

Física II

Termodinámica

Segunda ley de la termodinámica

Carnot: El ciclo de Carnot y segunda ley.

Entropía: Entropía y segunda ley. Cálculo de variaciones de entropía.



El ciclo de Carnot.

Una máquina ideal implica solo procesos reversibles

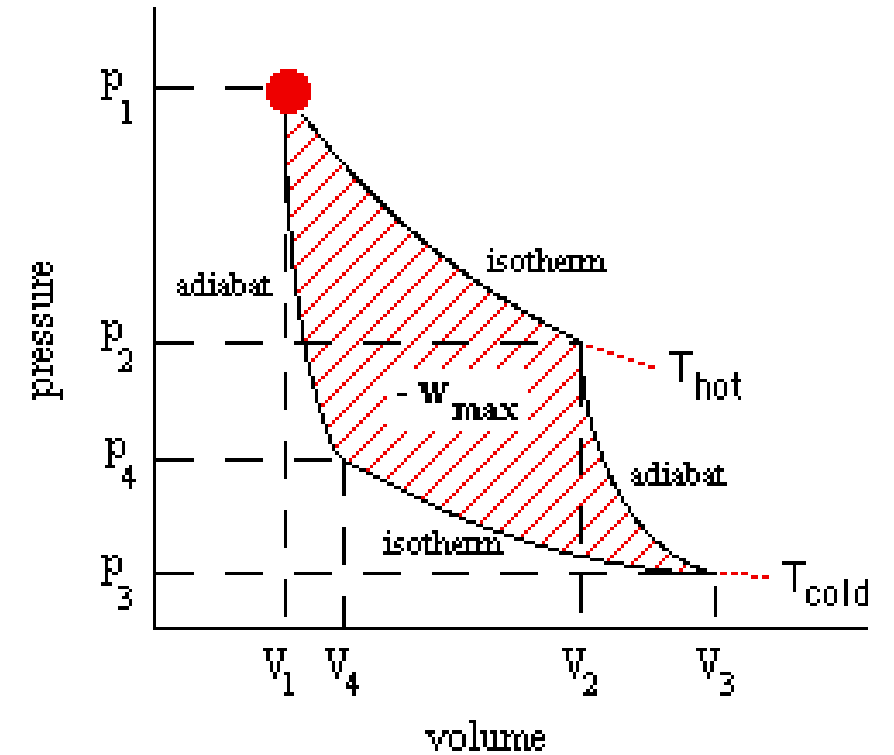
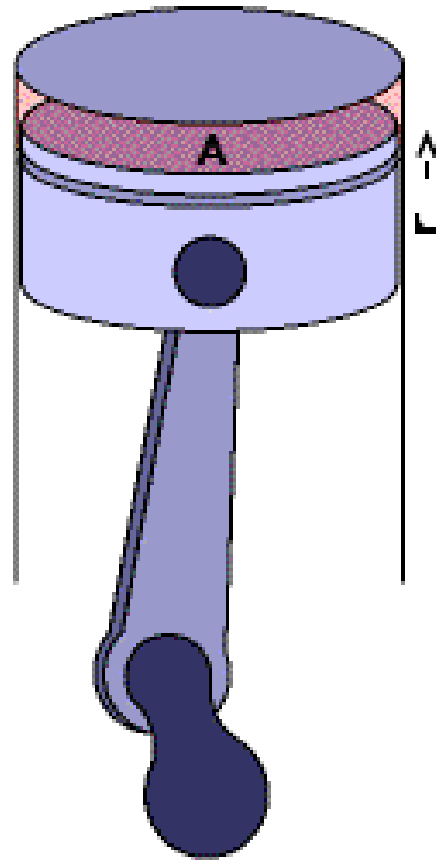
¿Qué tanta eficiencia *puede* tener una máquina, dados dos depósitos de calor a temperaturas T_H y T_C ?

Máquina térmica idealizada hipotética con la máxima eficiencia posible, congruente con la segunda ley:

- No debe haber una diferencia finita de temperatura en el proceso.
- Todo proceso que implique transferencia de calor debe ser **isotérmico** ya sea a T_H o a T_C .
- Cualquier proceso en el que cambia la temperatura T de la sustancia de trabajo deberá ser **adiabático**



