

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B - 2019

- **Unidad** 03
- **Clase** U03 C07
- **Fecha** 23 May 2019
- **Cont** interpretación microscópica de la entropía
- **Cátedra** Asorey
- **Web** <http://gitlab.com/asoreyh/unrn-f3b>



Contenidos: Termodinámica, alias F3B, alias F4A

Unidad 1

El Calor

Hace calor

Unidad 2

Primer principio

Todo se transforma

Unidad 3

Segundo Principio

Nada es gratis



Módulo 2 - Unidad 3: Segundo principio

Del 02/May al 24/May (8 encuentros)

- **Segundo principio de la termodinámica. Postulados. Móviles perpetuos. Entropía. Interpretación micro y macroscópica de la entropía. La flecha temporal**



La flecha del tiempo

- En un sistema aislado irreversible (natural) la entropía total siempre aumenta
- La evolución de la transformación ocurre en el tiempo

Flecha temporal:

→ el tiempo transcurre en la dirección en la que la entropía del Universo aumenta

→ El Universo se dirige inexorablemente hacia el equilibrio térmico → Muerte térmica

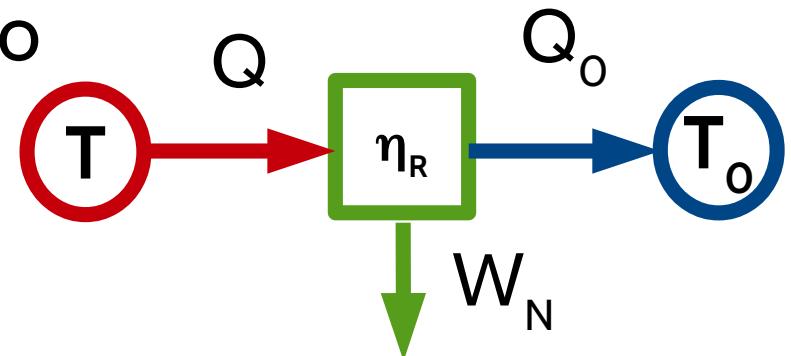
2do principio: corolario: temperatura absoluta

- Todos los termómetros utilizan alguna propiedad física del material del que están hechos.
- Kelvin (1848) propone usar el 2^{do} principio. Recordando

$$\eta_C = \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) \text{ y } \eta_C = \left(1 - \frac{|Q_{\text{ent}}|}{|Q_{\text{abs}}|}\right) \rightarrow \frac{T_f}{T_c} = \frac{|Q_{\text{ent}}|}{|Q_{\text{abs}}|}$$

- Carnot como el nuevo termómetro

$$T = \frac{|Q|}{|Q_0|} T_0 \rightarrow T = \frac{|Q|}{|Q_{273.16}|} T_{273.16}$$



¡máquina de Carnot! (T_0 es el punto triple del agua)

Reducción del rendimiento, $\eta \leq \eta_c$

- Dividiendo ambos miembros por $|Q_{ABS}|$

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|W|}{|Q_{ABS}|} = \overbrace{\left(\frac{|W_R|}{|Q_{ABS}|} \right)}^{\eta_c} - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|}$$

$$\eta = \eta_c - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|} \rightarrow \eta \leq \eta_c$$

- que nos permite calcular el cambio de entropía:

$$\Delta S_U = \frac{|Q_{ABS}|}{T_f} (\eta_c - \eta)$$

El proceso es irreversible

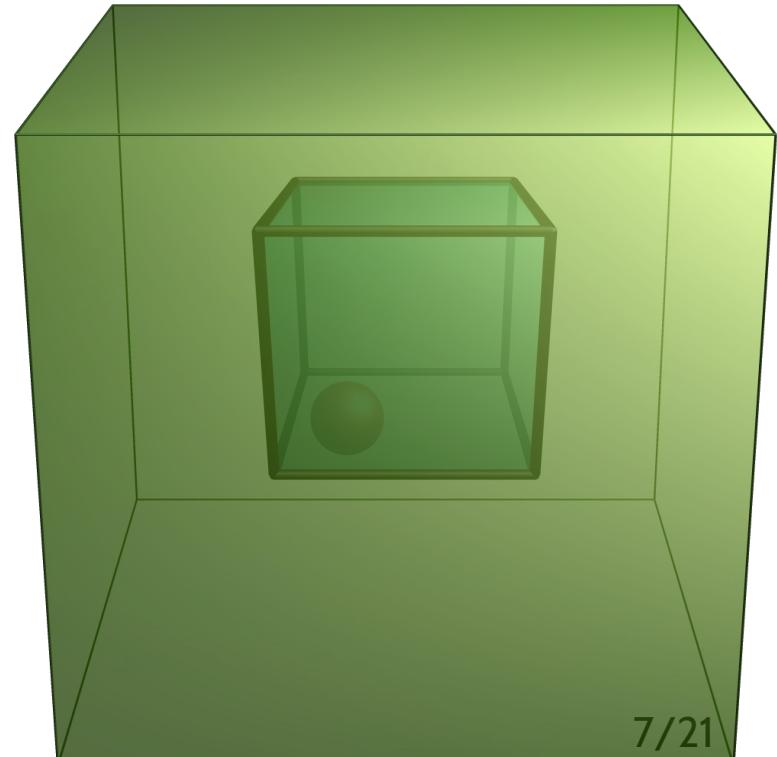
- Entonces:

$$T_{\text{eq}} = 300 \text{ K}, \Delta S_{\text{Cu}} = -6,26 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}, \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = +6,72 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\text{Cu}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = +0,46 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

- El proceso es irreversible y la entropía del Universo aumentó
- ¿Por qué usamos un proceso reversible para calcular ΔS ?

