- **Unidad** 03
- **Clase** U03 C07 / 20
- **Fecha** 28 May 2020
- **Cont** Interpretación Microscópica
- **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

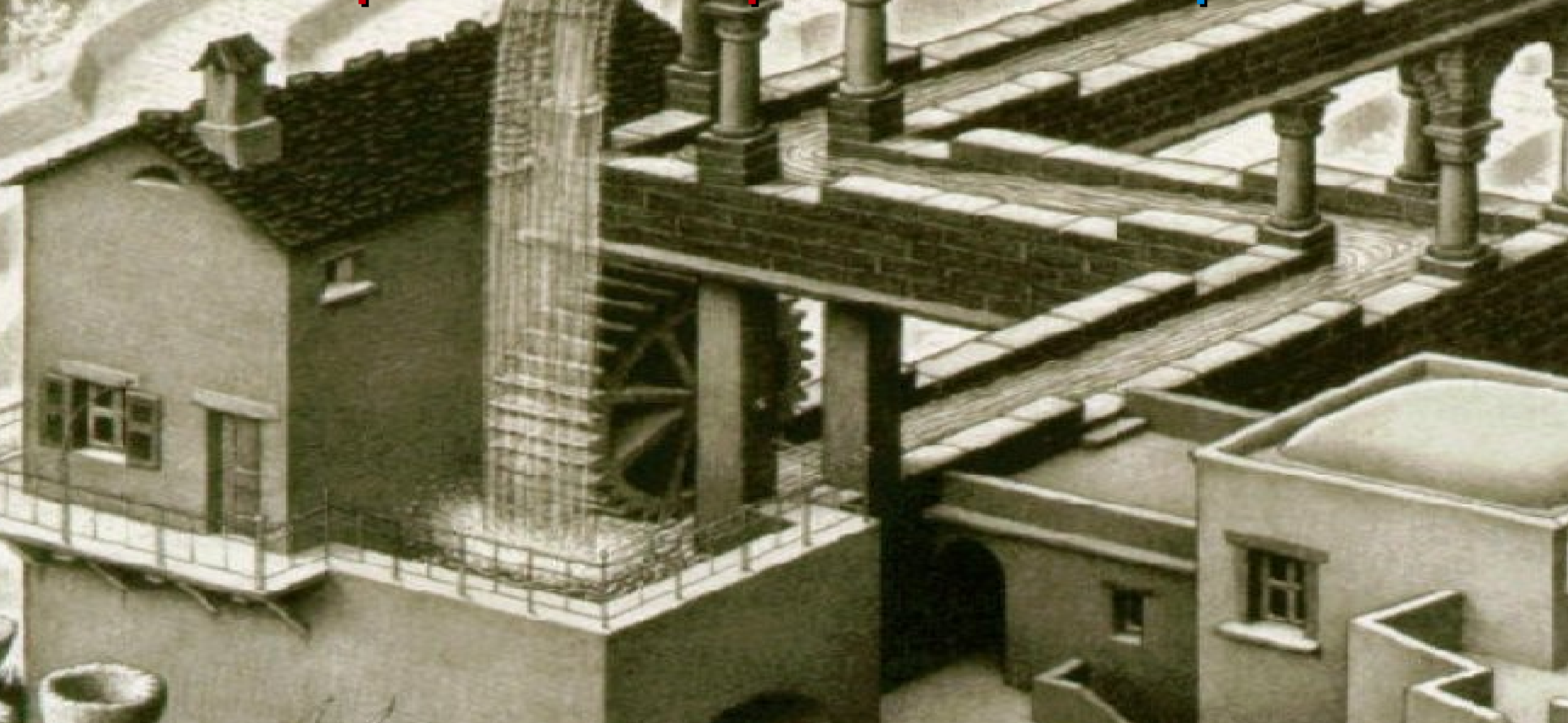
Unidad 3

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

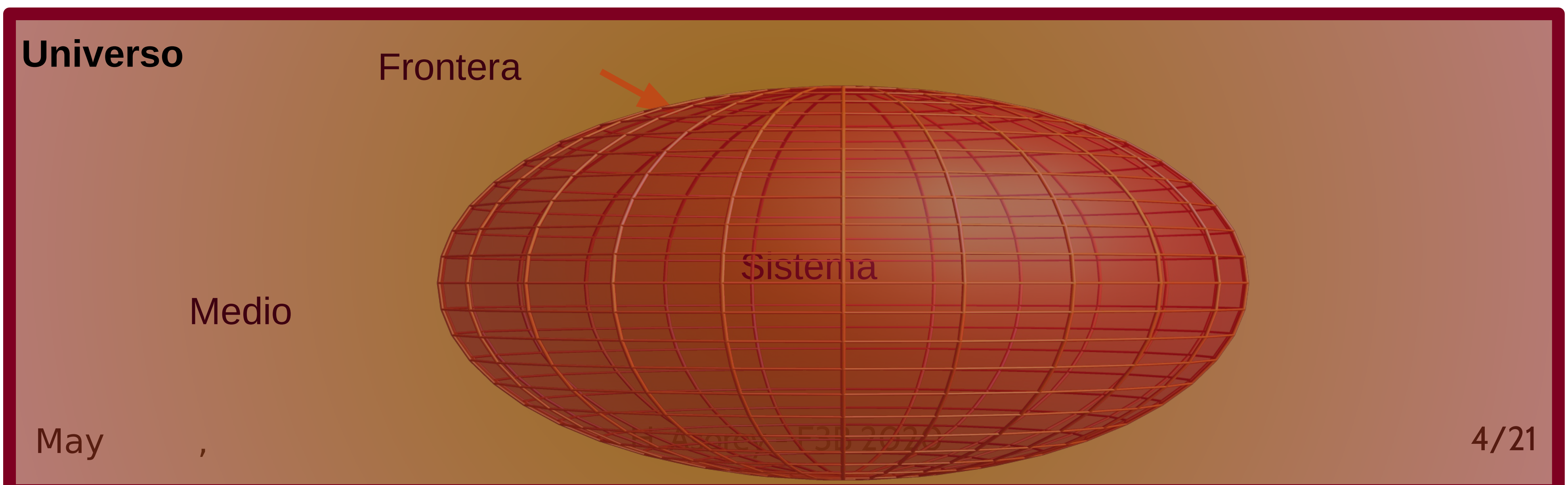


Segundo principio de la termondinmámica

Entropía en aumento: La entropía total del Universo (sistema + medio) nunca decrece