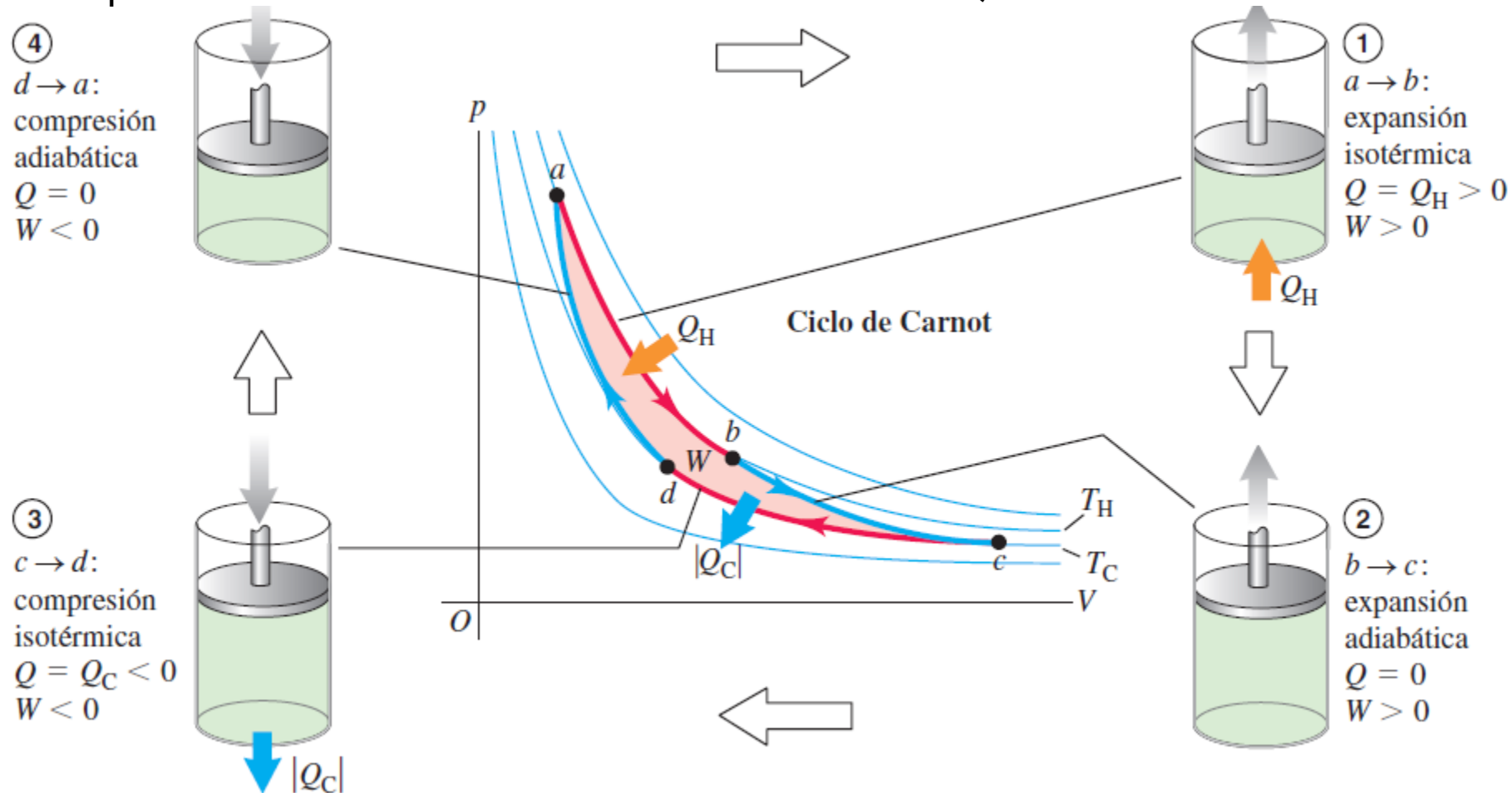
El ciclo de Carnot.



1. El gas se expande isotérmicamente a temperatura T_H , absorbiendo calor Q_H .
2. El gas se expande adiabáticamente hasta que su temperatura disminuye a T_C .
3. El gas se comprime isotérmicamente a T_C , cediendo calor Q_C .
4. El gas se comprime adiabáticamente hasta su estado inicial a temperatura T_H .

El gas se comprime
adiabáticamente hasta su estado
inicial a temperatura T_H

El gas se expande isotérmicamente
a temperatura T_H , absorbiendo calor
 Q_H



El gas se comprime
isotérmicamente a T_C , cediendo
calor Q_C

El gas se expande adiabáticamente
hasta que su temperatura disminuye
a T_C

Eficiencia térmica de Carnot

Expansión isotérmica a T_H

$$Q_H = W_{ab} = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} \quad \frac{Q_C}{Q_H} = - \left(\frac{T_C}{T_H} \right) \frac{\ln(V_c/V_d)}{\ln(V_b/V_a)}$$

Compresión isotérmica a T_C

$$Q_C = W_{cd} = nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c} = -nRT_C \ln \frac{V_c}{V_d}$$

Procesos adiabáticos:

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1}$$

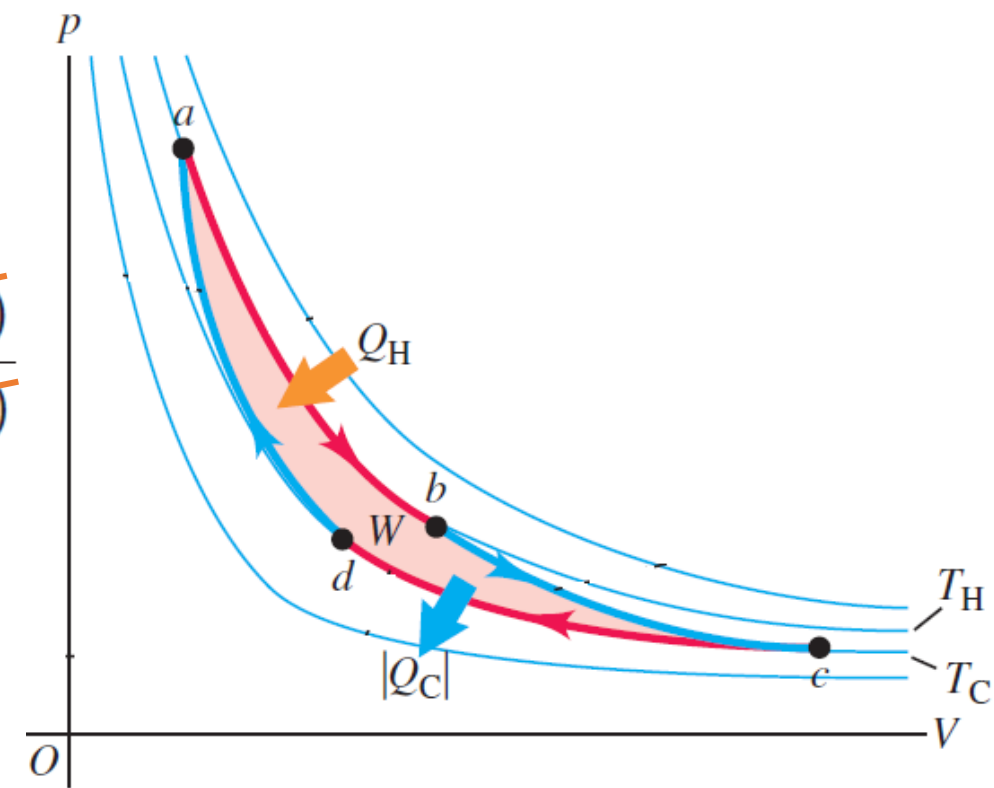
$$\frac{V_b^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_d^{\gamma-1}} \quad \text{y} \quad \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

$$\frac{Q_C}{Q_H} = - \frac{T_C}{T_H}$$

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}$$

(transferencia de calor en una máquina de Carnot)

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (\text{eficiencia de una máquina de Carnot})$$



Coeficiente de rendimiento de Carnot

$$K = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|} = \frac{|Q_C|/|Q_H|}{1 - |Q_C|/|Q_H|}$$

$$|Q_C|/|Q_H| = T_C/T_H$$

$$K_{\text{Carnot}} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (\text{coeficiente de rendimiento de un refrigerador de Carnot})$$

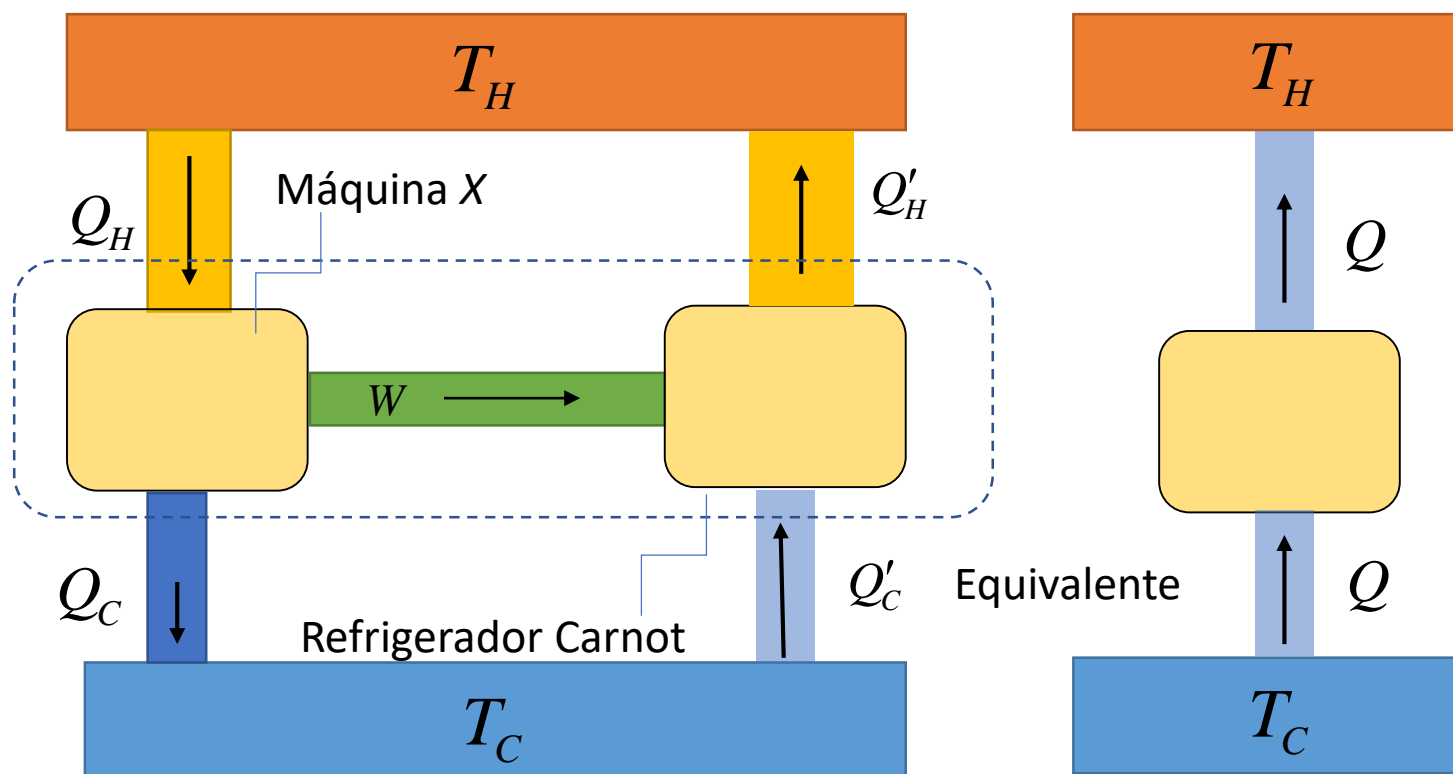
$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (\text{eficiencia de una máquina de Carnot})$$

