



# TERMODINÁMICA

## Corrección de la Tarea 7

Universidad del Chile, Facultad de Ciencias,  
Departamento de Física, Santiago, Chile

**Ayudante:** FELIPE GONZÁLEZ

**Profesor:** RODRIGO FERRER

Última corrección

2 de noviembre de 2007

### Problema 1

La incerteza está dada por  $\Delta v = \sqrt{\langle v^2 \rangle + \langle v \rangle^2}$ . Como  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$  (calculado en la tarea anterior), procedemos a calcular  $\langle v^2 \rangle$ . Por definición,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 \frac{dN}{dv} dv.$$

Si definimos  $\alpha = \frac{m}{2k_B T}$ , tendremos

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \\ &= \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv \\ &= \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} e^{-\alpha v^2} dv \\ &= \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^\infty e^{-\alpha v^2} dv \\ &= \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \frac{d^2}{d\alpha^2} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) \\ &= 2\alpha^{\frac{3}{2}} \frac{d^2}{d\alpha^2} \alpha^{-\frac{1}{2}} \\ &= 2\alpha^{\frac{3}{2}} \frac{3}{4} \alpha^{-\frac{5}{2}} \\ &= \frac{3k_B T}{m}. \end{aligned}$$

Finalmente

$$\Delta v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m} - \frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (1.1)$$

### Problema 2

Sea  $N = N_1(0) = N_3(0)$  la cantidad de partículas inicial ( $t = 0$ ) en las cámaras 1 y 3. Sabemos que la cantidad de partículas que golpea un área  $A$  por unidad de tiempo es

$$\frac{NA \langle v \rangle}{4V} \equiv \beta N.$$

La variación en la cantidad de partículas sale de una cámara es proporcional a la cantidad de partículas que se encuentran en ella: mientras menos partículas queden en una cámara, más lento se irá vaciando. Pero además, como la otra cámara se irá llenando, las partículas en esta otra cámara impedirán que la anterior se vacíe libremente, por lo tanto el cambio en la cantidad de partículas en la primera cámara también dependerá proporcionalmente de la cantidad de partículas en esta segunda cámara. Luego

$$\dot{N}_1(t) = -\beta N_1(t) + \beta N_2(t) \tag{2.1}$$

$$\dot{N}_2(t) = \beta N_1(t) - 2\beta N_2(t) + \beta N_3(t) \tag{2.2}$$

$$\dot{N}_3(t) = -\beta N_3(t) + \beta N_2(t). \tag{2.3}$$

Podemos resolver este sistema de dos maneras diferentes:

1. Con el conocido método de acoplar ecuaciones.
2. Usando matrices, lo cual significa resolver el problema de una manera más “ingeniosa”.

### 2.1. Método 1

Restando (2.3) a (2.1), obtenemos

$$\frac{d}{dt} (N_1(t) - N_3(t)) = -\beta (N_1 - N_3(t)),$$

cuya solución es

$$N_1(t) - N_3(t) = c_1 e^{-\beta t}.$$

Para conocer  $c_1$ , evaluamos la expresión anterior en cero, obteniendo

$$c_1 = N_1(0) - N_3(0) = N - N = 0,$$

por lo tanto  $N_1(t) = N_3(t)$ . Sumando las tres ecuaciones, obtenemos

$$\frac{d}{dt} (N_1(t) + N_2(t) + N_3(t)) = 0,$$

cuya solución es, al evaluar en cero para encontrar la constante de integración,

$$N_1(t) + N_2(t) + N_3(t) = 2N.$$

Restando (2.2) a (2.1), usando  $N_1(t) = N_3(t)$ , obtenemos

$$\frac{d}{dt} (N_1(t) - N_2(t)) = -3\beta (N_1(t) - N_2(t)),$$

cuya solución es

$$N_1(t) - N_2(t) = c_2 e^{-3\beta t}.$$

Para conocer  $c_2$ , evaluamos la expresión anterior en cero, obteniendo

$$c_2 = N_1(0) - N_2(0) = N - 0 = N.$$

Por lo tanto

$$N_1(t) = N e^{-3\beta t} + N_2(t) = N e^{-3\beta t} + (2N - 2N_1(t)).$$

Concluimos que

$$N_1(t) = \frac{N}{3} (2 + e^{-3\beta t}) = N_3(t),$$

mientras que

$$N_2(t) = 2N - 2N_1(t) = \frac{2}{3}N(1 - e^{-3\beta t}),$$

lo que concuerda con nuestra intuición:  $N_1$  y  $N_3$  son funciones decrecientes, mientras que  $N_2$  es creciente.

