

FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Tenti

Clase 2

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Kelvin: no existe una transformación termodinámica cíclica de un sistema donde el único efecto sea extraer calor de un reservorio o fuente caliente y entregar trabajo.

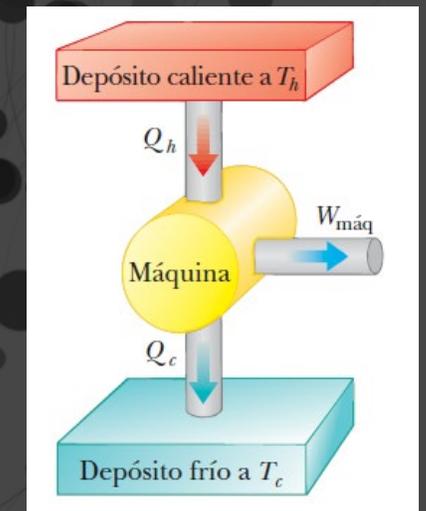
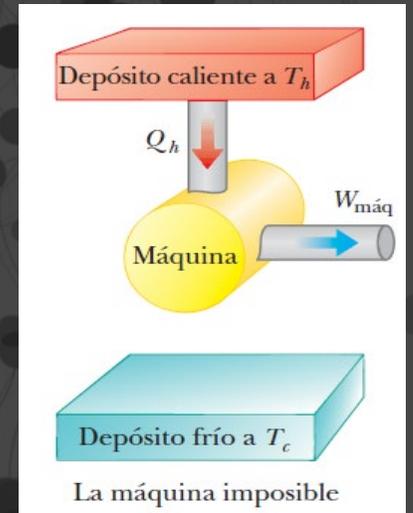
Se define la eficiencia de una maquina térmica como:

$$\eta = \frac{|W_{maq}|}{Q_h}$$

$$\Delta U = 0 = W_{maq} + (Q_h - Q_c)$$

$$|W_{maq}| = Q_h - Q_c$$

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$



SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

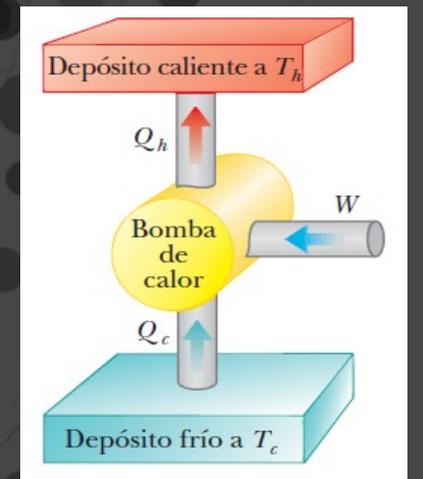
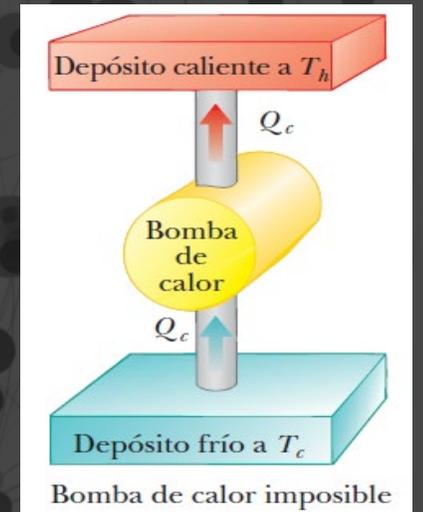
Clausius: es imposible que un sistema termodinámico realice una transformación cíclica cuyo único resultado sea extraer calor de una fuente fría y entregarlo a una fuente caliente.

Se define el coeficiente de operación que depende si actúa como refrigerador del ambiente frío:

$$\text{COP}(\text{refrigerador}) = \frac{Q_c}{W}$$

O calentador del caliente:

$$\text{COP}(\text{calentador}) = \frac{|Q_h|}{W}$$



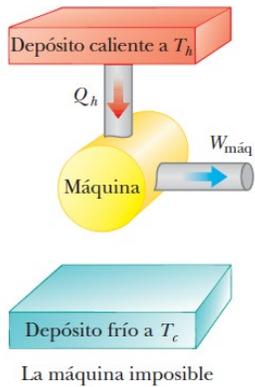
EQUIVALENCIA ENTRE LOS ENUNCIADOS DE KELVIN Y CLAUSIUS

Imaginemos una máquina que viola el enunciado de Kelvin: transforma todo el calor absorbido en trabajo.