**Porque es una función de estado
y no depende del proceso**



Interpretación microscópica: dos dados

- ¿cuál es la probabilidad de la suma de los dos dados sea un número determinado, $P(n)$?



- n no puede valer cualquier cosa: $2 \leq n \leq 12$
- $P(n < 2) = 0 \quad P(n > 12) = 0$
- Para el resto de los valores de n , la cosa es más compleja

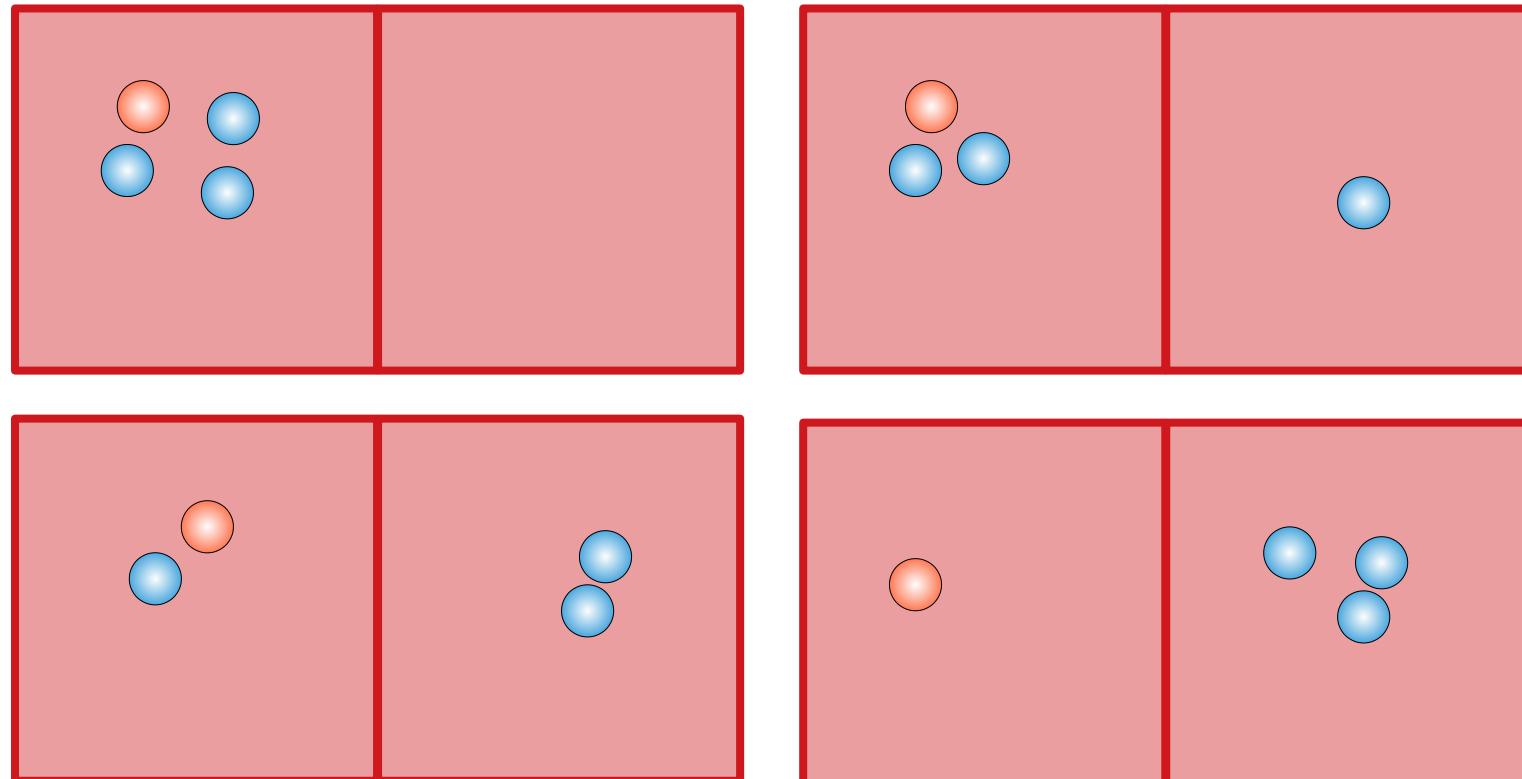
Roll	Probability
2	$\frac{1}{36}$
3	$\frac{2}{36}$
4	$\frac{3}{36}$
5	$\frac{4}{36}$
6	$\frac{5}{36}$
7	$\frac{6}{36}$
8	$\frac{5}{36}$
9	$\frac{4}{36}$
10	$\frac{3}{36}$
11	$\frac{2}{36}$
12	$\frac{1}{36}$

Si arrojo dos dados...