$$\boxed{\Delta S_U = \Delta S_{SIS} + \Delta S_{MED} \geqslant 0}$$

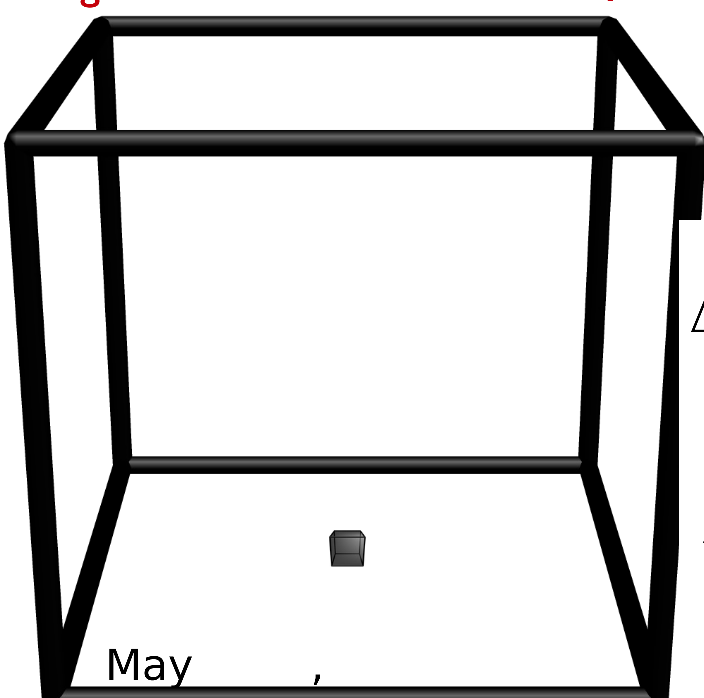
$$\left\{\begin{array}{ll} \Delta S_U > 0 & \textbf{irreversible} \\ \Delta S_U = 0 & \textbf{reversible} \\ \Delta S_U < 0 & \textbf{imposible} \end{array}\right\}$$



La flecha temporal

- El tiempo avanza en la dirección en la que la entropía total del Universo aumenta
- Esto ocurre por la relación entre la irreversibilidad y el aumento de la entropía

