + \Delta v) = \int_{v_p - \Delta v}^{v_p + \Delta v} F(v) dv \approx F(v_p) 2\Delta v \quad (5.33)$$

siendo  $F(v)$  la función densidad de probabilidad de Maxwell. Entonces:

$$\begin{aligned} F(v_p) 2\Delta v &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v_p^2 e^{-\frac{mv_p^2}{2k_B T}} 2\Delta v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{v_p^2}{v_p^3} \right) e^{-\frac{v_p^2}{v_p^2}} 2\Delta v \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{2\Delta v}{ev_p} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{2 \cdot (0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{e \cdot (422.04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} = 0.0020 \end{aligned} \quad (5.34)$$

Por lo tanto, el tanto por ciento de moléculas pedido es el 0.20 %.

**5.10-** Deducir la forma de la función de densidad de probabilidad de la energía cinética de traslación de una molécula de un gas ideal.

**Solución:**

Como hemos visto, la probabilidad de que el módulo de la velocidad de una molécula se encuentre en un intervalo  $[v_1, v_2]$  es:

$$\Pr(v_1 \leq v \leq v_2) = \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv \quad (5.35)$$

Como la energía cinética de traslación de una molécula viene dada por  $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ , hacemos el siguiente cambio de variable para encontrar la función densidad de probabilidad de la energía,  $g(\varepsilon)$ :

$$v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} = \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2} \rightarrow \frac{dv}{d\varepsilon} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{-1/2} \frac{\mathcal{Z}}{m} = \frac{\sqrt{m}}{m(2\varepsilon)^{1/2}} = \frac{1}{(2m\varepsilon)^{1/2}} \quad (5.36)$$

con lo que la ecuación (5.35) se transforma en:

$$\Pr(\varepsilon_1 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_2) = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} F\left[\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}\right] \frac{dv}{d\varepsilon} d\varepsilon = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} F\left[\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}\right] \frac{1}{(2m\varepsilon)^{1/2}} d\varepsilon \quad (5.37)$$

donde  $\varepsilon_1 = \frac{1}{2}mv_1^2$  y  $\varepsilon_2 = \frac{1}{2}mv_2^2$ . La ecuación (5.37) es válida para cualquier par de valores  $[\varepsilon_1, \varepsilon_2]$ .

Podemos identificar el integrando de (5.37), con  $g(\varepsilon)$ , de forma que:

$$g(\varepsilon) = F\left[\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}\right] \frac{1}{(2m\varepsilon)^{1/2}} = \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{Z}k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{2\varepsilon}{\mathcal{M}}\right) e^{-\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{Z}k_B T} \frac{\mathcal{Z}\varepsilon}{\mathcal{M}}} \frac{1}{(\mathcal{Z}\mathcal{M}\varepsilon)^{1/2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \quad (5.38)$$

**5.11-** ¿Cuál es la energía cinética de traslación más probable y cuál es la energía cinética de traslación de una molécula que tiene celeridad igual a la celeridad más probable?

**Solución:**

La energía cinética de traslación más probable es aquella para la cual la función densidad de probabilidad de la energía cinética de traslación es máxima:

$$\begin{aligned} g'(\varepsilon_p) = 0 &\Rightarrow \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \frac{1}{2} \varepsilon_p^{-1/2} e^{-\frac{\varepsilon_p}{k_B T}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \varepsilon_p^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_p}{k_B T}} \left(-\frac{1}{k_B T}\right) = 0 \\ &\Rightarrow \frac{1}{2\varepsilon_p^{1/2}} - \frac{\varepsilon_p^{1/2}}{k_B T} = 0 \Rightarrow \varepsilon_p = \frac{1}{2} k_B T \end{aligned} \quad (5.39)$$

La energía cinética de traslación de una molécula con módulo de la velocidad igual al módulo de la velocidad más probable,  $v_p$ , es:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v_p^2 = \frac{1}{2} m \left( \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \right)^2 = k_B T \quad (5.40)$$


---

**5.12-** Deducir, a partir de la densidad de probabilidad de la energía cinética, la energía cinética media de traslación de una molécula de un gas que se encuentra en equilibrio.

**Solución:**

El valor medio de la energía cinética de traslación de una molécula de un gas es:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon \quad (5.41)$$

haciendo el cambio de variable  $s = \varepsilon/k_B T$  se tiene que:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \int_0^{\infty} s^{3/2} (k_B T)^{3/2} e^{-s} k_B T ds = \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} s^{3/2} e^{-s} ds = \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{5}{2} = 2 + \frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi}} \frac{(2 \cdot 2 - 1)!!}{2^2} \sqrt{\pi} = \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi}} \frac{3 \cdot 1}{4} \sqrt{\pi} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{U}{N} \end{aligned} \quad (5.42)$$

donde  $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} s^{z-1} e^{-s} ds$  es la función gamma de Euler. Véase que este valor de la energía media de una molécula coincide con el de la EEE obtenida a partir del cálculo en el canónico del gas ideal monoatómico (ecuación 5.10 del curso de teoría) al dividirse por el número de átomos del gas,  $N$ , ya que  $U = \langle E \rangle = \langle \varepsilon + \varepsilon + \dots \varepsilon \rangle = \langle N\varepsilon \rangle = N \langle \varepsilon \rangle$ . Y, también, coincide con el valor predicho por el teorema de equipartición de la energía del conjunto canónico clásico (sección 6.1 del curso de teoría).

---

**5.13-** ¿Qué porcentaje de las moléculas de un gas, que se encuentra en equilibrio, tienen una energía cinética de traslación que difiere del valor medio de la energía en no más de 1%?

**Solución:**

La probabilidad de que una molécula de dicho gas tenga la mencionada energía es:

$$\Pr(0.99 \langle \varepsilon \rangle \leq \varepsilon \leq 1.01 \langle \varepsilon \rangle) = \int_{0.99 \langle \varepsilon \rangle}^{1.01 \langle \varepsilon \rangle} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5.43)$$

De nuevo, teniendo en cuenta que estamos considerando las moléculas con una  $\varepsilon$  comprendida en un intervalo mucho menor que el propio valor de  $\varepsilon$ , podemos tomar la siguiente aproximación:

$$\begin{aligned} \Pr(0.99\langle\varepsilon\rangle \leq \varepsilon \leq 1.01\langle\varepsilon\rangle) &\approx g(\langle\varepsilon\rangle)(1.01-0.99)\langle\varepsilon\rangle \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \left(\frac{3}{2}k_B T\right)^{1/2} e^{-\frac{3}{2}\frac{k_B T}{k_B T}} 0.02 \frac{3}{2}k_B T = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2}} 0.02 = 0.0093 \end{aligned} \quad (5.44)$$

Por lo tanto, el tanto por ciento de moléculas pedido es el 0.93 %.

---

**5.14-** Calcular el valor medio del cuadrado de la energía cinética de traslación de una molécula de un gas.

**Solución:**

El valor medio del cuadrado de la energía cinética de traslación de una molécula de un gas es:

$$\langle\varepsilon^2\rangle = \int_0^\infty \varepsilon^2 g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon \quad (5.45)$$

haciendo el cambio de variable  $s = \frac{\varepsilon}{k_B T}$  se tiene que:

$$\begin{aligned} \langle\varepsilon^2\rangle &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty s^{5/2} (k_B T)^{5/2} e^{-s} k_B T ds = \frac{2(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty s^{5/2} e^{-s} ds = \frac{2(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{7}{2} = 3 + \frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{2(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \frac{(3 \cdot 2 - 1)!!}{2^3} \sqrt{\pi} = \frac{2(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \frac{5 \cdot 3 \cdot 1}{8} \sqrt{\pi} = \frac{15}{4} (k_B T)^2 \end{aligned} \quad (5.46)$$

donde  $\Gamma(z) = \int_0^\infty s^{z-1} e^{-s} ds$  es la función gamma de Euler.