Como  $PV = Nk_B T$ , definimos  $P_0 \equiv \frac{N_1(0)k_B T}{V}$ , con lo cual

$$P_1(t) = \frac{2}{3}P_0 \left( 1 + \frac{1}{2}e^{-3\beta t} \right),$$

$$P_2(t) = \frac{2}{3}P_0 (1 - e^{-3\beta t}),$$

$$P_3(t) = \frac{2}{3}P_0 \left( 1 + \frac{1}{2}e^{-3\beta t} \right).$$

Notamos que la presión en los tres compartimentos tiende a  $\frac{2}{3}P_0$ .

## 2.2. Método 2

El siguiente método probablemente sea más largo que usar el método de acoplar ecuaciones; pero permite resolver sistemas de ecuaciones más complicados que este (por ejemplo, este problema con infinitas cámaras), y además introduce ideas bastante novedosas:

Escribamos el sistema de ecuaciones anterior en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \dot{N}_1(t) \\ \dot{N}_2(t) \\ \dot{N}_3(t) \end{pmatrix} = \beta \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \\ N_3(t) \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Definiendo como  $A$  la matriz de coeficientes y

$$\vec{N}(t) = \begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \\ N_3(t) \end{pmatrix},$$

tenemos

$$\frac{d}{dt}\vec{N}(t) = (\beta A)\vec{N}(t).$$

Haciendo la analogía a funciones, la solución a esta ecuación diferencial es, claramente,

$$\vec{N}(t) = e^{(\beta A)t}\vec{N}_0.$$

donde la diferenciación para matrices necesita ser definida de la siguiente manera:

- “Cuando  $M(t) \in M_{n \times m}$ , se define  $M'(t) \equiv (m'_{ij}(t))$ .”
- “Si  $f : M_{n \times m} \rightarrow M_{m \times s}$  y  $g : \mathbb{R} \rightarrow M_{n \times m}$  son funciones diferenciables, entonces,  $(f \circ g)' = g'(f' \circ g)$ ”.  
Notamos que  $(f' \circ g)(t)g'(t)$  no tiene sentido, mientras que  $g'(t)(f' \circ g)(t)$  si lo tiene.

Pero  $A$  no es una simple “constante” (número real) respecto a  $t$ , sino una matriz. Además, ¿que significa elevar el número  $e$  a una matriz? Lo resolveremos a continuación:

Una buena idea (ya que no sabemos elevar números a matrices) es tomar la representación en serie de Taylor de  $\exp(x) = e^x$ . De esta manera, si  $B \equiv t\beta A$  es diagonalizable (similar a una matriz diagonal) con  $B = \Lambda D \Lambda^{-1}$ , donde  $D$  es la matriz diagonal, tendremos

$$\begin{aligned}
 e^B &= I + B + \frac{1}{2!}B^2 + \frac{1}{3!}B^3 + \dots \\
 &= I + \Lambda D \Lambda^{-1} + \frac{1}{2!}(\Lambda D \Lambda^{-1})(\Lambda D \Lambda^{-1}) + \frac{1}{3!}(\Lambda D \Lambda^{-1})(\Lambda D \Lambda^{-1})(\Lambda D \Lambda^{-1}) + \dots \\
 &= \Lambda I \Lambda^{-1} + \Lambda D \Lambda^{-1} + \frac{1}{2!}\Lambda D^2 \Lambda^{-1} + \frac{1}{3!}\Lambda D^3 \Lambda^{-1} + \dots \\
 &= \Lambda \left( I + D + \frac{1}{2!}D^2 + \frac{1}{3!}D^3 + \dots \right) \Lambda^{-1} \\
 &= \Lambda e^D \Lambda^{-1}.
 \end{aligned}$$

El problema se reduce ahora a calcular  $e$  elevado a una matriz diagonal. Pero esto es sencillo, ya que

$$\begin{aligned}
 e^D &= I + D + \frac{1}{2!}D^2 + \frac{1}{3!}D^3 + \dots \\
 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{1!} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} + \frac{1}{2!} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix}^2 + \dots \\
 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{1!} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} + \frac{1}{2!} \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n^2 \end{pmatrix} + \dots \\
 &= \begin{pmatrix} (1 + \lambda_1 + \frac{1}{2!}\lambda_1^2 + \dots) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & (1 + \lambda_2 + \frac{1}{2!}\lambda_2^2 + \dots) & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & (1 + \lambda_3 + \frac{1}{2!}\lambda_3^2 + \dots) \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Ya tenemos estos nuevos objetos completamente definidos: elevar  $e$  a una matriz diagonalizable resulta ser

$$\boxed{e^A = \Lambda \begin{pmatrix} e^{\lambda_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2} & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{\lambda_n} \end{pmatrix} \Lambda^{-1}.} \quad (2.5)$$

Para encontrar  $e^B$ , primero debemos diagonalizar la matriz  $B = t\beta A$  para encontrar  $\Lambda$ .