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

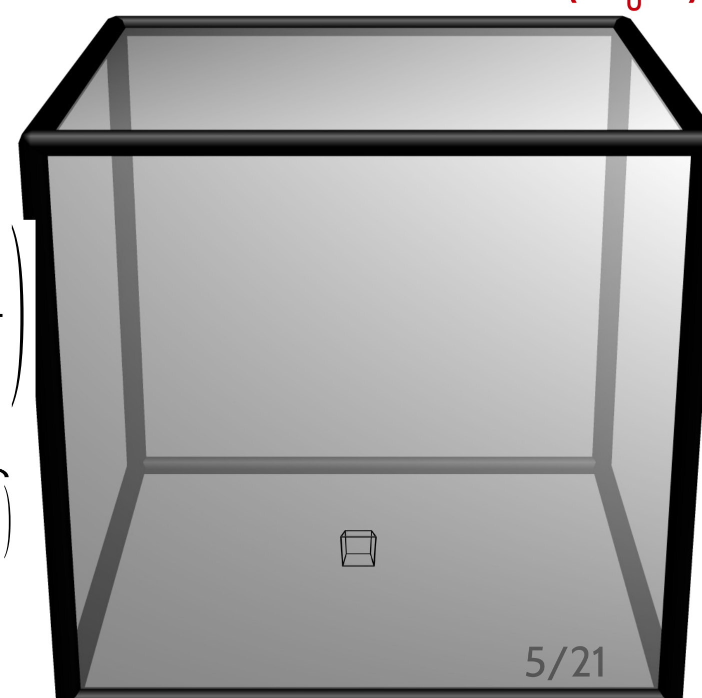


$$\Delta S_U = nC_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_V \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\Delta S_U = \underbrace{nC_p \ln(10)}_{>0} + \overbrace{nC_V \ln(0.1)}^{<0}$$

$$C_p > C_v \rightarrow \Delta S_U > 0$$

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



La flecha del tiempo

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

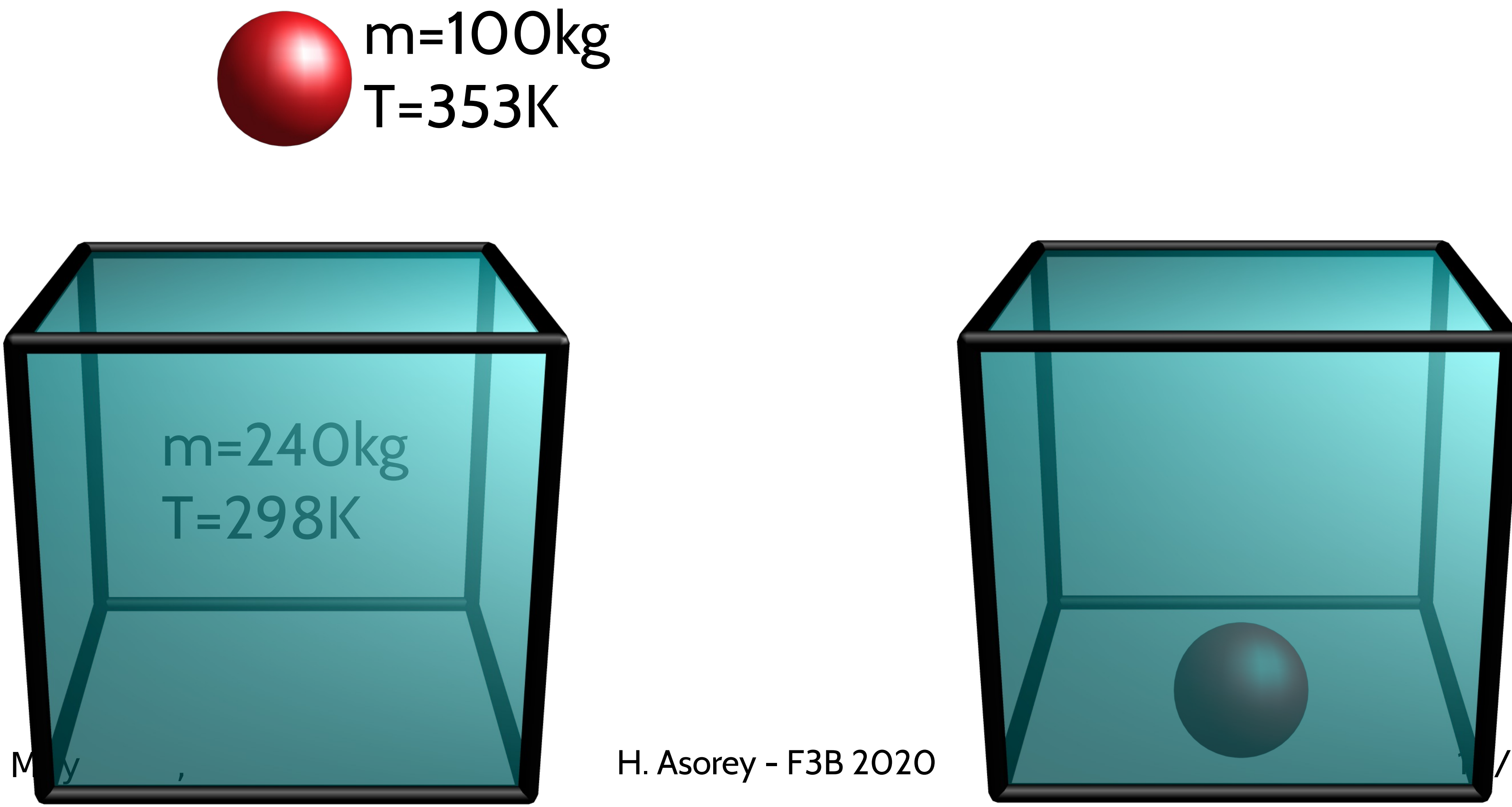
Flecha temporal:
→ el tiempo transcurre en la dirección en la que la entropía del Universo aumenta

