

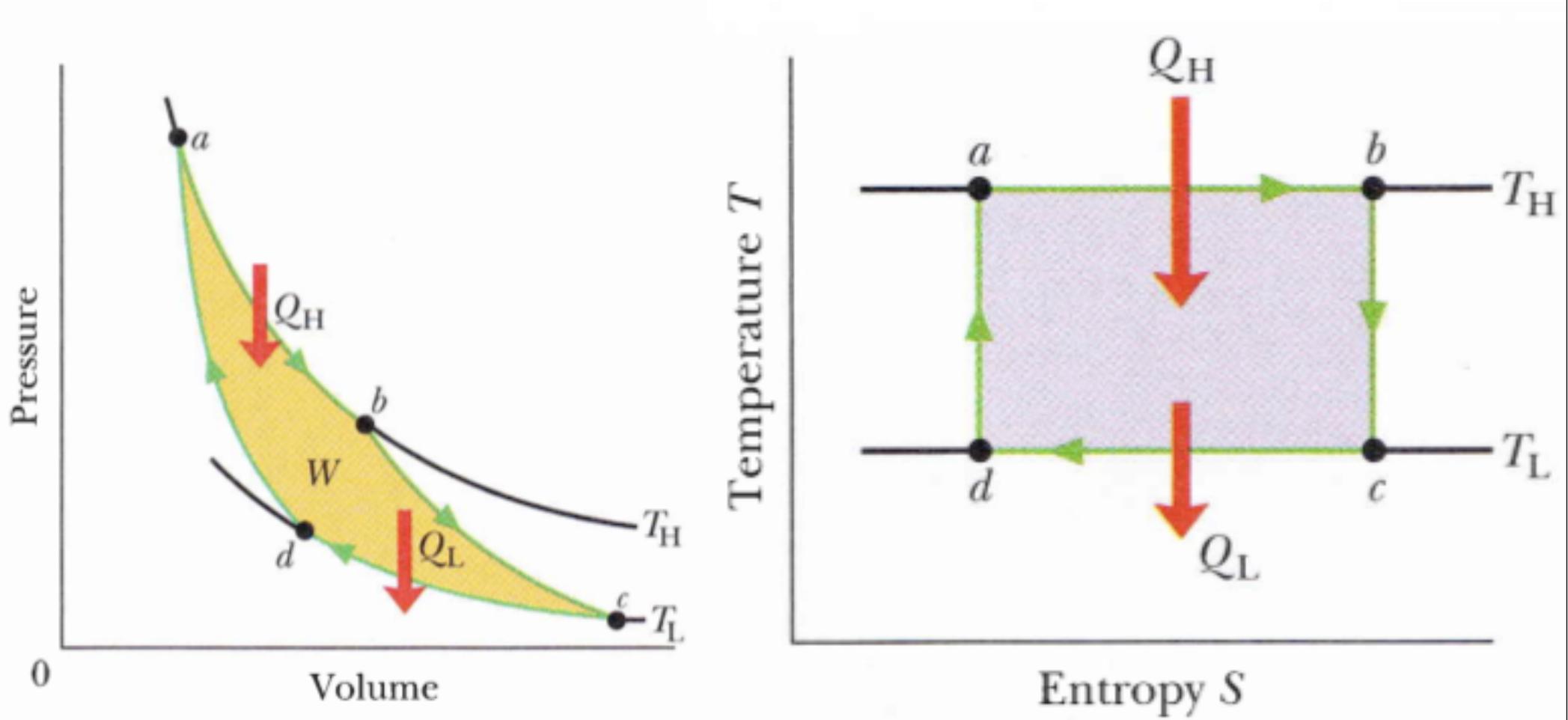
Clase 9

19/02/2013

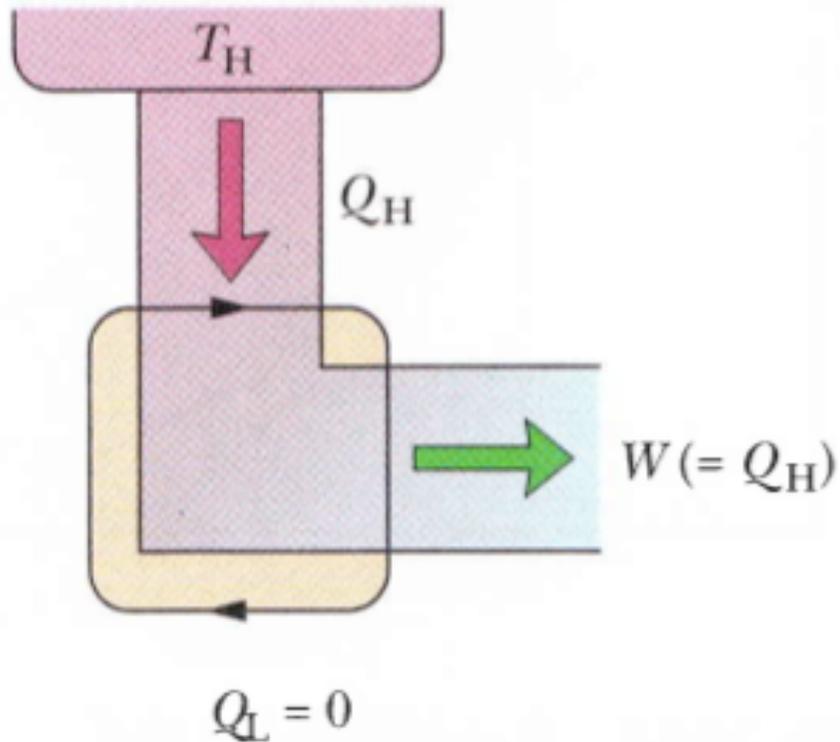
Lecturas 20.9

HEMOS VISTO ...

Cambios de entropía para un ciclo de Carnot



Motor perfecto



Ninguna serie de procesos cuyo único resultado sea la