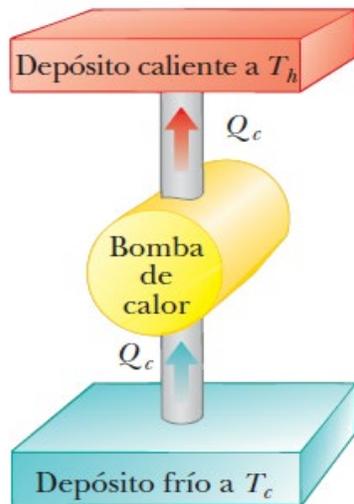
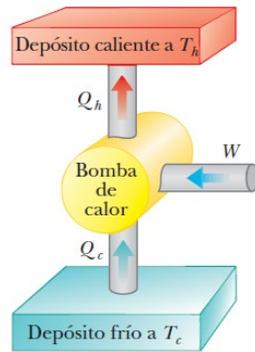
Si se hiciera trabajar enlazada con un refrigerador, de modo que el trabajo producido por ésta es consumido por el refrigerador:

$$W_{maq} = W$$

El resultado final sería un refrigerador perfecto: el calor extraído de la fuente fría pasaría a la caliente sin consumir trabajo, es decir, violaría el enunciado de Clausius.



La máquina imposible



Bomba de calor imposible

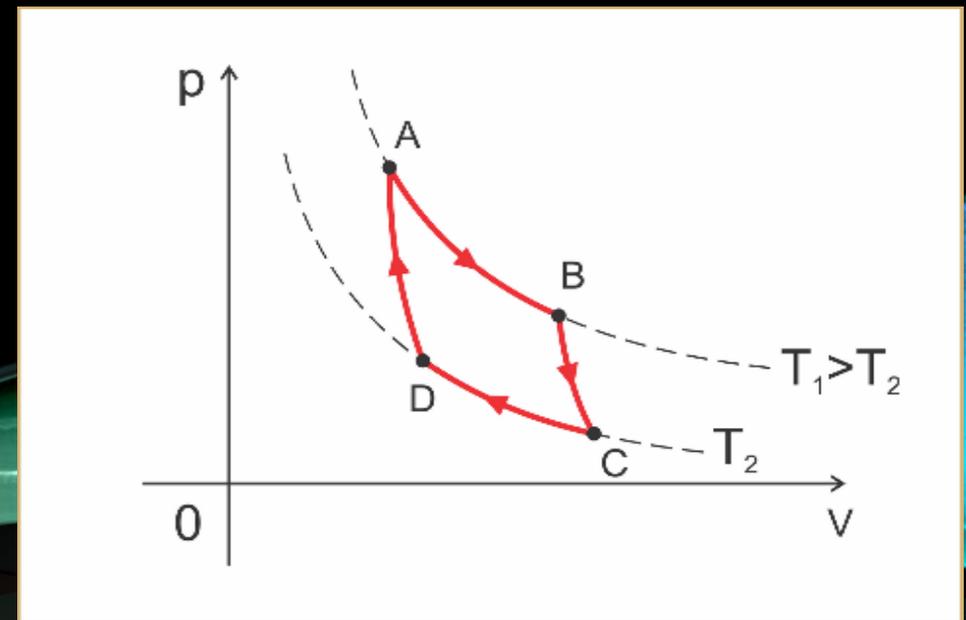
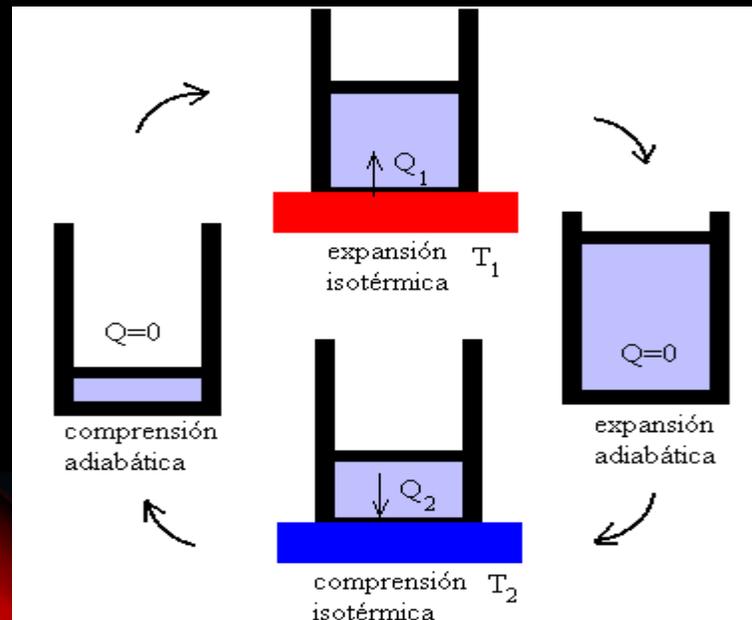
TEOREMA DE CARNOT

Carnot estableció que para una maquina térmica operando entre dos reservorios a distintas temperaturas, el máximo trabajo producido es alcanzado cuando los cambios de volumen son suficientemente lentos de modo que la temperatura del sistema se mantenga uniforme. El proceso es cuasiestático y la maquina térmica debe ser reversible.