- **Macroestados:** configuración del sistema (n)
- **Microestados:** distintas configuraciones de los constituyentes del sistema que llevan a un macroestado. P. ej: $n=3 \rightarrow (1,2)$ ó $(2,1)$
- **Multiplicidad:** cantidad de microestados que conducen al mismo macroestados final (p. ej, $n=3 \rightarrow \Omega_3=2$)
- El sistema “dos dados” puede existir en alguno de esos 11 posibles valores ($2 \rightarrow 12$) macroestados, y en ningún otro
- Cada **macroestado** puede alcanzarse mediante distintos **microestados**
- Cuando mayor sea la **multiplicidad Ω** , es más probable que el sistema se encuentre en ese macroestado.
- ¿macroestado más probable? $\rightarrow 7$
¿macroestado menos probable? $\rightarrow 2$ ó 12

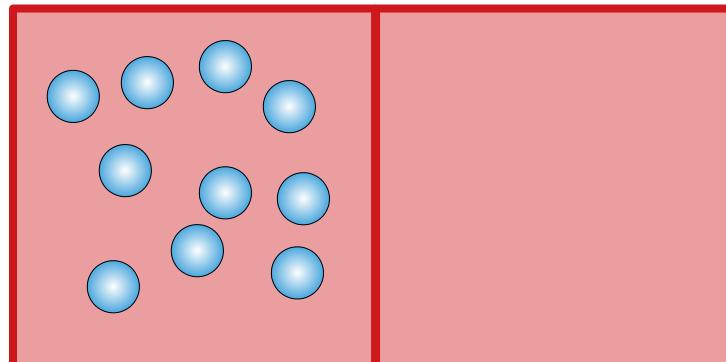
Cuatro moléculas y dos compartimentos

- No idénticas: $2^4=16$ formas de acomodarlas, $\rightarrow P(n) = 1/16 = 1/2^4$
- Idénticas \rightarrow Todas de un lado: la probabilidad es $1/16$
- Idénticas \rightarrow 2 y 2: $\Omega=6$. La probabilidad de este estado es $6/16=3/8$

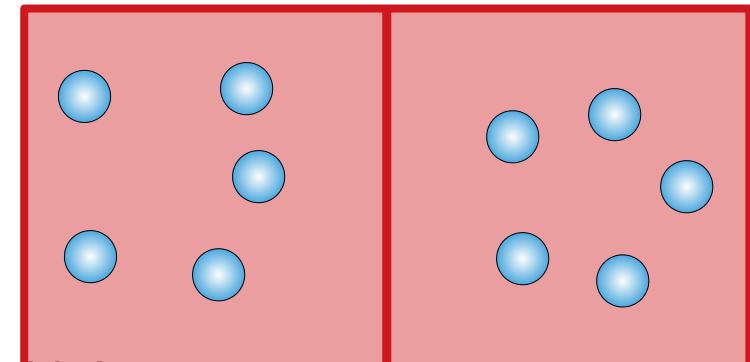


- Para 10 moléculas, $n=2^{10}=1024$.
 - Todas de un lado: la probabilidad es $1/1024$
 - 5 y 5: $\Omega=252$. La probabilidad de este estado es $252/1024 \sim 25\%$
- Para 100, $n=2^{100} \sim 1,3 \times 10^{30}$. Todas de un lado, $P=1/2^{100} \sim 0$
- Imaginen para el número de Avogadro