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


00

Hagamos un problema

- *Una esfera de cobre de m=100kg a 80°C se arroja en un tanque adibático con 240L de agua a 25°C. Calcule la temperatura de equilibrio y el cambio total de entropía.*

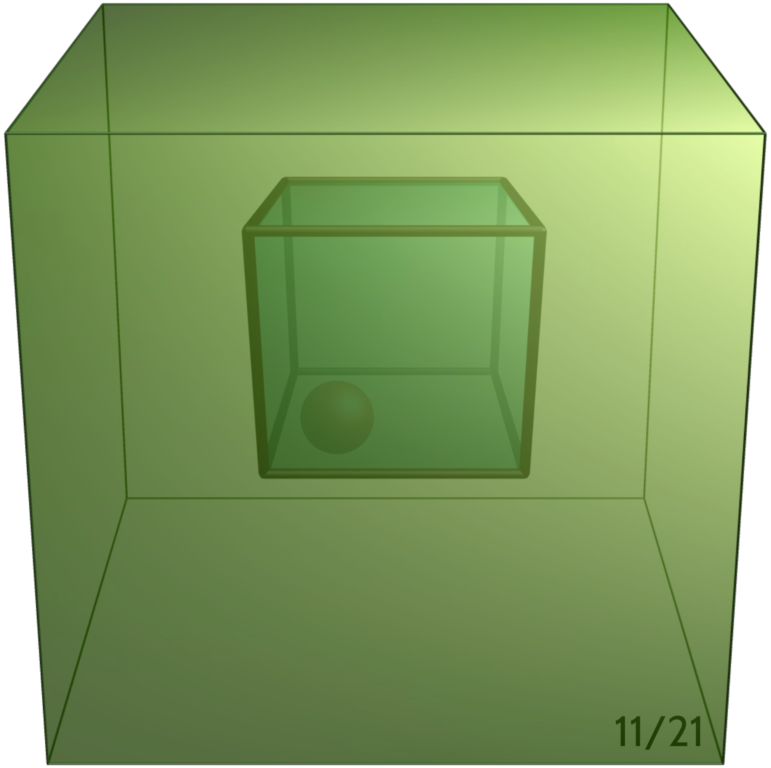


- Entonces:

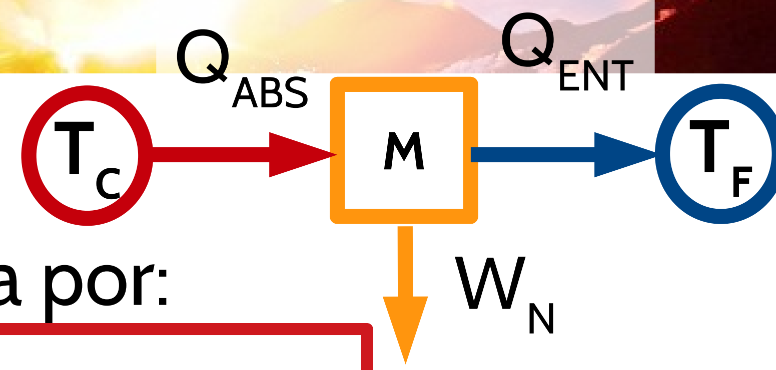
$$T_{eq}=300\,K,\,\Delta S_{Cu}=-6{,}26\,\frac{kJ}{K},\,\Delta S_{H_2O}=+6{,}72\,\frac{kJ}{K}$$

$$\Delta S_U=\Delta S_{Cu}+\Delta S_{H_2O}=+0{,}46\,\frac{kJ}{K}$$

- El proceso es irreversible y la entropía del Universo aumentó



Reducción del rendimiento, $\eta<\eta_C$



- En una máquina térmica así:
  la producción de entropía está dada por:

$$\Delta S_U = -\frac{|Q_{abs}|}{T_c} + \frac{|Q_{ent}|}{T_f} \rightarrow \boxed{|Q_{ent}| = \overbrace{\frac{T_f}{T_C}|Q_{abs}|}^{Q_{ent,R}} + \overbrace{T_f \Delta S_U}^{Q_{irreversibilidad}}}$$

