

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B - 2019

- **Unidad** 03
- **Clase** U03 C07
- **Fecha** 21 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

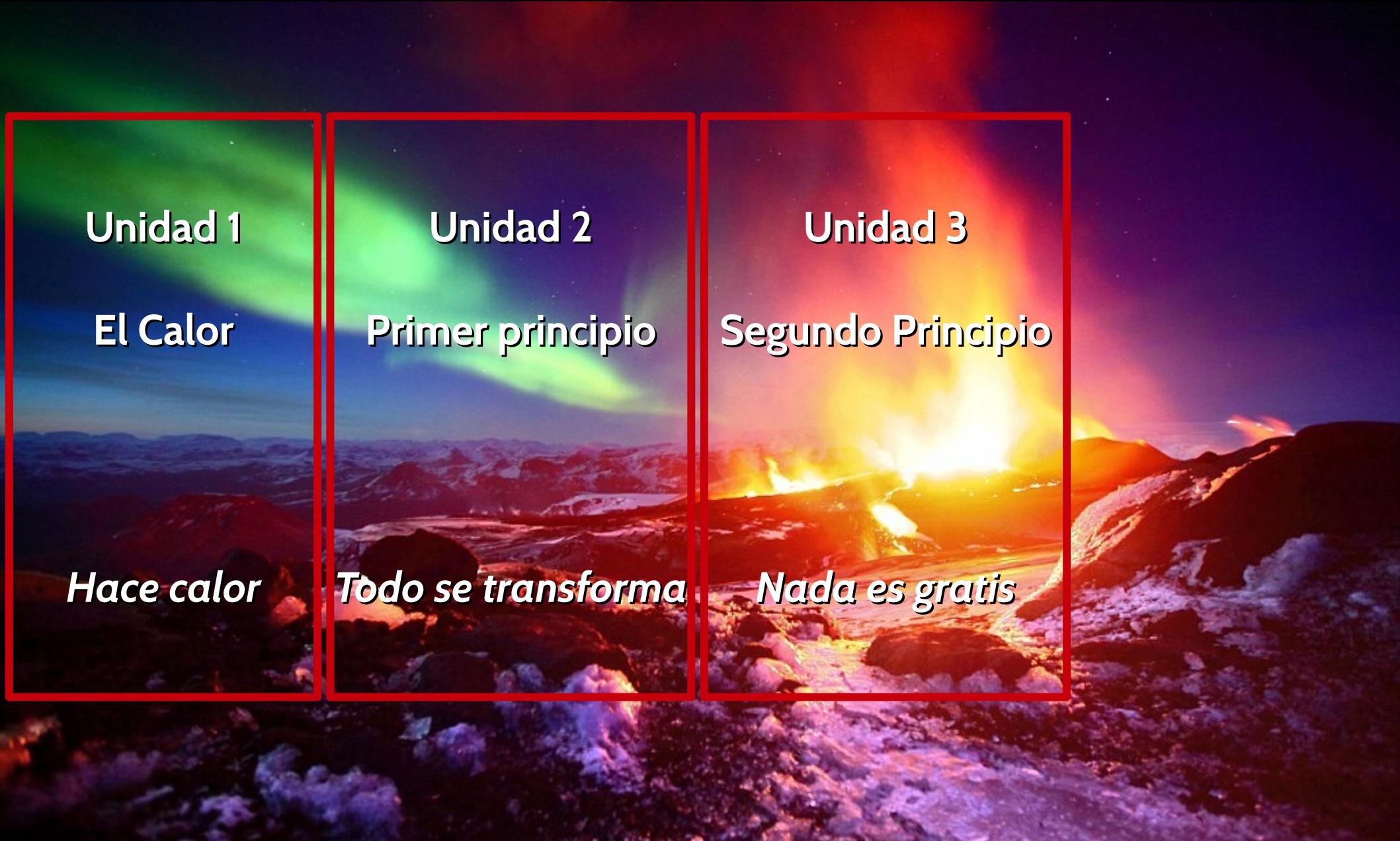
Primer principio

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

Principio de aumento de entropía

- La variación de entropía del sistema será:

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

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

$$\Delta S_{SIS} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_{NUEVA}$$

$S_{NUEVA} > 0$	irreversible
$S_{NUEVA} = 0$	reversible
$S_{NUEVA} < 0$	impossible

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

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

Máquina térmica

- **Fuente de calor:** por definición, el intercambio de calor no produce cambios en la temperatura de la fuente → para la fuente es reversible:

$$\Delta S_{\text{fuente}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T} \quad Q \text{ entra en la fuente}$$

- **Ciclo:** como la entropía es una función de estado: $\Delta S_{\text{sis}} = 0$
- **Medio:** la máquina intercambia calor con dos fuentes:

$$\Delta S_{\text{medio}} = -\frac{|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f}$$

- **Universo:** la entropía total no puede disminuir:

$$\Delta S_U = \overbrace{\Delta S_{\text{sis}}}^0 + \Delta S_{\text{medio}} = -\frac{|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \geq 0$$

Equivalencia 2do principio

- **Kelvin-Planck**: si un ciclo logra convertir todo el calor de una fuente en trabajo,

$$\Delta S_U = \overbrace{\Delta S_{\text{sis}}}^0 + \Delta S_{\text{medio}} = -\frac{|Q_c|}{T_c} < 0 \rightarrow \text{proceso imposible}$$

- **Clausius**: si un proceso cíclico transfiere calor de una fuente caliente T_c a una fuente fría T_f sin trabajo externo, $|Q_c|=|Q_f|=Q$, pero $T_f < T_c$:

$$\Delta S_U = \overbrace{\Delta S_{\text{sis}}}^0 + \Delta S_{\text{medio}} = -\frac{|Q|}{T_f} + \frac{|Q|}{T_c} < 0 \rightarrow \text{proceso imposible}$$

¡Frigorífico!