## 6. Problemas de Teorema de equipartición de la energía. Gas ideal poliatómico

6.1- Calcular la energía cinética media de traslación de una molécula de gas helio a 40 °C en electronvoltios.

**Solución:**

Usando el teorema de equipartición de la energía, la energía media de una molécula es (ecuación 6.13 del curso de teoría):

$$\langle \varepsilon \rangle = (3 + f_{\text{rot}} + 2f_{\text{vib}}) \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{n_{\text{TC}}}{2} k_B T \quad (6.1)$$

Como para un gas noble, como el helio, los grados de libertad de rotación y los de vibración son cero, entonces:

$$\left. \begin{array}{l} f_{\text{rot}} = 0 \\ f_{\text{vib}} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \cdot (1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) (313.15 \text{ K}) = 6.487 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 4.05 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \quad (6.2)$$

6.2- En un balón de 1 L existen  $10^{20}$  moléculas monoatómicas cuya energía cinética media de traslación es de  $10^{-20}$  J por molécula. Calcular la presión del gas.

**Solución:**

Usando la ecuación de Bernoulli (ecuación 6.24 del curso de teoría):

$$pV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{tras}} \rangle = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle \Rightarrow p = \frac{1}{V} \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle = \frac{2}{3} \cdot \frac{10^{20}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} 10^{-20} \text{ J} = 666.7 \text{ Pa} \quad (6.3)$$

6.3- Un vaso cerrado contiene agua líquida en equilibrio con su vapor a 100 °C y 1 atm. Una masa de 1 g de vapor de agua a esta temperatura y presión ocupa un volumen de 1610 cm<sup>3</sup>. El calor latente de vaporización específico del agua en estas condiciones es 539.55 cal·g<sup>-1</sup>.

a) ¿Cuántas moléculas hay en 1 cm<sup>3</sup> de vapor?

**Solución:**

Usando la ecuación térmica de estado, ETE, del gas ideal para el vapor de agua se tiene que:

$$pV = Nk_B T \Rightarrow N = \frac{pV}{k_B T} = \frac{(101325 \text{ Pa})(10^{-6} \text{ m}^3)}{(1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(373.15 \text{ K})} = 1.97 \cdot 10^{19} \quad (6.4)$$

b) ¿Qué porcentaje representa la energía cinética media de traslación de una molécula de vapor respecto de la energía promedio que necesita para escapar del líquido?

**Solución:**

La energía cinética media de traslación de una molécula de vapor es:

$$\langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \cdot (1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (373.15 \text{ K}) = 7.73 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad (6.5)$$

y la energía promedio para escapar del líquido es igual al calor latente de vaporización específico del agua,  $\ell$ , multiplicado por la masa de la molécula,  $m$ :

$$\langle \varepsilon_{\text{escapar}} \rangle = m \cdot \ell = \rho \cdot \frac{k_B T}{p} \cdot \ell \quad (6.6)$$

donde se ha hecho uso de la ETE para el vapor de agua a las condiciones del enunciado para una molécula:

$$m = \rho \cdot \frac{V}{N} = \rho \cdot \frac{k_B T}{p} \quad (6.7)$$

Por tanto:

$$\langle \varepsilon_{\text{escapar}} \rangle = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{1.610 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \cdot \frac{(1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(373.15 \text{ K})}{101325 \text{ Pa}} \cdot 2.2575 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 7.13 \cdot 10^{-20} \text{ J} \quad (6.8)$$

La fracción pedida, en porcentaje, es:

$$\frac{\langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle}{\langle \varepsilon_{\text{escapar}} \rangle} = 0.1084 = 10.84\% \quad (6.9)$$


---

**6.4-** Suponiendo que la temperatura máxima de la superficie de la Luna sea de 150 °C, discutir si es posible que nuestro satélite pueda tener una atmósfera de hidrógeno. Datos: radio de la Luna:  $R_L = 0.27 \cdot R_T$ ; radio de la Tierra:  $R_T = 6.37 \cdot 10^6 \text{ m}$ ; masa de la Luna:  $M_L = 0.012 M_T$ ; masa de la Tierra:  $M_T = 5.98 \cdot 10^{24} \text{ kg}$ ; constante de gravitación universal:  $G = 6.67 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$ ; masa del átomo de H:  $m_H = 1.6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

**Solución:**

La velocidad de escape de las moléculas que formen una posible atmósfera en la Luna viene dada por la situación de energía total nula para la masa de dicha molécula:

$$\frac{1}{2} m v_{\text{escape}}^2 - \frac{GM_L m}{R_L} = 0 \Rightarrow v_{\text{escape}} = \sqrt{\frac{2GM_L}{R_L}} \quad (6.10)$$

Sustituyendo:

$$v_{\text{escape}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (6.67 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}) (0.012 \cdot 5.98 \cdot 10^{24} \text{ kg})}{0.27 \cdot 6.37 \cdot 10^6 \text{ m}}} = 2359 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.11)$$

El recorrido libre medio de las moléculas entre colisiones se estima como si las moléculas tuvieran un módulo de la velocidad constante e igual su valor cuadrático medio,  $v_{\text{rms}}$ . Podemos tomar este valor para

realizar la discusión. Para moléculas de hidrógeno en las condiciones de este problema, su  $v_{\text{rms}}$  es:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{\text{H}_2}}} = \sqrt{\frac{3 \cdot (1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) (423.15 \text{ K})}{2 \cdot 1.6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 2289 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.12)$$

Como se observa,  $v_{\text{rms}} \sim v_{\text{escape}}$ , luego habrá un gran número de moléculas con velocidades mayores que la velocidad de escape y es de esperar que se irán escapando poco a poco del campo gravitatorio lunar, no siendo posible tener una atmósfera de hidrógeno. El porcentaje de estas moléculas con un módulo de la velocidad mayor de la  $v_{\text{escape}}$  es:

$$v_{r,\text{escape}} = \frac{v_{\text{escape}}}{v_p} = \frac{v_{\text{escape}}}{\sqrt{\frac{2k_B T}{m_{\text{H}_2}}}} = \frac{2289 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{\sqrt{\frac{2 \cdot (1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) (423.15 \text{ K})}{2 \cdot 1.6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}}} = 1.2620 \quad (6.13)$$

$$\Pr(v_{\text{escape}} \leq v) = \Pr(v_{r,\text{escape}} \leq v_r) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{1.2620}^{\infty} v_r^2 e^{-v_r^2} dv_r = 0.3639 \quad (6.14)$$

es decir, de un 36.39 %. La misma discusión se podría haber hecho en términos de la energía de escape y del valor medio de la energía cinética de traslación del centro de masas de una molécula de hidrógeno,

$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{3}{2} k_B T$ , valor que se puede obtener de varias maneras: a través de la EEE en el límite semiclásico del conjunto canónico (sección 5.2 de las notas de teoría), de la función densidad de probabilidad de la energía cinética de traslación de una molécula (problema 5.10 de las notas de teoría), del teorema de equipartición de la energía en el conjunto canónico clásico (sección 6.1 de las notas de teoría), o directamente como  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m_{\text{H}_2} v_{\text{rms}}^2 = \frac{1}{2} m_{\text{H}_2} \left( \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{\text{H}_2}}} \right)^2 = \frac{3}{2} k_B T$ .