- Recordando el primer principio,

$$|W| = |Q_{abs}| - |Q_{ent}| \rightarrow |W| = \overbrace{\left(1-\frac{T_f}{T_C}\right)|Q_{abs}|}^{W_{reversible}} - \overbrace{T_f \Delta S_U}^{\text{trabajo perdido}}$$

$$\boxed{|W| = |W_R| - T_f \Delta S_U}$$

Reducción del rendimiento, $\eta <= \eta_C$

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

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

$$\eta = \eta_C - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|} \rightarrow \eta \leqslant \eta_C$$

- que nos permite calcular el cambio de entropía:

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

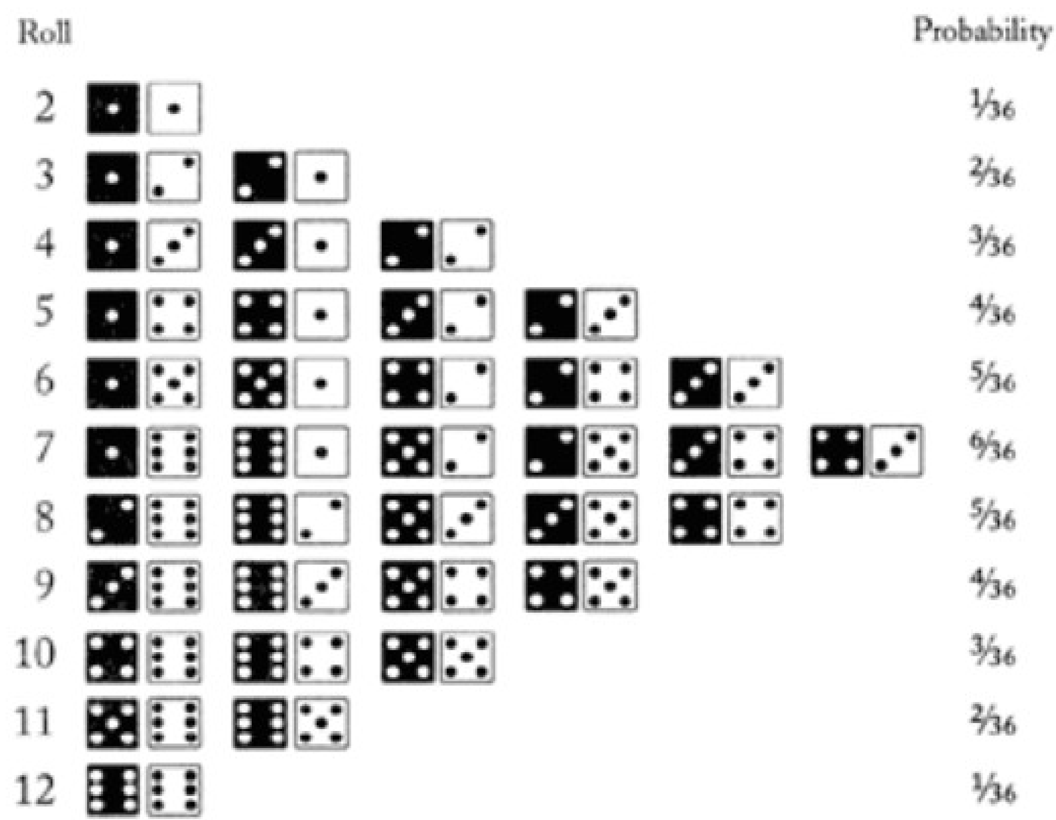
Interpretación microscópica: dos dados

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

- n no puede valer cualquier cosa: $2 \leqslant n \leqslant 12$