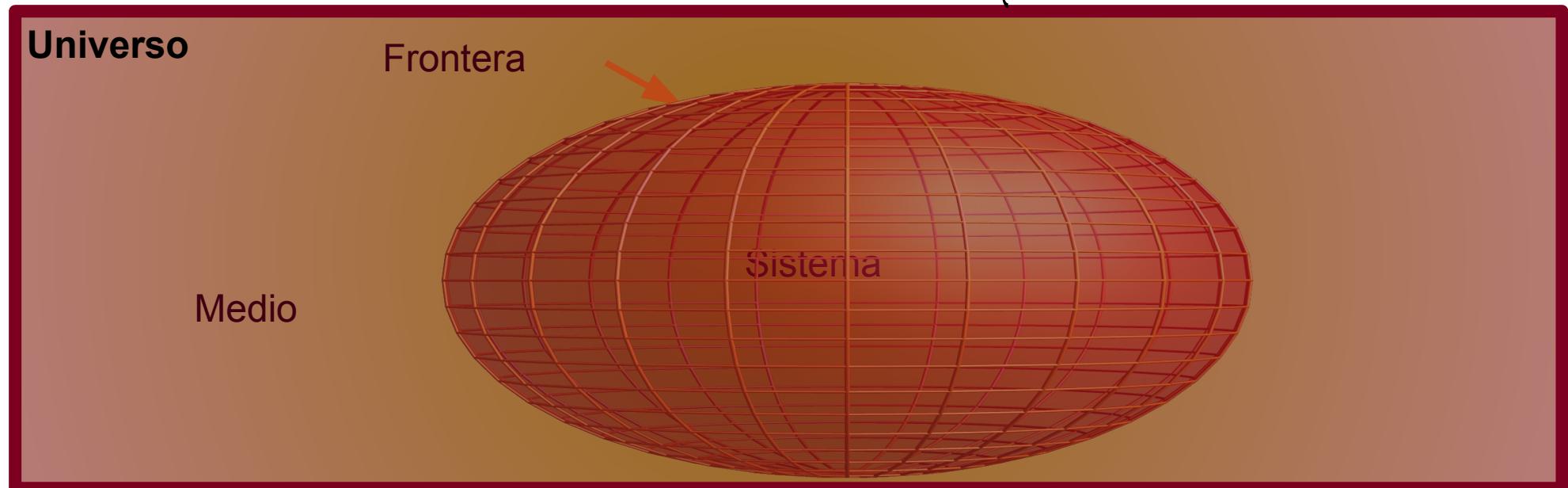
Universo: la entropía total nunca decrece

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

→ el universo es un sistema aislado, luego

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

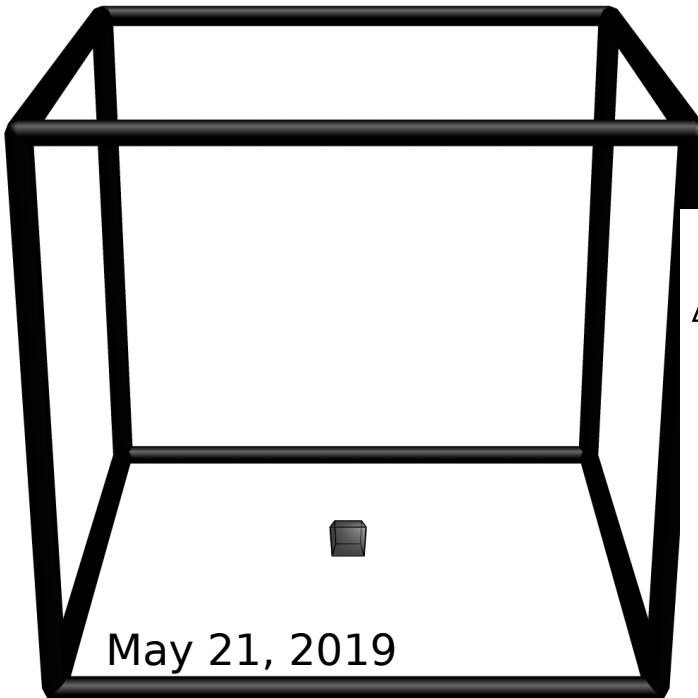
$\Delta S_U > 0$	irreversible
$\Delta S_U = 0$	reversible
$\Delta S_U < 0$	impossible



La flecha temporal

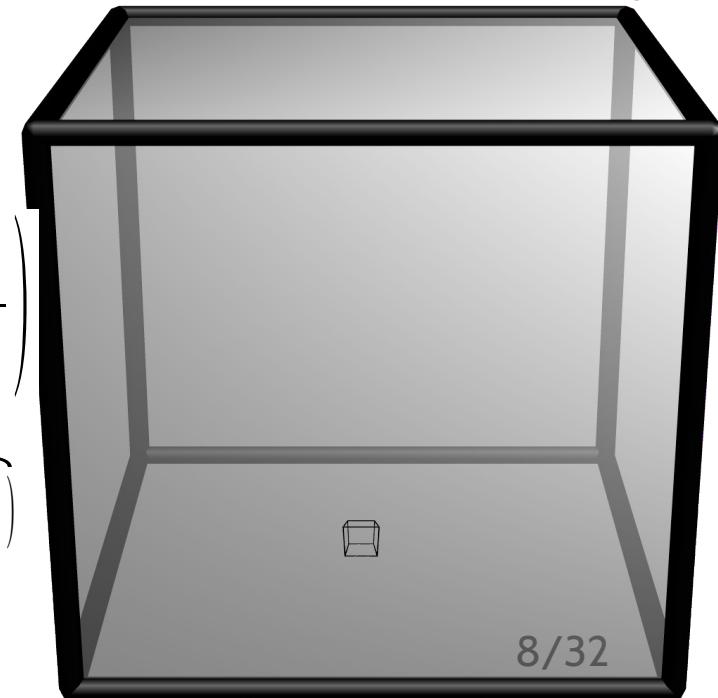
- El tiempo avanza en la dirección en la que la entropía total del Universo aumenta
- Esto ocurre por la relación entre la irreversibilidad y el aumento de la entropía

