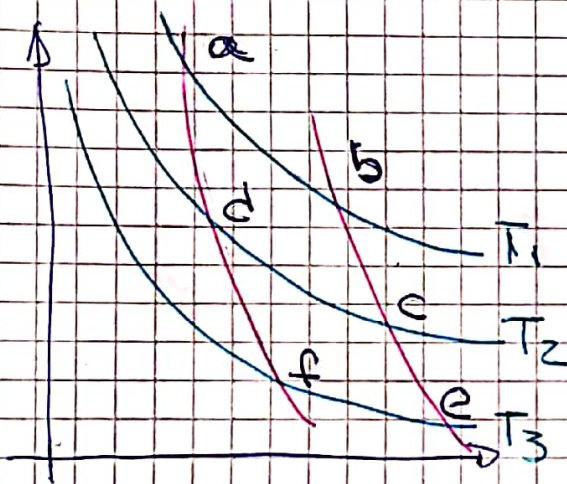


Termodinámica

Las fuentes en un ciclo de Carnot dependen solo de las temperaturas T_1 y T_2

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2)$$

consideremos



abcd, abef, dcef

ab Q_1
cd Q_2
ef Q_3

} calores asociados
a las respectivas
isotermas

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3)$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3)$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\frac{Q_1}{Q_3}}{\frac{Q_2}{Q_3}} = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)}$$

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) = \frac{F(T_1)}{F(T_2)}$$

$F(T)$ es una función universal de T independiente de cualquier sustancia. Resulta ideal para definir una escala ABSOLUTA de temperatura independiente del gas y de las propiedades termométr.

Termodinámica

entonces

$$F(T) = \pi \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

midiendo los calores absorbidos y cedidos en un ciclo de Carnot, tendríamos el cociente de las temperaturas absolutas.

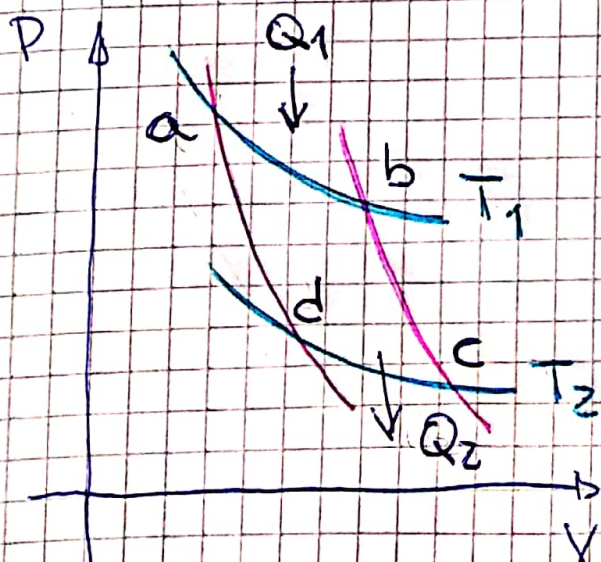
Si se origina un valor al punto triple

$$T_{P_3} = 273,16 \text{ K}$$

entonces la temperatura absoluta T de un cuerpo cualquiera, queda definida a partir de un ciclo de Carnot que opere entre la temperatura del cuerpo y el del P_3 del agua.

$$\frac{T}{T_{P_3}} = \frac{Q}{Q_{P_3}} \Rightarrow$$

Vamos a demostrar que T coincide con la T definido para gases ideales



En una isoterma $\Delta U = 0$
 $Q_1 = nRT_1 \ln(V_b/V_a)$

$$Q_2 = nRT_2 \ln(V_c/V_d)$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln(V_b/V_a)}{T_2 \ln(V_c/V_d)}$$

Termodinámica

Además en una adiabática $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$

$$T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_a^{\gamma-1} = T_2 V_d^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \quad \text{los } \ln(V_b/V_a) = \ln(V_c/V_d)$$

entonces

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_{P_3} = T_{P_3}$$

la escala absoluta coincide con la del gas ideal

Todas las máquinas de Carnot tienen una eficiencia dada por

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Cero absoluto: $T_F \rightarrow 0$ hace $\eta \rightarrow 100\%$

pero el ciclo deposita calor en la fuente fría lo cual le cambia de T

pero que no cambie $Q_2 \rightarrow 0$ lo cual viola el postulado de Kelvin

Termodinámica

tenemos que

$$\eta_I < \eta_R \Rightarrow 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

lo que significa que

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Se puede generalizar a todos los casos diciendo

