Universidad Nacional de Río Negro
Física III B – 2018

- **Unidad** 03
- **Clase** U03C07 - 19
- **Fecha** 07 Jun 2018
- **Cont** Interpretación micro y macro entropía
- **Cátedra** Asorey
- **Web** github.com/asoreyh/unrn-f3b
- **YouTube** https://goo.gl/nNhGCZ

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)

- Ciclos termodinámicos. Ciclo de Carnot. Eficiencia de una máquina térmica. Segundo principio de la termodinámica. Postulados. Móviles perpetuos. Entropía. Interpretación micro y macroscópica de la entropía. La flecha temporal

Principio de aumento de entropía

- La variación de entropía del sistema será:

$$\Delta S_{SIS} = S_B - S_A \geqslant \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

- Por lo tanto, en todo proceso irreversible, ¡hay una generación espontánea de entropía en el sistema!

$$\Delta S_{SIS} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_{NUEVA} \qquad \begin{cases} S_{NUEVA} > 0 & \textbf{irreversible} \\ S_{NUEVA} = 0 & \textbf{reversible} \\ S_{NUEVA} < 0 & \textbf{imposible} \end{cases}$$

- → **En un sistema aislado, ¡la entropía nunca decrece!**

$$\boxed{\Delta S_{SIS} = S_B - S_A \geqslant 0}$$

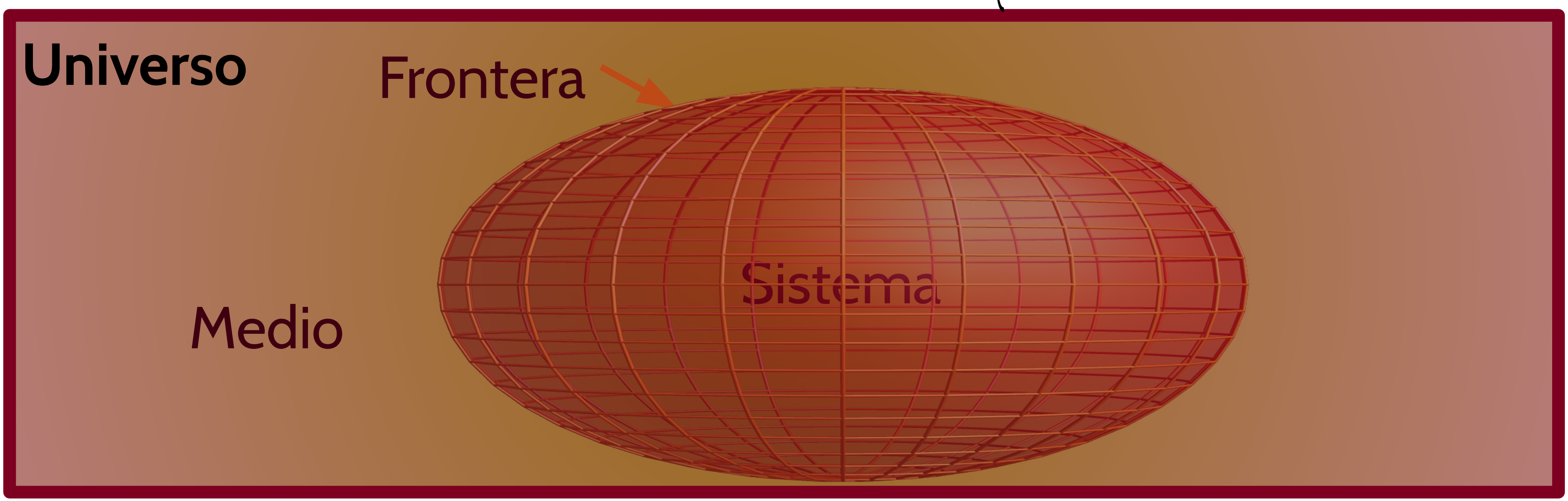
Universo: la entropía total nunca decrece

- Si consideramos: **Sistema + Medio = Universo**

  → **el universo es un sistema aislado, luego**

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

$$\begin{cases} \Delta S_U > 0 & \textbf{irreversible} \\ \Delta S_U = 0 & \textbf{reversible} \\ \Delta S_U < 0 & \textbf{imposible} \end{cases}$$