Teorema de Carnot: todas las maquinas térmicas reversibles que operan entre reservorios con las mismas temperaturas producen la misma cantidad de trabajo independientemente de su construcción:

$$\eta = f(T_h, T_c)$$

El ciclo de Carnot:



EL CICLO DE CARNOT

Paso 1) El gas, en contacto con una fuente caliente, se expande cuasiestática e isotérmicamente tomando calor de la fuente.

$$\Delta U_{BA} = Q_1 + W_{BA} = 0 \quad \text{¿por qué?}$$

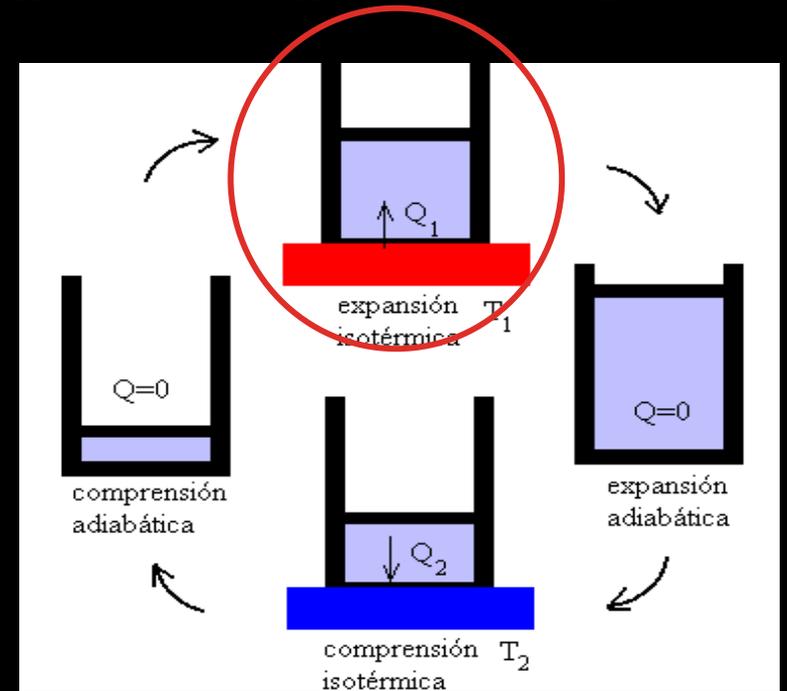
$$W_{BA} = - \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

Gas Ideal: $PV = NRT$

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{NRT_1}{V} dV = -NRT_1 (\ln(V_B) - \ln(V_A))$$

$$W_{AB} = -NRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0$$

$$Q_1 = -W_{AB} > 0$$



EL CICLO DE CARNOT

Paso 2) Expansión adiabática: decrece la temperatura del gas:

$$\Delta U_{BC} = W_{BC}$$

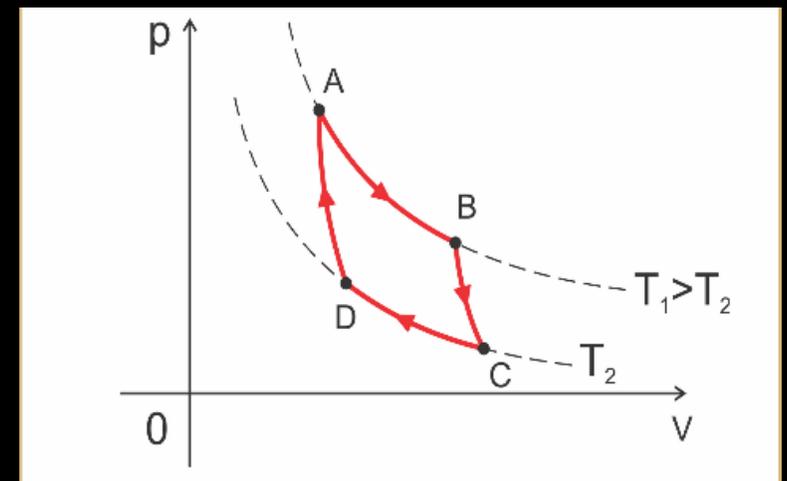
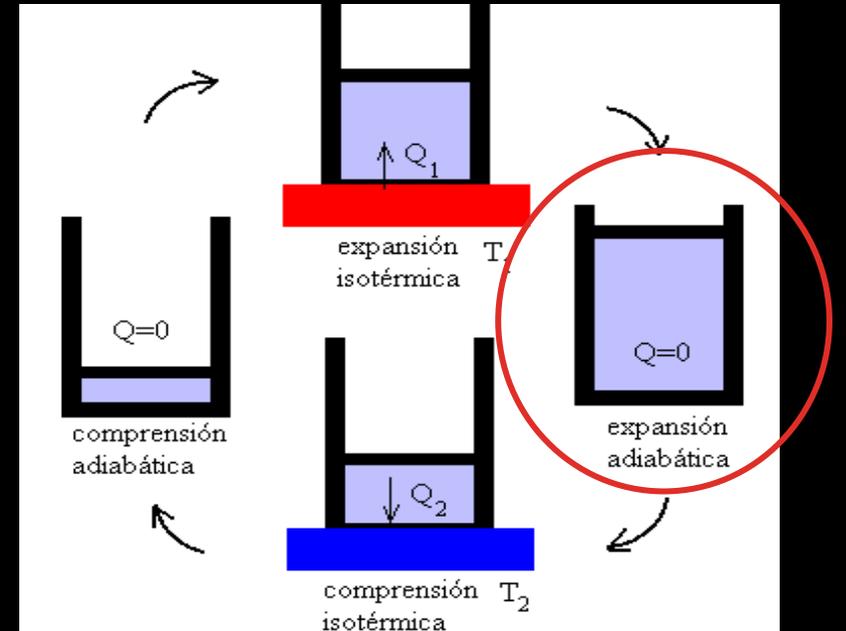
Usando la expresión para las adiabáticas de un gas ideal*, $pV^\gamma = cte$:

$$P_B V_B^\gamma = pV^\gamma$$

$$W_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} p dV = - \int_{V_B}^{V_C} \frac{P_B V_B^\gamma}{V^\gamma} dV \quad \int_{V_B}^{V_C} \frac{1}{V^\gamma} dV = - \frac{V^{-(\gamma-1)}}{\gamma-1} \Big|_{V_B}^{V_C}$$

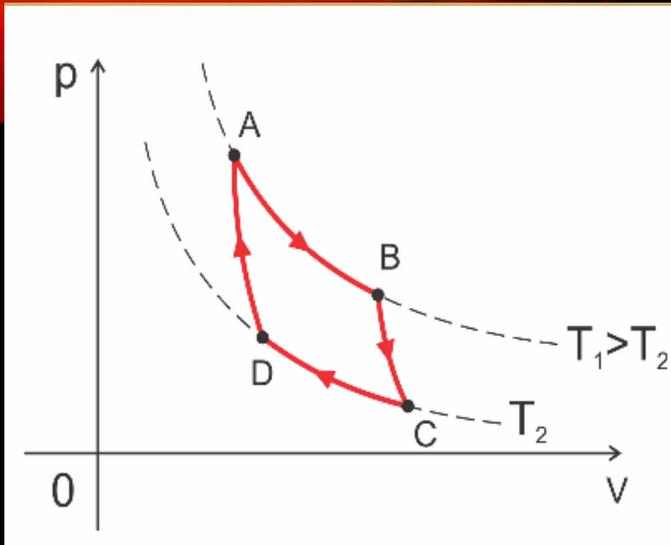
$$W_{BC} = \frac{P_B V_B^\gamma (V_C^{-(\gamma-1)} - V_B^{-(\gamma-1)})}{\gamma-1} = \frac{(P_C V_C - P_B V_B)}{\gamma-1}$$

$$W_{BC} = \frac{NR(T_2 - T_1)}{\gamma-1} < 0 \quad y \quad Q = 0;$$



* se puede demostrar esta expresión $PV^\gamma = cte$.

EL CICLO DE CARNOT



Paso 3) se comprime isotérmicamente cediendo calor al reservorio frío:

$$\Delta U_{CD} = 0$$
$$W_{CD} = -NRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) > 0$$
$$Q_2 = NRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) < 0$$

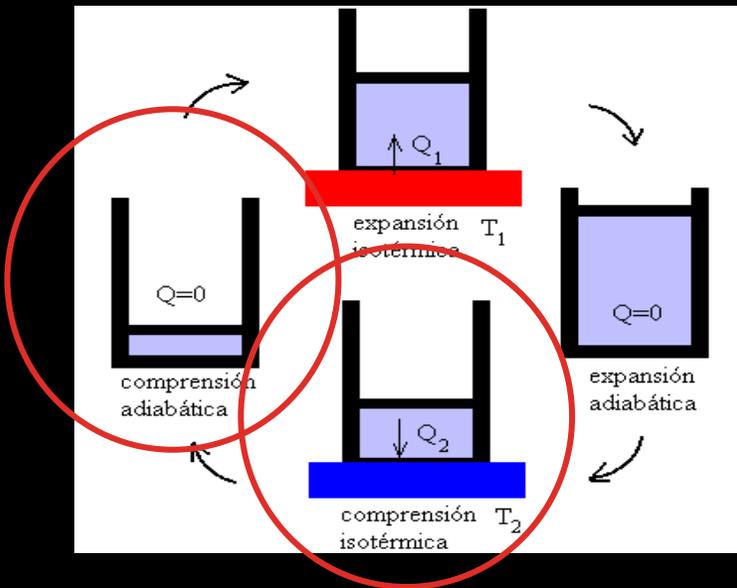
Paso 4) Compresión adiabática:

$$W_{AD} = \frac{NR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} > 0$$

$$Q = 0$$

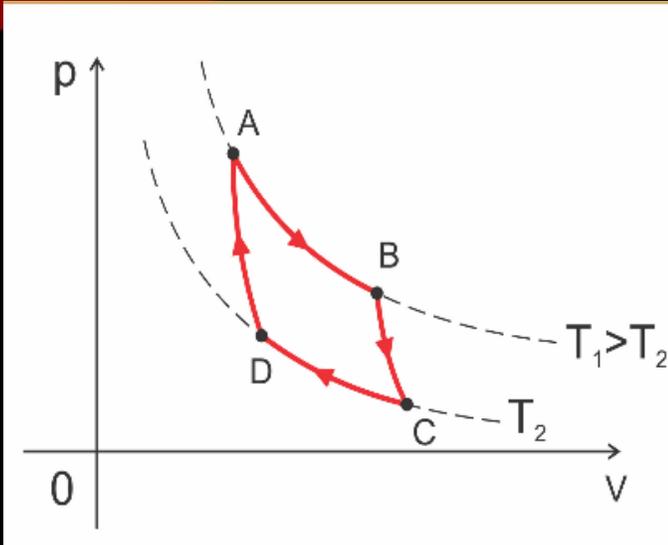
$$W_{AD} = -W_{BC}$$

El trabajo neto obtenido: $W = -NRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - NRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$



* cuentas similares en la práctica.

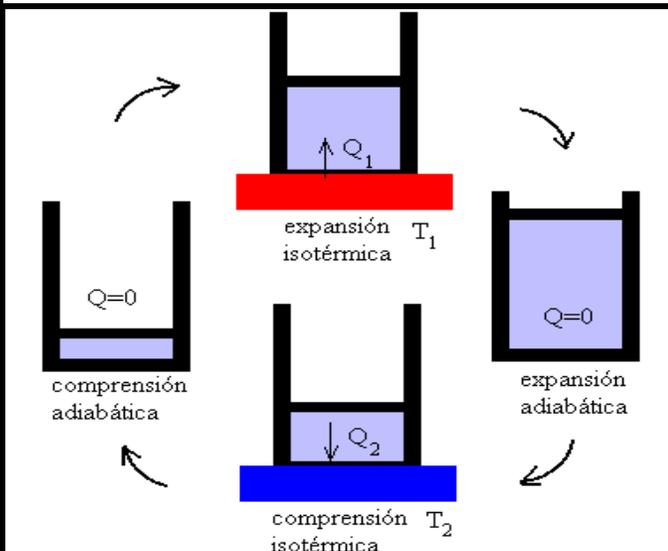
EFICIENCIA DEL CICLO DE CARNOT



$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{|-NRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - NRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)|}{NRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

Usando que A y D (B y C) pertenecen a la misma adiabática; y que A y B (C y D) pertenecen a la misma isoterma (*):



$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma, \quad P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma$$

$$P_B V_B^\gamma = NRT_1 V_B^{\gamma-1} \quad y \quad P_C V_C^\gamma = NRT_2 V_C^{\gamma-1},$$

$$P_A V_A^\gamma = NRT_2 V_A^{\gamma-1} \quad y \quad P_D V_D^\gamma = NRT_2 V_D^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}, \quad T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

EFICIENCIA DEL CICLO DE CARNOT

CONSECUENCIAS

- $\eta = 1$: esto corresponde al límite en que la temperatura de la fuente fría se anula, $T_c = 0K$, definiendo el cero absoluto de la temperatura para la escala Kelvin.
- La eficiencia se puede mejorar incrementando la temperatura de la fuente caliente.
- Podemos escribir para una maquina térmica reversible:

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h} \quad o \quad \frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_h}{T_h} = x^{-1}$$

Si consideramos un conjunto de máquinas de Carnot trabajando en secuencia podemos definir la escala Kelvin:

$$W = Q_n - Q_1 = Q_n \left(1 - \frac{Q_1}{Q_n} \right) = \frac{Q_n}{T_n} (T_n - T_1) = x^{-1} (T_n - T_1)$$

$$xW = (T_n - T_1)$$

Si la maquina irreversible: $\eta < \eta_r$

$$1 - \frac{Q_c}{Q_h} < 1 - \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} > \frac{Q_h}{T_h}$$

DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

En cualquier transformación cíclica en la cual la temperatura está definida se cumple: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$, cumpliendo la igualdad para un proceso reversible (cuasiestático).

La desigualdad de Clausius nos proporciona un criterio para determinar si un proceso cíclico es posible.

Ejemplo: supongamos una expansión libre desde un estado B a un estado A de un gas en un cilindro adiabático:

$$dQ_{BA} = 0$$

Si luego realizamos un proceso cuasiestático consistente de una compresión isotérmica, el sistema sede calor al medio:

$$dQ_{AB} < 0$$

El ciclo completo verifica la desigualdad de Clausius.

El proceso inverso no es posible, si bien podemos hacer un proceso cuasiestático de expansión isotérmica con $dQ_{AB} > 0$, el gas no se comprimirá espontáneamente ya que un $dQ_{BA} = 0$ (compresión libre) implicaría que para ambos procesos sumados el $\oint \frac{dQ}{T} > 0$, no cumpliendo la desigualdad.