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



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

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





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

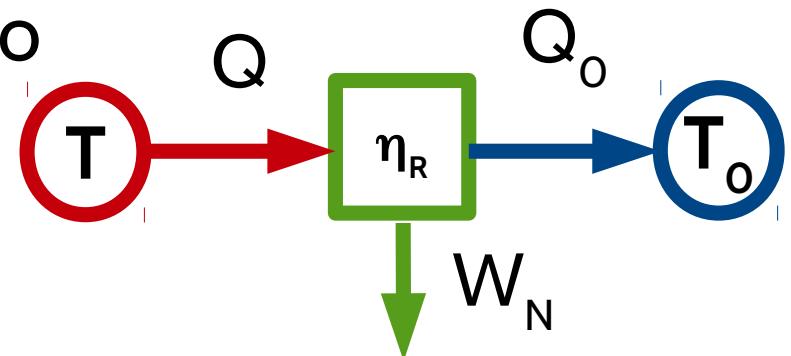
2do principio: corolario: temperatura absoluta

- 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

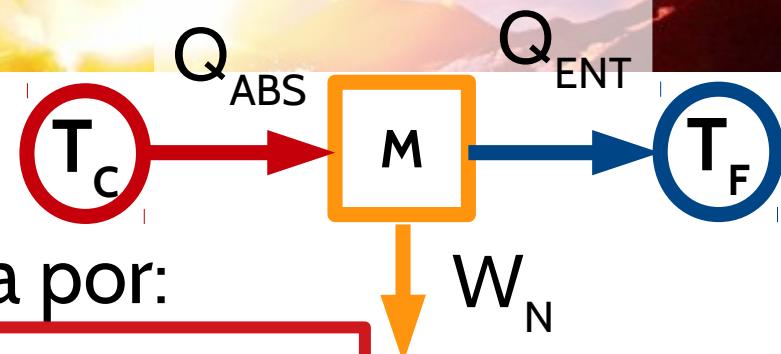
$$T = \frac{|Q|}{|Q_0|} T_0 \rightarrow T = \frac{|Q|}{|Q_{273.16}|} T_{273.16}$$



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

Reducción del rendimiento, $\eta < \eta_c$

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



$$\Delta S_U = -\frac{|Q_{\text{abs}}|}{T_c} + \frac{|Q_{\text{ent}}|}{T_f} \rightarrow |Q_{\text{ent}}| = \underbrace{\frac{T_f}{T_c} |Q_{\text{abs}}|}_{Q_{\text{ent,R}}} + \underbrace{T_f \Delta S_U}_{Q_{\text{irreversibilidad}}}$$

- Recordando el primer principio,

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

$$|W| = |W_R| - T_f \Delta S_U$$

Reducción del rendimiento, $\eta < \eta_c$

$$\Delta S_u = -\frac{|Q_{abs}|}{T_c} + \frac{|Q_{ent}|}{T_f} \quad ; \quad |W| = |Q_{abs}| - |Q_{ent}|$$

Queremos obtener $|Q_{ent}| \Rightarrow |Q_{ent}| = \Delta S_u + \frac{|Q_{abs}|}{T_c}$

$$\Rightarrow |Q_{ent}| = \underbrace{\frac{T_f}{T_c} |Q_{abs}|}_{\text{reversible}} + \Delta S_u T_f \quad ; \quad \text{y reemplazando: } \leftarrow |Q_{ent, \text{irr}}| =$$

$$|W| = |Q_{abs}| - \left[\frac{T_f}{T_c} |Q_{abs}| + \Delta S_u T_f \right]$$

$$|W| = |Q_{abs}| - \frac{T_f}{T_c} |Q_{abs}| - \Delta S_u T_f$$

$$|W| = \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) |Q_{abs}| - T_f \Delta S_u.$$

Maq. reversible (Carnot)

Dividiendo por $|Q_{abs}|$

$$\Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|Q_{abs}|} = \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) - \frac{T_f \Delta S_u}{|Q_{abs}|} \Rightarrow$$

$$|W| = |W|_R - T_f \Delta S$$

"trabajo
"por dardo"

$$\eta = \eta_c - \frac{T_f}{T_c} \frac{\Delta S_u}{|Q_{abs}|} \quad ; \quad \eta \leq \eta_c$$

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:

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

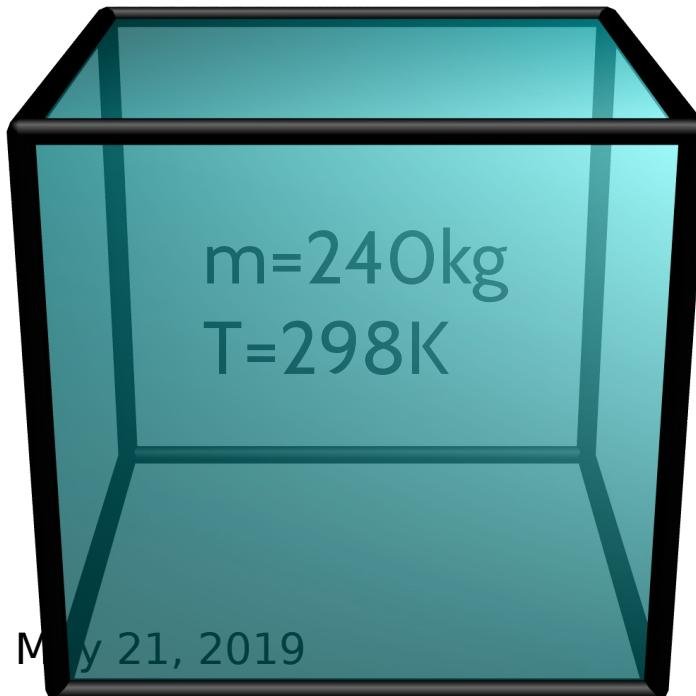
Hagamos un problema

- Una esfera de cobre de $m=100\text{kg}$ 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.