$$P(n<2)=0 \qquad P(n>12)=0$$

- Para el resto de los valores de n, la cosa es más compleja



Las posibilidades

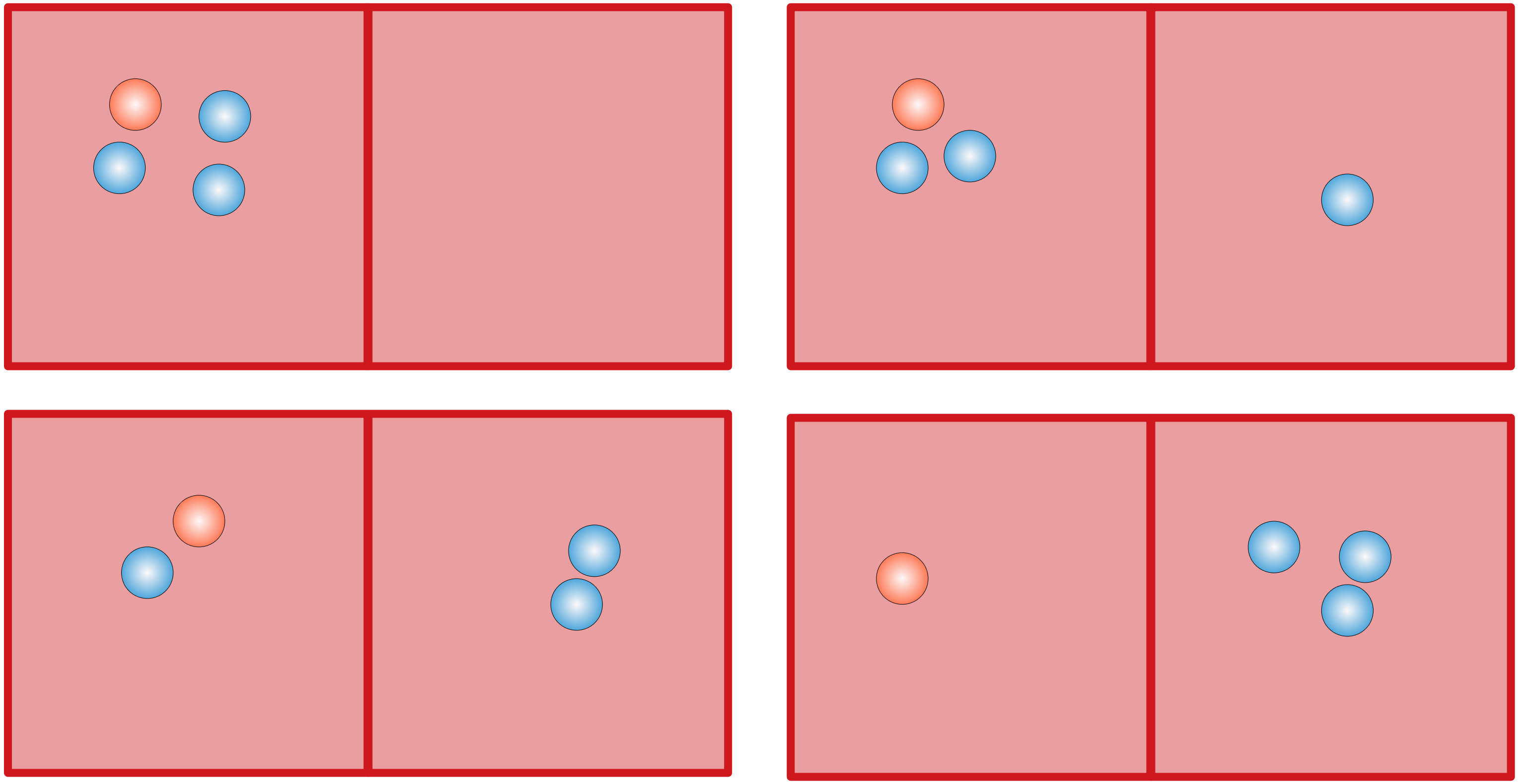
n	Posibles salidas	Multiplicidad: Ω	Probabilidad
2	1+1	1	**P(2) = 1 / 36 = 0.028**
3	1+2, 2+1	2	P(3) = 2 / 36 = 0.056
4	1+3, 2+2, 3+1	3	P(4) = 3 / 36 = 0.084
5	1+4, 2+3, 4+2, 4+1	4	P(5) = 4 / 36 = 0.111
6	1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1	5	P(6) = 5 / 36 = 0.139
7	1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1	6	**P(7) = 6 / 36 = 0.167**
8	2+6, 3+5, 4+4, 5+3, 6+2	5	P(8) = 5 / 36 = 0.139
9	3+6, 4+5, 5+4, 6+3	4	P(9) = 4 / 36 = 0.111
10	4+6, 5+5, 6+4	3	P(10) = 3 / 36 = 0.084
11	5+6, 6+5	2	P(11) = 2 / 36 = 0.056
12	6+6	1	**P(12) = 1 / 36 = 0.028**
Totales		**36**	**1**