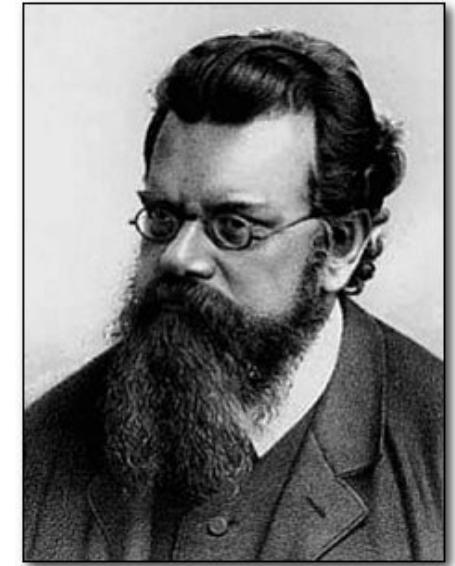
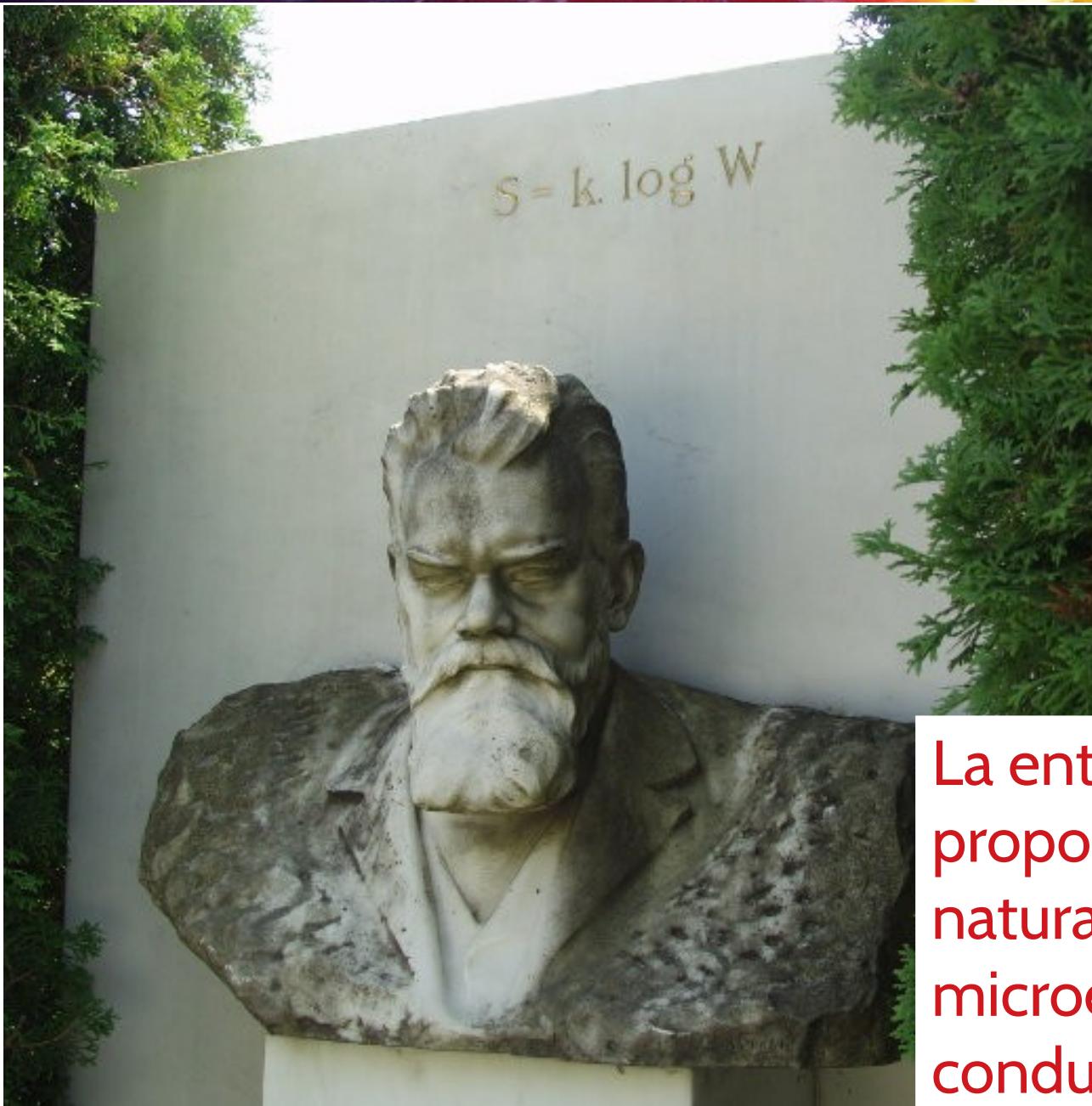
$P=1/1024$



$P=252/1024$



Ludwig Boltzmann propone que la entropía es



$$S = k_B \ln \Omega$$

La entropía de un sistema es proporcional al logaritmo natural del número de microestados posibles que conducen a ese macroestado