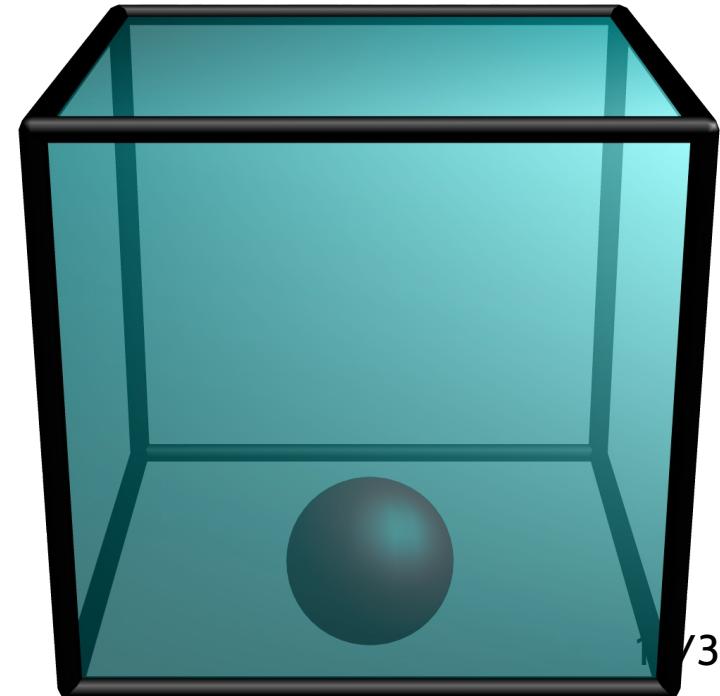
$m=100\text{kg}$

$T=353\text{K}$



$m=240\text{kg}$
 $T=298\text{K}$

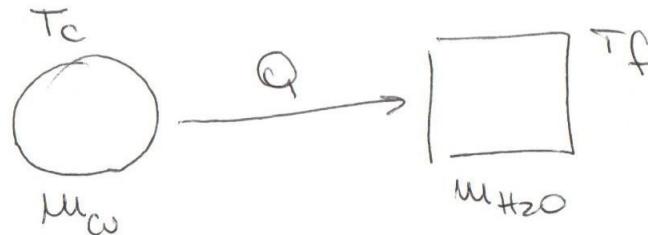
May 21, 2019



H. Asorey - F3B 2019

1 / 32

Calculemos la temperatura de equilibrio



T de equilibrio.

$$T_c = 353 \text{ K}$$

$$m_c = 100 \text{ kg}$$

$$C_c = 0,385 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$T_H = 298 \text{ K}$$

$$m_H = 240 \text{ kg}$$

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

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

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

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

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

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

poniendo números
temperatura de equilibrio

$$T = 300 \text{ K}$$

Y los cambios de entropía

$$\Delta S_C = \int_{T_c}^T \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_c}^T \frac{m_c C_C dT}{T} = m_c C_C \int_{T_c}^T \frac{dT}{T} = m_c C_C \ln\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

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

en el agua:

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

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

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

El intercambio de calor produjo un aumento de Entropía del Universo \rightarrow proceso irreversible

El proceso es irreversible

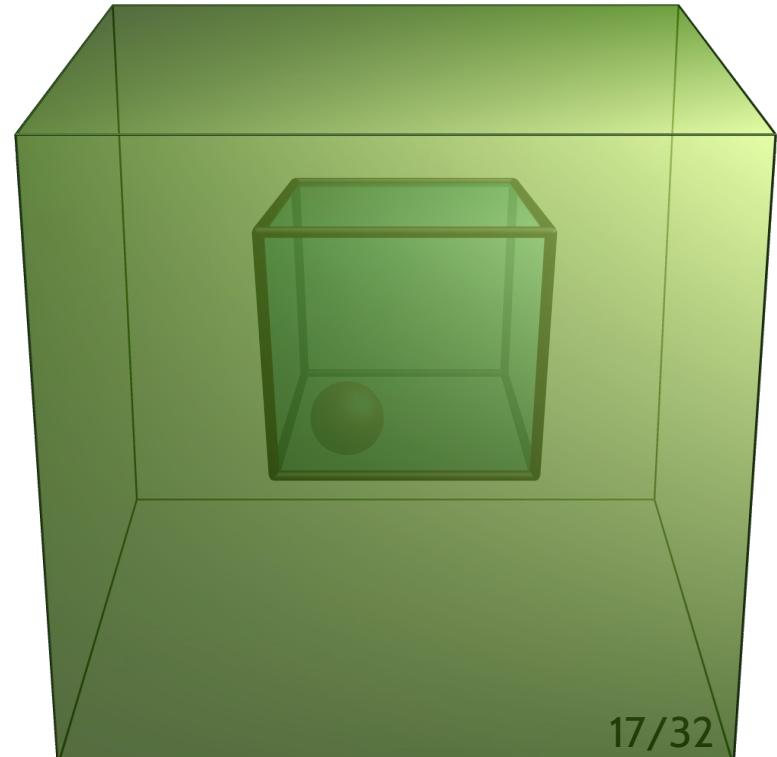
- Entonces:

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

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

- 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**

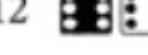


Interpretación microscópica: dos dados

- ¿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		$\frac{1}{36}$

Las posibilidades

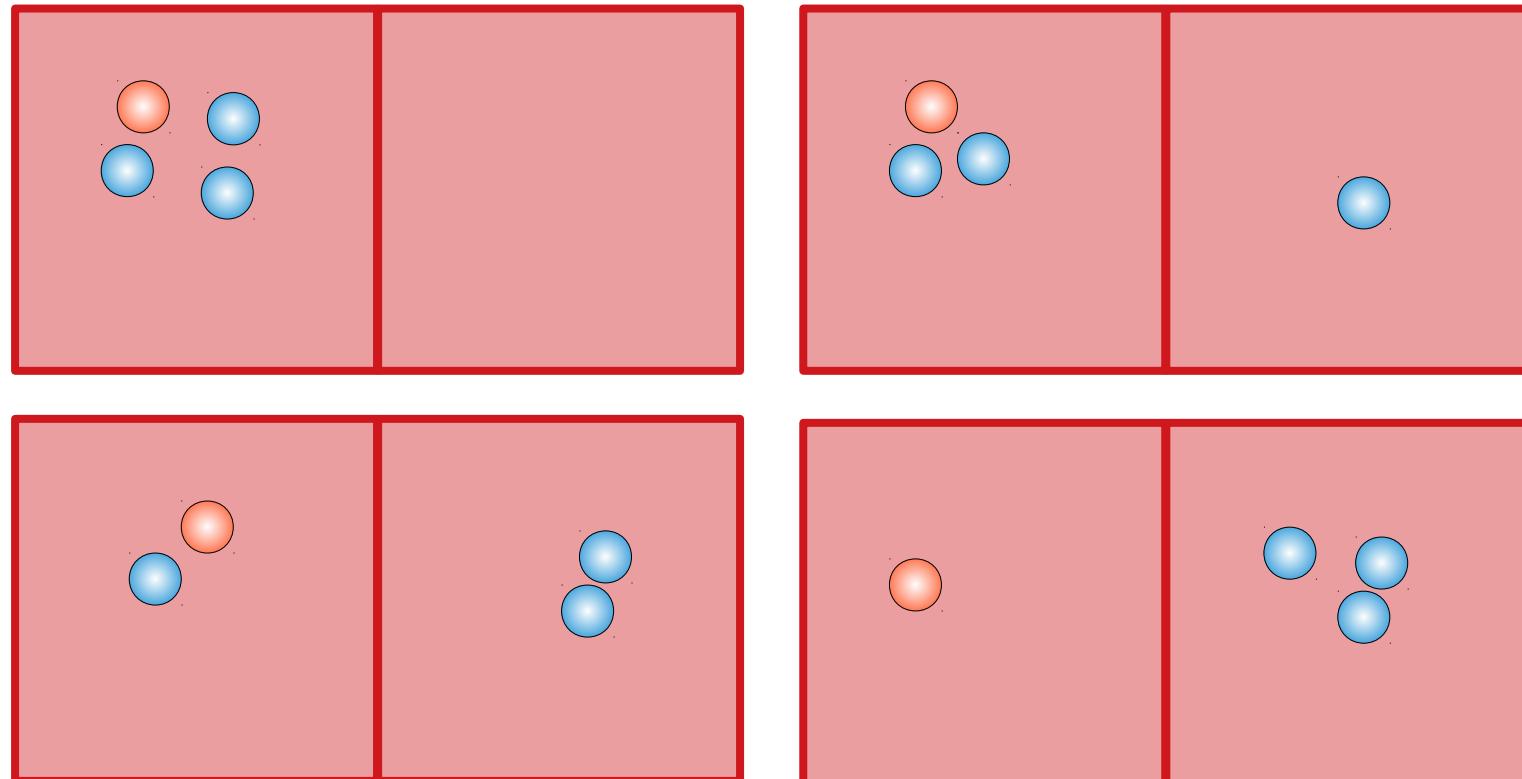
n	Posibles salidas	Multiplicidad: Ω	Probabilidad
2	1+1	1	$P(2) = 1 / 36 = 0.028$
3	1+2, 2+1	2	$P(3) = 2 / 36 = 0.056$
4	1+3, 2+2, 3+1	3	$P(4) = 3 / 36 = 0.084$
5	1+4, 2+3, 4+2, 4+1	4	$P(5) = 4 / 36 = 0.111$
6	1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1	5	$P(6) = 5 / 36 = 0.139$
7	1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1	6	$P(7) = 6 / 36 = 0.167$
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: $n=3 \rightarrow (1,2)$ 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

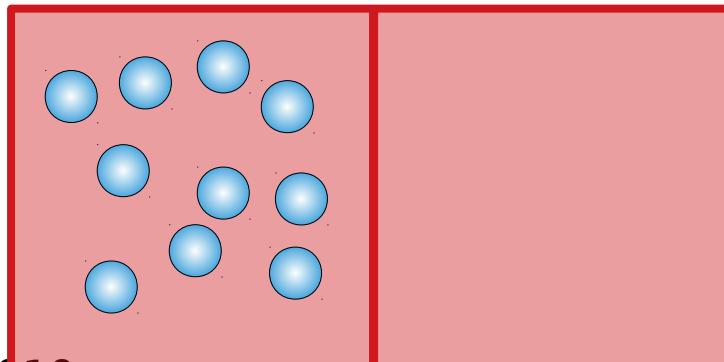
Cuatro moléculas y dos compartimentos

- 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 $6/16=3/8$

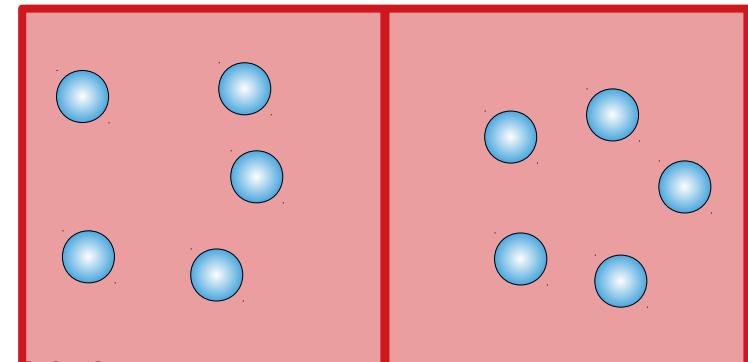


- Para 10 moléculas, $n=2^{10}=1024$.
 - Todas de un lado: la probabilidad es $1/1024$
 - 5 y 5: $\Omega=252$. La probabilidad de este estado es $252/1024 \sim 25\%$
- Para 100, $n=2^{100} \sim 1,3 \times 10^{30}$. Todas de un lado, $P=1/2^{100} \sim 0$
- Imaginen para el número de Avogadro