---

**6.5-** Un gas que se compone de moléculas  $q$ -atómicas se encuentra a una temperatura  $T$  a la que se excitan todos los grados de libertad de las moléculas (de traslación, de rotación y vibracionales). Hallar, para moléculas lineales y no lineales:

a) La energía media de una molécula de este gas.

**Solución:**

La expresión de la energía media de una molécula del gas es:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{n_{\text{TC}}}{2} k_B T \quad (6.15)$$

b) La fracción de esta energía que corresponde al movimiento de traslación.

**Solución:**

La expresión de la energía media de traslación de una molécula del gas es:

$$\langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (6.16)$$

luego la fracción es:

$$\frac{\langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle}{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{3}{n_{\text{TC}}} \quad (6.17)$$

c) La capacidad calorífica isócora molar.

**Solución:**

La expresión de la capacidad calorífica a volumen constante molar del gas:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = N \left( \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{n_{\text{TC}}}{2} N k_B = \frac{n_{\text{TC}}}{2} n R \Rightarrow C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \frac{n_{\text{TC}}}{2} R \quad (6.18)$$

d) La capacidad calorífica isóbara molar.

**Solución:**

Por la relación de Mayer (para el gas ideal) se tiene que:

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{n_{\text{TC}} + 2}{2} R \quad (6.19)$$

e) El coeficiente adiabático.

**Solución:**

El coeficiente adiabático se define como:

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{n_{\text{TC}} + 2}{n_{\text{TC}}} \quad (6.20)$$

Entonces, como el número total de grados de libertad para un gas  $q$ -atómico con todos los grados de libertad excitados es:

$$\begin{aligned} \text{Lineales} &\Rightarrow f_{\text{vib}} = 3q - 5 \Rightarrow n_{\text{TC}} = 3 + 2 + 2 \cdot f_{\text{vib}} = 5 + 6q - 10 = 6q - 5 \\ \text{No lineales} &\Rightarrow f_{\text{vib}} = 3q - 6 \Rightarrow n_{\text{TC}} = 3 + 3 + 2 \cdot f_{\text{vib}} = 6 + 6q - 12 = 6q - 6 \end{aligned} \quad (6.21)$$

Se tiene que:

	$n_{\text{TC}}$	$\langle \varepsilon \rangle$	$\frac{\langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle}{\langle \varepsilon \rangle}$	$C_{V,m}$	$C_{p,m}$	$\gamma$
Lineales	$6q - 5$	$(3q - 5/2)k_B T$	$\frac{1}{2q - 5/3}$	$(3q - 5/2)R$	$(3q - 3/2)R$	$\frac{6q - 3}{6q - 5}$
No lineales	$6q - 6$	$(3q - 3)k_B T$	$\frac{1}{2q - 2}$	$(3q - 3)R$	$(3q - 2)R$	$\frac{3q - 2}{3q - 3}$

**6.6-** Determinar el número de grados de libertad totalmente excitados de una molécula de un gas si su densidad en condiciones normales es  $\rho = 1.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  y la velocidad de propagación del sonido en él es  $w = (\gamma \cdot p / \rho)^{1/2} = 330 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , siendo  $p$  es la presión y  $\gamma$  el coeficiente adiabático.

**Solución:**

A partir de la expresión de la velocidad del sonido en un gas ideal se tiene que:

$$w = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} \Rightarrow \gamma = \frac{\rho w^2}{p} = \frac{1.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \cdot (330 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})^2}{101325 \text{ Pa}} = 1.397 \sim 1.4 \quad (6.22)$$

Como hemos visto en el ejercicio anterior, el coeficiente adiabático para un gas  $q$ -atómico viene dado por:

$$\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} = \frac{n_{TC} + 2}{n_{TC}} \Rightarrow \gamma \cdot n_{TC} = n_{TC} + 2 \Rightarrow n_{TC} = \frac{2}{(\gamma - 1)} \quad (6.23)$$

de donde se obtiene que el número de grados de libertad es:  $f = n_{TC} \sim 5$ .

---

**6.7-** Determinar la relación entre la velocidad del sonido en un gas,  $w = (\gamma \cdot p / \rho)^{1/2}$ , y la velocidad cuadrática media de las moléculas de éste, si estas son: a) monoatómicas; b) diatómicas rígidas.

**Solución:**

La relación entre la velocidad del sonido y la velocidad cuadrática media es:

$$\left. \begin{aligned} w &= \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \\ v_{rms} &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{w}{v_{rms}} = \sqrt{\frac{\gamma}{3}} = \sqrt{\frac{n_{TC} + 2}{3n_{TC}}} \quad (6.24)$$

de forma que para moléculas monoatómicas se tiene que:

$$n_{TC} = 3 \Rightarrow \frac{w}{v_{rms}} = \sqrt{\frac{5}{9}} = 0.7454 \Rightarrow 74.54\% \quad (6.25)$$

y para diatómicas rígidas se tiene que:

$$n_{TC} = 3 + 2 = 5 \Rightarrow \frac{w}{v_{rms}} = \sqrt{\frac{7}{15}} = 0.6831 \Rightarrow 68.31\% \quad (6.26)$$


---

**6.8-** Dados los calores específicos a volumen y presión constante de un gas perfecto ( $c_V = 0.65 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  y  $c_p = 0.91 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), hallar el número de grados de libertad totalmente excitados de las moléculas y su masa molar.

**Solución:**

Como hemos visto antes, el coeficiente adiabático para un gas  $q$ -atómico viene dado por:

---

$$\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{0.91 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{0.65 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = \frac{7}{5} = \frac{n_{TC} + 2}{n_{TC}} \Rightarrow n_{TC} = 5 \quad (6.27)$$

de donde se obtiene que el número de grados de libertad es:  $f = n_{TC} \sim 5$ . Por lo tanto:

$$C_{vm} = \frac{n_{TC}}{2} R = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 20.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (6.28)$$

La masa molar se puede determinar del cociente entre la capacidad calorífica molar y la capacidad calorífica específica de la siguiente forma:

$$\left. \begin{array}{l} C_{vm} = \frac{C_v}{n} \\ c_v = \frac{C_v}{mN} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{C_{vm}}{c_v} = \frac{mN}{n} = \frac{m \cdot n N_A}{n} = m N_A = M \quad (6.29)$$

luego:

$$M = \frac{C_{vm}}{c_v} = \frac{20.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{0.65 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6.30)$$


---

**6.9-** Un gas de moléculas diatómicas rígidas, que se encuentra a una temperatura a la que todos sus posibles grados de libertad están excitados, se expande adiabáticamente hasta que su velocidad cuadrática media disminuye 1.5 veces. ¿En qué factor ha aumentado su volumen?