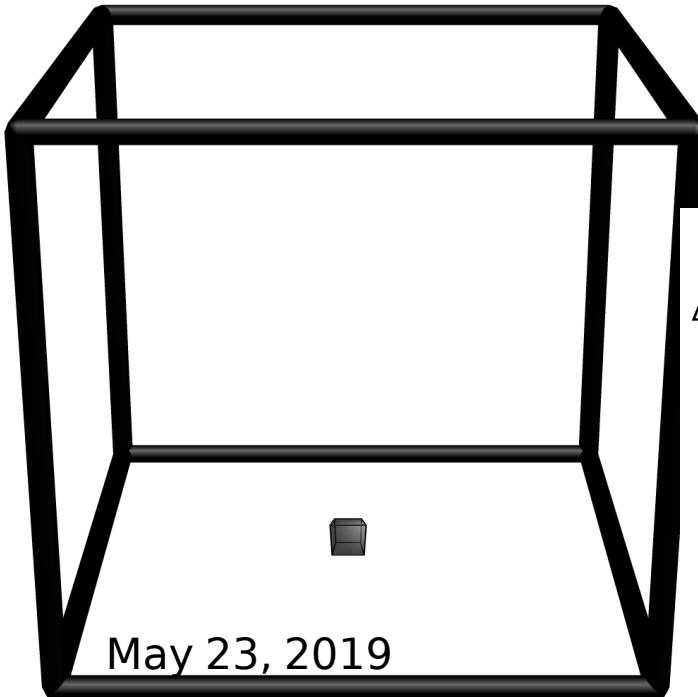
Entropía y desorden

- Describir el macroestado del sistema a partir de los microestados implica describir estos de manera individual, y **son iguales y equiprobables** ↔ **aleatoriedad**
- A mayor multiplicidad, **más cantidad de información es necesaria** para describir al macroestado ← **desorden**
- **mayor multiplicidad** ↔ **mayor entropía**
- Coloquialmente, se dice por esto que la entropía es una medida del desorden o de la aleatoriedad del sistema

La flecha temporal

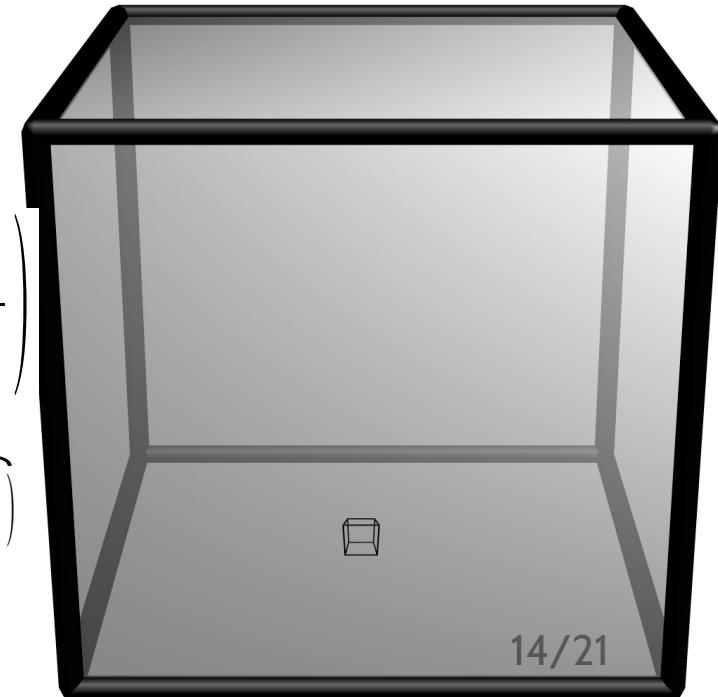
- El tiempo avanza en la dirección en la que (es altamente probable que) la entropía total del Universo aumente

Estado inicial: recipiente al vacío,
gas encerrado en un volumen 1/10



$$\Delta S_U = nC_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$
$$\Delta S_U = \underbrace{nC_p \ln(10)}_{>0} + \underbrace{nC_v \ln(0.1)}_{<0}$$
$$C_p > C_v \rightarrow \Delta S_U > 0$$

Estado final: el gas ocupa todo el volumen irreversiblemente ($\Delta S_U > 0$)