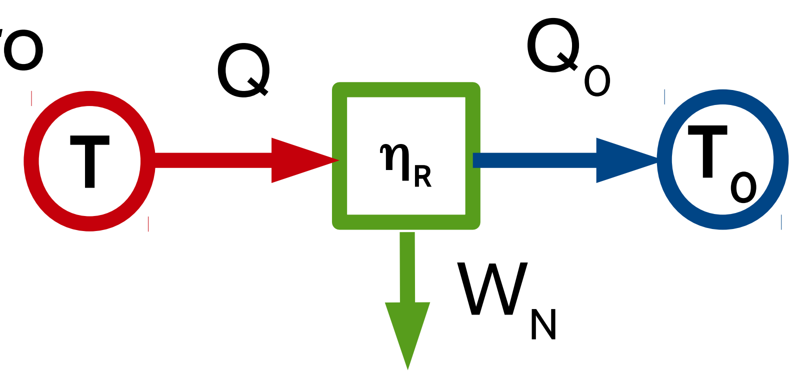
2do principio: corolario: temperatura absoluta

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

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

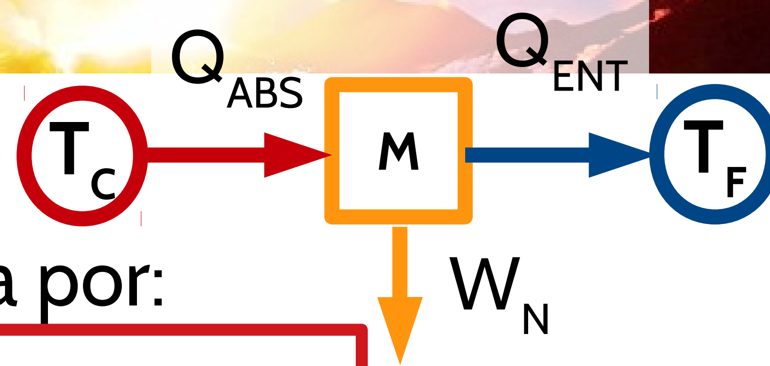
- Carnot como el nuevo termómetro

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



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

Reducción del rendimiento, $\eta<\eta_C$



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

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

- 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, $\eta<\eta_c$

$$\Delta S_U = -\frac{|Q_{ABS}|}{T_C} + \frac{|Q_{ENT}|}{T_f} \qquad y \qquad |W| = |Q_{ABS}| - |Q_{ENT}|$$

Queremos obtener $|Q_{ENT}|$ $\Rightarrow$ $\frac{|Q_{ENT}|}{T_f} = \Delta S_U + \frac{|Q_{ABS}|}{T_C}$

$$\Rightarrow |Q_{ENT}| = \overbrace{\frac{T_f}{T_C}|Q_{ABS}|}^{\text{Reversible}} + \overbrace{\Delta S_U T_f}^{\text{irreversibilidad}}$$ y reemplazando:

$\leftarrow$ $|Q_{ENT,\ irreversible}| = |Q_{ENT,\ reversible}| + Q_{irreversib.}$

$\Rightarrow Q_{ENT,i} > Q_{ENT,r}$

$$|W| = |Q_{ABS}| - \left[\frac{T_f}{T_C}|Q_{ABS}| + \Delta S_U T_f\right]$$

$$|W| = |Q_{ABS}| - \frac{T_f}{T_C}|Q_{ABS}| - \Delta S_U T_f$$

$$\boxed{|W| = \underbrace{\left(1-\frac{T_f}{T_C}\right)}_{\text{Maq. reversible (Carnot)}}|Q_{ABS}| - T_f\,\Delta S_U} \Rightarrow \boxed{|W| = |W|_R - \underbrace{T_f\,\Delta S}_{\text{"trabajo perdido"}}}$$

Dividiendo por $|Q_{ABS}|$

$$\Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|Q_{ABS}|} = \left(1 - T_f/T_C\right) - \frac{T_f\,\Delta S_U}{|Q_{ABS}|} \Rightarrow \boxed{\eta = \eta_C - T_f\frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|}} \qquad \eta \le \eta_C$$