transferencia de energía como calor desde un depósito térmico es posible así como la conversión completa de esta energía en trabajo.

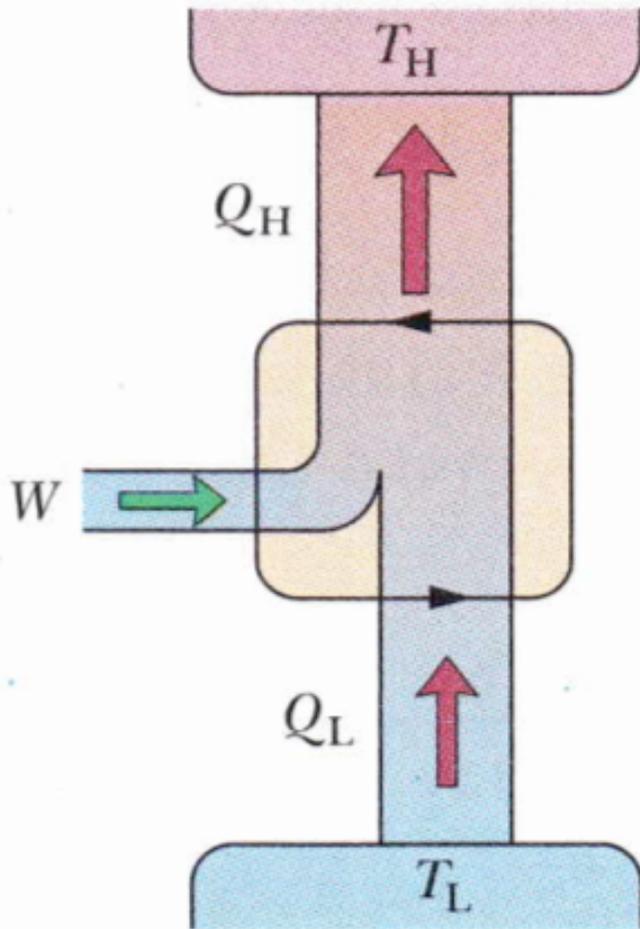
$$\varepsilon_C = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\varepsilon = 1$$