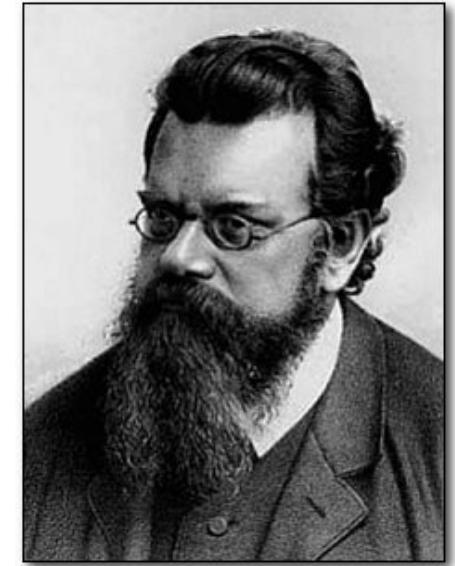
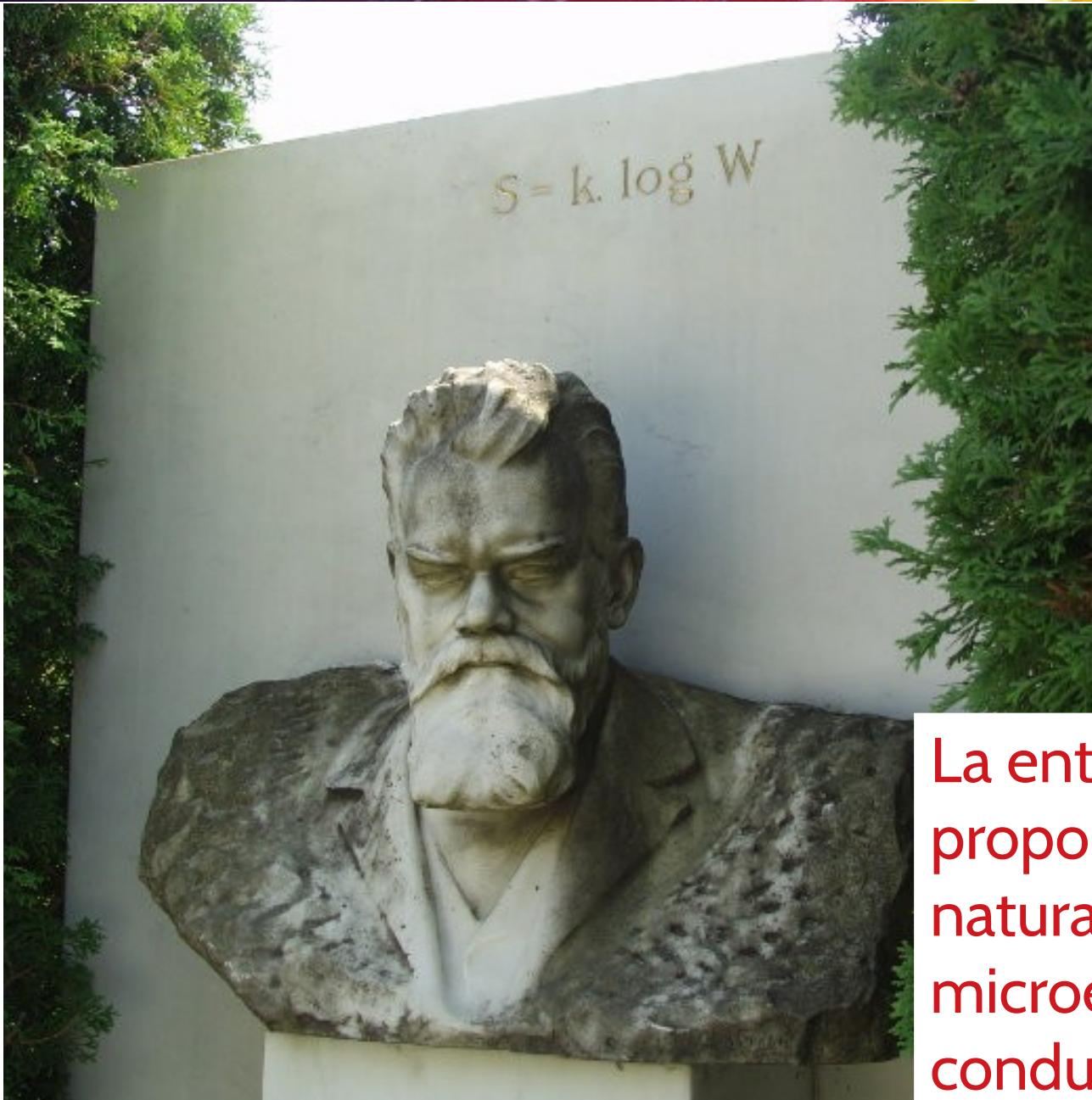
$P=1/1024$



$P=252/1024$



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

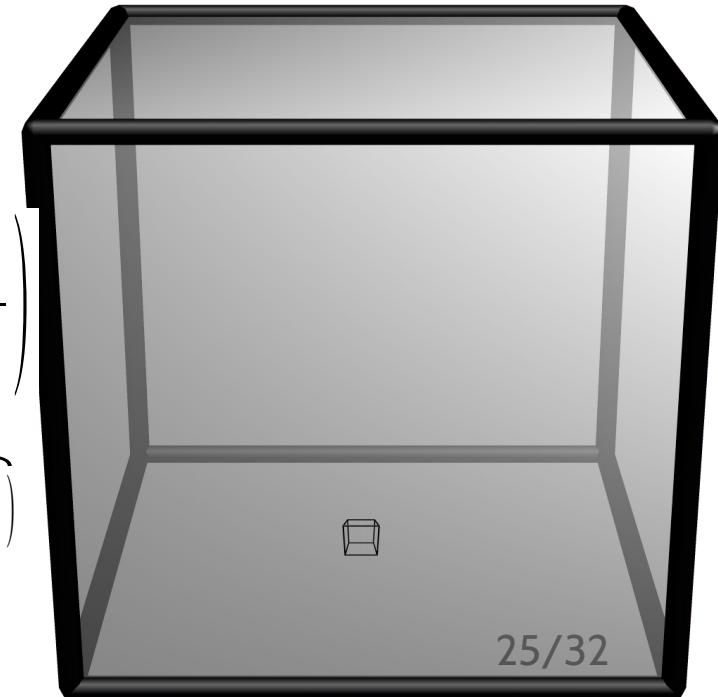
- El tiempo avanza en la dirección en la que la entropía total del Universo aumenta
- Esto ocurre por la relación entre la irreversibilidad y el aumento de la entropía