U03-C07-1

Reducción del rendimiento, η<=ηc

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

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

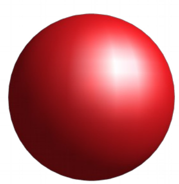
$$\eta = \eta_C - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|} \rightarrow \eta \leqslant \eta_C$$

- que nos permite calcular el cambio de entropía:

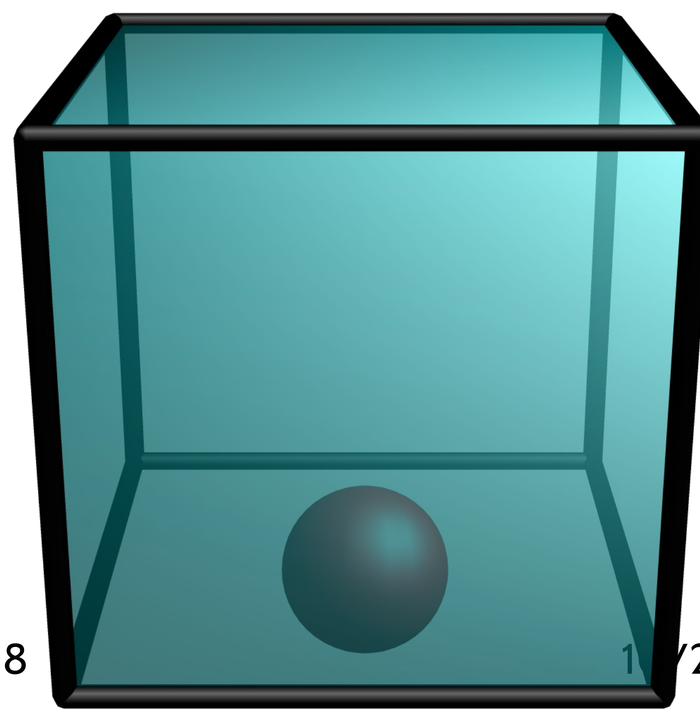
$$\boxed{\Delta S_U = \frac{|Q_{ABS}|}{T_f}\left(\eta_C - \eta\right)}$$

Hagamos un problema

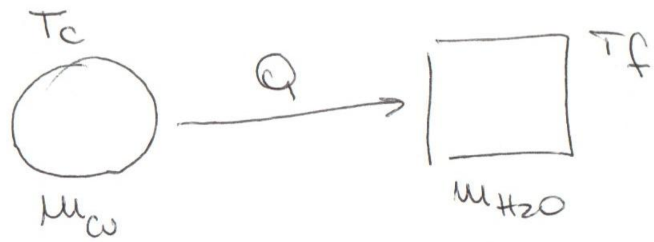
- *Una esfera de cobre de m=100kg a 80°C se arroja en un tanque adibático con 240L de agua a 25°C. Calcule la temperatura de equilibrio y el cambio total de entropía.*



m=100kg
T=353K



Calculemos la temperatura de equilibrio



T de equilibrio.

$T_C = 353\,K$

$m_c = 100\,kg$

$C_{cu} = 0{,}385\,\frac{kJ}{kg\,K}$

$T_H = 298\,K$

$m_H = 240\,kg$

$C_H = 4{,}184\,\frac{kJ}{kg\,K}$

$$m_c C_c (T_C - T) = m_H C_H (T - T_H)$$

$$m_c C_c T_c - m_c C_c T = m_H C_H T - m_H C_H T_H$$

$$m_c C_c T_c + m_H C_H T_H = m_H C_H T + m_c C_c T$$

$$m_c C_c T_c + m_H C_H T_H = (m_H C_H + m_c C_c) T$$

$$\Rightarrow \boxed{T = \frac{m_c C_c T_c + m_H C_H T_H}{m_H C_H + m_c C_c}}$$

Poniendo números $\boxed{T = 300\ K}$

temperatura de equilibrio

Y los cambios de entropía

$$\Delta S_C = \int_{T_C}^{T} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_C}^{T} \frac{m_C c_C \, dT}{T} = m_C c_C \int_{T_C}^{T} \frac{dT}{T} = m_C c_C \ln\left(\frac{T}{T_C}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_C = -6{,}26 \ \frac{kJ}{K}$$

En el agua:

$$\Delta S_H = \int_{T_H}^{T} \frac{dQ_{rev}}{T} = m_H c_H \int_{T_H}^{T} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_H = m_H c_H \ln\left(\frac{T}{T_H}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_H = +6{,}72 \ kJ/K$$

$$\Delta S_U = \Delta S_C + \Delta S_H = -6{,}26 \ \frac{kJ}{K} + 6{,}72 \ \frac{kJ}{K} \Rightarrow \boxed{\Delta S_U = +0{,}46 \ \frac{kJ}{K}}$$

El intercambio de calor produjo un aumento de entropía del Universo → proceso irreversible

U03-C07-3.