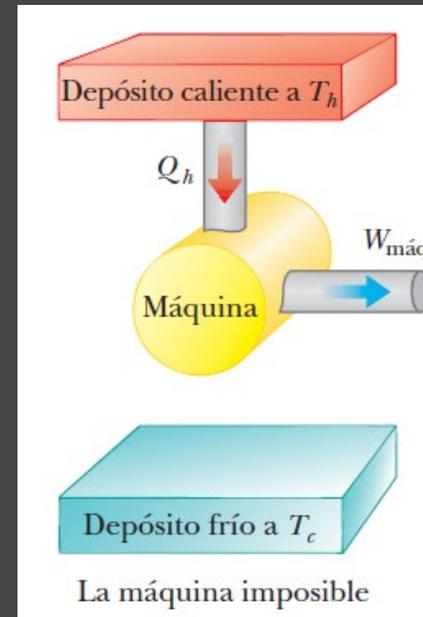
DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Podemos ver además que esta desigualdad es equivalente a los enunciados de la segunda ley de la termodinámica.

Kelvin:

Supongamos una máquina que contradice el enunciado de Kelvin y transforma todo el calor en trabajo.

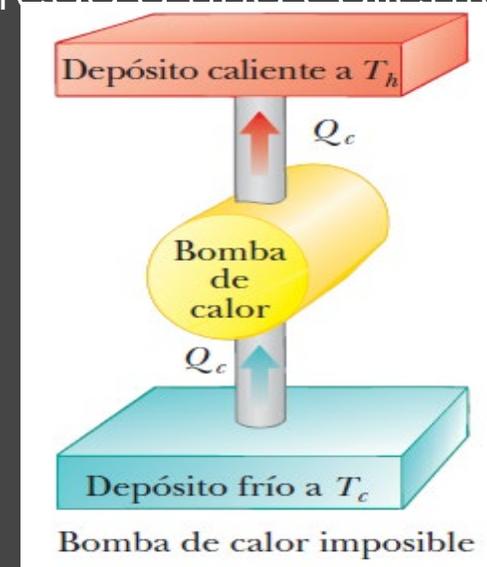


Para ésta el calor siempre entra nunca sale, $dQ > 0$ en todos los puntos del ciclo llevando a $\oint \frac{dQ}{T} > 0$, que también contradice la desigualdad de Clausius.

DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Clausius: Supongamos una máquina que toma calor de un foco frío $Q_c > 0$ y lo entrega a una caliente $Q_h < 0$, sin requerir trabajo.



Considerando que en el ciclo el sistema tiene variación nula de energía, llegamos a $Q_c = -Q_h$

En el primer proceso se toma calor de la fuente fría y la integral de línea da $\frac{Q_c}{T_c}$, mientras que al entregar a la

caliente da $\frac{Q_h}{T_h}$, en total: $\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = Q_c \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right)$

Para que se cumpla Clausius $Q_c \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \leq 0$ como $Q_c > 0 \Rightarrow T_c \geq T_h$ que es absurdo.

DEFINICIÓN DE ENTROPÍA

Para una transformación cuasiestática (reversible para el sistema más entorno):

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$
$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^A \frac{dQ}{T} = \int_{A_{C1}}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B_{C2}}^A \frac{dQ}{T} = \int_{A_{C1}}^B \frac{dQ}{T} - \int_{A_{C2}}^B \frac{dQ}{T}$$
$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Lo que nos lleva a que $\int \frac{dQ}{T}$ sea independiente del camino y solo depende de los estados inicial y final. Podemos definir una función de estado, la entropía S , tal que:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Para un proceso irreversible $dS > \frac{dQ}{T}$.

Como consecuencia podemos enunciar la **segunda Ley**:

Para un sistema aislado la entropía nunca puede decrecer, $dS \geq 0$, correspondiendo la igualdad a los procesos reversibles del sistema.

Pensando en una forma más general:

$$dS = dS_e + dS_i,$$

el primer término estará relacionado a los procesos reversibles en el sistema más entorno, mientras que el siguiente será “la producción de entropía consecuencia de procesos irreversibles en el sistema”

¿Puede un sistema no aislado tener $dS < 0$?

Si, porque el entorno puede cumplir $dS_{ent} > 0$ y $dS_{ent} > |dS|$

¿Puede un sistema tener $dS_i < 0$?

No, porque este término está relacionado con procesos irreversibles al nivel local, volveremos a tratar este tema cuando veamos la termodinámica irreversible.

CÁLCULO DEL CAMBIO DE ENTROPÍA EN UNA EXPANSIÓN LIBRE

Un cilindro rígido, impermeable y adiabático de volumen V , dividido en dos compartimientos iguales. Uno contiene un gas ideal monoatómico y el otro está vacío. Al remover la pared interna el gas se expande a todo el volumen.

Cilindro rígido $\Rightarrow V = V_f$, donde V_f es el volumen final que ocupa el gas. $V_i = \frac{V}{2}$

Cerrado $\Rightarrow N = N_0$, donde N_0 es el número de moles de gas.