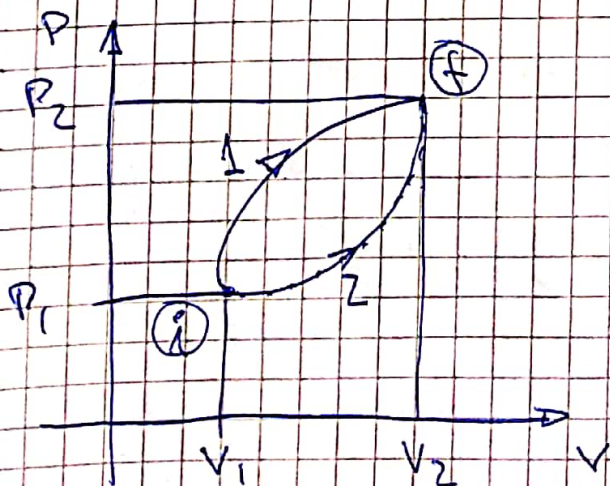
$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{o bien} \quad \oint_C \frac{dQ}{T} < 0$$

Si fuera reversible = 0 irreversible

Esto permite definir una nueva función de estado asociada con un estado de equilibrio llamada ENTROPÍA

1ª ley \Rightarrow define U como función de estado

2ª ley \Rightarrow define S como función de estado



$$\int_1^2 \frac{dQ_R}{T}$$

tiene el mismo valor para todos los caminos reversibles

Termodinámica

Si vamos de $i \rightarrow f$ por el camino 1 (R) y de $f \rightarrow i$ por el camino 2 (R), entonces habremos realizado un ciclo Reversible.

Según la desigualdad de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{i \rightarrow f} \frac{dQ}{T} + \int_{f \rightarrow i} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

inviertiendo los límites

Este integral es INDEPENDIENTE del camino y podemos definir

$$\int_{i \rightarrow f} \frac{\delta Q_R}{T} = S_f - S_i = \Delta S$$

$S = S(P, V)$
 $S = S(P, T)$
 $S = S(V, T)$

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Ejemplos:

1) Transformación ADIABÁTICA Reversible
por definición $\delta Q_R = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

2) Transición de Fase

la temperatura es constante y sale de la integral y el calor es el calor latente

$$\Delta S = \frac{mL}{T}$$

Termodinámica

3) Fluido a volumen constante

Vimos que $\delta Q_R = m c dT$

↑ calor específico

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{T_i}^{T_f} m c \frac{dT}{T} = m c \ln(T_f/T_i)$$

4) Gas ideal $P \cdot V = nRT$

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{Pdv}{T} = \frac{ncv dT}{T} + \frac{Pdv}{T}$$

4.1) ΔS como función de V y T

de la ecuación de estado $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$

$$dS = ncv \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{V}$$

$$\Delta S = ncv \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dv}{V}$$

$$\Delta S = ncv \ln(T_f/T_i) + nR \ln(V_f/V_i)$$

$$S(V, T) = ncv \ln T + nR \ln V + \text{cte}$$

4.2) ΔS como función de P y T

diferenciando la ecuación de estado

$$VdP + PdV = nR dT$$

$$PdV = nR dT - VdP$$

Termodinámica

$$ds = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$ds = n(C_v + R) \frac{dT}{T} - \frac{nR}{P} dP$$

$$ds = nC_p \frac{dT}{T} - \frac{nR}{P} dP$$

$$\Delta S = nC_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = nC_p \ln(T_f/T_i) - nR \ln(P_f/P_i)$$

$$S(P, T) = nC_p \ln(T) - nR \ln(P) + \text{cte}$$

4-3) ΔS como función de P y V

Reemplazando $T = \frac{P \cdot V}{nR}$ en la ec anterior $S(T, V)$

$$S(P, V) = nC_v \ln\left(\frac{P \cdot V}{nR}\right) + nR \ln(V) + \text{cte}$$

$$S(P, V) = nC_v \ln(PV) + nR \ln(V) + \text{cte} - nC_v \ln(nR)$$

$$S(P, V) = nC_v [\ln P + \ln V] + nR \ln V + \text{cte}'$$

$$S(P, V) = nC_v \ln P + n \underbrace{(C_v + R)}_{C_p} \ln V + \text{cte}$$

$$S(P, V) = nC_v \left[\ln P + \frac{C_p}{C_v} \ln V \right] + \text{cte}$$

$$S(P, V) = nC_v \ln [P V^\gamma] + \text{cte}$$

Termodinámica

Variación de entropía en proc. IRREVER.