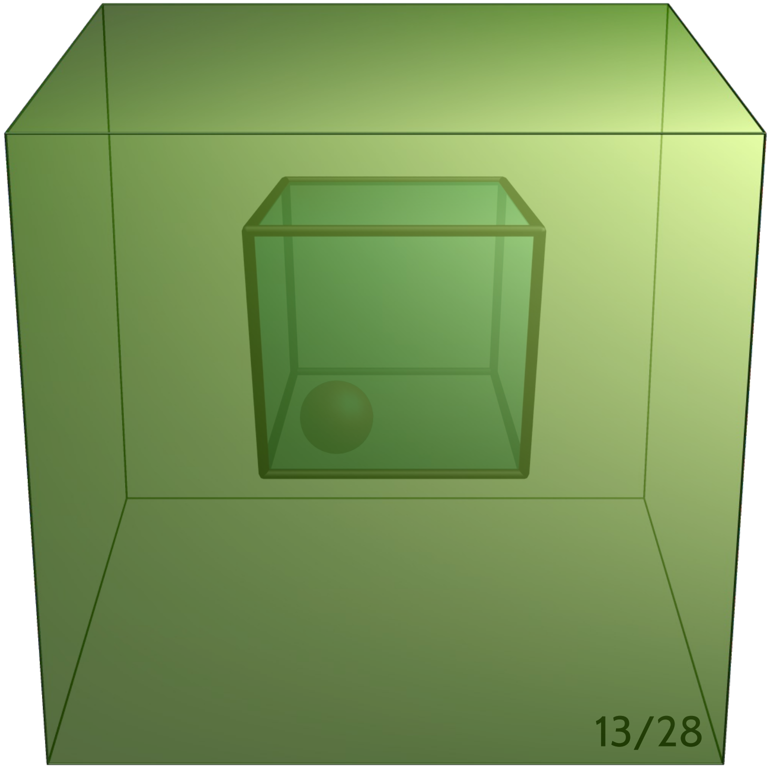
El proceso es irreversible

- Entonces:

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

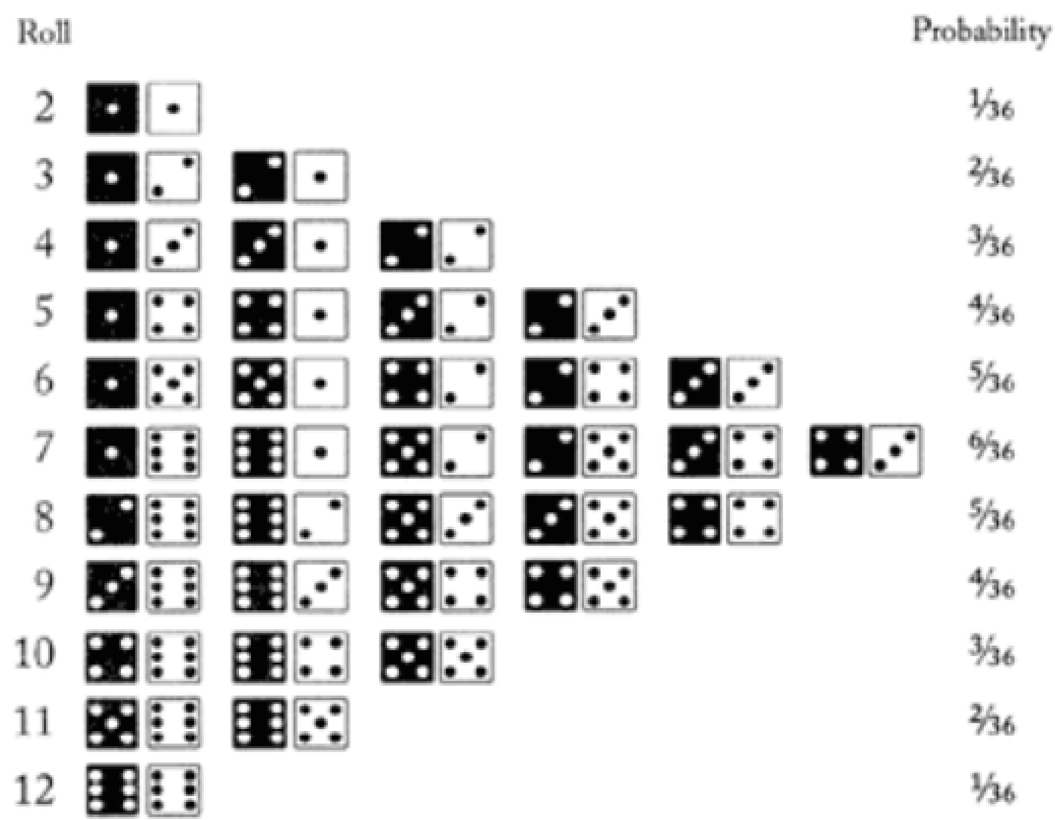
$$\Delta S_U=\Delta S_{Cu}+\Delta S_{H_2O}=+0{,}46\,\frac{kJ}{K}$$

