

P1. Demostrar la aproximación de Stirling: Si  $N \gg 1$  entonces:

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Note que  $\ln N!$  se puede aproximar por una integral y grafique la función  $\ln(x)$

P2. Considere la mezcla por difusión de dos gases perfectos diferentes (por ejemplo Ar y Ne), los cuales no interactúan entre ellos. Inicialmente, los gases se encuentran separados por un tabique, ocupando volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  respectivamente, a la misma temperatura y presión. Al retirar el tabique los gases se mezclan y se establece el equilibrio en el cual las moléculas de cada gas están uniformemente distribuidas a través de todo el volumen  $V = V_1 + V_2$ .

- Calcule el aumento de entropía en términos de  $N_1$ ,  $N_2$  y  $N = N_1 + N_2$
- Discuta y analice el caso en que ambos gases son idénticos. ¿Qué predice el caso a) con respecto al incremento de entropía? ¿Que predice el concepto de equilibrio sobre la variación de entropía antes y después de la separación? Explique esta diferencia denominada "Paradoja De Gibbs".

P3. La densidad observada de una muestra de hierro es  $7,870 \times 10^3 \text{ kgxm}^{-3}$ . Por difracción de rayos X se sabe que la estructura cristalina del hierro consiste en un cubo de lado 0.2866 nm que contiene dos átomos de hierro por cubo. Calcule la entropía asociada a la formación de vacantes del material. La masa atómica del Hierro es  $0.05585 \text{ kgxmol}^{-1}$ .

Solución:

$$\begin{aligned} \text{P1. } \ln N! &= \sum_1^N \ln(j) \approx \int_1^N \ln(x) dx \\ &= (x \ln x - x) \Big|_1^N \\ &= N \ln N - N - \ln 1 + 1 \quad (\ln 1 = 0 \text{ y } 1 - N \approx -N \text{ ya que } N \gg 1) \\ &= N \ln N - N \end{aligned}$$

Los graficos quedan propuestos.

Estimaciones para algunos valores de N:

N	lnN!	NlnN - N	Error Aproximado
10	15.104	13.02	14%
100	363.74	360.52	0.9%
10000	82108.9	82103.4	$6.7 \cdot 10^{-5}$

P2. A) No sabemos como calcular  $W$  directamente, así que supondremos que para una sola molécula el número de configuraciones es proporcional al volumen que ocupa, i.e., imaginamos que se le puede colocar en una cierta cantidad de posiciones y que esta cantidad crece con el volumen. Entonces  $w(1 \text{ molécula}) = CV$  donde  $c$  es una cte desconocida. Entonces un sistema de  $N$  moléculas independientes debe tener entonces  $W = w(1)*w(2) \dots = (CV)^N$ .

De esta forma las respectivas divisiones tendrán:

$$W_1 = \frac{(C_1 V_1)^{N_1}}{N_1!} \quad \text{y} \quad W_2 = \frac{(C_2 V_2)^{N_2}}{N_2!}$$

Por lo que el número total de configuraciones inicialmente es:  $W_0 = W_1 * W_2$  y la entropía

$$S_0 = k \ln W_0.$$

Para el estado final por el mismo razonamiento obtenemos:

$$W_f = \frac{(C_1 V)^{N_1} (C_2 V)^{N_2}}{N_1! N_2!} \quad \text{y la entropía asociada } S_f = k \ln W_f$$

Por lo tanto la diferencia de entropía  $\Delta S = S_f - S_i$  es:

$$\Delta S = k \ln \frac{\frac{(C_1 V)^{N_1} (C_2 V)^{N_2}}{N_1! N_2!}}{\frac{(C_1 V_1)^{N_1} (C_2 V_2)^{N_2}}{N_1! N_2!}} \quad \text{simplificando los factoriales y las constantes llegamos a:}$$

$$\Delta S = k \ln \frac{V^{N_1 + N_2}}{V_1^{N_1} V_2^{N_2}} \quad \text{aplicando propiedades de logaritmo finalmente tenemos:}$$

$$\Delta S = k \left( N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \right)$$

b) Tanto en el caso con como en el sin tabique, las configuraciones posibles son:

$$W_0 = W_1 = \frac{(CV)^N}{N!} \Rightarrow \Delta S = 0 \quad (\text{Probar!!!})$$

