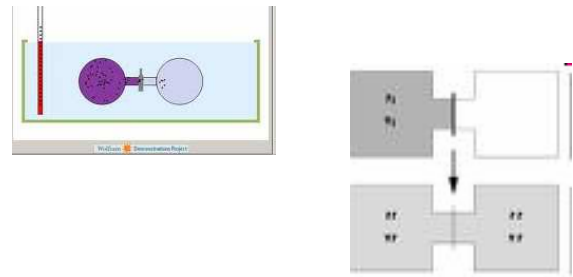


5



Cambios de Entropía en procesos irreversibles, la expansión libre de Joule



Expansión libre adiabática irreversible

Gas ideal
 Proceso Adiabático irreversible
 Elegimos proceso reversible que conecte los mismos estados
 Como es a E=cte elegimos isotermico (reversible)

$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T} dv = \Delta S$$

Como es proceso adiabatico el sistema gas, es el unico que cambia.

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

$$\Delta S_{total} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T} dv + 0$$

Sea ahora un proceso reversible

El proceso es entre los mismos estados
 Ahora calculamos:

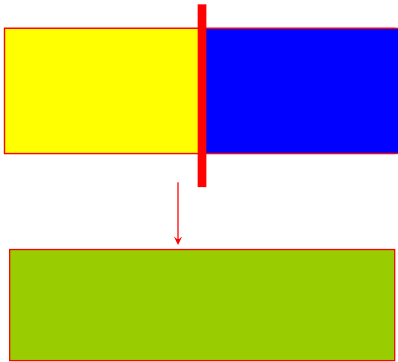
$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

$$\Delta S_{sistema} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T} dv$$

$$\Delta S_{ambiente} = \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T} dv$$

$$\Delta S_{total} = 0$$

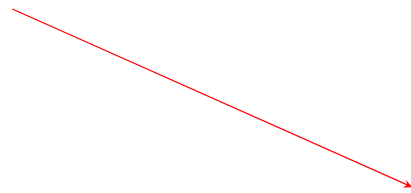
Entropía de Mezcla



El proceso de mezcla es cuando dos gases que ocupaban dos partes de un contenedor se los deja que se mezclen

Si queremos calcular la variación de entropía debemos construir procesos reversibles

Sean dos pistones semipermeables tales que permiten la mezcla según la figura



Entropía de Mezcla (gibbs paradox)

Pistón semipermeable
Deja pasar a A pero no a B

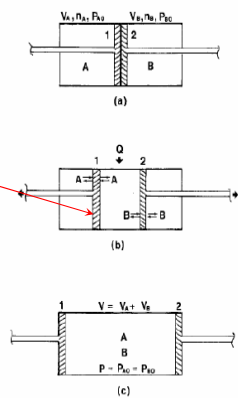


Figure 7-1. An idealized mixing process.

El proceso de mezcla es cuando dos gases que ocupaban dos partes de un contenedor se los deja que se mezclen

Si queremos calcular la variación de entropía debemos construir procesos reversibles

Sean dos pistones semipermeables tales que permiten la mezcla según la figura

El proceso es reversible e isotermico
como es isotermico

$$\Delta E = 0 \Rightarrow Q = W$$

entonces

$$W_A = \int PdV = n_A RT \int_{V_A}^{V_A+V_B} \frac{dV}{V} = n_A RT \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)$$

Del mismo modo para W_B
Entonces la Entropía queda

$$\Delta S_B = n_B R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

Entonces

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = R \left[n_A \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + n_B \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right) \right]$$

Si $V_A = V_B$ y $n_A = n_B = \frac{1}{2} \Rightarrow$

$$\Delta S = R \ln 2$$

Que no depende de los gases sino de que sean diferentes

Pero si son iguales

$$\Delta S = 0$$

Luego la variación es discontinua en terminos de la "desigualdad" de los sistemas (no importa cuan distintos sean, importa solo que sean distintos)

Que significa que son diferentes? No puedo distinguir una de otra

Algunas notas respecto de la paradoja de gibbs

El proceso era dejar mezclar dos gases removiendo un tabique separador

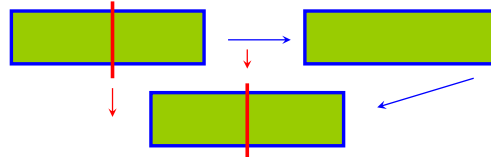
Cuando decimos que los gases distintos se mezclan y producen un aumento de la Entropía lo que queremos señalar es que para volver el sistema al *estado original* tenemos que realizar un proceso que induce cambios en cuerpos externos.

El estado original en termodinámica :

quiere decir un estado caracterizado por las mismas variables macroscópicas que estamos midiendo

No quiere decir volver cada partícula a su condición original.

Tomando en cuenta esto último cuando tenemos el mismo gas de ambos lados volver a la condición inicial es simplemente recolocar el tabique.



En la Entropía **nos** interesa el estado termodinámico y no el estado microscópico (en todo caso sería propiedad de una cierta CLASE de estados microscópicos $C(\mathbf{X})$ donde \mathbf{X} es el conjunto de variables macroscópicas relevantes.

