

Clase 9

Entropía de un Gas Ideal

- Determinemos la entropía **S** de un gas ideal en función de **T** y **V** asumiendo que **N** constante (**dN=0**). De la 1ra ley para un proceso reversible tenemos que:

$$dU = TdS - PdV$$

- Sabemos que en un gas ideal: $U = \frac{3}{2}NkT$; $PV = NkT$
- Por lo tanto:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{3}{2}Nk\frac{dT}{T} + Nk\frac{dV}{V}$$

- Supongamos que el gas ideal va reversiblemente desde un estado inicial (**T₀, V₀, S₀**) a un estado final (**T, V, S**), integrando tenemos que:

$$S(T, V) = S_0(T_0, V_0) + \int_{S_0}^S dS$$

Entropía de un Gas Ideal

$$S(T, V) = S_0(T_0, V_0) + \frac{3}{2}Nk \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + Nk \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}$$

$$S(T, V) = S_0(T_0, V_0) + Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$$

- O reemplazando el volumen por la presión tenemos que:

$$S(T, V) = S_0(T_0, V_0) + Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]$$

- En un gas ideal la entropía aumenta con la temperatura y el volumen, y disminuye con la presión. Como **S** es extensiva, debe ser proporcional a N. Por lo tanto también podemos escribir:

$$S(T, V) = Nk \left(s_0(T_0, V_0) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right)$$

Entropía de un Gas Ideal

$$S(T, V) = Nk \left(s_0(T_0, V_0) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right)$$

- **s_0** es una función del estado **T_0, V_0** que determina el valor inicial de **S** .
- Hasta ahora, dada nuestra definición macroscópica de la entropía (**$dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$**) solo podemos medir “cambios de entropía” pero no disponemos de una escala absoluta para medir “cantidad de entropía”. De forma análoga a la temperatura, definir dicha escala requiere entender el significado de la entropía a nivel microscópico. Cuando estudiemos “Física Estadística” al final del semestre veremos como definir una **escala “absoluta” de entropía** por medio del Principio de Incertidumbre de Heisenberg.

Interpretación microscópica de la Entropía

- Macroestados vs. Microestados:

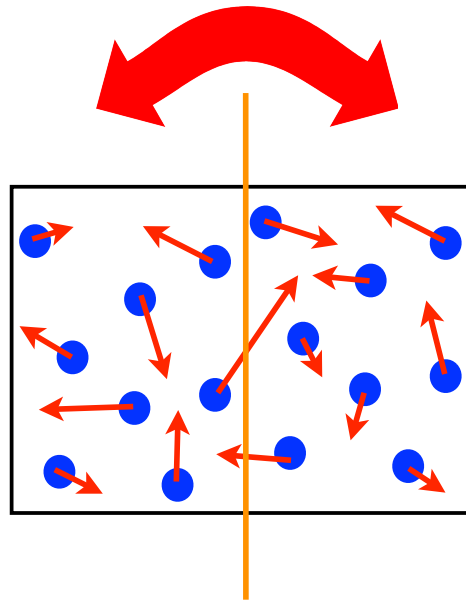
El estado de un sistema termodinámico puede ser descrito por una serie de variables de estado macroscópicas (e.g. **V**, **P**, **T**, **N**, **q**,...). Cada combinación de valores de éstas variables corresponde a un **macroestado**, o sea un punto en el espacio definido por las variables de estado.

Por otra parte, a nivel microscópico, el estado de un sistema puede ser descrito por las propiedades individuales de las partículas que lo componen (la posición, el momentum, la carga eléctrica, etc.). La colección de valores de estas propiedades **para todas las partículas** del sistema corresponde a un **microestado**. Por ejemplo, el microestado de un gas ideal monoatómico con **N** partículas corresponde a **3N** coordenadas y **3N** momentums (**q_v**, **p_v**) para las partículas en un tiempo dado. En este caso un microestado (**q_v**, **p_v**) corresponde a un punto en un espacio de **6N** dimensiones (el **espacio de fase**).