Adiabático $\Rightarrow dQ = 0$

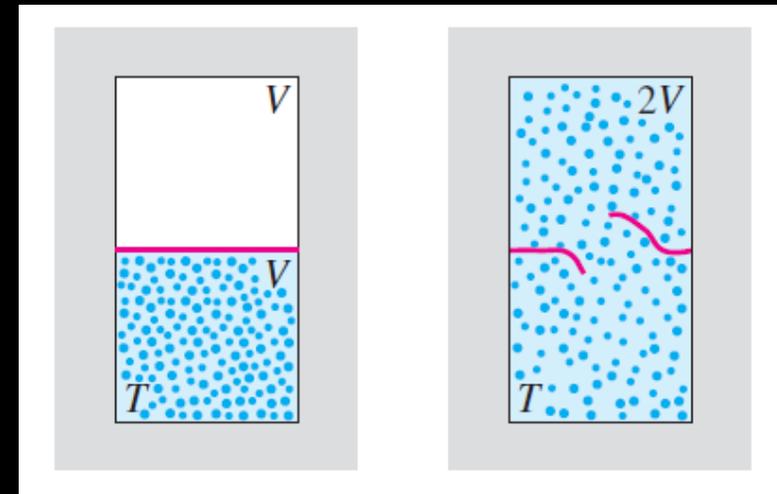
Usando la primera ley: $dU = dQ + dW = 0$

$$U_f = U_0$$

Si la temperatura inicial es T_0 : $\frac{3}{2}N_0RT_0 = \frac{3}{2}N_0RT_f$

$$T_0 = T_f = T, \text{ no cambia su temperatura}$$

Dado que la entropía es una función de estado que solo depende de los estados inicial y final, podemos unir esos estados mediante un proceso cuasiestático que nos permita evaluar el cambio de energía. Ese proceso es una expansión isotérmica.



CÁLCULO DEL CAMBIO DE ENTROPÍA EN UNA EXPANSIÓN LIBRE

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T_0}$$

Para la expansión isotérmica del gas ideal $dQ = -dW$

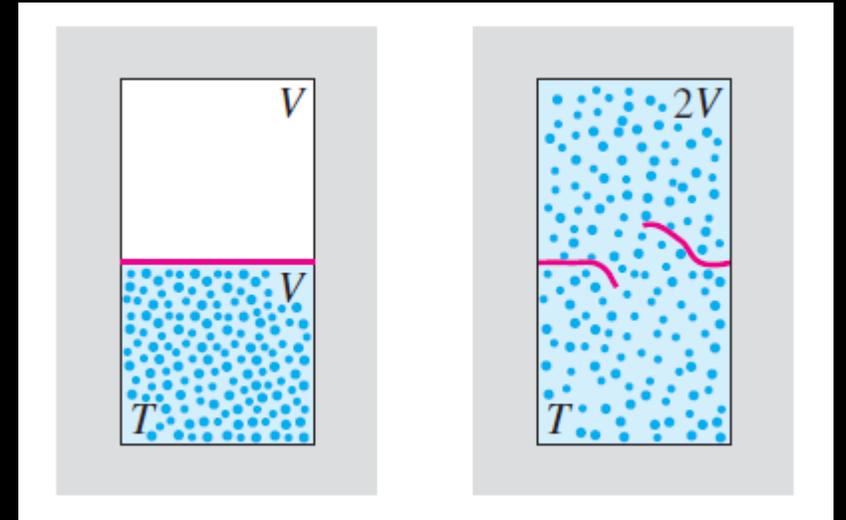
$$\Delta S = \int_A^B -\frac{dW}{T_0} \quad \text{y} \quad dW = -pdV$$

$$pV = \frac{NRT_0}{V}$$

$$\Delta S = \int_{\frac{V}{2}}^V \frac{pdV}{T_0} = \int_{\frac{V}{2}}^V \frac{NRT_0}{VT_0} dV = NR \left(\ln(V) - \ln\left(\frac{V}{2}\right) \right) = NR \ln\left(\frac{V}{\frac{V}{2}}\right)$$

$$\Delta S = NR \ln(2) > 0$$

Resultado que se corresponde con un proceso irreversible fuera de equilibrio.



FORMULACIÓN DE LA TERMODINÁMICA DESDE POSTULADOS

Postulado I: Existen estados particulares de los sistemas simples, llamados estados de equilibrio, que desde el punto de vista macroscópico están completamente determinados por la energía, el volumen y el número de moles de los componentes químicos.

¿Qué plantea este enunciado?

Los estados de equilibrio se pueden caracterizar por los parámetros extensivos U , V y N_i . Recordar que dentro de estos sistemas no consideramos efectos como campos gravitatorio, electromagnético, etc.

Observaciones:

-Si ampliamos los sistemas a tratar e incluimos los que poseen propiedades magnéticas, eléctricas, etc., ampliaremos el número de parámetros extensivos necesarios para caracterizar el estado de equilibrio.

-Si solo dependen de U , V , N_i entonces las propiedades de un sistema en equilibrio no dependen de la historia. No es fácil probar que las propiedades efectivamente no dependen del tiempo, pero si probar cuando dependen. Esto brinda un criterio para analizar si esta fuera de equilibrio ¿Cómo?