**Solución:**

En una expansión adiabática se cumple que:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte} \quad (6.31)$$

siendo  $T$  la temperatura,  $V$  el volumen y  $\gamma$  el coeficiente adiabático. Como la velocidad cuadrática media disminuye 1.5 veces en el proceso de expansión adiabática del estado 1 al estado 2:

$$v_{\text{rms},2} = \frac{v_{\text{rms},1}}{1.5} \Rightarrow \frac{\sqrt{\frac{\gamma R T_1}{M}}}{1.5} = \sqrt{\frac{\gamma R T_2}{M}} = 1.5 \Rightarrow \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = 1.5 \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = 2.25 \quad (6.32)$$

y el gas está compuesto por moléculas diatómicas rígidas con todos sus grados de libertad excitados:

$$n_{TC} = 5 \Rightarrow \gamma = \frac{n_{TC} + 2}{n_{TC}} = \frac{7}{5} \quad (6.33)$$

Entonces:

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = (2.25)^{\frac{1}{\frac{7}{5}-1}} = 7.59 \quad (6.34)$$

# Más problemas para entrenarse

## 1. El carnicero poco ético

**Objetivo:** entrenarse en la aplicación del Principio de Máxima Entropía para inferir probabilidades en casos en los que se dispone de información parcial. Esta cuestión fue diseñada por el profesor J.C. Cobos (Departamento de Física Aplicada, Universidad de Valladolid) para el examen final ordinario de Física Estadística del año 1999 (lo que explica por qué los precios del enunciado están en pesetas y no en euros) a raíz de una crisis de salud pública que tuvo lugar aquel año (la contaminación por dioxinas).

El enunciado original decía así:

“Un carnicero poco ético de nuestra ciudad, alertado por las noticias que han aparecido recientemente en los medios de comunicación, decide eliminar sus existencias de **carne de pollo** importadas desde Bélgica, para lo cual las pone a la venta al público al precio reducido de **100 pts/kg** sin indicar su procedencia.

Los responsables de la salud pública se enteran posteriormente de su dudosa actuación y procuran conocer el número de personas que pueden caer enfermas como consecuencia de ésta. Como el carnicero jura y perjura que ha actuado correctamente, y no proporciona ninguna información adicional que les permita calcular el número de afectados, deciden contratarle a Vd. como científico profesional - ¡he aquí uno de *los yacimientos de empleo* para su futuro próximo de los que tanto se habla! - para que les ayude a estimar estos datos (aplicando la metodología *MaxEnt*, evidentemente). La información de partida que le transmiten para su análisis consiste escuetamente en decirle que: en la citada pollería se venden diariamente unos **300 kg** de pollo, siendo habitualmente del tipo "**normal**" (a **200 pts/kg**) o de "**pollo de corral**" (a **600 pts/kg**); y que, en el día que se puso a la venta la partida de pollos belgas, el carnicero hizo una caja de **60 000 pts** por este concepto.

Utilizando el **Método de la Entropía Máxima** y la información anterior, *elabore un informe* para las autoridades sanitarias donde aparezca su **estimación** del número de kilogramos de cada tipo de pollo (belga, normal y de corral) que pudo vender el desalmado carnicero.”

Se pide que resuelva esta cuestión interpretando el cociente entre el número de kg de pollo de cada tipo y el número total de kilos como la probabilidad asociada a cada tipo de pollo, que hay que *inferir*. Esta cuestión es formalmente idéntica al juego de la ruleta resuelto en clase, siendo en este caso la **información disponible el valor medio del precio del kg de pollo** (que hay que calcular a partir de los datos del enunciado). Se recomienda que busque unas unidades adecuadas para trabajar, de modo que los números en el problema de inferencia estadística sean próximos a la unidad.

Este tipo de ejercicios ilustra la **generalidad del Principio de Máxima Entropía**, cuya aplicación no se limita, ni mucho menos, al campo de la Física Estadística.

### Solución:

Se puede demostrar que, para un experimento aleatorio descrito por una distribución discreta de probabilidad, el formalismo desarrollado en este curso basado en el Principio de Máxima Entropía garantiza que las probabilidades inferidas y la entropía de información permanecen invariables frente a cambios de escala (o renormalización). Luego, podemos resolver el problema de manera más cómoda trabajando en hectopesetas, hptas, en lugar de pesetas. El espacio muestral correspondiente a los tres posibles sucesos representados por el número de kg de pollo de cada tipo, su precio asociado,  $d_i$ , y su probabilidad,  $p_i$ , sería:

$$\left( \begin{array}{ccc} \text{kg de pollo normal} & \text{kg de pollo de corral} & \text{kg de pollo "belga"} \\ d_1 = 2 \text{ hptas/kg} & d_2 = 6 \text{ hptas/kg} & d_3 = 1 \text{ hptas/kg} \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{array} \right) \quad (0.1)$$

Sabiendo que la venta diaria es de 300 kg y que el dinero ganado ese día fue de 600 hptas, el valor medio del precio de cada kg de pollo vendido ese día fue:

$$\langle d \rangle = \frac{600 \text{ hptas}}{300 \text{ kg}} = 2 \text{ hptas/kg} \quad (0.2)$$

Las ligaduras serán de la forma:

$$\sum_{i=1}^3 p_i = 1 \quad (0.3)$$

$$\sum_{i=1}^3 p_i d_i = \langle d \rangle = 2 \text{ hptas/kg} \quad (0.4)$$

Maximizando la entropía de información adimensional  $\frac{I(p_1, p_2, p_3)}{k} = -\sum_{i=1}^3 p_i \ln(p_i)$  condicionada a las ligaduras anteriores mediante el método de los multiplicadores de Lagrange, se tiene que:

$$\begin{aligned} L(\{p_i\}, \lambda, \beta) &= -\sum_{i=1}^3 p_i \ln(p_i) - \lambda \left( \sum_{i=1}^3 p_i - 1 \right) - \beta \left( \sum_{i=1}^3 p_i d_i - \langle d \rangle \right) \\ &\Downarrow \\ \left( \frac{\partial L}{\partial p_i} \right)_{p_i \neq p_j, \lambda, \beta} &= 0 \Rightarrow -\ln(p_i) - p_i \frac{1}{p_i} - \lambda - \beta d_i = 0 \end{aligned} \quad (0.5)$$

De la última ecuación se obtiene que:

$$\ln(p_i) = -1 - \lambda - \beta d_i \Rightarrow p_i = e^{-1-\lambda} e^{-\beta d_i} = \frac{1}{Z} e^{-\beta d_i} \quad (0.6)$$

Sustituyendo la expresión obtenida de  $p_i$  en la ligadura de normalización de las probabilidades (ecuación (0.3)) determinamos la expresión de Z:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{Z} e^{-\beta d_i} = 1 \Rightarrow Z = \sum_{i=1}^3 e^{-\beta d_i} \quad (0.7)$$

y sustituyendo en la ligadura de valor medio (ecuación (0.4)) determinamos la expresión de  $\beta$ :

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{Z} e^{-\beta d_i} d_i = \langle d \rangle \Rightarrow Z \langle d \rangle = \sum_{i=1}^3 e^{-\beta d_i} d_i \Rightarrow \sum_{i=1}^3 e^{-\beta d_i} (d_i - \langle d \rangle) = 0 \quad (0.8)$$

$$x = e^{-\beta} \Rightarrow \sum_{i=1}^3 x^{d_i} (d_i - \langle d \rangle) = 0 \Rightarrow x^1(1-2) + x^2(2-2) + x^6(6-2) = 0 \Rightarrow x(4x^5 - 1) = 0 \quad (0.9)$$

cuya única solución real positiva es  $x = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/5}$ . Sustituyendo este valor en la expresión de Z (ecuación (0.7)):



$$Z = \sum_{i=1}^3 x^{d_i} = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{2}{5}} + \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{6}{5}} + \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{5}} \approx 1.521672 \quad (0.10)$$

y sustituyendo en la ecuación (0.6), las probabilidades inferidas son:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{Z} x^2 = \frac{1}{1.521672} \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{2}{5}} = 0.377446 \\ p_2 &= \frac{1}{Z} x^6 = \frac{1}{1.521672} \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{6}{5}} = 0.124511 \\ p_3 &= \frac{1}{Z} x = \frac{1}{1.521672} \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{5}} = 0.498043 \end{aligned} \quad (0.11)$$

de donde se estima que la cantidad de cada tipo de pollo vendido aquel día fue de:

$$\begin{aligned} m_1 &= 300 \text{ kg} \cdot p_1 = 113.23 \text{ kg de pollo normal} \\ m_2 &= 300 \text{ kg} \cdot p_2 = 37.35 \text{ kg de pollo de corral} \\ m_3 &= 300 \text{ kg} \cdot p_3 = 149.41 \text{ kg de pollo "belga"} \end{aligned} \quad (0.12)$$



## 2. Distribución de velocidades en la efusión a través de un orificio

**Objetivo:** familiarizarse con el uso de las funciones de densidad de probabilidad, que cuantifican la probabilidad cuando los valores posibles de una variable forman un continuo.