Ojo Con el numero de partículas! Clausius no las considera!

Sea el gas ideal

$$PV = NkT$$

Sea La variacion de la Entropia con V y T como variables independientes

$$S(T_2, V_2, N) - S(T_1, V_1, N) = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right]$$

ademas

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

entonces

$$S(T_2, V_2, N) - S(T_1, V_1, N) = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right]$$

$$S(T_2, V_2, N) - S(T_1, V_1, N) = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right]$$

Tomando en cuenta que

$$PV = NkT \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk}{V}$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

Entonces

$$S(T_2, V_2, N) - S(T_1, V_1, N) = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right]$$

Supongamos que (ya lo justificaremos)

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

Entonces

$$S(T_2, V_2, N) - S(T_1, V_1, N) = Nk \left[\log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right] + \frac{3}{2} Nk \left[\log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right]$$

Entonces la Entropia es

$$S(T, V, N) = k \left[N \log V + \frac{3}{2} N \log T \right] + kf(N)$$

Con $f(N)$ una FUNCION arbitraria

Pauli reconoció que para que la Entropía fuese extensiva se debe satisfacer

$$S(T, qV, qN) = qS(T, V, N)$$

De donde

$$f(qN) = qf(N) - q(N \log q)$$

Funciones respuesta Termicas

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

para PVT

$$C_{X,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{X,N}$$

$$C_{V,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N}$$

Funciones respuesta mecanicas Compresibilidad isotermica

$$\kappa_{T, \{N_j\}} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T, \{N_j\}}$$

$$G = E - TS + PV$$

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow$$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \Rightarrow \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T = \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$$

$$\kappa_{T, \{N_j\}} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{T, \{N_j\}}$$

Compresibilidad adiabatica

$$K_{S,\{N_j\}} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{S,\{N_j\}} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \Big|_{S,\{N_j\}}$$

pues

$$H = E + PV$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

Expandibilidad termica

para PVT

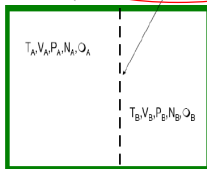
$$\alpha_{P,\{N_j\}} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,\{N_j\}}$$

Equilibrio local para PVT

Equilibrio local para PVT

Pared Adiabatica y rigida impermeable

Piston permeable, rigido
Conductor y sin rozamiento



El sistema esta compuesto por dos partes
Sistemas Termodinamicos luego E es aditiva

$$E_i = \sum_{a=A,B} E_a$$

$$V_i = \sum_{a=A,B} V_a$$

$$N_i = \sum_{a=A,B} N_{a_i}, i = 1, 2, \dots$$

Por otro lado tenemos un sistema aislado en equilibrio.

$$S \rightarrow \text{maxima}$$

Como el sistema es aditivo

$$S_t = \sum_{\alpha=A,B} S_\alpha$$

Todo proceso virtual o fluctuacion espontanea debera ser tal que

$$\Delta S \leq 0$$

bajo las condiciones $\Delta E_t = 0$; $\Delta V_t = 0$; $\Delta N_{tj} = 0$

$$\begin{aligned} \Delta E_A &= -\Delta E_B, \\ \Delta V_A &= -\Delta V_B ; \text{etc.} \end{aligned}$$

Sistema aislado \Rightarrow estudiamos la variacion de entropia para una fluctuacion espontanea.

$$\begin{aligned} \Delta S_t &= \sum_{\alpha=A,B} \left\{ \left[\frac{\partial S}{\partial E_\alpha} \right]_{T, \langle N_\alpha \rangle} \Delta E_\alpha + \left[\frac{\partial S}{\partial V_\alpha} \right]_{T, \langle N_\alpha \rangle} \Delta V_\alpha \right. \\ &\quad \left. + \sum_j \left[\frac{\partial S}{\partial N_{\alpha j}} \right]_{T, V, \langle N_\alpha \rangle} \Delta N_{\alpha j} \right\} + \dots \end{aligned}$$

$$\left[\frac{\partial S}{\partial E_\alpha} \right]_{T, \langle N_\alpha \rangle} = \frac{1}{T_\alpha}$$

$$\left[\frac{\partial S}{\partial N_{\alpha j}} \right]_{T, V, \langle N_\alpha \rangle} = \frac{\mu_{\alpha j}}{T_\alpha}$$

$$\left[\frac{\partial S}{\partial V_\alpha} \right]_{T, \langle N_\alpha \rangle} = \frac{P_\alpha}{T_\alpha}$$

De donde

$$\begin{aligned} \Delta S_t &= \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \Delta E_A + \left[\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right] \Delta V_A \\ &\quad + \sum_j \left[\frac{\mu_{A_j}}{T_A} - \frac{\mu_{B_j}}{T_B} \right] \Delta N_{A_j} + \dots \end{aligned}$$

Debe cumplirse $\rightarrow \Delta S \leq 0$

Pero $\Delta E_A, \Delta V_A, \Delta N_{A_j}$ Pueden tener cualquier signo

$$\text{Luego } \left\{ \begin{array}{l} P_A = P_B \\ \mu_{A_j} = \mu_{B_j} \end{array} \right. \quad T_A = T_B$$

$$\begin{array}{l} P_A = P_B \\ \mu_{A_j} = \mu_{B_j} \end{array} \quad T_A = T_B$$

Estas son las condiciones de equilibrio en ausencia de reacciones quimicas.