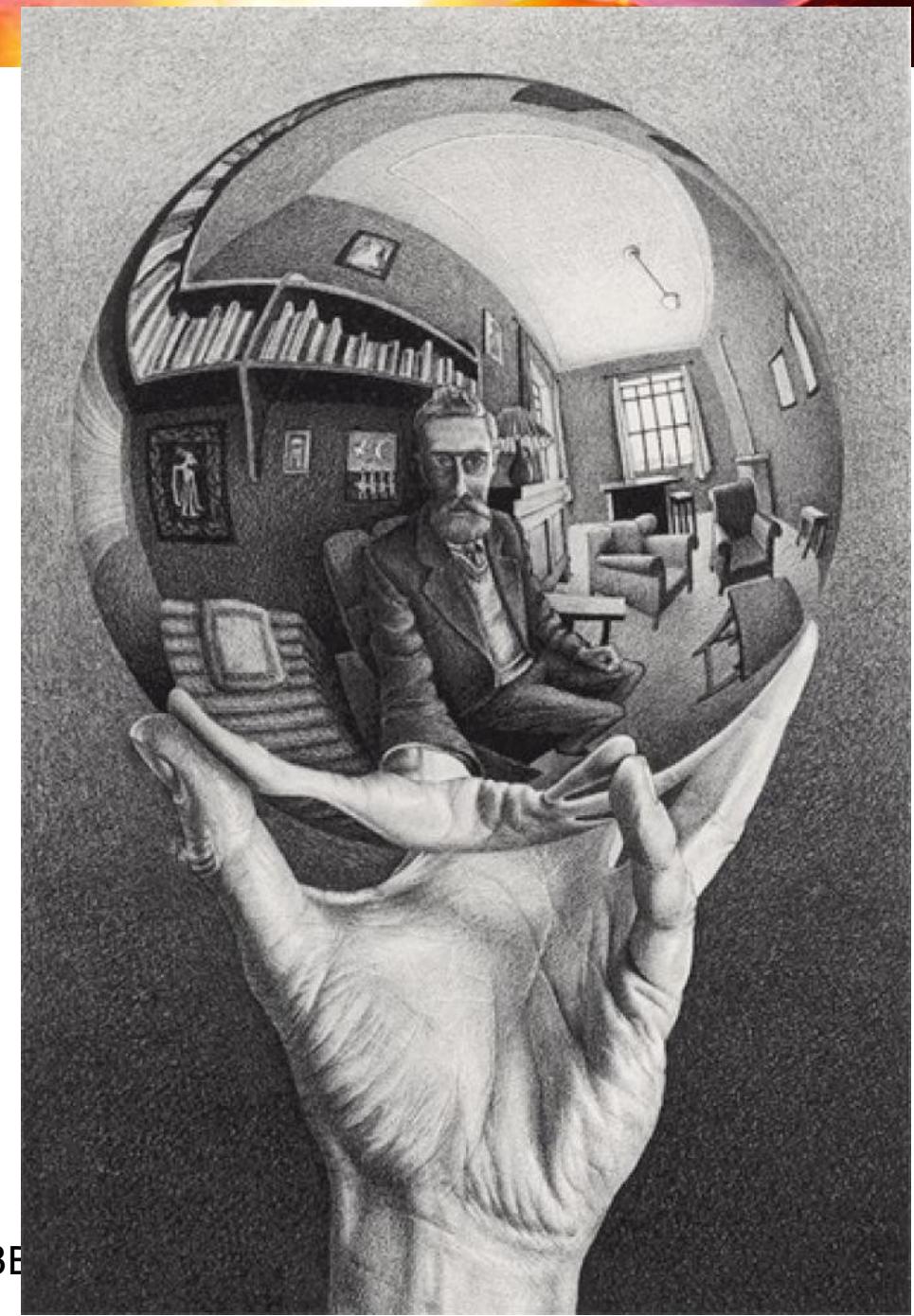
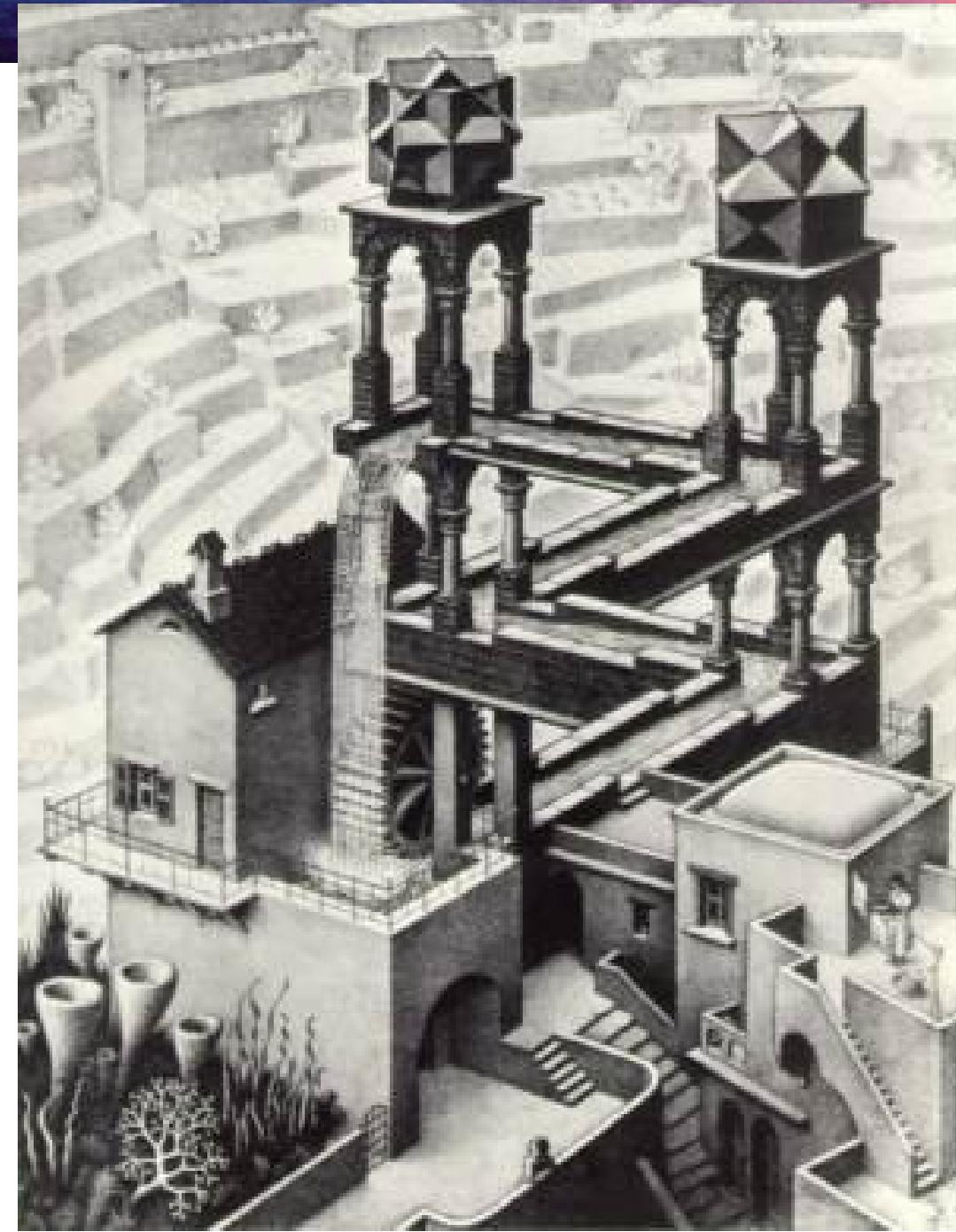
Tercer principio (Postulado de Nernst)