En un recipiente que contiene un gas ideal monoatómico de moléculas de masa  $m$ , en equilibrio termodinámico a una temperatura  $T$ , se abre un orificio de área  $\Delta S$ . Como consecuencia de ello, comienzan a salir partículas del recipiente. Se supone que el orificio es muy pequeño y el tiempo de observación ( $\Delta t$ ) es suficientemente corto, de tal modo que se puede considerar que el gas en el interior está constantemente en equilibrio y que el número de moléculas en el interior no ha disminuido apreciablemente. Sin pérdida de generalidad, se supone que la superficie del orificio es perpendicular al eje Z. El objetivo de este problema será el **estudio de la distribución de probabilidad de las velocidades de las moléculas que salen por el orificio, que será diferente de la distribución de probabilidad de las velocidades en el interior, debido a que el gas que emerge no se encuentra en equilibrio termodinámico.**

Llamemos:  $D_f(\vec{v}) = D_f(v_x, v_y, v_z)$  a la función de densidad de probabilidad (FDP) de las velocidades de las moléculas que salen del recipiente, en coordenadas cartesianas (el subíndice “f” hace referencia a “fuera del recipiente”). A continuación, damos los detalles de cómo podemos obtener esta función haciendo uso de las reglas de la probabilidad condicionada y de lo que hemos estudiado en esta asignatura, aunque esta parte no es imprescindible para las preguntas que se le pide resolver después (lo que interesa de este ejercicio es operar con FDPs). La función  $D_f(v_x, v_y, v_z)$  indica la densidad de probabilidad del suceso [tener velocidad  $\vec{v}$ ] **condicionada** a que haya ocurrido el suceso [salir], lo que indicamos con la notación:

$$D_f(v_x, v_y, v_z) = \text{DPr}(\text{tener } \vec{v} \mid \text{salir}) \quad (0.13)$$

donde DPr es una forma abreviada de indicar “densidad de probabilidad”. De acuerdo con las reglas de la probabilidad condicionada, tenemos:

$$\text{DPr}(\text{tener } \vec{v} \mid \text{salir}) = \frac{\text{DPr}(\text{tener } \vec{v} \cap \text{salir})}{\text{Pr}(\text{salir})} = \frac{\text{DPr}(\text{tener } \vec{v}) \cdot \text{Pr}(\text{salir} \mid \text{tener } \vec{v})}{\text{Pr}(\text{salir})} \quad (0.14)$$

Esto no es más que la aplicación del célebre **Teorema de Bayes** de la Teoría de la Probabilidad a nuestra situación particular (busque información sobre ello para comprobarlo). Se trata de un razonamiento muy típico que se utiliza para obtener una probabilidad desconocida cuando se conocen otras (en otras palabras, de **inferir probabilidades a partir de información conocida**). Y, efectivamente, todos los factores del último miembro los conocemos del estudio de un gas ideal monoatómico en equilibrio:

- La densidad de probabilidad del suceso [tener velocidad  $\vec{v}$ ],  $\text{DPr}(\text{tener } \vec{v})$ , es, simplemente, la densidad de probabilidad de las velocidades de las moléculas del gas en equilibrio,  $D(v_x, v_y, v_z) = f(v) = F(v)/(4\pi v^2)$  (se ha usado la notación del capítulo de Teoría Cinética de los gases ideales del curso de teoría).
- La probabilidad del suceso [salir del recipiente],  $\text{Pr}(\text{salir})$ , será igual a la fracción de moléculas que atraviesan el orificio. El numerador de esta fracción lo podemos obtener a partir de la **densidad de flujo molecular promedio**  $\eta$  (número de moléculas que, para el gas en equilibrio, atraviesan la unidad de superficie en la unidad de tiempo), estudiada en el capítulo de Teoría Cinética de los gases ideales del curso de teoría. El denominador es el número total de moléculas,  $N$ .

$$\text{Pr}(\text{salir}) = \frac{\eta \Delta S \Delta t}{N} = \frac{\Delta S \Delta t}{N} \cdot \frac{1}{4} n \langle v \rangle, \text{ donde } \begin{cases} n = N/V \\ \langle v \rangle = \text{valor medio del módulo de } \vec{v} \text{ en equilibrio} \end{cases} \quad (0.15)$$

- La probabilidad del suceso [salir del recipiente] condicionada a que haya ocurrido el suceso [tener velocidad  $\vec{v}$ ],  $\text{Pr}(\text{salir}|\text{tener } \vec{v})$ , se obtiene como la fracción de moléculas que salen del recipiente, en el supuesto previo de que todas tienen velocidad  $\vec{v}$ . El numerador de esta fracción lo podemos obtener a partir de la **densidad de flujo molecular supuesto que todas las moléculas tienen velocidad  $\vec{v}$** ,  $\eta_{\vec{v}}$ , también estudiada en el capítulo de Teoría Cinética de los gases ideales del curso de teoría. Recuerde que  $\eta_{\vec{v}}$  es la **solución del problema mecánico** asociado a la densidad de flujo molecular. El denominador es el número total de moléculas,  $N$ .

$$\text{Pr}(\text{salir}|\text{tener } \vec{v}) = \frac{\eta_{\vec{v}} \Delta S \Delta t}{N} = \begin{cases} \frac{\Delta S \Delta t}{N} n v \cos \theta, & \theta \leq \pi/2 \\ 0, & \theta > \pi/2 \end{cases}, \quad \theta = \text{ángulo entre } \vec{v} \text{ y el eje Z} \quad (0.16)$$

Sustituyendo, obtenemos:

$$D_f(v_x, v_y, v_z) = \frac{F(v) \eta_{\vec{v}}}{4\pi v^2 \eta} = \begin{cases} \frac{F(v) \cos \theta}{\pi v \langle v \rangle}, & \theta \leq \pi/2 \\ 0, & \theta > \pi/2 \end{cases} \quad (0.17)$$

Esta es la función sobre la que vamos a trabajar. No va a ser necesario sustituir el valor de  $F(v)$  en los apartados a, b y c, aunque sí en el apartado d. Recuerda que  $F(v)$  es la **FDP de la celeridad** (módulo de la velocidad) **de un gas ideal clásico en equilibrio**, que define la llamada **“distribución de velocidades de Maxwell”** (ecuación (5.31)).

**Se pide resolver las siguientes cuestiones:**

- a) Haciendo un cambio de variables en tres dimensiones, calcule la correspondiente **FDP en coordenadas esféricas**, que llamaremos  $\rho_f(v, \theta, \phi)$ .