Según la parte a) el incremento de entropía no depende de las propiedades ni el estado del gas sino solamente de el número de partículas y el volumen que ocupan por lo que si consideramos esta solución para el caso en que ambas sustancias son iguales si hay aumento de entropía.

Sin embargo nuestro calculo nos dice que por ser el mismo gas ideal no debiera haber variación de entropía (calculo parte B, a igual temperatura y presión)

A esta "contradicción" se le llama paradoja de Gibbs, pero no es en verdad una paradoja real sino traída por un error matematico-concetuual al resolver el ejercicio ¿Cuál es?

P3. Llamaremos  $d$  a la densidad del cubo,  $l$  al lado del cubo,  $h$  a la masa molecular del hierro,  $N$  al número de átomos y  $m$  el número de vacantes.

Primero calcularemos la cantidad de átomos que hay en  $1\text{m}^3$  de esta muestra de hierro:

$$N = \frac{d \cdot N_A}{h} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * \frac{\text{mol}}{\text{kg}} * \frac{1}{\text{mol}} \right] * 1[\text{m}^3] = \frac{d \cdot N_A}{h} \text{ átomos} \approx 848\,598\,313\,860\,528\,311\,700\,000\,000\,000 \text{ átomos } (8.5 \cdot 10^{29})$$

(Ahora calcularemos el volumen total ocupado por el hierro y por las vacantes:

$$V_{Fe} = N * \frac{L^3}{2} [\text{m}^3] \approx 0,99885 \quad \text{y} \quad V_{Vac} = 1 - V_{Fe}[\text{m}^3] = 0,001148868687$$

$$\text{Pero } \frac{V_{Fe}}{V_{Vac}} = \frac{N}{m} \Rightarrow m = \frac{NV_{Vac}}{V_{Fe}} \approx 976\,050\,488\,697\,361\,027\,771\,042\,44 \text{ vacantes } (9.76 \cdot 10^{26})$$

Para un átomo de  $N$  átomos y  $m$  vacantes  $S = k m (1 + \ln(N/m))$  (\*) cuando  $N \gg m$

$$\Rightarrow S \approx 104646,23 \text{ JK}^{-1} \quad \text{recordar que esta todo calculado para } 1 \text{ m}^3$$

Demostración (\*):

Las configuraciones de un átomo con  $N$  átomos y  $m$  vacantes es equivalente a distribuir  $N$  átomos en un total de  $N+m$  espacios por lo que

$$W = \frac{(N+m)!}{(N+m-m)! m!} = \frac{(N+m)!}{N! m!}$$

Para calcular la entropía debemos obtener  $\ln W$ :

$$\ln(W) = \ln(N+m)! - \ln N! - \ln m!$$

Aplicando Stirling a cada termino:

$$\begin{aligned} \ln(W) &= (N+m)\ln(N+m) - (N+m) - m\ln m + m - N\ln N + N \\ &= N\ln(N+m) - N\ln N + m\ln(N+m) - m\ln m \\ &= N\ln(1 + m/N) + m\ln(1 + N/m) \end{aligned}$$

Pero  $\ln(1 + m/N) \approx m/N$  ya que  $m/N \ll 1$

Y  $1 + N/m \approx N/m$  ya que  $N \gg m$

$$\Rightarrow \ln(W) = m(1 + \ln(N/m))$$

$$\Rightarrow S = k \ln W = k m (1 + \ln(N/m))$$

Revisen los cálculos y estimen los errores en las aproximaciones para que vean que son bastante exactas.

Suerte y saludos

Fito