S es función de estado $\Delta S =$ independiente del camino

Basta con Imaginar un proceso REVERSIBLE que conecte el estado i y f del sistema para calcular ΔS .

Ejemplos

a) Expansión libre $\Delta W = 0$ $\Delta U = 0$ $\Delta Q = 0$
como se expande $V_f > V_i$

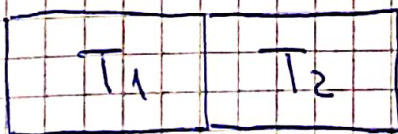
Un proceso REVERSIBLE donde $\Delta U = 0$ tiene que ser isotermico $T_i = T_f$

$$\Delta S = nC_v \ln(T_f/T_i) + nR \ln(V_f/V_i)$$

$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) > 0$$

b) Se podría extender a la mezcla de 2 gases al remover la pared

c) Conducción de calor



se trate claramente de un proceso IRREVERSIBLE

pero calcular ΔS podemos Imaginar que sacamos dQ_R a T_1 y colocamos a T_2

Termodinámica

$$dS = -\frac{dQ_R}{T_1} + \frac{dQ_R}{T_2} = dQ_R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

como $T_1 > T_2$

Sabemos que $T_2 < T_f < T_1$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ_R}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ_R}{T}$$

$dQ_R = mc dT$ usando una sucesión de Reservorios de T creciente
decreciente

$$\Delta S = m_1 c_1 \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + m_2 c_2 \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

Supongamos por simplicidad que $m_1 = m_2$
 $c_1 = c_2$

$$\Delta S = mc \left[\ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) \right]$$

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right) \quad \text{pero } T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S = 2mc \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}\right) > 0$$

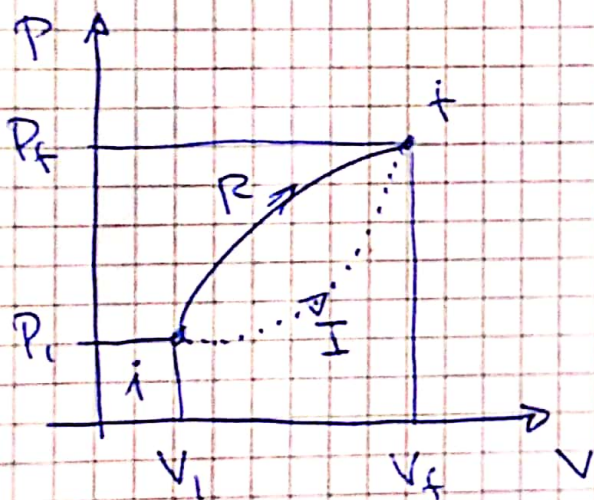
Como medio aritmético es siempre mayor que la media geométrica

Termodinámica

Estamos en condiciones de enunciar el 2do pto en términos de la entropía

La desigualdad de Clausius es

$$\oint_c \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{para un proceso cíclico Irreversible}$$



Supongamos un proceso entre i y f que se describen por dos procesos uno R y otro I

El ciclo lo podemos pensar de $f \rightarrow i$ reversible y de $f \rightarrow i$ irreversible

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \int_f^i \frac{\delta Q_R}{T} < 0$$

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} - \int_i^f \frac{\delta Q_R}{T} < 0$$

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} - \Delta S < 0 \Rightarrow \Delta S > \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

Termodinámica

de manera más general

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

> IRREVERSIBLE
= REVERSIBLE

Supongamos un sistema adiabático $\delta Q = 0$

$$\Delta S \geq 0$$

Esto constituye el principio de aumento de la entropía.

La entropía de un sistema termodinámicamente aislado NUNCA decrece.

Si el proceso es reversible permanece constante. Si el proceso es Irreversible aumento.

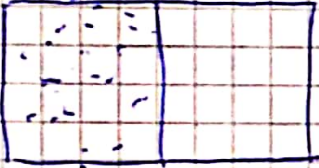
Como consecuencia de esto, el estado de equilibrio es aquel que posee la máxima entropía.

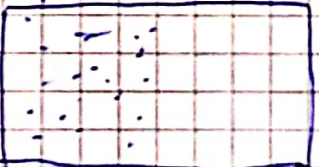
El postulado de Clausius y Kelvin están de acuerdo con $\Delta S \geq 0$

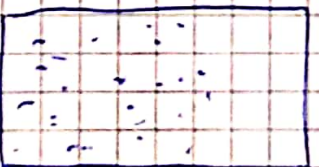
Termodinámica

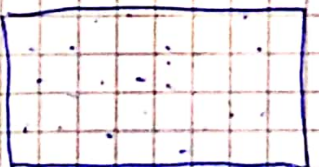
El 2do ppio habla de aumento de $\Delta S \geq 0$
Pero las leyes de la mecánica (choques) son reversibles. ¿cómo se compatibilizan?