Interpretación microscópica de la Entropía

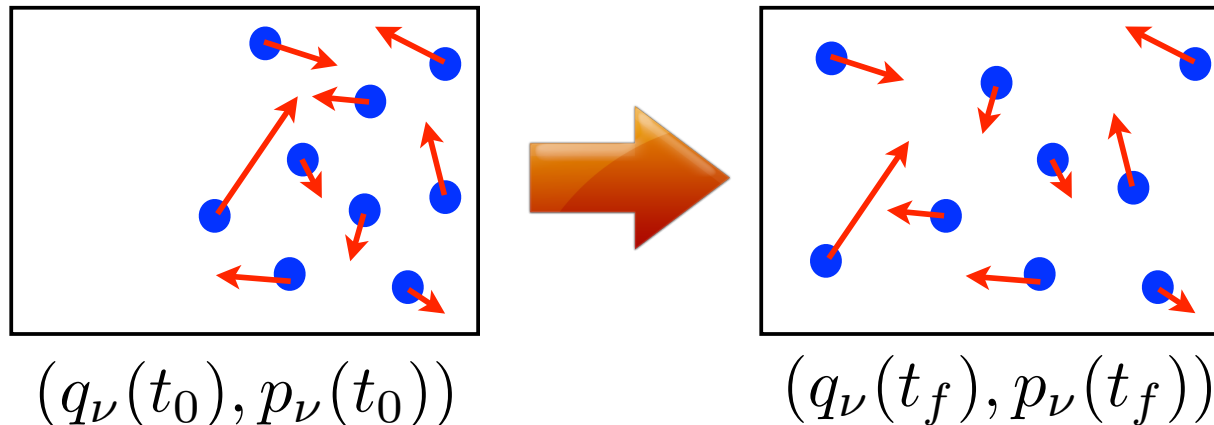
- Macroestados vs. Microestados:

En general existen muchos microestados que son compatibles con un cierto macroestado de un sistema. Por ejemplo si un gas en equilibrio llena un contenedor y cambio su microestado tomando las partículas en una mitad del contenedor y cambiándolas por las partículas en la otra mitad, la temperatura, volumen, presión, y energía interna del gas no cambian. Estos dos microestados (y muchos muchos otros) son compatibles con el mismo macroestado.



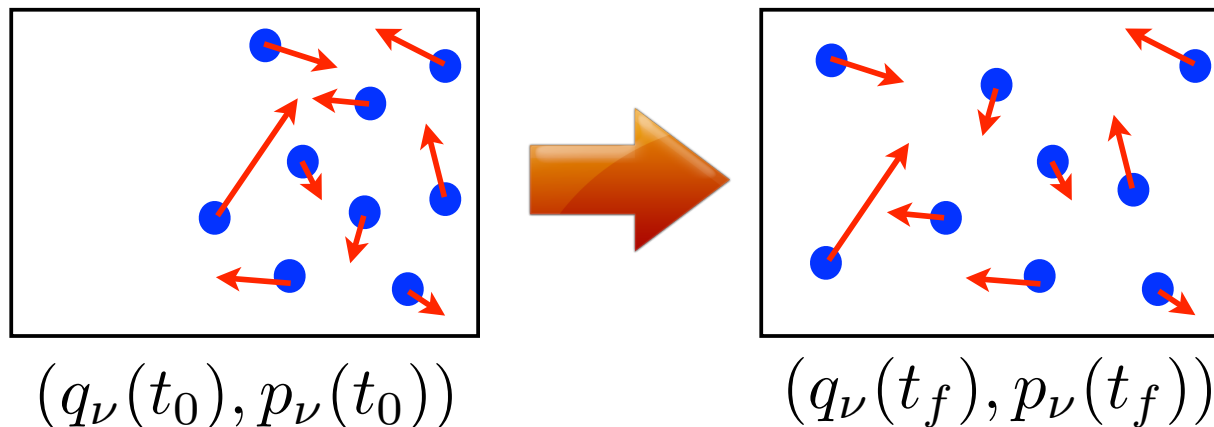
Interpretación microscópica de la Entropía