- El proceso es irreversible y la entropía del Universo aumentó
- ¿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: $2 \leqslant n \leqslant 12$

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

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

Las posibilidades

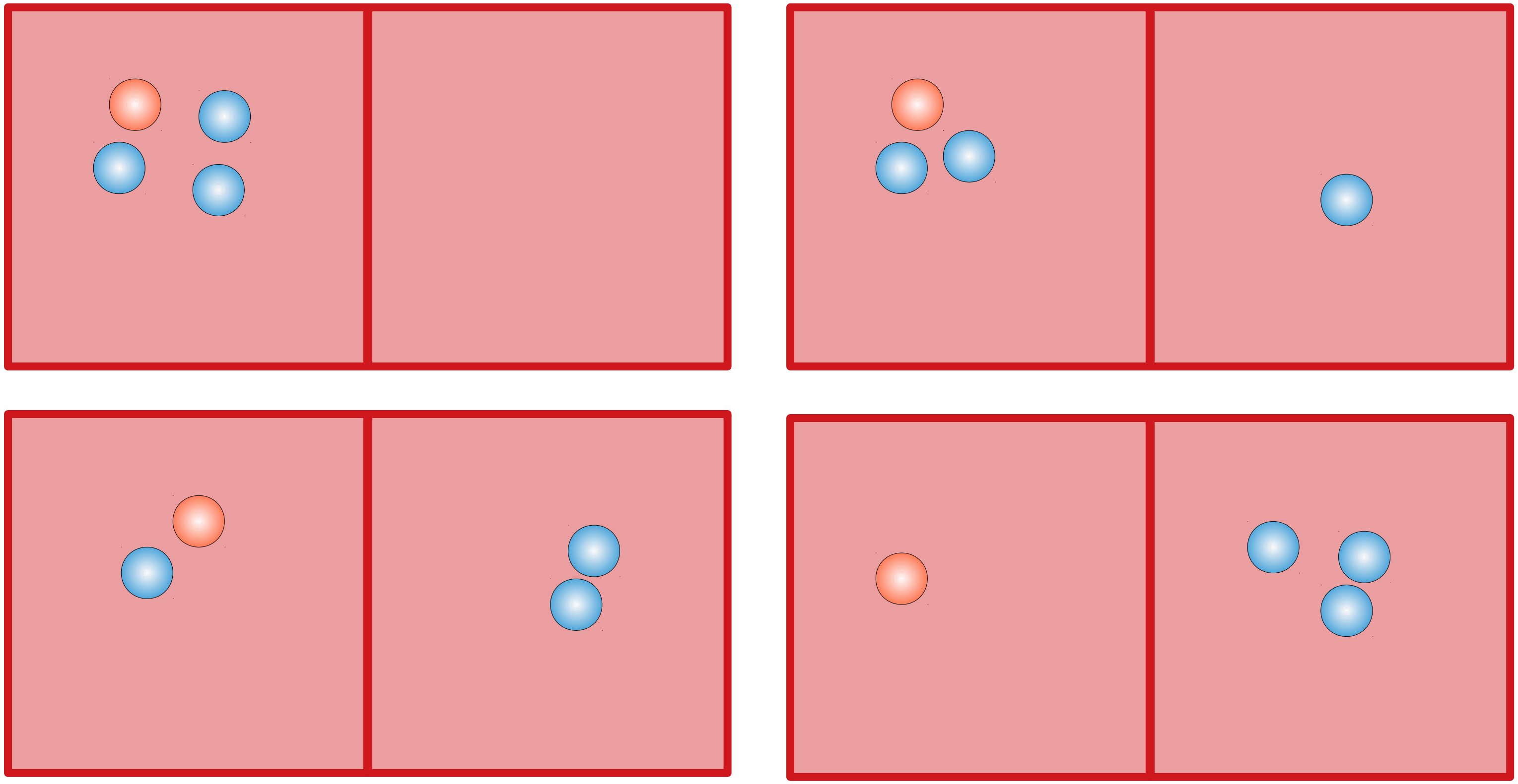
n	Posibles salidas	Multiplicidad: Ω	Probabilidad
2	1+1	1	**P(2) = 1 / 36 = 0.028**
3	1+2, 2+1	2	P(3) = 2 / 36 = 0.056
4	1+3, 2+2, 3+1	3	P(4) = 3 / 36 = 0.084
5	1+4, 2+3, 4+2, 4+1	4	P(5) = 4 / 36 = 0.111
6	1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1	5	P(6) = 5 / 36 = 0.139
7	1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1	6	**P(7) = 6 / 36 = 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 → $\Omega_3=2$)
- 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