$$K_{\text{Carnot}} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (\text{coeficiente de rendimiento de un refrigerador de Carnot})$$

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (\text{eficiencia de una máquina de Carnot})$$

$$e = e_{\text{Carnot}} \quad (\text{reversible}),$$

$$e < e_{\text{Carnot}} \quad (\text{irreversible}).$$



El teorema de Carnot

La eficiencia de cualquier máquina térmica que opere entre dos temperaturas específicas nunca podrá superar la eficiencia de una máquina Carnot que opere entre las mismas dos temperaturas.

El teorema de Carnot

Todas las máquinas de Carnot que operan entre las mismas dos temperaturas tienen la misma eficiencia, sea cual fuere la naturaleza de la sustancia de trabajo.

$$e = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

$$K_{\text{Carnot}} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (\text{coeficiente de rendimiento de un refrigerador de Carnot})$$

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (\text{eficiencia de una máquina de Carnot})$$

Entropía

Funciones de estado

Independientes de la trayectoria

Ley cero

Temperatura

1er Ley

Cambio de energía interna

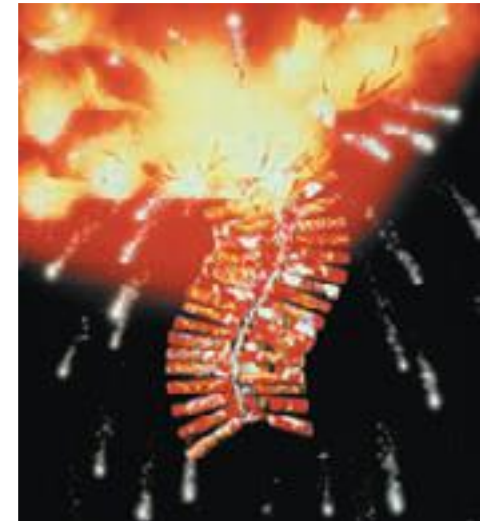
2da Ley

Cambio de entropía

Varios procesos se efectúan naturalmente en la dirección de desorden creciente.

El flujo de calor irreversible aumenta el desorden...

→ La **entropía** es una medida *cuantitativa* del desorden.