- **Ejemplo: Difusión de un gas** con un microestado inicial $(\mathbf{q}_v(\mathbf{t}_0), \mathbf{p}_v(\mathbf{t}_0))$ desde un volumen menor a un volumen mayor. Este es un proceso irreversible durante el cual, de acuerdo a la 2^{da} ley de la termodinámica, la entropía del gas ($\mathbf{S}$) aumenta hasta alcanzar un valor máximo $\mathbf{S}_{\max}$ una vez que el sistema alcanza el equilibrio.
- Al final de la expansión el microestado del gas es $(\mathbf{q}_v(\mathbf{t}_f), \mathbf{p}_v(\mathbf{t}_f))$. El microestado $(\mathbf{q}_v(\mathbf{t}_f), -\mathbf{p}_v(\mathbf{t}_f))$ también es consistente con el macroestado final de equilibrio. Si uno pudiera construir ese microestado el proceso se revertiría y las partículas volverían a estar en un volumen menor. ¿Por qué esto no sucede en la realidad?



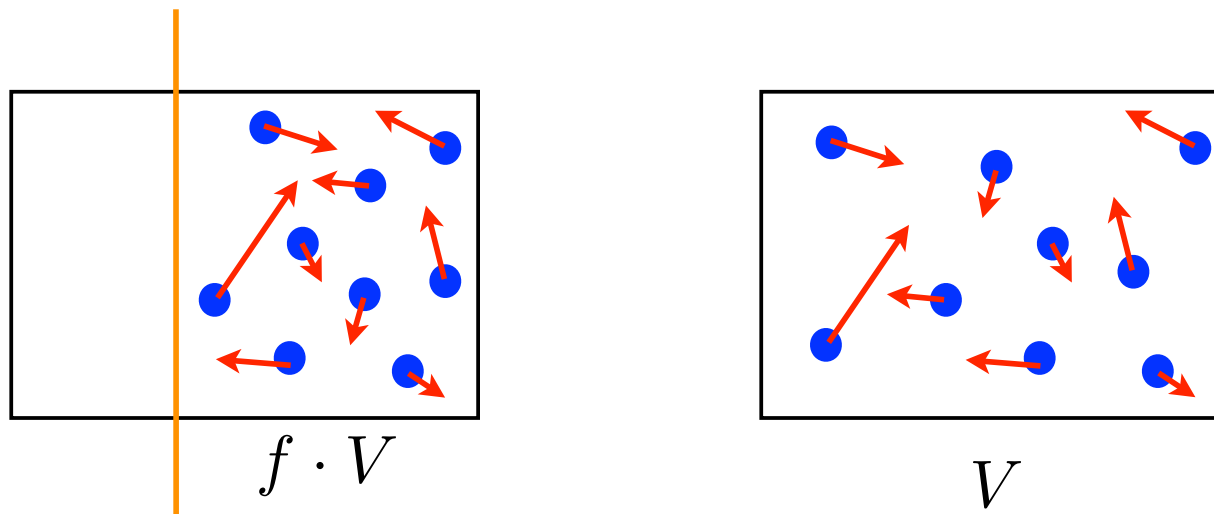
Interpretación microscópica de la Entropía

- El microestado $(\mathbf{q}_v(\mathbf{t}_f), -\mathbf{p}_v(\mathbf{t}_f))$ que implica una reversibilidad del proceso de difusión corresponde a **solo un microestado**. Hay muchísimos más microestados consistentes con el macroestado final de equilibrio que en vez de evolucionar a un macroestado distinto, evolucionan hacia microestados que también son consistentes con el macroestado de equilibrio. Por lo tanto la reversibilidad de este proceso es altamente improbable. Lo más probable es que el sistema se quede en el macroestado de equilibrio.
- El momentum de las partículas en un gas a temperatura y presión ambiente cambia unas 10^{10} veces por segundo sin que se cambie de macroestado.