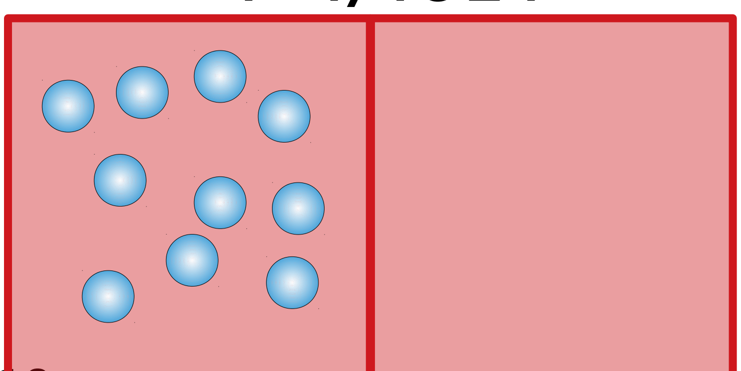
- No idénticas: 2^4=16 formas de acomodarlas, → P(n) = 1/16 = $1/2^4$
- Idénticas → Todas de un lado: la probabilidad es 1/16
- Idénticas → 2 y 2: $\Omega=6$. La probabilidad de este estado es 6/16=3/8



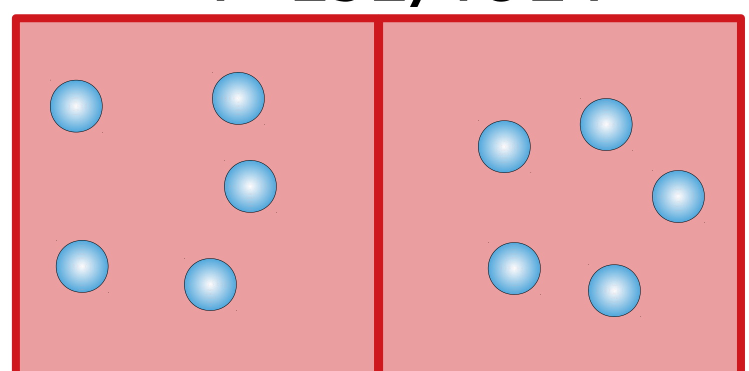
Ponemos más

- 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, $n=2^{100}\sim 1,3\times 10^{30}$. Todas de un lado, $P=1/2^{100}\sim 0$
- Imaginen para el número de Avogadro