$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

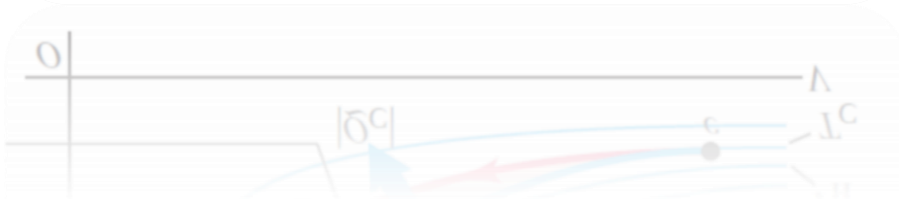
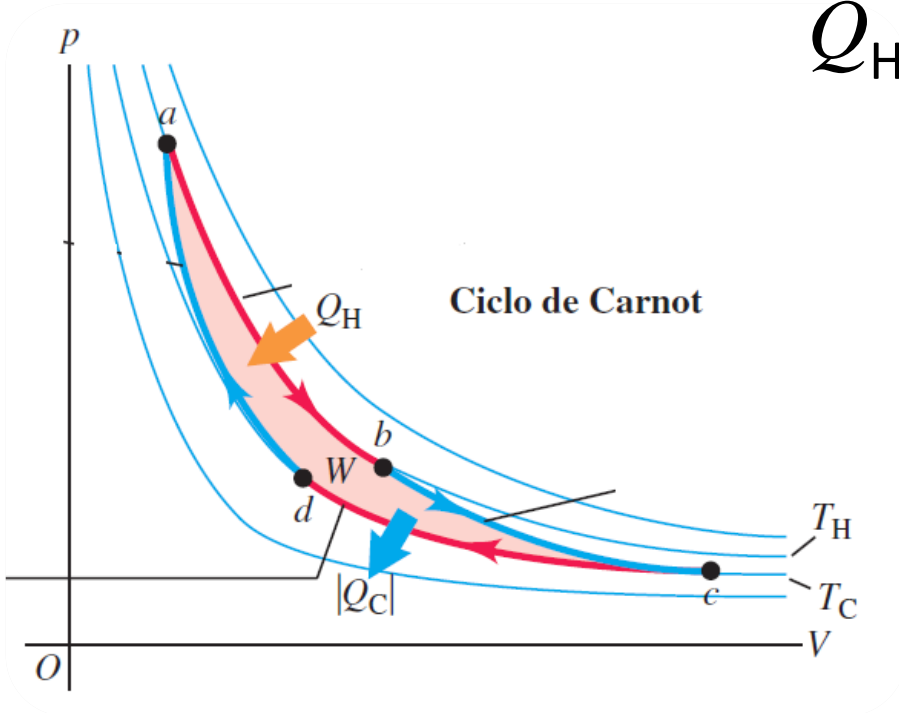
Ciclo Carnot

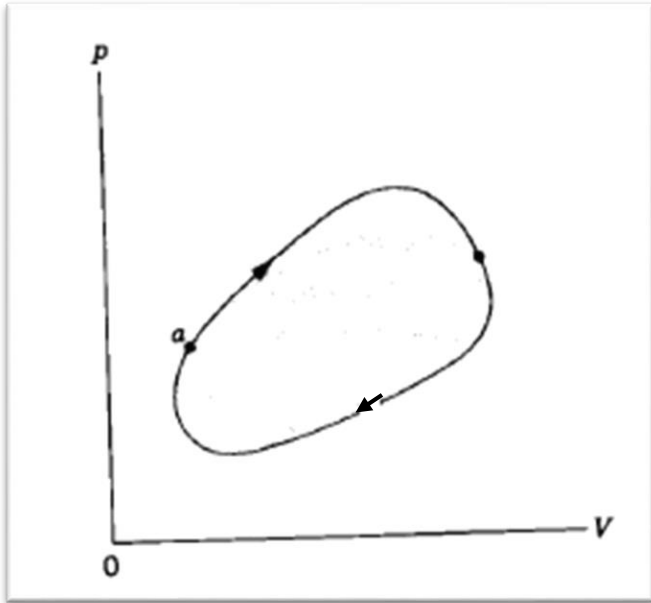
Q_H y Q_C siempre tienen signos opuestos

$$\frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_C}{T_C}$$

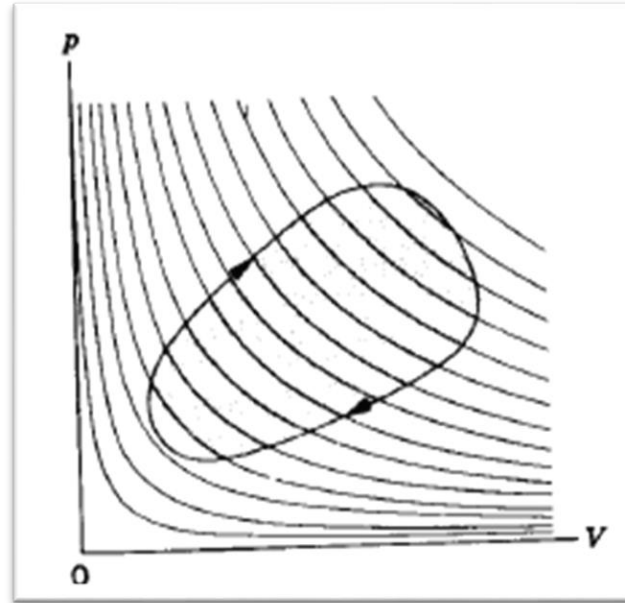
$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