Interpretación microscópica de la Entropía

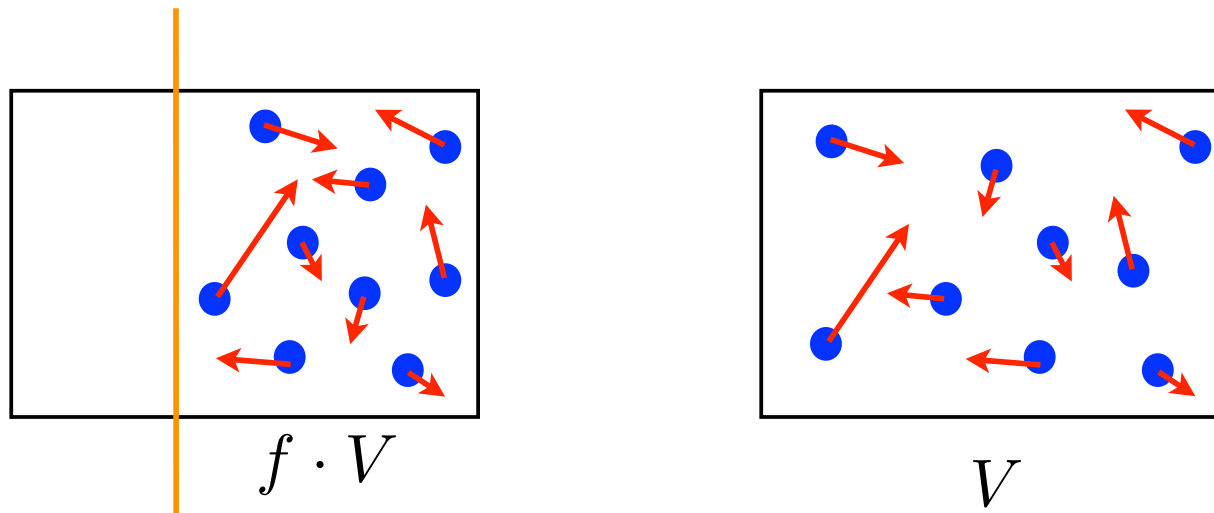
- En mecánica estadística la suposición fundamental es que **todos los microestados consistentes con una misma energía total macroscópica tienen la misma probabilidad de suceder**. Supongamos que el número de microestados consistentes con un cierto macroestado es Ω . Veamos como se comparan el número de microestados consistentes con un gas que ocupa el volumen completo de un contenedor de forma homogénea ($\Omega(\mathbf{V})$) con el número de microestados consistentes con un macroestado en que el gas ocupa una fracción del volumen ($\Omega(\mathbf{f} \cdot \mathbf{V})$ con $\mathbf{f} < 1$).



Interpretación microscópica de la Entropía

- Cada partícula de un gas en un volumen V puede tener un momentum en el rango $-\infty < \mathbf{p}_v < \infty$ y coordenadas $\mathbf{q}_v$ dentro del volumen V . Si el volumen es dos veces más grande, el rango en el que puede estar el momentum de las partículas es el mismo pero existen el doble de posibilidades para el valor de las posiciones $\mathbf{q}_v$. El número de microestados disponibles para cada partícula es proporcional al volumen V . Por lo tanto considerando N partículas independientes tenemos que el número de microestados consistentes con el gas ocupando un volumen V es:

$$\Omega(V) \propto V^N$$

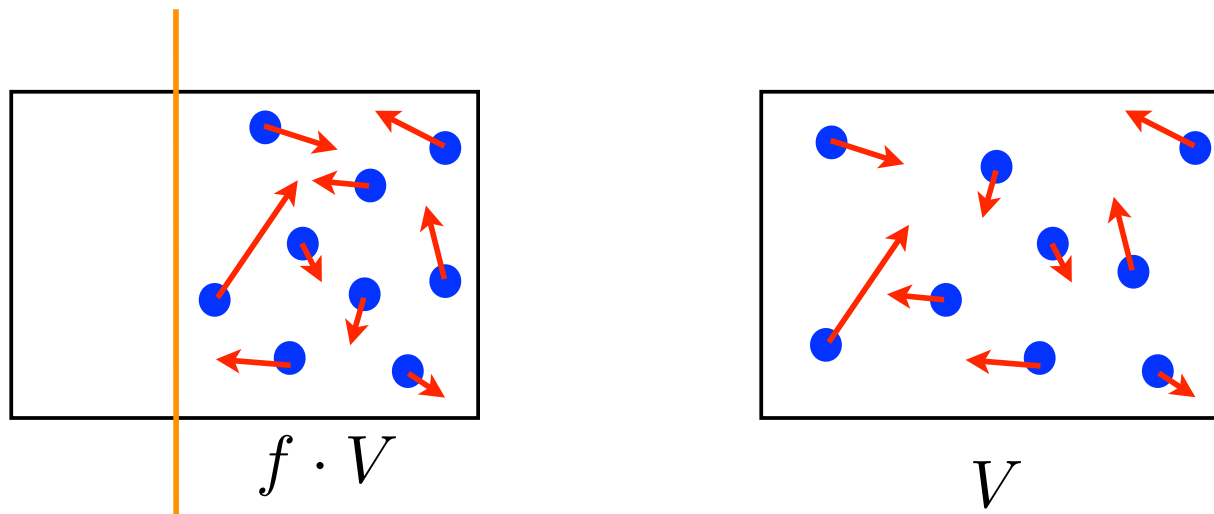


Interpretación microscópica de la Entropía

- La razón entre la probabilidad de que el gas ocupe una fracción **f** del volumen y la probabilidad de que ocupe el contenedor entero es:

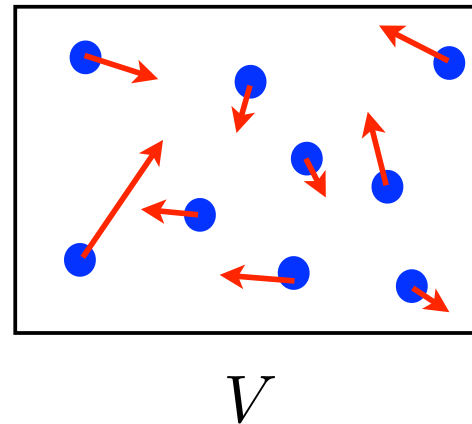
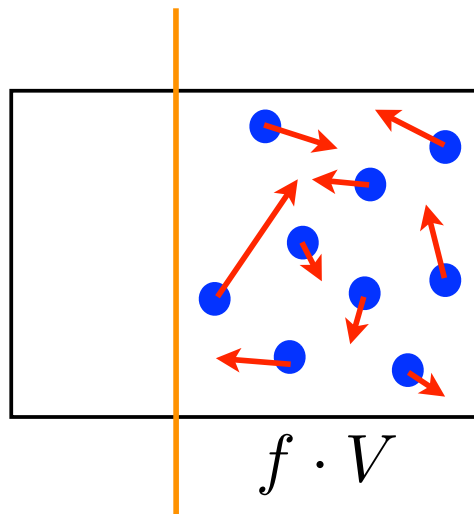
$$\frac{p(f)}{p(f=1)} = \frac{\Omega(fV)}{\Omega(V)} = \frac{(fV)^N}{V^N} = f^N$$

- Si tenemos un mol de partículas (**N ~ 1e23**) entonces, dado que **f < 1** vemos que la probabilidad de que el gas ocupe una fracción menor que el volumen completo del contenedor es ínfima.