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



May 21, 2019

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



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

25/32

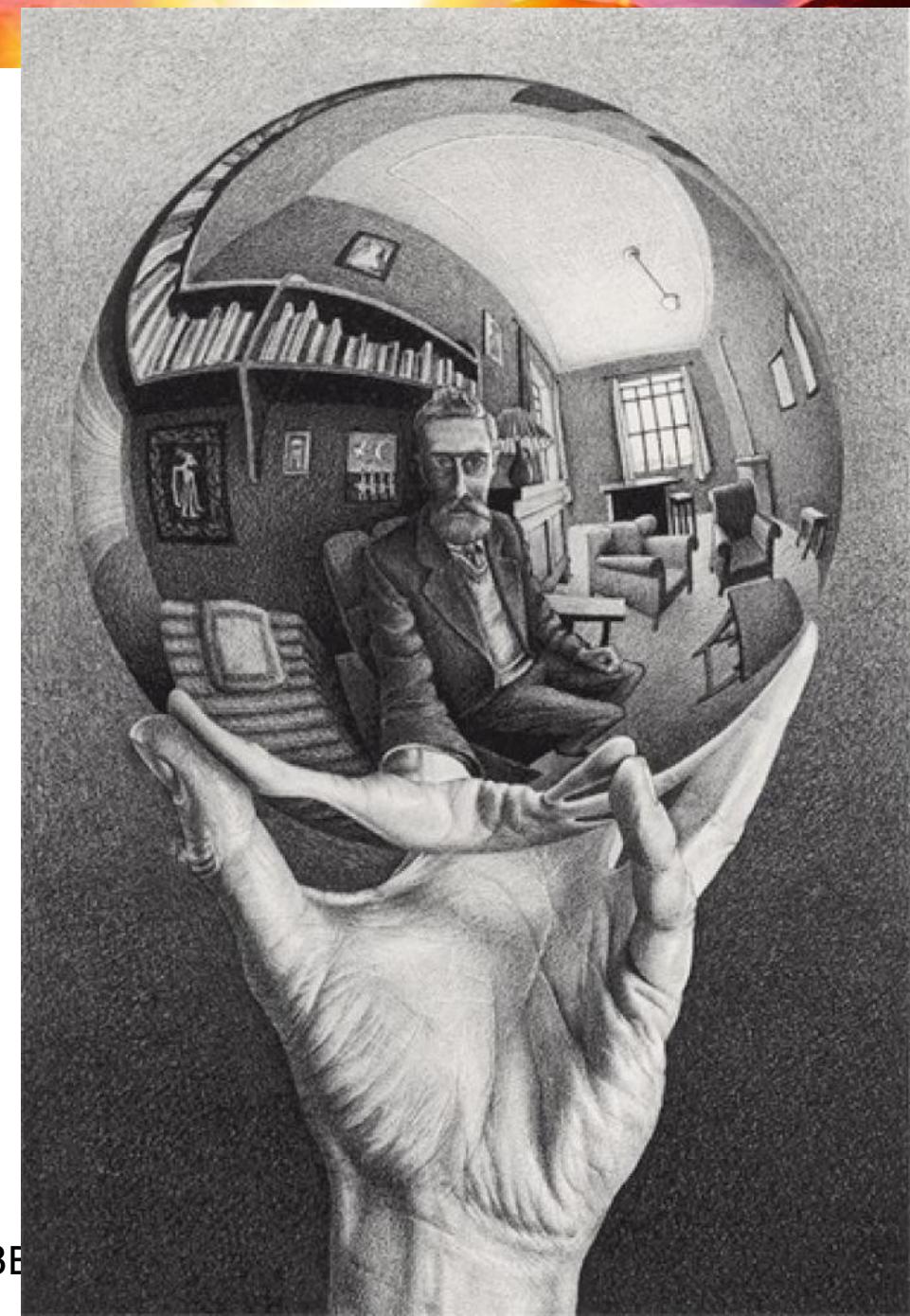
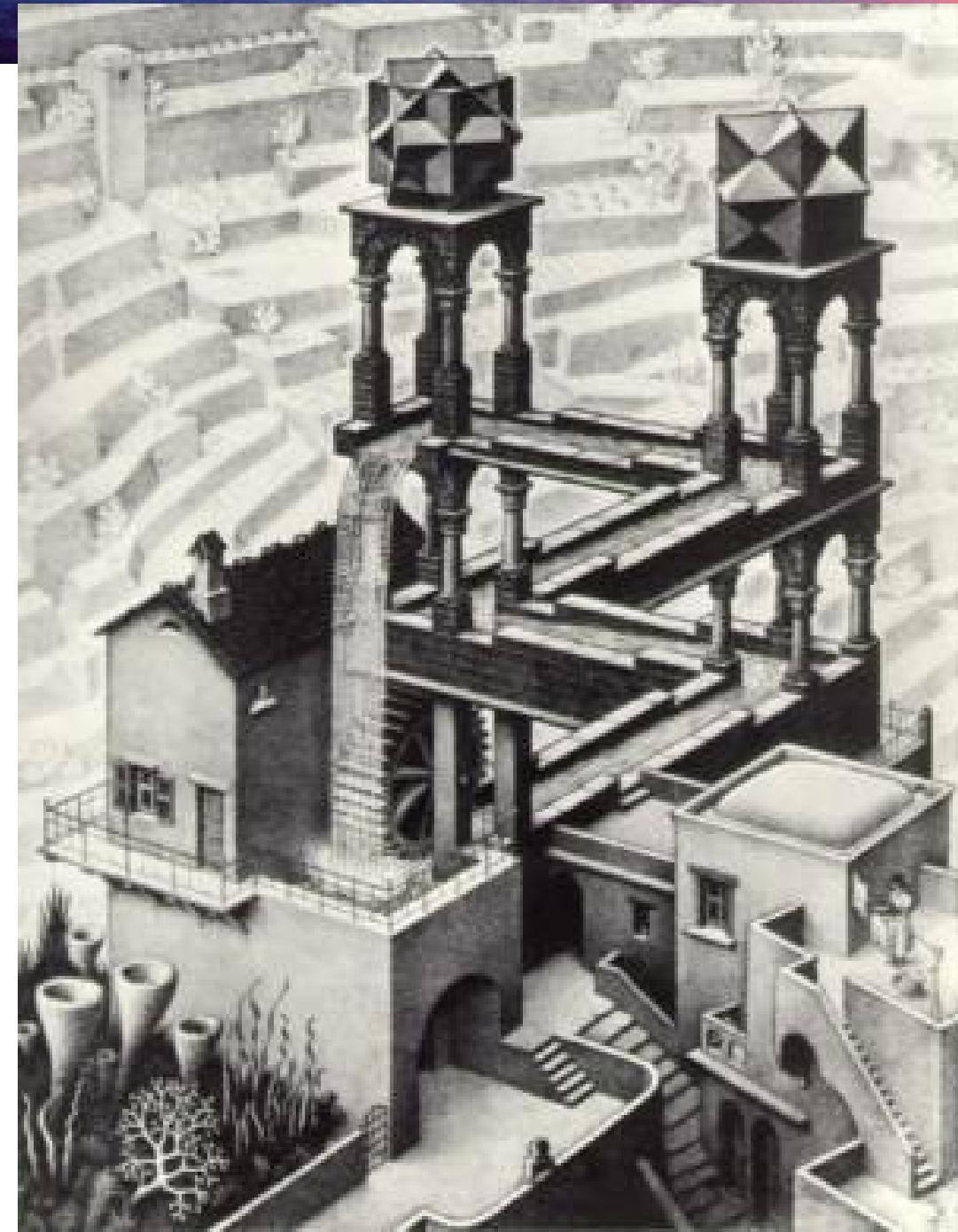
Tercer principio (Postulado de Nernst)