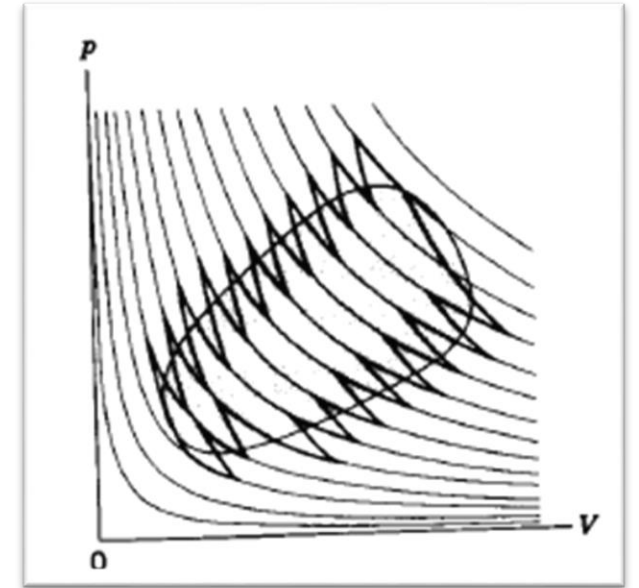




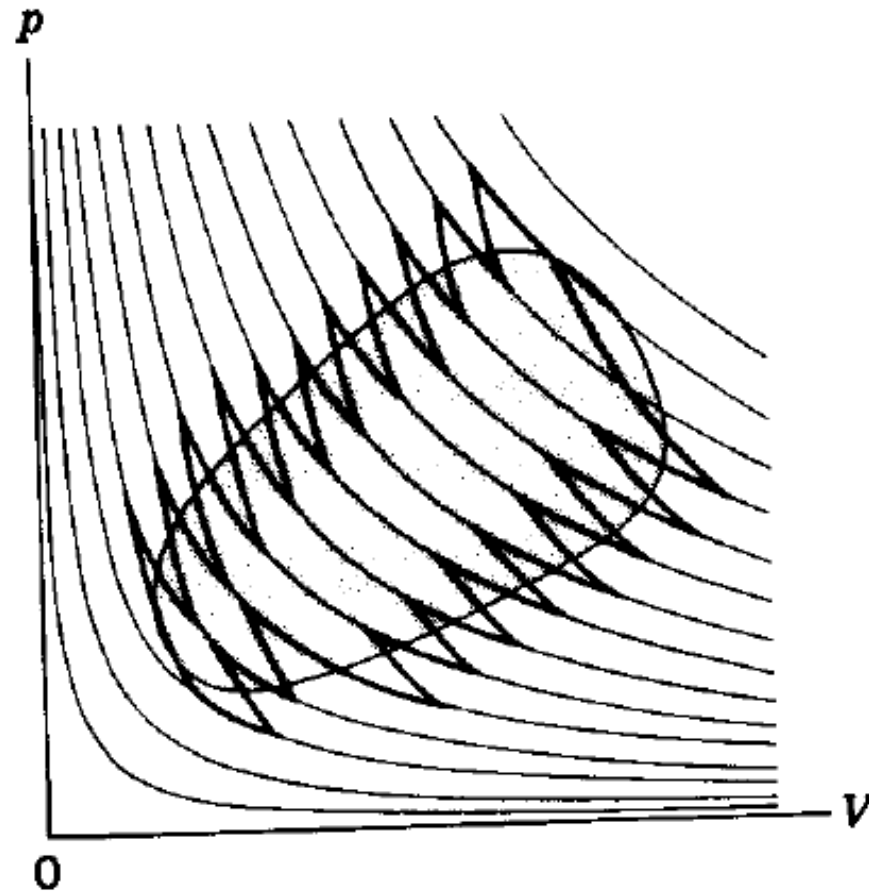
Ciclo reversible



Isoterma



Adiabáticas



$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

Diferencias de temperatura infinitesimales

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{proceso cíclico reversible})$$

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{proceso cíclico reversible})$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{proceso infinitesimal reversible}) \quad \text{J/K}$$

Diferencial exacta

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Una temperatura más alta implica mayor aleatoriedad de movimiento



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

Q/T es una caracterización adecuada del aumento de aleatoriedad o desorden, cuando hay flujo de calor hacia un sistema.