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 → (1,2) ó (2,1)
- **Multiplicidad:** cantidad de microestados que conducen al mismo macroestados final (p. ej, n=3 → Ω_3=2)
- El sistema "dos dados" puede existir en alguno de esos 11 posibles valores (2→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? → 7
  ¿macroestado menos probable? → 2 ó 12

Cuatro moléculas y dos compartimentos

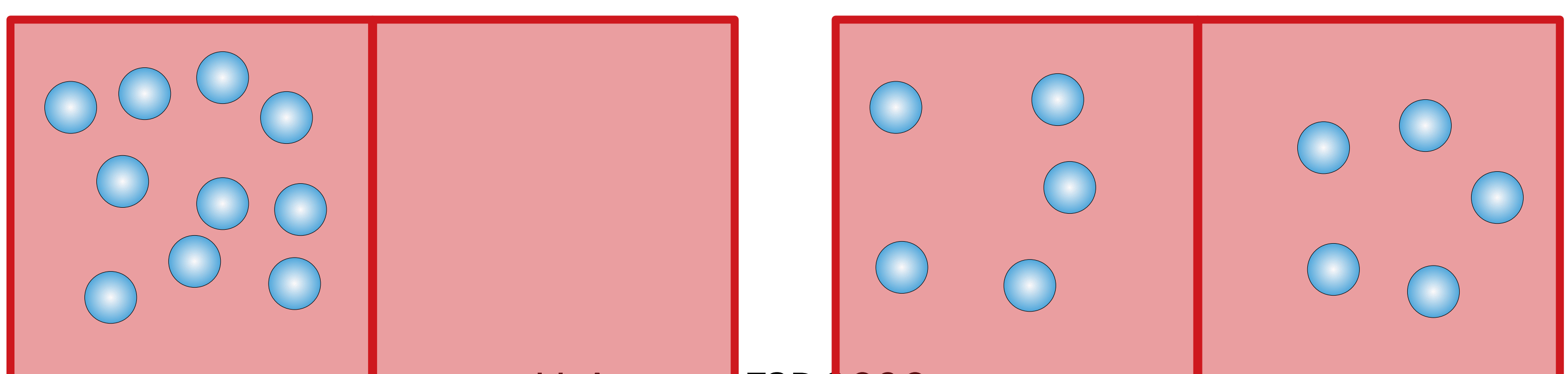
- No idénticas: 2^4=16 formas de acomodarlas, → P(n) = 1/16 = $1/2^4$
- Idénticas → Todas de un lado: la probabilidad es 1/16
- Idénticas → 2 y 2: $\Omega=6$. La probabilidad de este estado es 6/16=3/8