Asociemos  $B$  a la representación matricial de una transformación lineal  $T$  en la base canónica, es decir,  $[T]_C^C = B$ . Esto nos dice que, si  $B$  es diagonalizable,  $T$  tiene una representación matricial en una base  $B_0$  tal que  $[T]_{B_0}^{B_0} = D$ .

$$D = [T]_{B_0}^{B_0} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{pmatrix}$$

Recordemos que para escribir la representación matricial de una transformación lineal, se toma el  $j$ -ésimo vector de la base de salida, se calcula su imagen, y se escribe ésta como combinación lineal de la base de llegada. Los coeficientes que aparezcan en este último paso al lado de cada vector  $v_j$  de la base de llegada, se anotan verticalmente en la  $j$ -ésima columna de la matriz. Esto nos dice que  $T(v_j) = \lambda_j v_j$ , con  $v_j$  un vector de la base  $B_0$ . Para calcular la imagen de un vector basta con multiplicarlo por la matriz  $B$ , ya que esta es la representación de  $T$  en la base canónica ( $Bv_j = \lambda_j v_j$ ). Luego, buscamos números  $\lambda$  y vectores  $v$  tales que

$$(\lambda I - B)v = 0. \quad (2.6)$$

Esto sucede sólo cuando el determinante de  $(\lambda I - B)$  es cero, ya que, si no lo fuera, existiría su matriz inversa, la cual, al multiplicar a ambos lados de (2.6), diría que la única solución es  $v_j = 0$ . Entonces

$$\det(\lambda I - B) = \begin{vmatrix} \lambda + t\beta & -t\beta & 0 \\ -t\beta & \lambda + 2t\beta & -t\beta \\ 0 & -t\beta & \lambda + t\beta \end{vmatrix} = 0,$$

lo que implica que  $\lambda(\lambda + t\beta)(\lambda + t\beta) = 0$ . De aquí concluimos que los valores propios son  $\lambda_1 = 0$ ,  $\lambda_2 = -t\beta$ ,  $\lambda_3 = -3t\beta$ .

El subespacio propio asociado a  $\lambda_1$  es  $V_{\lambda_1} = \{v \in \mathbb{R}^3 \mid Bv = 0\}$ , es decir, todos los  $(x, y, z)$  tales que

$$t\beta \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

de donde concluimos que  $x = y = z$ , es decir,  $V_{\lambda_1} = \langle (1, 1, 1) \rangle$ .

El subespacio propio asociado a  $\lambda_2$  es  $V_{\lambda_2} = \{v \in \mathbb{R}^3 \mid Bv = -t\beta v\}$ , es decir, todos los  $(x, y, z)$  tales que

$$t\beta \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = t\beta \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix},$$

de donde concluimos que  $y = 0$ ,  $x + z = 0$ , es decir,  $V_{\lambda_2} = \langle (-1, 0, 1) \rangle$ .

El subespacio propio asociado a  $\lambda_3$  es  $V_{\lambda_3} = \{v \in \mathbb{R}^3 \mid Av = -3t\beta v\}$ , es decir, todos los  $(x, y, z)$  tales que

$$t\beta \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = t\beta \begin{pmatrix} -3x \\ -3y \\ -3z \end{pmatrix},$$

de donde concluimos que  $2x + y = 0$ ,  $y + 2z = 0$ , es decir,  $V_{\lambda_3} = \langle (1, -2, 1) \rangle$ . Finalmente, podemos concluir que  $B = \{(1, 1, 1), (1, 0, -1), (1, -2, 1)\}$  es una base en la cual la representación matricial de  $T$  es una matriz diagonal.

Ahora, haciendo un cambio de base, se tiene  $[T]_{\mathcal{C}}^{\mathcal{C}} = [I]_{\mathcal{B}}^{\mathcal{C}} [T]_{\mathcal{B}}^{\mathcal{B}} [I]_{\mathcal{C}}^{\mathcal{B}}$ , es decir,  $B = \Lambda D \Lambda^{-1}$ , donde  $\Lambda = [I]_{\mathcal{B}}^{\mathcal{C}}$ . Luego

$$B = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t\beta & 0 \\ 0 & 0 & -3t\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/6 & -1/3 & 1/6 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Con esto,

$$\begin{aligned}
 e^{t\beta A} &= e^B \\
 &= \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-t\beta} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-3t\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/6 & -1/3 & 1/6 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{3} + \frac{1}{6}e^{-3} + \frac{1}{2}e^{-1} & \frac{1}{3} - \frac{1}{3}e^{-3} & \frac{1}{3} + \frac{1}{6}e^{-3} - \frac{1}{2}e^{-1} \\ \frac{1}{3} - \frac{1}{3}e^{-3} & \frac{1}{3} + \frac{2}{3}e^{-3} & \frac{1}{3} - \frac{1}{3}e^{-3} \\ \frac{1}{3} + \frac{1}{6}e^{-3} - \frac{1}{2}e^{-1} & \frac{1}{3} + \frac{1}{3}e^{-3} & \frac{1}{3} + \frac{1}{6}e^{-3} + \frac{1}{2}e^{-1} \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\vec{N}(t) = e^{t\beta A} \vec{N}_0 = \begin{pmatrix} \frac{2}{3}N + \frac{1}{3}Ne^{-3t\beta} \\ \frac{2}{3}N - \frac{2}{3}e^{-3t\beta} \\ \frac{2}{3}N + \frac{1}{3}Ne^{-3t\beta} \end{pmatrix}.$$