Proceso isotérmico reversible

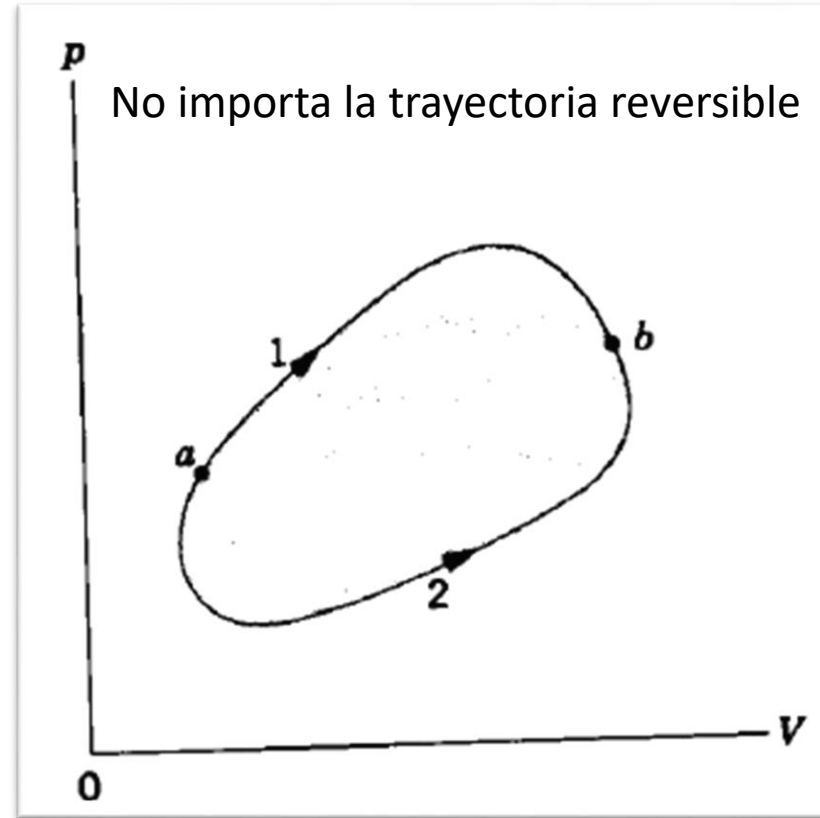
$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{proceso cíclico reversible})$$

$$\oint dS = 0$$

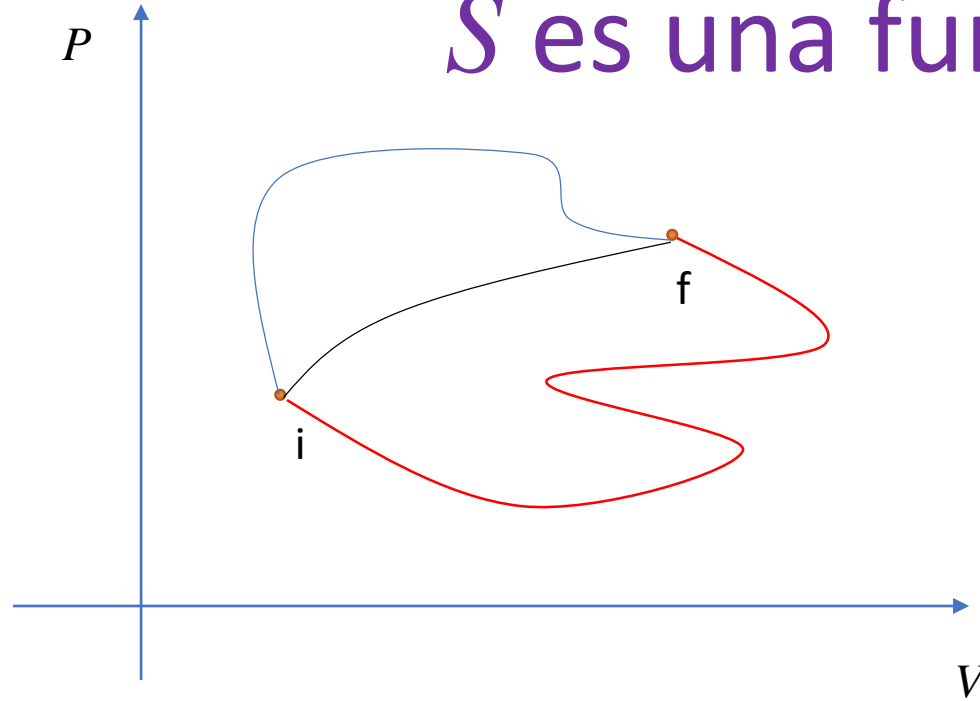
$$\int_a^b dS_{\text{tray1}} - \int_a^b dS_{\text{tray2}} = 0$$