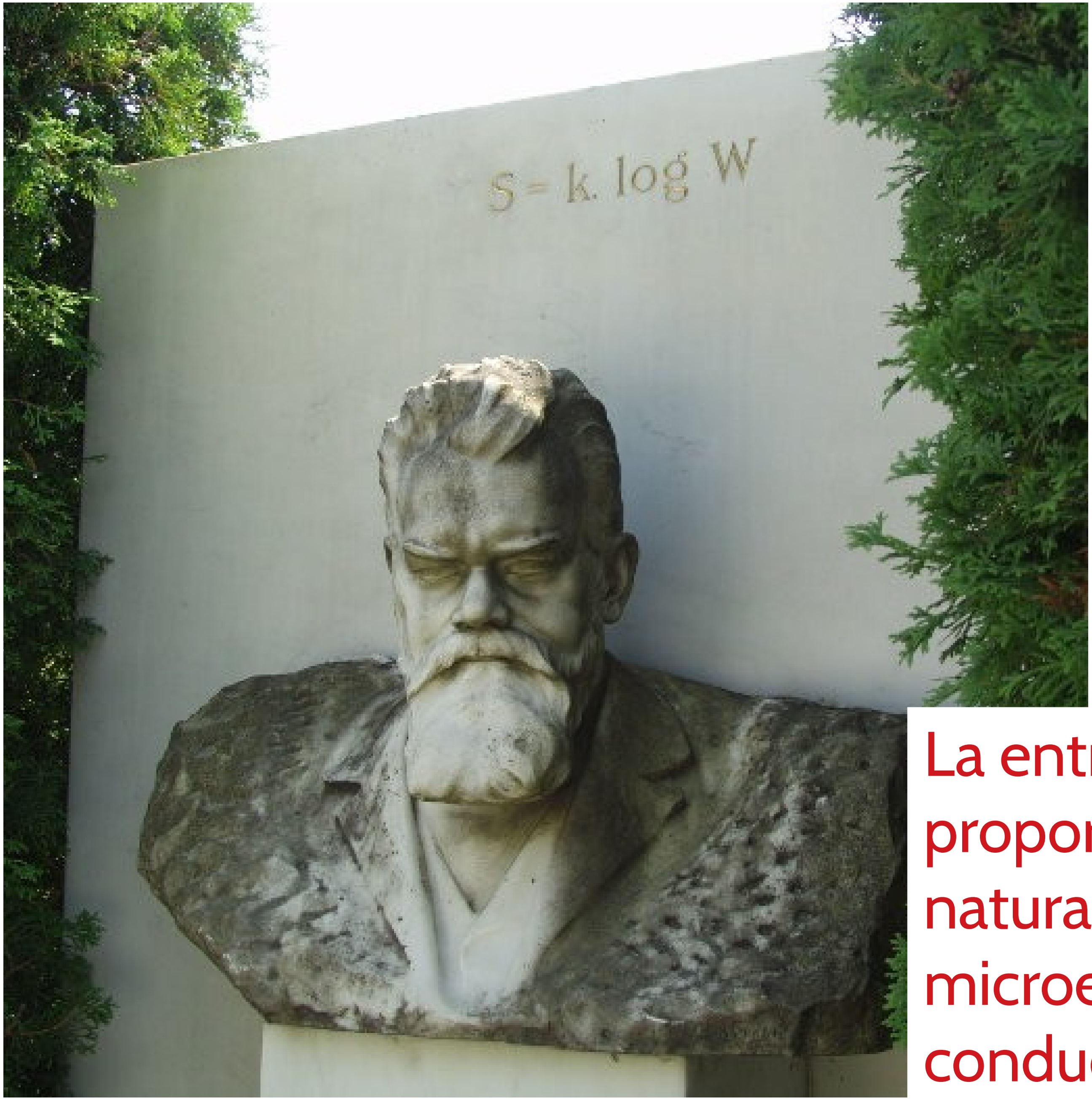
P=1/1024



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

Tercer principio (Postulado de Nernst)

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

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

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

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

M. C. Escher (1898-1972)

Móviles perpetuos: botella de Boyle

Móviles perpetuos: rueda sobrebalanceada

Mith busters

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

Móviles perpetuos

- **Primera especie**

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

- **Segunda especie**

  Convierte todo la energía en trabajo mecánico sin pérdidas de ningún tipo → **Violan el segundo principio**

- *Tercera especie*

  Elimina completamente las pérdidas por fricción