Interpretación microscópica de la Entropía

- Podemos interpretar la 2^{da} ley en términos estadísticos. El estado de equilibrio termodinámico es el macroestado al cual es más probable que tienda un sistema, o sea el macroestado que tiene el número mayor de microestados compatibles $\Omega_{\max}$. En ese sentido Ω es análogo a S .
- Desde un punto de vista estadístico no es imposible, como dice la 2^{da} ley, que un sistema deje espontáneamente su macroestado de equilibrio, si no que esto es altísimamente improbable. En nuestro ejemplo la imposibilidad que propone la segunda ley corresponde al caso en que $N \rightarrow \infty$ para el cual $p(\mathbf{f})=0$ para todo $\mathbf{f} < \mathbf{1}$.



Interpretación microscópica de la Entropía

- ¿Cómo se relacionan Ω y S ? Supongamos que unimos dos sistemas en equilibrio que son estadísticamente independientes. En este caso el número total de microestados compatibles con el macroestado de ambos sistemas es:

$$\Omega_{tot} = \Omega_1 \Omega_2$$

- Por otra parte sabemos que la entropía es una variable de estado extensiva, por lo tanto al unir los dos sistemas tenemos que:

$$S_{tot} = S_1 + S_2$$

- Si asumimos que la entropía es una función de el número de microestados compatibles:

$$S = f(\Omega) \quad \Rightarrow \quad f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

$$\Rightarrow S \propto \ln \Omega$$

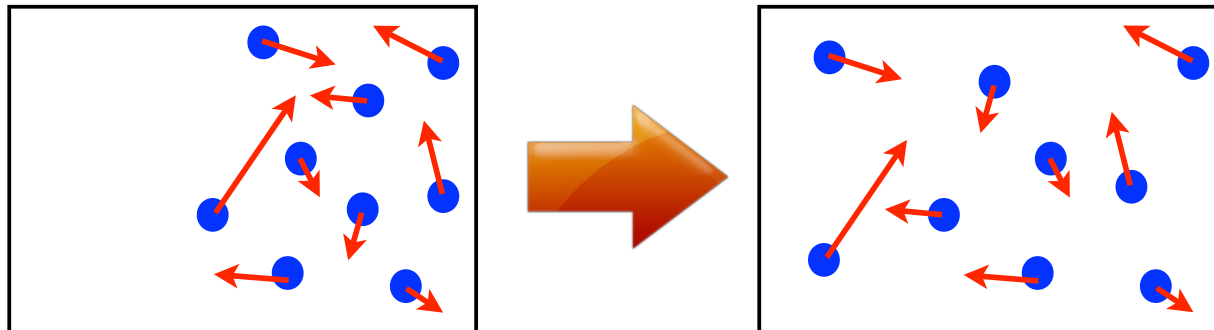
$$S = k \ln \Omega$$

Interpretación microscópica de la Entropía

- Ejemplo: Calcular el cambio en la entropía de un gas que se expande libremente desde un volumen V a un volumen $2V$.
- Opción 1: Usando la definición microscópica $S = k \ln(\Omega)$.