$$T_L = 0$$

$$T_H \rightarrow \infty,$$



$$K = \frac{\text{what we want}}{\text{what we pay for}} = \frac{|Q_L|}{|W|}$$

$$|W| = |Q_H| - |Q_L|,$$

$$K_C = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}.$$

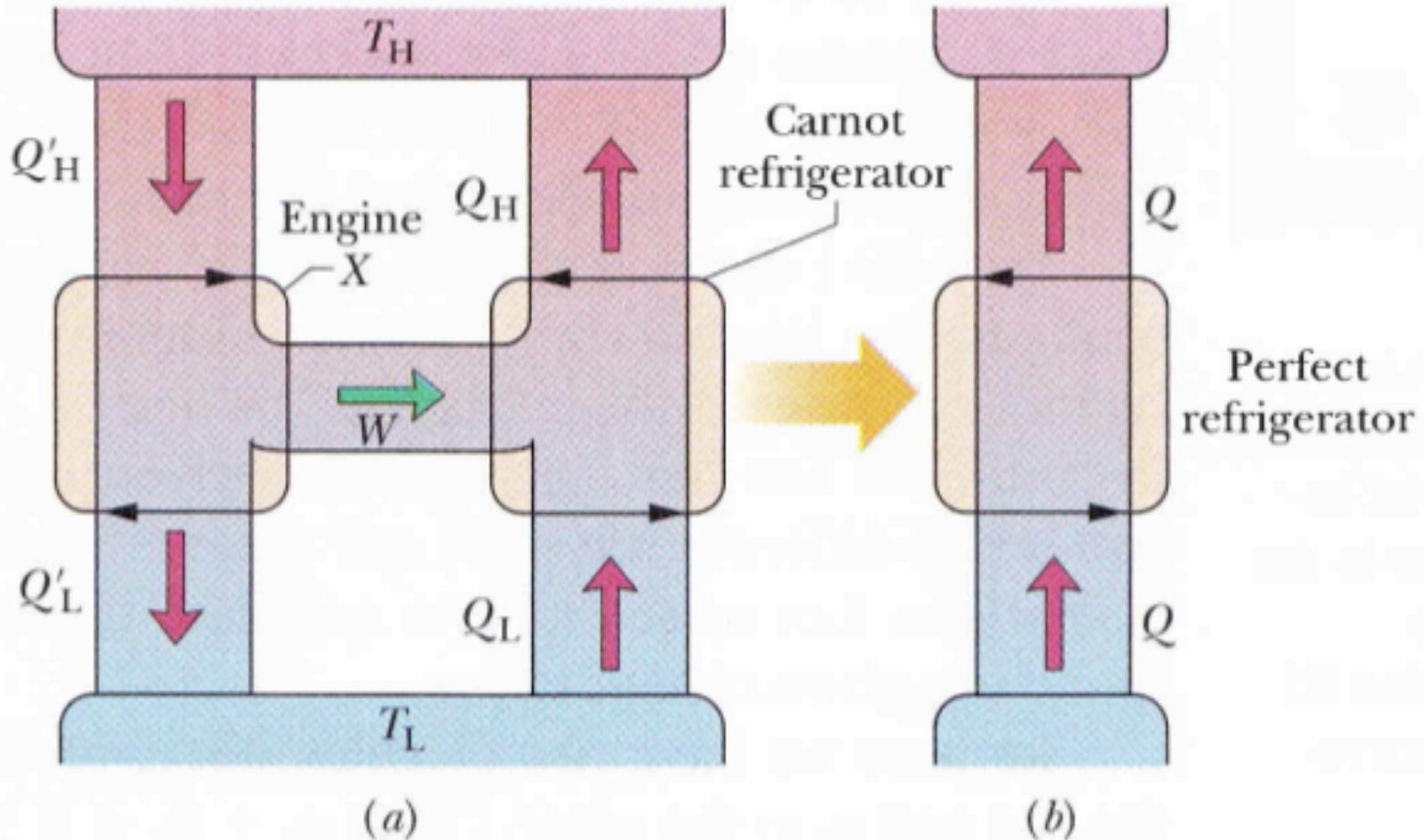
$$K_C = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

Coeficiente de operación
de un refrigerador

Eficiencia de Máquinas Reales

?

$$\epsilon_X > \epsilon_C$$



Ningún motor real que opere entre las dos temperaturas puede tener una eficiencia mayor que la de Carnot

$$\varepsilon_X > \varepsilon_C$$

implicaría que

$$\frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|},$$

$$|Q_H| > |Q'_H|.$$

como el trabajo realizado por el motor es igual al del refrigerador,
de la Primera Ley se tiene

$$|Q_H| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q'_L|,$$

$$|Q_H| - |Q'_H| = |Q_L| - |Q'_L| = Q.$$

La combinación actuaría como un refrigerador perfecto que
violaría la Segunda Ley.