Pensemos en un gas encerrado en un volumen V , junto a otro en el que hay vacío

(a)  $t < 0$

(b)  $t = 0$ en $t = 0$ removemos la separación

(c)  $t = t_1 > 0$ el gas comienza a difundir hacia la derecha

(d)  $t = t_2 \gg t_1$ el gas ocupa homogéneamente todo el volumen

Este es un ejemplo de proceso irreversible y no esperamos que ESPONTANEAMENTE vuelva al estado inicial

La difusión del gas está gobernada por la mecánica de los choques elásticos bastaría con cambiar \vec{v}_i por $-\vec{v}_i$ e cada partícula \neq que el sistema VUELVA al inicio

Termodinámica

Si bien es POSIBLE, resulta IMPROBABLE.

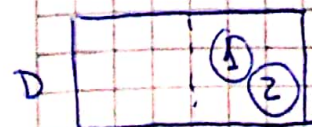
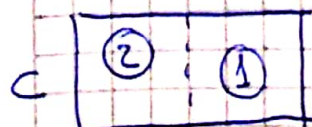
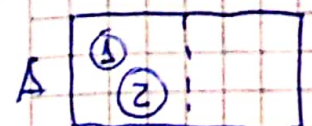
La probabilidad es TAN BAJA que decimos que es IMPOSIBLE.

⊕ La probabilidad de ESA configuración, en comparación con TODAS las otras es extremadamente BAJA y a los fines prácticos es IMPOSIBLE.

Nos lleva a pensar en la 2da ley en términos de probabilidades, diferenciándose de las leyes DETERMINISTAS que vimos hasta ahora.

Hagamos una construcción simple

Supongamos un gas de $N=2$ partículas



	M ₁	M ₂	N _I	N _D	N° estados	Probab
A	I	I	2	0	1	1/4
B	I	D	1	1	2	1/2
C	D	I	1	1		
D	D	D	0	2	1	1/4
					4	1

4 configuraciones

Termodinámica

Supongamos que tenemos 4 Partículas

				N_I	N_D	Nº estados $\binom{4}{N_I}$	Probabilidad $\frac{1}{16}$
I	I	I	I	4	0	$\binom{4}{4}$	$\frac{1}{16}$
D	I	H	I	3	1	$\binom{4}{1}$	$4 \cdot \frac{1}{16} = \frac{1}{4}$ $\binom{4}{1} \left(\frac{1}{2}\right)^4$
H	D	H	I				
I	H	D	H				
H	H	D	H	2	2	$\binom{4}{2}$	$6 \cdot \frac{1}{16} = \frac{3}{8}$ $\binom{4}{2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4$
I	I	H	D				
H	D	I	D				
I	D	I	D	1	3	$\binom{4}{3}$	$4 \cdot \frac{1}{16} = \frac{1}{4}$ $\binom{4}{3} \left(\frac{1}{2}\right)^4$
I	I	D	D				
D	D	I	D				
D	D	D	I	0	4	$\binom{4}{4}$	$1 \cdot \frac{1}{16}$
D	D	D	D				
D	D	D	D				

16 estados
 2^4

Se puede generalizar de la siguiente manera

Nº de configuraciones 2^N
 Probabilidad de c/ configuración $\left(\frac{1}{2}\right)^N$
 el número de estados (N_I, N_D)