Observar que un "tabique" de este tipo es el que corresponde a la separacion de dos fases.

Si el tabique no es permeable entonces $\mu_{A_j} \neq \mu_{B_j}$ y asi sucesivamente

Condiciones para la estabilidad local

Estamos en las mismas condiciones que en el caso anterior pero generalizado a N subsistemas.

En el equilibrio el sistema estara caracterizado por P_a^0, T_a^0 y μ_a^0 .

Ademas E, V_i y N_i son constantes

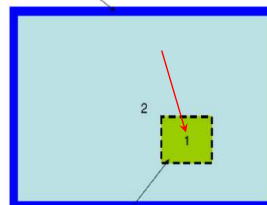
Se debe cumplir que $\Delta S_i \leq 0$

Habra fluctuaciones espontaneas pequeñas

Estabilidad Termica

Estabilidad Térmica

Sistema aislado



Region del sistema donde se produce una fluctuación ΔE unicamente, region de interes

Consideramos un sistema macroscopico aislado y nos fijamos en una pequeña region es decir que hay un flujo de energia δE de una parte a la otra generando un pequeña fluctuacion de temperatura δT

$$S = S_1 + S_2$$

S_1 = funcion de E_1, V_1, \dots

S_2 = funcion de E_2, V_2, \dots

La fluctuacion es alrededor del equilibrio S_{eq}

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}(\delta S)^2$$

$$S - S_{eq} = \Delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \delta E_2 + \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right) \frac{(\delta E_1)^2}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right) \frac{(\delta E_2)^2}{2} + \dots$$

Donde las derivadas se evaluan en el equilibrio.

Inmediatamente reescribimos

$$\Delta S = \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \delta E + \left[\frac{\partial}{\partial E_1} \frac{1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial E_2} \frac{1}{T_2} \right] \frac{(\delta E)^2}{2} + \dots$$

$$\Delta S = \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \delta E + \left[\frac{\partial}{\partial E_1} \frac{1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial E_2} \frac{1}{T_2} \right] \frac{(\delta E)^2}{2} + \dots$$

El primer termino se anula por la condicion de equilibrio $T_A = T_B$

Como $\Delta S \leq 0$

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial E_1} \frac{1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial E_2} \frac{1}{T_2} \right] \frac{(\delta E)^2}{2} \leq 0$$

Como $\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V n} \left[\text{con } \frac{\partial T}{\partial E} = \frac{1}{C_V \partial T} \right]$

Sea C_V la capacidad calorifica molar, entonces $\delta E_1 = C_V n_1 \delta T$, por la condicion de sistema cerrado $\rightarrow \delta E = C_V \delta T$, reemplazando

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \delta^2 S &= \left[-\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_{V1}} - \frac{1}{T^2} \frac{1}{C_{V2}} \right] \frac{(C_{V1})^2 (\delta T)^2}{2} = \\ &= -\frac{(C_{V1})^2 (\delta T)^2}{2T^2} \frac{1}{C_{V1}} \left[1 + \frac{C_{V1}}{C_{V2}} \right] = \end{aligned}$$

El sistema 1 es mucho menor que el 2 $\Rightarrow C_{V1} \ll C_{V2}$ y como n_1 es un numero arbitrario \Rightarrow

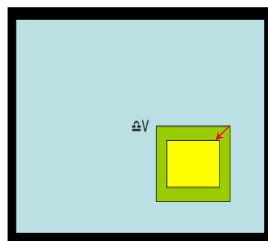
$$\frac{1}{2} \delta^2 S = -\frac{C_V (\delta T)^2}{2T^2} \leq 0$$

Como hay un signo - y $(\delta T)^2 > 0 \Rightarrow$

$$C_V > 0$$

Estabilidad Mecanica

Estabilidad mecánica



$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} (\delta S)^2$$

con

$$\delta S = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V$$

$$\frac{1}{2} (\delta S)^2 = \left[\frac{\partial}{\partial V_1} \frac{P_1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial V_2} \frac{P_2}{T_2} \right] \frac{(\delta V)^2}{2}$$

Para el otro teniendo en cuenta la definicion de $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$

Entonces (fluctuacion en V a T cte.) $\frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{T} \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial P}} = -\frac{1}{T} \frac{1}{V \kappa_T}$

queda entonces

$$\frac{1}{2}(\delta S)^2 = -\frac{1}{T \kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{V_1} \left[1 + \frac{V_1}{V_2} \right]$$

con $V_1 \ll V_2$

$$\frac{1}{2}(\delta S)^2 = -\frac{1}{T \kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{V} \leq 0$$

Para que sea valido \Rightarrow

$$\kappa_T > 0$$