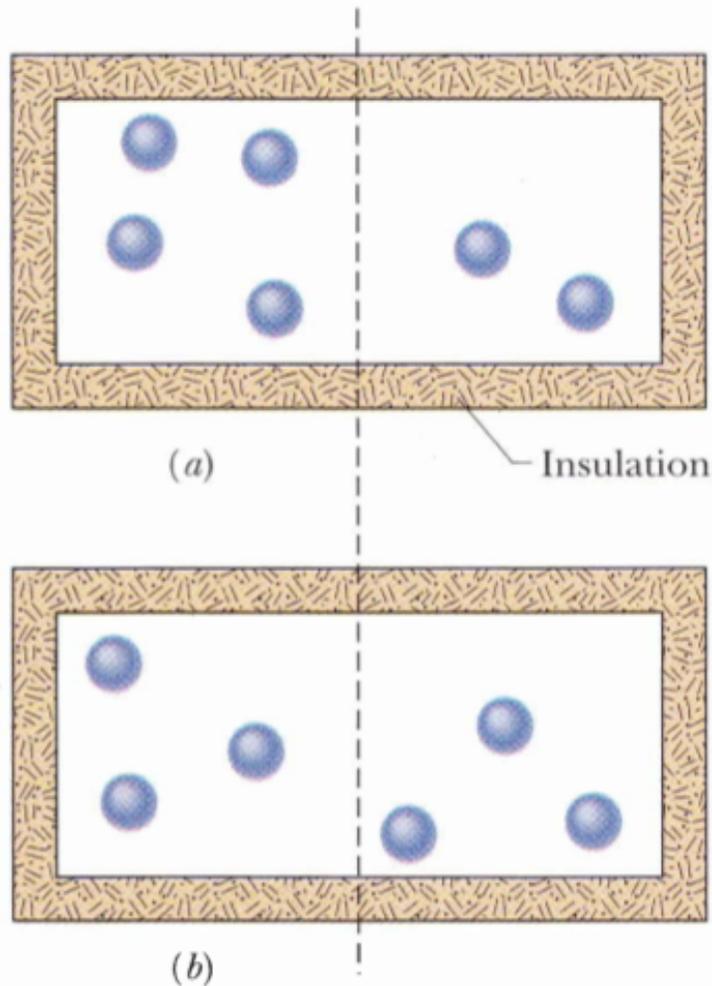
Ningún motor real puede tener una eficiencia mayor a la de un motor de Carnot cuando ambos motores trabajan entre las mismas dos temperaturas.

Una visión estadística de la entropía



Mecánica estadística

Análisis microscópico de propiedades macroscópicas



6 moléculas indistinguibles

Nos centraremos en la distribución de moléculas de gas entre las dos mitades de una caja aislada

Cada molécula tiene la misma probabilidad de estar en alguna de las dos mitades

Una configuración dada se puede lograr en varias formas diferentes.

Posibles configuraciones de las moléculas

Six Molecules in a Box

Configuration Label	n_1	n_2	Multiplicity W (number of microstates)	Calculation of W (Eq. 20-20)	Entropy 10^{-23} J/K (Eq. 20-21)
I	6	0	1	$6!/(6! 0!) = 1$	0
II	5	1	6	$6!/(5! 1!) = 6$	2.47
III	4	2	15	$6!/(4! 2!) = 15$	3.74
IV	3	3	20	$6!/(3! 3!) = 20$	4.13
V	2	4	15	$6!/(2! 4!) = 15$	3.74
VI	1	5	6	$6!/(1! 5!) = 6$	2.47
VII	0	6	<u>1</u>	$6!/(0! 6!) = 1$	0
			Total = 64		

$$W_{\text{III}} = \frac{6!}{4! 2!} = \frac{720}{24 \times 2} = 15.$$

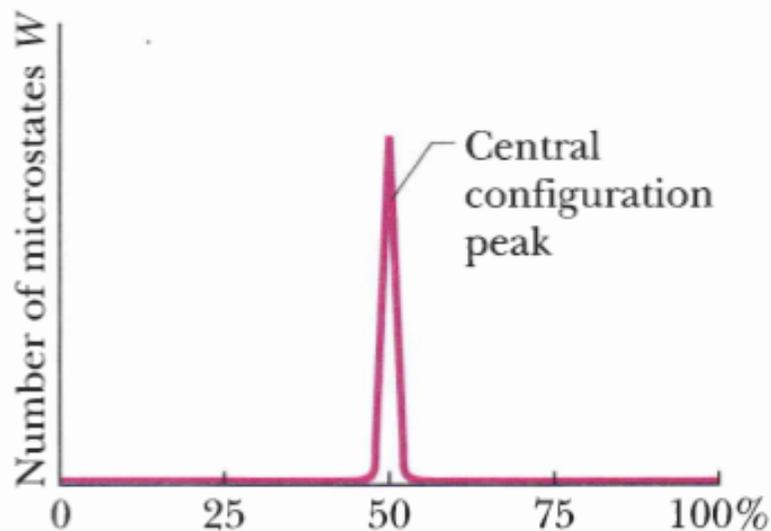
$$W = \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

Suposición básica de ME: Todos los microestados son igualmente probables

Como todos los microestados son igualmente probables, pero diferentes configuraciones tienen distintos números de microestados, las configuraciones no son igualmente probables.

Configuración IV con 20 microestados es la mas probable, con una probabilidad de $20/64 = 0.313$, que significa que el sistema esta en esta configuracion el 31.3% del tiempo.