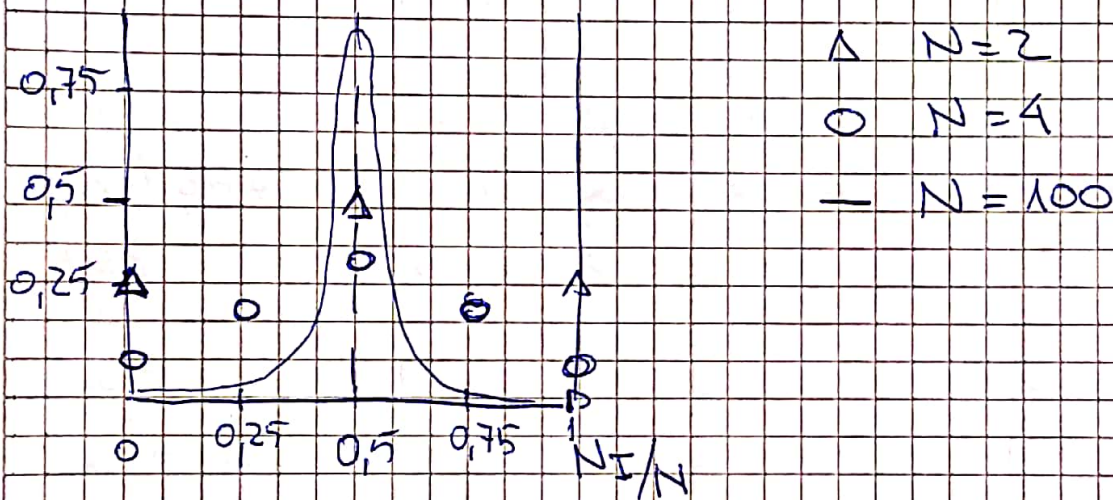
$$(N_I, N_D) = \binom{N}{N_I} = \binom{N}{N_D}$$

$$\binom{A}{B} = \frac{A!}{B!(A-B)!} = \binom{A}{A-B}$$

Termodinámica

La probabilidad de encontrar N_I moléculas en la izquierda y N_D moléculas en la derecha es

$$P(N_I, N_D) = \binom{N}{N_I} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$



Conforme $N \rightarrow$ aumenta la distribución de probabilidad se hace máxima en $N_I = N_D$

el ancho es $\Gamma = \frac{1}{\sqrt{N}}$

para un gas de 10^{24} moléculas el ancho es $\sim 10^{-12}$, las fluctuaciones son muy pequeñas en torno a $N_I = N_D$

en particular la probabilidad de que estén todas a la izquierda es

$$P(N, 0) = \left(\frac{1}{2}\right)^N = \left(\frac{1}{2}\right)^{10^{24}} =$$

que es extremadamente chica!!!

Termodinámica

(N_1, N_2) definen un MACROESTADO

o el Macro estado se le pueden asociar muchos MICROESTADOS todos con la MISMA PROBABILIDAD.

De esto surge que el MACROESTADO más probable es el que tenga el mayor número de MICROESTADOS

Los MACROESTADOS se describen en términos de algunos pocos parámetros (P, T, S, \dots)

Un proceso tiende al macro estado con mayor número de microestados asociados Alcanza el equilibrio cuando llega.

microestados $\begin{cases} \rightarrow \text{Pocos} \Rightarrow \text{sistema ordenado} \\ \rightarrow \text{Muchos} \Rightarrow \text{desordenado} \end{cases}$

El macro estado evoluciona en la dirección de aumentar el número de microestados sucede lo mismo con la entropía.

Es lógico pensar que S es una medida de la probabilidad termodinámica.

Termodinámica

Si W es el número de microestados compatible con un dado macroestado, la S debe ser una función creciente de W

Sabemos que la entropía es aditiva

$$S = S_1 + S_2$$

$$S_1 = S(V_1, P, T)$$

$$S_2 = S(V_2, P, T)$$

Por otro lado como las probabilidades son independientes, la probabilidad P de un dado macroestado es el producto de las probabilidades de cada componente

$$P = P_1 \cdot P_2$$

Una función que transforma producto en suma es logaritmo

$$S = A \cdot \ln W \quad A \text{ es una cte}$$

W es el peso estadístico de un macroestado con entropía S

$$\Delta S = S_f - S_i = A \cdot \ln \left(\frac{W_f}{W_i} \right)$$

ΔS depende del peso estadístico relativo

Termodinámica

en la expansión libre, la probabilidad que las moléculas ocupen $V/2$ es

$$\left(\frac{V/2}{V}\right)^N = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

análogamente, la probabilidad de que ocupen un volumen V_i o V_f es

$$P_i = \left(\frac{V_i}{V}\right)^N \quad P_f = \left(\frac{V_f}{V}\right)^N$$

de modo que el cociente de los pesos estadísticos

$$\frac{W_f}{W_i} = \frac{P_f}{P_i} = \frac{\left(\frac{V_f}{V}\right)^N}{\left(\frac{V_i}{V}\right)^N} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

entonces

$$\Delta S = A \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N = AN \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = A n N_a \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

habríamos visto que $\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$$R = A \cdot N_a \Rightarrow A = \frac{R}{N_a} = k$$

↑
constante de Boltzmann

$S = k \cdot \ln W$