Tomando en cuenta que  $P_j V = N_j RT$ , definimos  $P_0 = \frac{NRT}{V}$ . Luego

$$\begin{aligned}
 P_1(t) &= \frac{2}{3}P_0 \left( 1 + \frac{1}{2}e^{-3t\beta} \right), \\
 P_2(t) &= \frac{2}{3}P_0 (1 - e^{-3t\beta}), \\
 P_3(t) &= \frac{2}{3}P_0 \left( 1 + \frac{1}{2}e^{-3t\beta} \right).
 \end{aligned}$$

Notamos que cuando  $t$  tiende a infinito, la presión en las tres cámaras tiende a  $\frac{2}{3}P_0$ .

### Problema 3

Para encontrar la distribución del momentum, basta sustituir  $v$  por  $\frac{p}{m}$  en la distribución de velocidades de Maxwell, ya que caracterizar a un grupo de partículas por su velocidad y masa fija (que es lo que hace la distribución de Maxwell Boltzmann) es equivalente a caracterizar un grupo de partículas por su momentum.

### Problema 4

Las transformadas de Legendre de las funciones dadas son las siguientes:

**a)** Para  $y(x) = \sin(\omega x)$  tenemos  $P = \omega \cos(\omega x)$ , de donde  $x = \frac{1}{\omega} \arccos\left(\frac{P}{\omega}\right)$ . Luego

$$\psi = y - Px = \sin(x) - P(x)x = \sqrt{1 - \frac{P^2}{\omega^2}} - \frac{P}{\omega} \arccos\left(\frac{P}{\omega}\right).$$

**b)** Para  $y(x) = a^x = e^{x \ln(a)}$  tenemos  $P = a^x \ln(a)$ , de donde  $x = \frac{1}{\ln(a)} \ln\left(\frac{P}{\ln(a)}\right)$ . Luego

$$\begin{aligned}
 \psi &= \exp\left(\ln\left(\frac{P}{\ln(a)}\right)\right) - \frac{P}{\ln(a)} \ln\left(\frac{P}{\ln(a)}\right) \\
 &= \frac{P}{\ln(a)} \left( 1 - \ln\left(\frac{P}{\ln(a)}\right) \right).
 \end{aligned}$$

- c) La función  $y(t) = Ae^{-t^2}$  no tiene una transformada de Legendre explícita, ya que no se puede despejar  $t$  en función de su derivada  $P = -2tAe^{-t^2}$ .

Las anti-transformadas de Legendre de las transformadas de Legendre dadas son las siguientes:

- a) Para  $\psi(P_x, P_y) = -\frac{P_x^2}{4} - \frac{P_y^2}{4}$  se tiene lo siguiente:

Dado que  $z = z(x, y)$  tiene a  $\psi$  de transformada, se tiene que  $dz = P_x dx + P_y dy$ ,

$$d\psi = (dz - P_x dx - P_y dy) - x dP_x - y dP_y = -x dP_x - y dP_y.$$

Por lo tanto

$$-x = \left( \frac{\partial \psi}{\partial P_x} \right)_{P_y} = -\frac{P_x}{2}, \quad -y = \left( \frac{\partial \psi}{\partial P_y} \right)_{P_x} = -\frac{P_y}{2},$$

lo que implica que  $P_x = 2x$ ,  $P_y = 2y$ . Finalmente, como  $\psi = z - P_x x - P_y y$ ,

$$z(x, y) = \psi + P_x x + P_y y = (-x^2 - y^2) + 2x^2 + 2y^2 = x^2 + y^2.$$

- b)  $\psi(T) = U - TS$ , corresponde a la transformada de Legendre de la función energía  $U$  cuando ésta está únicamente en función de la temperatura  $T$ .
- c)  $\psi(P) = U + PS$ , corresponde a la transformada de Legendre de la función energía  $U$  cuando ésta está únicamente en función de la presión  $P$ .
- d)  $\psi(P, T) = U - TS + PV$ , corresponde a la transformada de Legendre de la función energía  $U$  cuando ésta está en función de la temperatura  $T$  y la presión  $P$ .