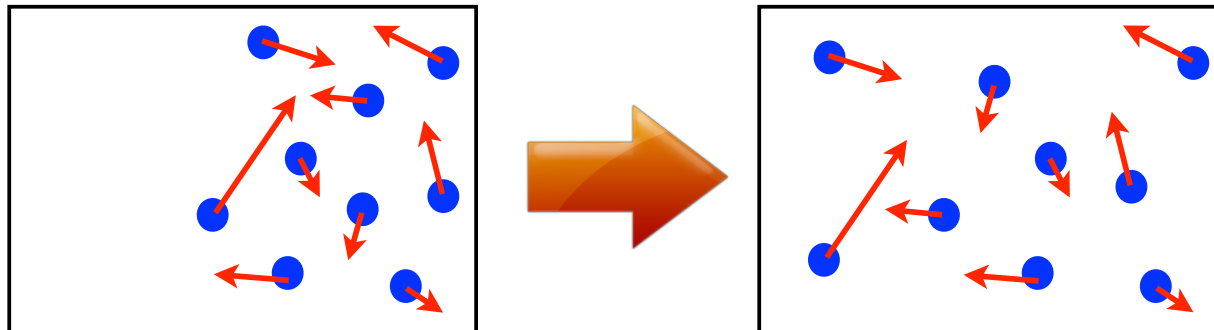
$$\Delta S = S_1 - S_0 = k \ln \frac{\Omega_1}{\Omega_0} = k \ln \frac{(2V)^N}{V^N}$$

$$\Delta S = Nk \ln 2$$



Interpretación microscópica de la Entropía

- Opción 2: Usando la definición macroscópica $d\mathbf{S} = \delta Q_{\text{rev}}/T$.
- Problema!!! El proceso no es reversible!!!
- Solución: Recordar que $\mathbf{S}$ es una función de estado y posee un diferencial exacto. Por lo tanto el cambio $\Delta\mathbf{S}$ es independiente de la forma en que suceda el proceso, y su valor sería el mismo si el proceso sucediera de forma reversible.



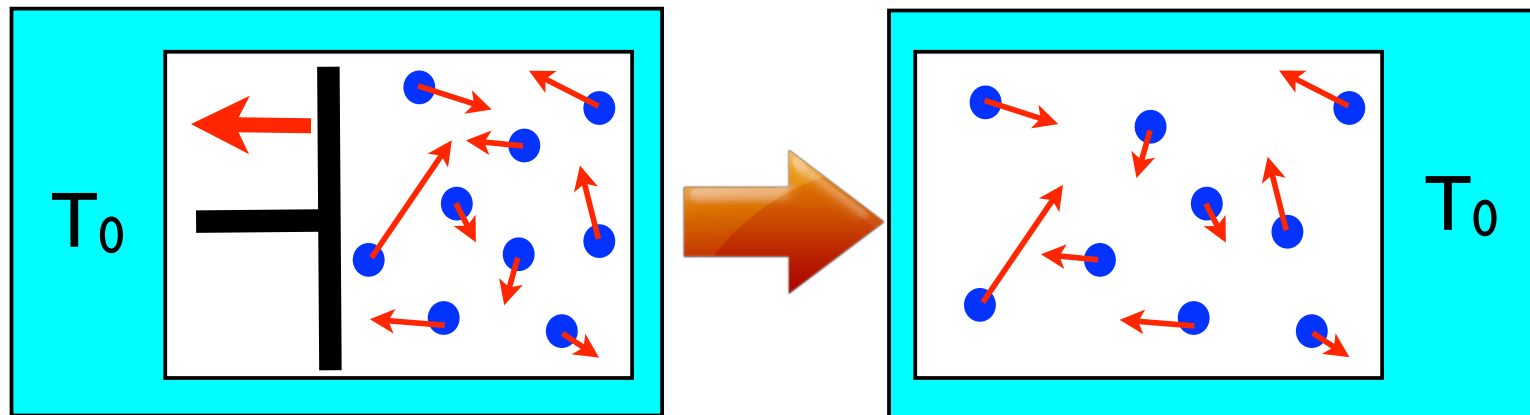
Interpretación microscópica de la Entropía

- Opción 2: Elijamos entonces calcular el cambio en **S** para una expansión isotermal reversible.

$$T_0 = cte \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta Q_{rev} = -\Delta W_{rev}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \frac{NkT_0 \ln \frac{2V}{V}}{T_0} = Nk \ln 2$$

- Obtenemos el mismo resultado que cuando usamos **S=k ln(Ω)**.



Interpretación microscópica de la Entropía