**Solución:**

Sabemos que la probabilidad de que  $(v, \theta, \phi)$  esté en una región  $B$  del espacio de velocidades de las moléculas que salen del recipiente es:

$$\text{Pr}(\vec{v} \in B) = \int_B D_f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \int_B D_f(v_x, v_y, v_z) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi = \int_B \rho_f(v, \theta, \phi) dv d\theta d\phi \quad (0.18)$$

de donde podemos identificar que:

$$\rho_f(v, \theta, \phi) = \begin{cases} \frac{F(v) \cos \theta}{\pi \langle v \rangle} v \sin \theta, & \theta \leq \pi/2 \\ 0, & \theta > \pi/2 \end{cases} \quad (0.19)$$

- b) Calcule, mediante una integración apropiada de la función  $\rho_f(v, \theta, \phi)$ , la FDP del **módulo** de la velocidad de las moléculas que salen, que llamaremos  $F_f(v)$ , escribiéndola en función de  $F(v)$ ,  $v$  y  $\langle v \rangle$ .

**Solución:**

Integrando la parte angular de  $\rho_f(v, \theta, \phi)$  obtenemos la función densidad de probabilidad marginal del módulo de la velocidad de las moléculas que salen del recipiente como:

$$F_f(v) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \frac{vF(v)}{\pi \langle v \rangle} = (2\pi) \left( \frac{1}{2} \right) \frac{vF(v)}{\pi \langle v \rangle} = \frac{vF(v)}{\langle v \rangle} \quad (0.20)$$

c) A partir de  $F_f(v)$  y conociendo los valores medios  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$  y  $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$  en equilibrio, calcule el **valor medio de la celeridad de las moléculas que salen**, que llamaremos  $\langle v \rangle_f$ . ¿Es mayor o menor que  $\langle v \rangle$ ? ¿Podría dar una explicación física cualitativa de este hecho?

**Solución:**

Por definición de valor medio se tiene que:

$$\langle v \rangle_f = \int_0^\infty v F_f(v) dv = \int_0^\infty \frac{v^2 F(v)}{\langle v \rangle} dv = \frac{1}{\langle v \rangle} \int_0^\infty v^2 F(v) dv = \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{\frac{3k_B T}{m}}{\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}} = \sqrt{\frac{9\pi}{8}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (0.21)$$

que es mayor que  $\langle v \rangle$  ya que:

$$\sqrt{\frac{9\pi}{8}} > \sqrt{\frac{8}{\pi}} \quad (0.22)$$

Una explicación física cualitativa se puede dar si nos fijamos en la dependencia que existe entre el módulo de la velocidad de las moléculas,  $v$ , y la densidad de flujo molecular supuesto que todas las moléculas tienen velocidad  $\vec{v}$ ,  $\eta_v$ . La magnitud  $\eta_v$  es el número de partículas que colisionan contra una superficie por unidad de tiempo y de área. Como se puede ver en la ecuación (2.37) del curso de teoría,  $\eta_v$  se incrementa al aumentar  $v$ , de donde deducimos que las partículas más rápidas deben pasar por la superficie del agujero y escapar del recipiente en mayor proporción que las más lentas. Por ello, es de esperar que la velocidad media de las partículas que escapan del recipiente sea también mayor que la velocidad media de las partículas dentro del recipiente.

d) Escriba explícitamente la forma de la función  $F_f(v)$  sustituyendo el valor de  $F(v)$  en la expresión obtenida en el apartado (b).

**Solución:**

Usando la distribución probabilidad del módulo de las velocidades de Maxwell (ecuación 5.31 del curso de teoría) se tiene que:

$$F_f(v) = \frac{vF(v)}{\langle v \rangle} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \left( \frac{\pi m}{8k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^2 v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (0.23)$$

e) Haciendo un cambio de variable  $v_r = v/v_p$ , donde  $v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$  es la celeridad más probable del gas en equilibrio, calcule **la FDP de la celeridad reducida del gas en efusión**, que llamaremos  $F_{fr}(v_r)$ , **demonstrando que en ella no aparecen explícitamente  $m$ ,  $k_B$  ni  $T$ .**

**Solución:**

Sabiendo que la probabilidad de que el módulo de la velocidad de las moléculas del gas que salen es:

$$\begin{aligned}
 \Pr(v_1 \leq v \leq v_2) &= \Pr(v_{r1} \leq v_r \leq v_{r2}) \\
 &\Downarrow \\
 \int_{v_1}^{v_2} F_f(v) dv &= \int_{v_{r1}}^{v_{r2}} F_f(v) \frac{dv}{dv_r} dv_r = \int_{v_{r1}}^{v_{r2}} F_{f,r}(v_r) dv_r \\
 &\Downarrow \\
 F_{f,r}(v_r) &= F_f(v_r v_p) \frac{dv}{dv_r} = F_f(v_r v_p) v_p
 \end{aligned}
 \tag{0.24}$$

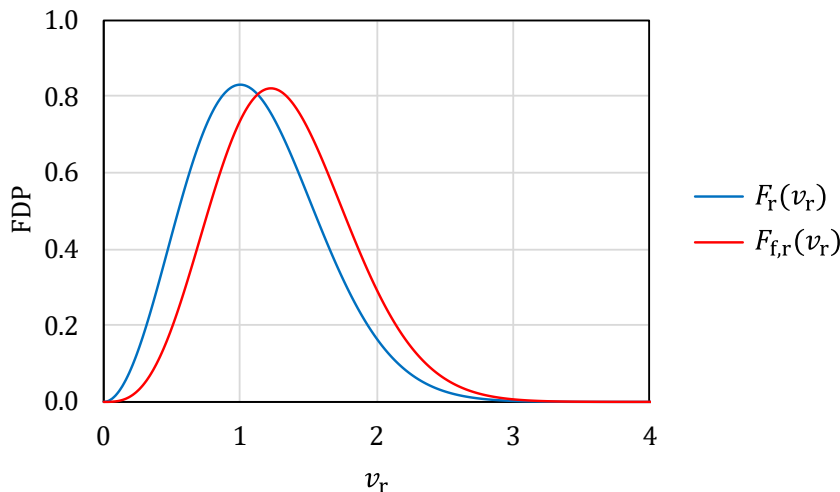
obtenemos que la función densidad de probabilidad del módulo de la velocidad reducida de las moléculas que salen es:

$$F_{f,r}(v_r) = \frac{1}{2} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^2 (v_r v_p)^3 e^{-\frac{m(v_r v_p)^2}{2k_B T}} v_p = \frac{1}{2} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^2 \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 v_r^3 e^{-\frac{mv_r^2}{2k_B T}} = 2v_r^3 e^{-v_r^2}
 \tag{0.25}$$

f) **Represente gráficamente  $F_{f,r}(v_r)$  junto con la FDP de la celeridad reducida del gas en equilibrio,  $F_r(v_r)$ , (ecuación (5.51)) y analice las diferencias encontradas.**

**Solución:**

Las gráficas de  $F_r(v_r)$  y  $F_{f,r}(v_r)$  son:



Ambas representaciones son similares. Para valores del módulo de la velocidad reducida  $v_r$  pequeños, la exponencial tiende a uno y la gráfica de  $F_r(v_r)$  se aproxima a  $v_r^2$  mientras que  $F_{f,r}(v_r)$  se aproxima a  $v_r^3$ , por lo que estas velocidades son más probables para las partículas del gas encerrado en el recipiente que para las partículas del gas que salen del mismo por el orificio. Por otro lado, para valores de  $v_r$  grandes, el término exponencial predomina sobre el término polinómico en la FDP, de forma que ambas FDPs tienden a cero rápidamente. Sin embargo, el máximo de  $F_{f,r}(v_r)$  se alcanza para un valor mayor de  $v_r$ , lo que concuerda con que las partículas del gas que salen del recipiente tienden a ser las de velocidad mayor.