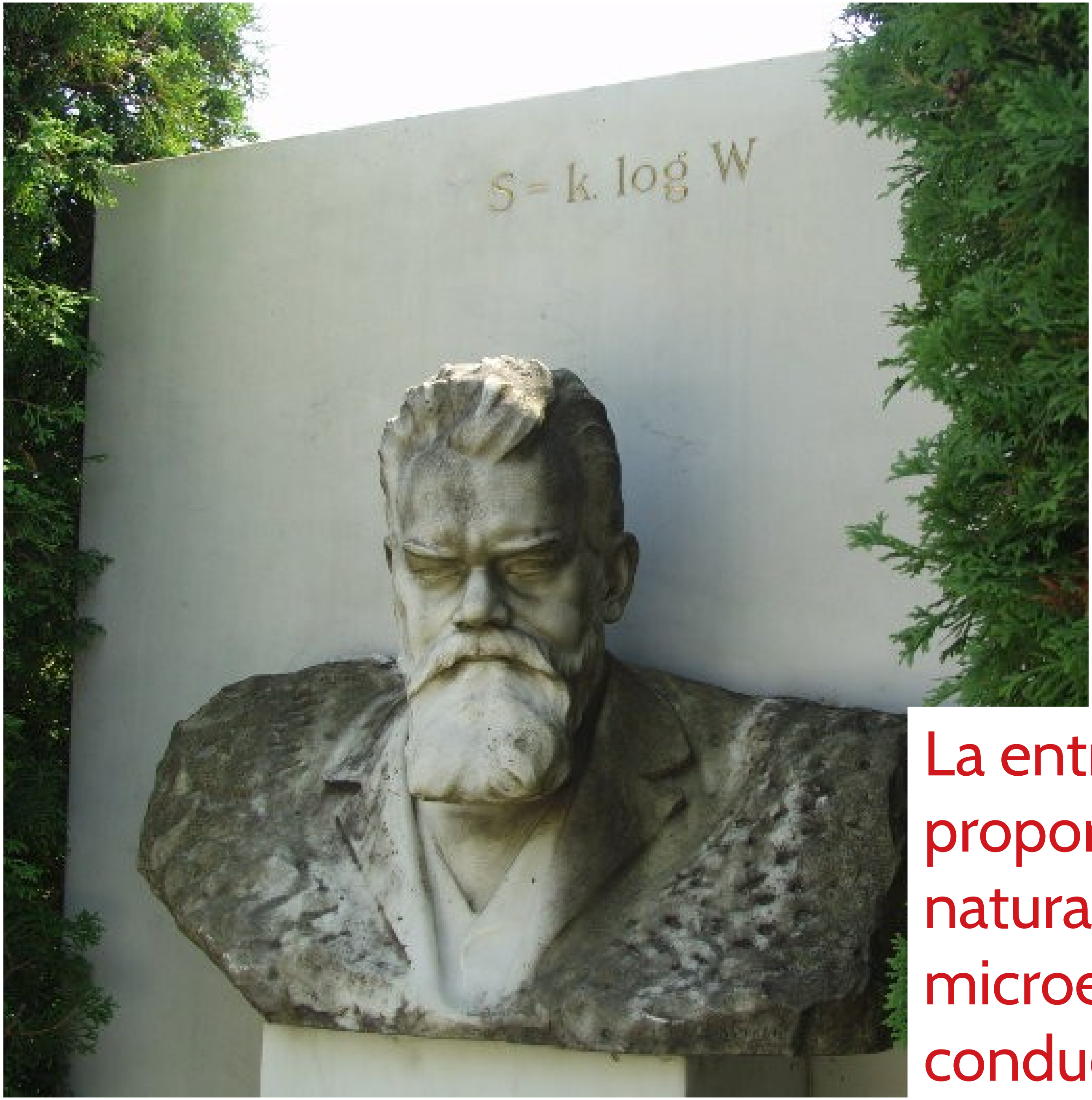
Ponemos más

- 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 252/1024~25%
- Para 100, $n=2^{100}\sim 1{,}3\times10^{30}$. 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

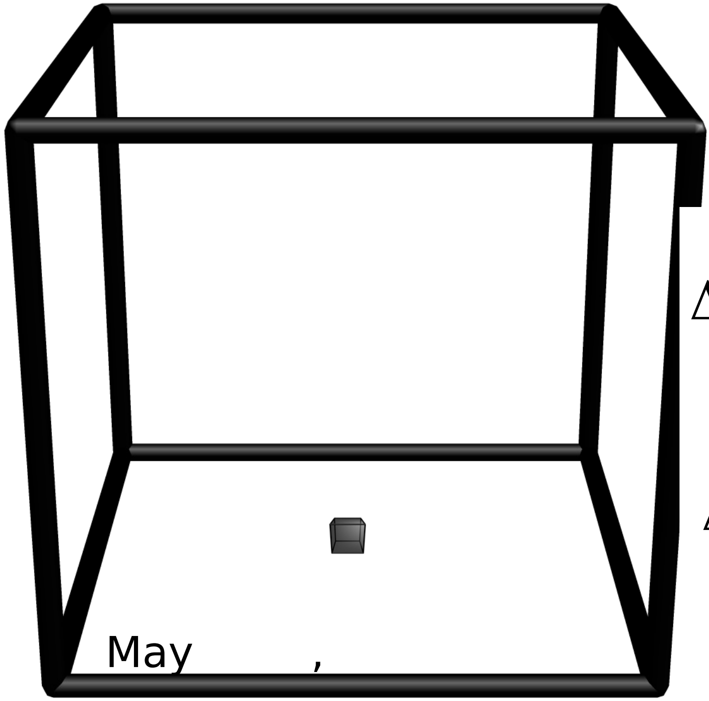
Entropía y desorden

- 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 la que** *(es altamente probable que)* **la entropía total del Universo aumente**

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



$$\Delta S_U = nC_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_V \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\Delta S_U = \underbrace{nC_p \ln(10)}_{>0} + \overbrace{nC_V \ln(0.1)}^{<0}$$

$$C_p > C_v \rightarrow \Delta S_U > 0$$

Estado final: el gas ocupa todo e volumen irreversiblemente (ΔS_U>