- Para una misma transformación, el cambio de entropía de un sistema tiende a cero cuando T lo hace:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

→ No es posible alcanzar el cero absoluto en un número finito de etapas.

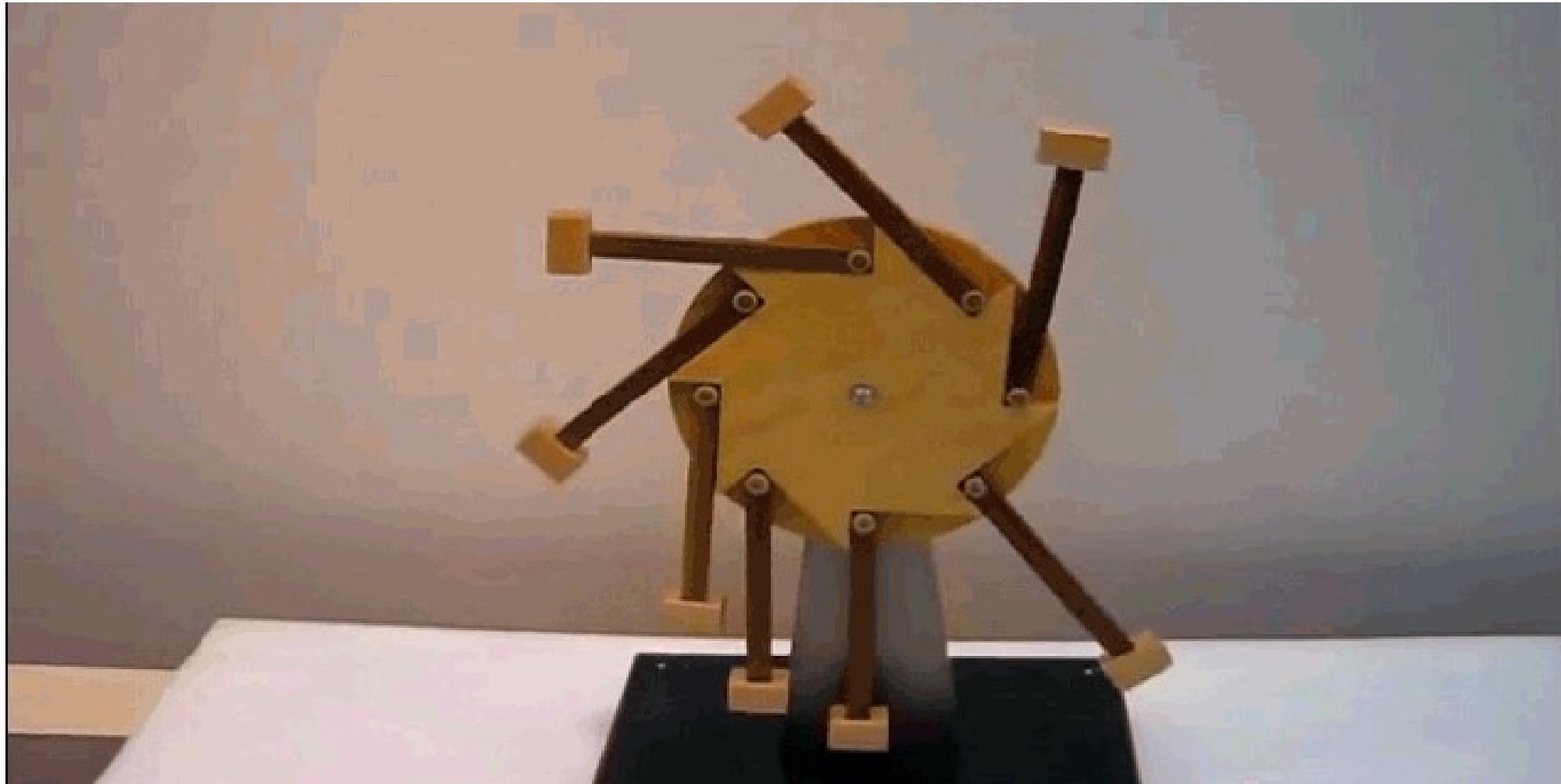
M. C. Escher (1898-1972)