### 3. Cristal aislante monoatómico ideal en el límite semiclásico

**Objetivo:** comprender mejor el formalismo general de la Física Estadística, que permite **obtener las propiedades termodinámicas macroscópicas asociadas a un modelo microscópico (UN OBJETIVO CENTRAL DE LA ASIGNATURA)**, en un caso concreto en el que el modelo obedece a la Mecánica Clásica. Para ello, debe estudiar con detalle el **procedimiento de trabajo en Física Estadística**.

① **MACROESTADO:**  $(\beta, V, N)$ .

② **MODELO:** Vamos a estudiar las vibraciones de los átomos de la red cristalina de un sólido aislante monoatómico en el límite semiclásico, en el **conjunto canónico**.

Trabajaremos con la **aproximación armónica**, es decir, supondremos que las vibraciones pueden describirse como un conjunto de  $N$  átomos efectuando oscilaciones armónicas en las tres direcciones del espacio, por supuesto, acopladas entre sí: las oscilaciones de un átomo en una dirección dependen de sus oscilaciones en las otras dos direcciones y también de las oscilaciones de los átomos vecinos. Es posible demostrar (cosa que se verá en la asignatura "Mecánica y Ondas" de 2º curso) que se puede hacer un cambio de coordenadas para encontrar un **conjunto equivalente de  $3N$  osciladores armónicos unidimensionales desacoplados**, denominados **modos normales de vibración**.

Supongamos que el conjunto de modos normales tiene coordenadas  $x = (x_1, \dots, x_{3N})$  y momentos  $p_x = (p_{x,1}, \dots, p_{x,3N})$ . La energía del sistema puede escribirse:

$$E(x, p_x) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_{x,i}^2}{2m} + \frac{1}{2} k_i x_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_{x,i}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x_i^2 \right) \quad (0.26)$$

donde  $m$  es la masa atómica y  $k_i$  es la constante elástica de cada oscilador. Se han tomado todas las constantes elásticas iguales a un mismo valor  $k = m\omega_0^2$ , lo que es equivalente a tomar iguales las frecuencias angulares de oscilación  $\omega_0 = 2\pi f_0$  (donde  $f_0$  es la frecuencia lineal de oscilación).

Esta aproximación no da cuenta del volumen del sistema (Ecuación Térmica de Estado), por lo que no aparece como variable en el macroestado. En consecuencia, el macroestado se simplifica en la forma  **$(\beta, N)$** .

③ **FUNCIÓN ESTRUCTURA:**

**3.a)** Encuentre la **entidad elemental independiente (EEI)** del sistema, justificando la respuesta a partir de la definición de EEI, e indique claramente:

- Su energía,  $\varepsilon(x, p_x)$ .
- El número de ellas que hay en el sistema,  $N_{EEI}$ .
- Si son distinguibles o indistinguibles.
- El número de grados de libertad  $q$  tiene cada EEI, indicando cuántos hay de cada tipo (traslación, rotación, vibración).
- El número de grados de libertad,  $s$ , del sistema total y cuántos hay de cada tipo.

**Solución:**

La EEI será cada uno de los  $3N$  osciladores desacoplados y, por tanto, independientes que representan las vibraciones de los  $N$  átomos de la red cristalina y denominados modos normales de vibración, luego  $N_{EEI} = 3N$ . La energía de cada EEI,  $\varepsilon(x, p_x)$  es:

$$\varepsilon(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 \quad (0.27)$$

Al estar localizados los átomos en sus posiciones de equilibrio de la red cristalina, los modos normales resultantes son distinguibles. Cada oscilador armónico desacoplado tiene un único grado de libertad,  $q = 1$ , de vibración y dos términos cuadráticos,  $n_{TC} = 2$ , en la expresión de la energía de dicho movimiento. El número total de grados de libertad del sistema será por tanto  $s = 3N \cdot q = 3N$ , todos ellos de vibración. Como el modelo no da cuenta del volumen, no tiene sentido hablar de grados de libertad de traslación (del centro de masas), como tampoco lo tiene hablar de grados de libertad de rotación al ser el modelo monoatómico.

**3.b)** Identifique los valores de los **monoestados**  $(x, p_x)$  de la EEI que son compatibles con su macroestado  $(\beta)$ . Calcule la **función de partición de una EEI**,  $Z_1(\beta)$  (aparecerán unas integrales que puede resolver recurriendo a la sección 5.4 del curso de teoría).

**Solución:**

No hay ninguna restricción sobre el valor de las coordenadas ni de los momentos. Luego:

$$\begin{aligned} x_i &\in (-\infty, +\infty) \\ p_{x,i} &\in (-\infty, +\infty) \end{aligned} \tag{0.28}$$

La función de partición de una sola EEI es:

$$Z_1 = \int_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{h^q} e^{-\beta \varepsilon(x, p_x)} dx dp_x = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2} dx = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta m \omega_0^2 / 2}} = \frac{2\pi}{h\beta\omega_0} \tag{0.29}$$

donde se ha hecho uso de que  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bt^2} dt = \sqrt{\frac{\pi}{b}}$ .

**3.c)** Calcule la **función de partición del sistema**,  $Z(\beta, N)$ , prestando atención a la distinguibilidad o indistinguibilidad de las EEI.

**Solución:**

Por la propiedad de factorización de la función de partición del sistema total:

$$Z = Z_1^{N_{EEI}} = Z_1^{3N} = \left( \frac{2\pi}{h\beta\omega_0} \right)^{3N} \tag{0.30}$$

④ **CÁLCULOS:**

**4.a)** Calcule la **función de Massieu del sistema**,  $\psi$ , y la función de Massieu de una EEI,  $\psi_1$ , verificando que es extensiva:  $\psi = N_{EEI} \cdot \psi_1$ .

**Solución:**

La ecuación fundamental será:

$$\psi = k_B \ln \left[ \left( \frac{2\pi}{h\beta\omega_0} \right)^{3N} \right] = 3N k_B \ln \left( \frac{2\pi}{h\beta\omega_0} \right) = N_{EEI} \cdot k_B \ln(Z_1) = N_{EEI} \cdot \psi_1 \tag{0.31}$$

**4.b)** Obtenga las **ecuaciones de estado** del sistema: la Ecuación Energética de Estado (EEE) y la Ecuación Material de Estado (EME). Razone si se cumple el **Teorema de Equipartición de la Energía**, relacionando las hipótesis del modelo con las hipótesis del teorema.

**Solución:**



Reescribiendo la ecuación fundamental como:

$$\psi = 3Nk_B \ln\left(\frac{2\pi}{h\beta\omega_0}\right) = 3Nk_B \left[ \ln\left(\frac{2\pi}{h\omega_0}\right) - \ln(\beta) \right] \quad (0.32)$$

la Ecuación Energética de Estado, EEE, es:

$$-U = \left( \frac{\partial[\psi/k_B]}{\partial\beta} \right)_N = \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} \right)_N = -3N \frac{1}{\beta} = -3Nk_B T \Rightarrow U = 3Nk_B T = 3nRT \quad (0.33)$$

Sí se cumple el Teorema de Equipartición de la Energía, pues este dice que cada término cuadrático contribuye a la energía interna del sistema, en promedio, con un valor de  $k_B T/2$ , luego:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{n_{TC}}{2} k_B T = \sum_{i=1}^{3N} \frac{2}{2} k_B T = \sum_{i=1}^{3N} k_B T = 3Nk_B T \quad (0.34)$$

que coincide con la ecuación (0.33).