Por ejemplo, aplicando la idea que si un sistema fuera de equilibrio se analiza utilizando el formalismo de la termodinámica, se llega a inconsistencias.

FORMULACIÓN DE LA TERMODINÁMICA DESDE POSTULADOS

Buscando la solución del problema central de la termodinámica, “predecir el estado al que evoluciona un sistema físico compuesto cuando se remueve una ligadura interior”, postulamos:

Postulado II (principio maximal): Existe una función llamada entropía S de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio, que tiene la propiedad: los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de ligaduras internas son los que maximizan S respecto al conjunto de los estados de equilibrio ligados.

Observaciones:

- En ausencia de ligaduras el sistema puede “elegir” entre un conjunto de estados, cada uno alcanzable por una ligadura adecuada, el elegido es aquel para el cual S del sistema compuesto es máxima.
- La función $S(U, V, N_i)$ es la ecuación fundamental y contiene toda la información deducible para el sistema.

FORMULACIÓN DE LA TERMODINÁMICA DESDE POSTULADOS

Ejemplo: Supongamos un gas en un cilindro adiabático, impermeable y rígido, dividido a la mitad por una pared impermeable, rígida y diatérmica.

N moles del gas se encuentran en uno de los compartimientos y N' en el otro, con $N \gg N'$.

Si permitimos que la pared se mueva, ¿dónde se ubicará cuando el sistema alcance el equilibrio?

Se ubicará de modo que se igualen las presiones.

¿Cuáles son los estados ligados de los que habla el postulado?

Distintas ubicaciones de la pared.

¿Cómo probamos que una ubicación de la pared propuesta corresponde a un máximo de la entropía?

Necesitamos conocer $S(U, V, N_i)$ y maximizarla respecto al parámetro que caracterice la ligadura (pared móvil interior).

PROPIEDADES DE LA ENTROPÍA

Postulado III: la entropía es continua, diferenciable, monótonamente creciente de la energía, y en un sistema compuesto es aditiva respecto a los subsistemas constituyentes.

Consecuencias:

- Aditividad: considerando un sistema compuesto por λ subsistemas idénticos,

$$S_T(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \sum_{i=1}^{\lambda} S(U, V, N) = \lambda S(U, V, N)$$

Esto significa que S es una función homogénea de grado 1, lo mismo ocurre con U , y se condice con el hecho de que son variables termodinámicas extensivas.

- Continuidad, diferenciability y monotonía nos permiten invertir la relación obteniendo la ecuación fundamental en la representación energética: $U(S, V, N_i)$, para la cual los estados de equilibrio corresponden a un mínimo.

PROPIEDADES DE LA ENTROPÍA

- Monótonamente creciente con U implica que $\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} > 0$.

De la primera ley: $dU = dQ - pdV = TdS - pdV$, podemos escribir $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ y asociar:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{VN} = \frac{1}{T} > 0 \Rightarrow T > 0$$

Dado que S y U son homogéneas de grado 1, podemos escribir la entropía molar s de un sistema con un componente como:

$$S(U, V, N) = NS \left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1 \right) = NS(u, v, 1) = Ns(u, v)$$

con $s(u, v) = \frac{S(U, V, N)}{N}$ la entropía de un sistema con $N=1$ o molar.

POSTULADO IV

- La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = 0$, es decir, $T=0$.
- Se corresponde con la tercera ley de la termodinámica, postulado de Planck.

TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Postulado de Nerst: La variación de la entropía en cualquier proceso isotérmico se aproxima a cero a medida que la temperatura del proceso se acerca a cero.

Postulado de Planck: La entropía de todo sistema se anula en el estado para el cual la temperatura es nula.

Consecuencias:

- Incluye al postulado de Nerst, ya que la condición de que los cambios de entropía se aproximen a cero cuando la temperatura tiende a cero, equivale a decir que la entropía tiende a un único valor que Planck toma como nulo.
- Define el valor de referencia para la entropía.

TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

- Identifica la adiabática $S=0$ con la isoterma $T=0$. Esto nos lleva a la inaccesibilidad de la temperatura 0K. Debido a que las adiabáticas no pueden cruzarse no podremos tener un proceso adiabático iniciado a $T \neq 0$ que nos permita alcanzar la isoterma $T=0$ ($S=0$). Es decir, no existe ningún proceso adiabático simple que nos permita alcanzar $T=0$ desde $T \neq 0$.

Hemos relacionado a la temperatura con la energía cinética de las moléculas que componen al material, y así podemos ver que cuando más nos acercamos al cero absoluto más difícil será acercarse más, debido al menor movimiento.

Esto lleva a una imposibilidad experimental para alcanzarlo, “es imposible alcanzar el cero absoluto en un número finito de pasos termodinámicos”.

Por otra parte, el principio de incerteza implica que *no* es cierto que pueda cesar todo el movimiento.



FIN
CLASE 2