Móviles perpetuos: botella de Boyle

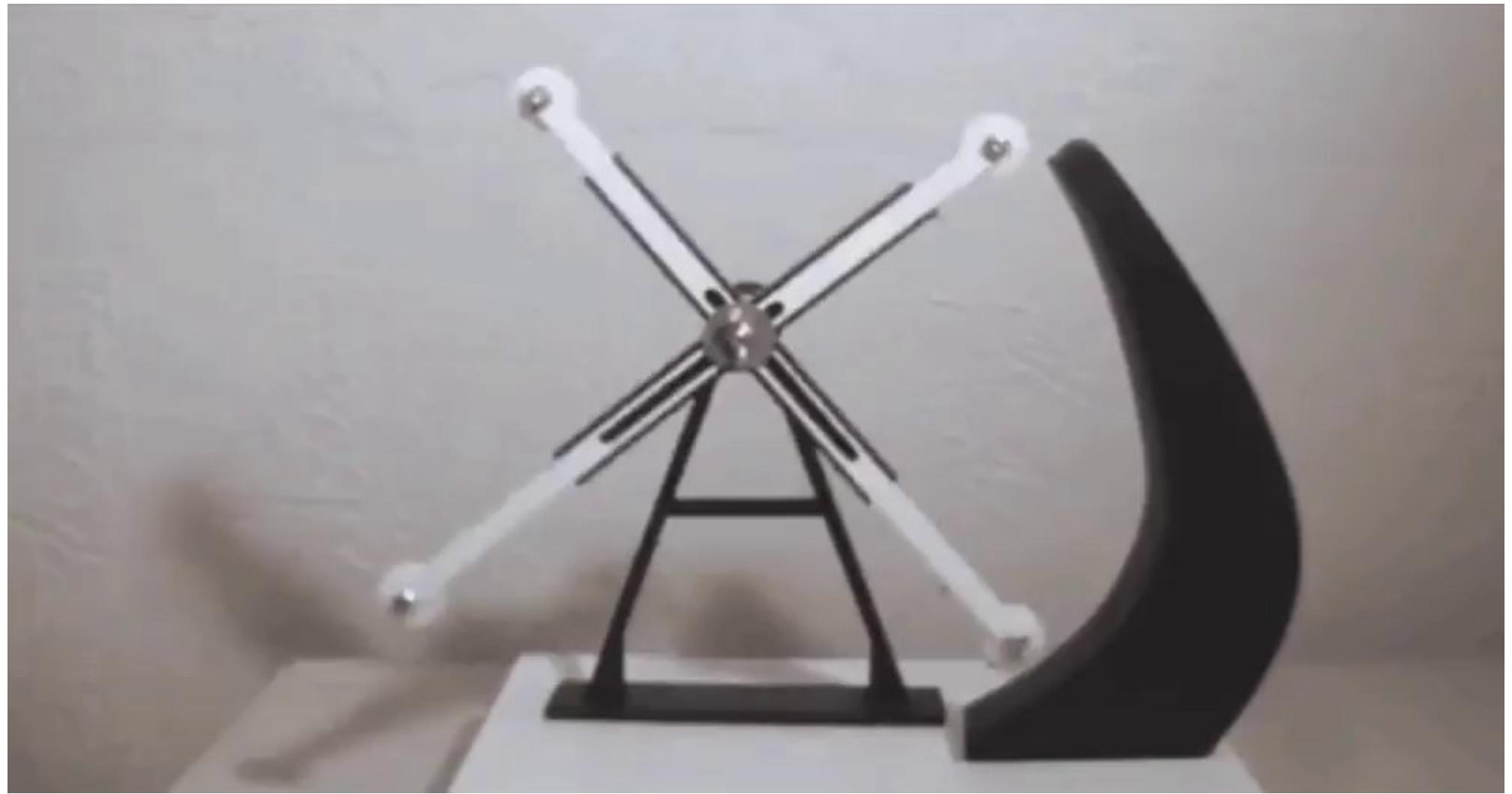


Móviles perpetuos: rueda sobrebalanceada



<https://www.youtube.com/watch?v=DwOblAnQnh4>

Otra versión



<https://www.youtube.com/watch?v=JIDhDNdBDwU>

Mith busters



<https://www.youtube.com/watch?v=wnJpMX-GXcg>

- **Primera especie**

Obtienen trabajo mecánico sin consumo de energía externa → **Violan el primer principio**

- **Segunda especie**

Convierten todo el calor en trabajo mecánico sin pérdidas de ningún tipo → **Violan el segundo principio**

- **Tercera especie**

Logran eliminar completamente todas las irreversibilidades del sistema obteniendo una máquina reversible