- 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

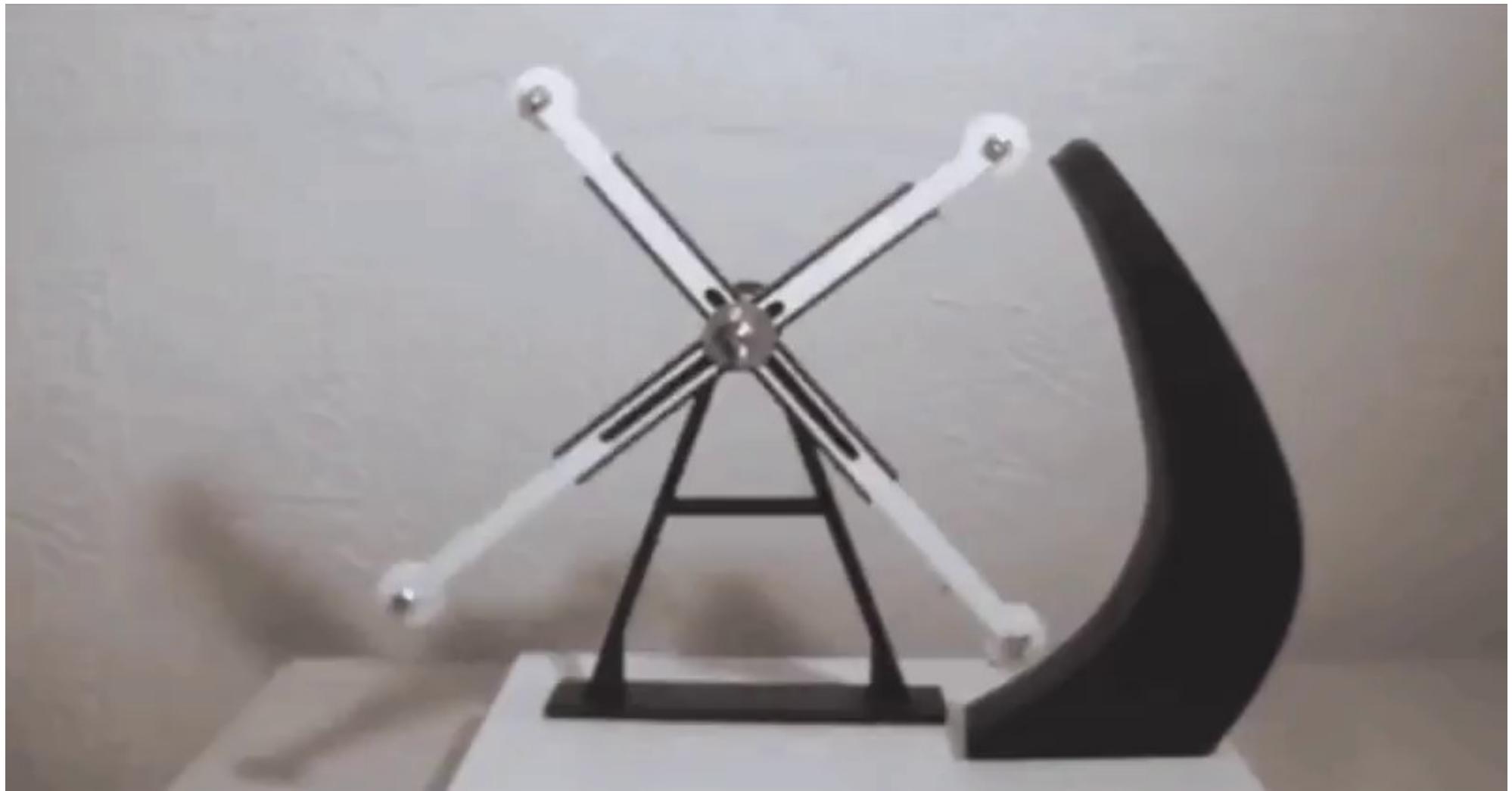


Móviles perpetuos: rueda sobrebalanceada



<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>



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