Las configuraciones I y VII son las menos probables con una probabilidad de $1/64 = 0.016$.



Para un número grande de moléculas hay números muy grandes de microestados pero casi todos pertenecen a la configuración en que las moléculas se dividen por igual en ambas mitades de la caja. Configuracion con mayor entropía.

Ejercicio

Suponga que hay 100 moléculas indistinguibles en una caja. Cuantos microestados estan asociados con la configuración $n_1=50, n_2=50$ y con la configuración $n_1=100, n_2=0$

Interprete los resultados en términos de las probabilidades relativas de las dos configuraciones

Suponga que hay 100 moléculas indistinguibles en una caja. Cuantos microestados estan asociados con la configuración $n_1=50, n_2=50$ y con la configuración $n_1=100, n_2=0$

Interprete los resultados en términos de las probabilidades relativas de las dos configuraciones

(n_1, n_2)	$(50, 50)$	$(100, 0)$
--------------	------------	------------

Número de microestados independientes con esa configuración

$$\begin{aligned} W &= \frac{N!}{n_1! n_2!} = \frac{100!}{50! 50!} \\ &= \frac{9.33 \times 10^{157}}{(3.04 \times 10^{64})(3.04 \times 10^{64})} \\ &= 1.01 \times 10^{29}. \end{aligned}$$

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2!} = \frac{100!}{100! 0!} = \frac{1}{0!} = \frac{1}{1} = 1.$$

$$\begin{aligned} W &= \frac{N!}{n_1! n_2!} = \frac{100!}{50! 50!} \\ &= \frac{9.33 \times 10^{157}}{(3.04 \times 10^{64})(3.04 \times 10^{64})} \\ &= 1.01 \times 10^{29}. \end{aligned}$$

Una distribución 50-50 es más probable por un factor enorme de 1×10^{29} . Si pudiéramos contar, a uno por nanosegundo, el número de microestados que corresponden a la distribución 50-50 nos llevaría 3×10^{12} años, unas 200 veces la edad del universo.

El cálculo para 1 mol de moléculas, con $\sim 10^{24}$ moléculas, sería descomunal

Probabilidad y Entropía



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

En 1877 deriva una relación entre la entropía S de una configuración de un gas y la multiplicidad W de esa configuración

$$S = k \ln W$$



La entropía de dos sistemas es la suma de sus entropías separadas

$$S = k \ln W$$

Aproximación de Stirling

$$\ln N! \approx N(\ln N) - N$$

Six Molecules in a Box

Configuration Label	n_1	n_2	Multiplicity W (number of microstates)	Calculation of W (Eq. 20-20)	Entropy 10^{-23} J/K (Eq. 20-21)
I	6	0	1	$6!/(6! 0!) = 1$	0
II	5	1	6	$6!/(5! 1!) = 6$	2.47
III	4	2	15	$6!/(4! 2!) = 15$	3.74
IV	3	3	20	$6!/(3! 3!) = 20$	4.13
V	2	4	15	$6!/(2! 4!) = 15$	3.74
VI	1	5	6	$6!/(1! 5!) = 6$	2.47
VII	0	6	<u>1</u>	$6!/(0! 6!) = 1$	0
			Total = 64		

Ejercicio

Calcular el incremento de entropía en una expansión libre en que el gas ideal duplica su volúmen.

Ejercicio

Calcular el incremento de entropía en una expansión libre en que n moles de gas ideal duplican su volúmen.

$$S = k \ln W$$

$$(N, 0) \longrightarrow W_i = \frac{N!}{N! 0!} = 1.$$

$$(N/2, N/2) \longrightarrow W_f = \frac{N!}{(N/2)! (N/2)!}.$$

$$S_i = k \ln W_i = k \ln 1 = 0$$

$$S_f = k \ln W_f = k \ln(N!) - 2k \ln[(N/2)!].$$

$$\ln \frac{a}{b^2} = \ln a - 2 \ln b.$$

Ejercicio

Calcular el incremento de entropía en una expansión libre en que n moles de gas ideal duplican su volúmen.

$$\begin{aligned} S_f &= k \ln(N!) - 2k \ln[(N/2)!] \\ &= k[N(\ln N) - N] - 2k[(N/2) \ln(N/2) - (N/2)] \\ &= k[N(\ln N) - N - N \ln(N/2) + N] \\ &= k[N(\ln N) - N(\ln N - \ln 2)] = Nk \ln 2. \end{aligned}$$

$$nR = Nk$$

$$S_f = nR \ln 2.$$

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= nR \ln 2 - 0 \\ &= nR \ln 2, \end{aligned}$$