La Ecuación Material de Estado, EME, es:

$$-\mu\beta = \left( \frac{\partial[\psi/k_B]}{\partial N} \right)_\beta = \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_\beta = 3 \ln\left(\frac{2\pi}{h\beta\omega_0}\right) \Rightarrow \mu = 3k_B T \ln\left(\frac{h\omega_0}{2\pi k_B T}\right) \quad (0.35)$$

**4.c)** Como el modelo no incorpora la posibilidad de intercambio de trabajo de expansión (variación del volumen  $V$ ), la única capacidad calorífica que se puede calcular es la **capacidad calorífica a volumen constante**,  $C_V$ , que es una magnitud extensiva (aditiva). Calcúlela, y halle también la **capacidad calorífica a volumen constante molar**,  $C_{Vm}$ , que es una magnitud intensiva, demostrando que se cumple la **ley de Dulong y Petit**:

$$C_{Vm} = \frac{C_V}{n} = 3R \quad (0.36)$$

siendo  $n$  la cantidad de sustancia y  $R$  la constante de los gases.

**Solución:**

A partir de la EEE se tiene que:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_N = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = 3Nk_B = 3nR \quad (0.37)$$

de donde se obtiene la Ley de Dulong y Petit (ecuación (0.36)).

**4.d)** Encuentre la **entropía**  $S$  del sistema, y discuta en qué intervalo de temperaturas es válido el modelo, suponiendo que la frecuencia de los osciladores es  $f_0 = 5$  THz.

Utilice, para la discusión, los valores de las constantes de acuerdo con la última edición del Sistema Internacional de Unidades (del 20 de mayo de 2019):

- Constante de Planck:  $h = 6.626\ 070\ 15 \cdot 10^{-34}$  kg·m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>.
- Constante de Boltzmann:  $k_B = 1.380\ 649 \cdot 10^{-23}$  kg·m<sup>2</sup>·s<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>.

**Solución:**

Por definición de la función de Massieu,  $\psi$ , como transformada de Legendre de la entropía,  $S$ , se tiene que:

$$\begin{aligned}\psi = S - \frac{U}{T} &\Rightarrow S = \psi + \frac{U}{T} = k_B \ln Z + k_B \beta U = \\ &= 3Nk_B \ln \left( \frac{2\pi}{h\beta\omega_0} \right) + k_B \beta 3Nk_B T = 3Nk_B \left[ 1 + \ln \left( \frac{k_B T}{hf_0} \right) \right]\end{aligned}\quad (0.38)$$

donde se ha usado que  $\omega_0 = 2\pi f_0$ . El modelo semiclásico desarrollado en este problema será válido para aquel rango de temperaturas en el que la entropía sea definida positiva. Esto ocurre cuando:

$$1 + \ln \left( \frac{k_B T}{hf_0} \right) \geq 0 \Rightarrow \ln \left( \frac{k_B T}{hf_0} \right) \geq -1 \Rightarrow \frac{k_B T}{hf_0} \geq \frac{1}{e} \Rightarrow T \geq \frac{hf_0}{k_B e} = T^* \approx 88.277 \text{ K para } f_0 = 5 \text{ THz} \quad (0.39)$$

**4.e)** Transforme la anterior expresión de la entropía hasta convertirla en un **potencial termodinámico**  $S = S(U, N)$ , y obtenga a partir de ella las ecuaciones de estado, comprobando que coinciden con las obtenidas en el apartado 4.b.

**Solución:**

Sustituyendo  $k_B T = U/(3N)$  en la expresión (0.38), obtenemos la entropía en función de sus variables naturales y, por tanto, como potencial termodinámico:

$$S = S(U, N) = 3Nk_B \left[ 1 + \ln \left( \frac{U}{3Nhf_0} \right) \right] \quad (0.40)$$

Entonces la EEE será:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = 3Nk_B \frac{1/(3Nhf_0)}{U/(3Nhf_0)} = \frac{3Nk_B}{U} \Rightarrow U = 3Nk_B T \quad (0.41)$$

que coincide con la expresión (0.33). La EME será:

$$\begin{aligned}-\frac{\mu}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_U = 3k_B + 3k_B \ln \left( \frac{U}{3Nhf_0} \right) + 3Nk_B \frac{-U/3N^2 hf_0}{U/3Nhf_0} = 3k_B + 3k_B \left[ \ln \left( \frac{U}{3Nhf_0} \right) - 1 \right] \\ &= 3k_B \ln \left( \frac{U}{3Nhf_0} \right) = 3k_B \ln \left( \frac{k_B T}{hf_0} \right) \Rightarrow \mu = 3k_B T \ln \left( \frac{hf_0}{k_B T} \right) = 3k_B T \ln \left( \frac{h\omega_0}{2\pi k_B T} \right)\end{aligned}\quad (0.42)$$

que coincide a su vez con la expresión (0.35).

# Bibliografía

- J. Aguilar Peris.** “Curso de Termodinámica”, Alhambra Longman, 1989.
- M. Alonso, y E.J. Finn.** “Física. Volumen III: Fundamentos cuánticos y estadísticos”. Fondo Educativo Iberoamericano, 1971.
- A. Ben-Naim.** “La entropía desvelada”, Colección Metatemas (nº 118). Tusquets. Barcelona, 2011.
- J. Biel Gayé.** “Formalismo y métodos de la Termodinámica”, Vol. 1 y 2, Reverté, 1998.
- J. Brey Ábalo, J. de la Rubia Pacheco, J. de la Rubia Sánchez,** “Mecánica Estadística”, UNED, 2001.
- H.B. Callen.** “Termodinámica”. Alfa Centauro, 1985.
- M. Díaz Peña.** “Termodinámica estadística”. Alhambra, 1979.
- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet.** “Physique Statistique”, Hermann, 1989.
- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet.** “Thermodynamique”, Hermann, 2007.
- L. González Baixauli, J.C. Cobos Hernández.** “Conjuntos de Gibbs. El Método de Entropía Máxima en Mecánica Estadística”. Universidad de Valladolid, 1996.
- E.T. Jaynes.** “Where Do We Stand on Maximum Entropy?” Páginas 15-118 del libro: “The Maximum Entropy Formalism”, editado por D. Levine, M. Tribus. The M.I.T. Press, 1979.
- L.D. Landau, E.M. Lifshitz,** “Física Estadística”, Volumen 5 del Curso de Física Teórica. Reverté, 1969.
- P.T. Landsberg.** “Thermodynamics and Statistical Mechanics”, Dover Publications, Inc., 1990.
- F.W. Sears, G.L. Salinger.** “Termodinámica, Teoría Cinética y Mecánica Estadística” (Segunda Edición), Reverté, 1978.
- C.E. Shannon, W. Weaver.** “The Mathematical Theory of Communication”. Univ. Illinois Press, 1969.
- N.O. Smith.** “Elementary Statistical Thermodynamics: A problems approach”. Plenum Press, New York, 1982.
- P.A. Tipler, G. Mosca.** “Física para la Ciencia y la Tecnología, Vol. 1”, Reverté, 6ª edición, 2010.