$$\int_a^b dS_{\text{tray1}} + \int_b^a dS_{\text{tray2}} = 0$$

$$\int_a^b dS_{\text{tray1}} = \int_a^b dS_{\text{tray2}}$$



S es una función de estado



$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Proceso reversible

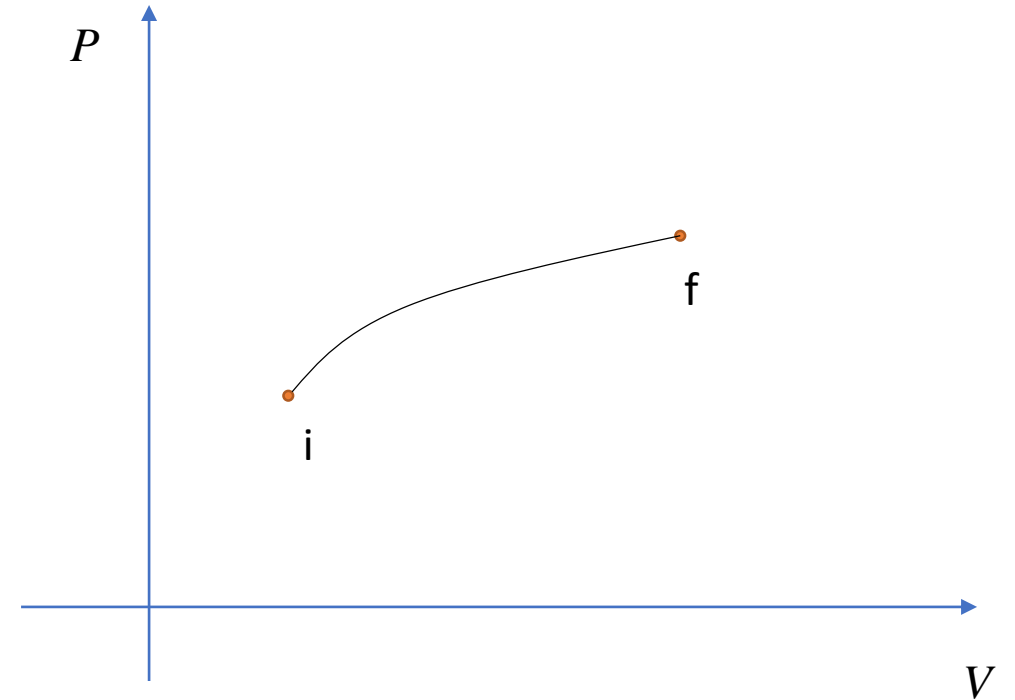
La segunda ley está relacionada con ΔS

S es una función de estado

ENTROPÍA: PROCESOS IRREVERSIBLES

Para hallar el cambio de entropía para una trayectoria irreversible entre dos estados de equilibrio, debe hallarse el proceso reversible que une a los mismos estados, y calcularse el cambio de entropía usando la ecuación

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$



ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY

En cualquier proceso termodinámico pasa de un estado de equilibrio a otro, la entropía del sistema + el entorno o bien permanece sin cambio o bien aumenta.

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0$$

La entropía de un sistema aislado puede aumentar pero nunca disminuir.

Si un sistema interactúa con sus alrededores, el cambio total de entropía del sistema y de los alrededores nunca disminuye.

Si la interacción implica solo procesos reversibles, la entropía total es constante y $\Delta S = 0$

Si hay procesos irreversibles, la entropía total aumenta y $\Delta S > 0$.

Resumen de ecuaciones

Eficiencia de una máquina de Carnot $\rightarrow e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{C}}}{T_{\text{H}}} = \frac{T_{\text{H}} - T_{\text{C}}}{T_{\text{H}}}$

Temperatura de depósito frío
Temperatura de depósito caliente

Coefficiente de rendimiento de un refrigerador de Carnot $\rightarrow K_{\text{Carnot}} = \frac{T_{\text{C}}}{T_{\text{H}} - T_{\text{C}}}$

Temperatura del depósito frío
Temperatura del depósito caliente

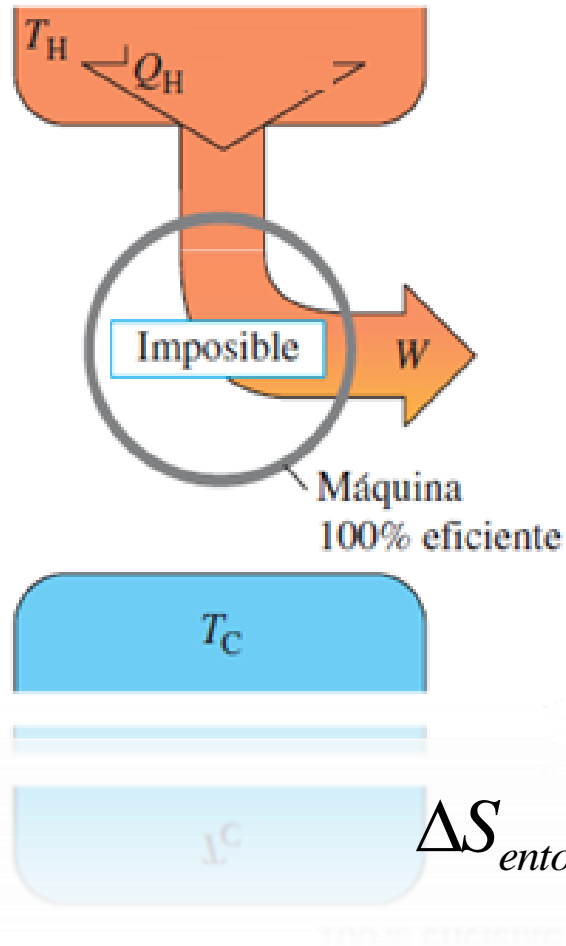
Cambio de entropía en un proceso reversible $\rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$

Límite superior = estado final
Flujo de calor infinitesimal que entra al sistema
Temperatura absoluta
Límite inferior = estado inicial

Procesos reversibles: Entropía total: $\Delta S = 0$

Procesos irreversibles: Entropía total: $\Delta S > 0$.

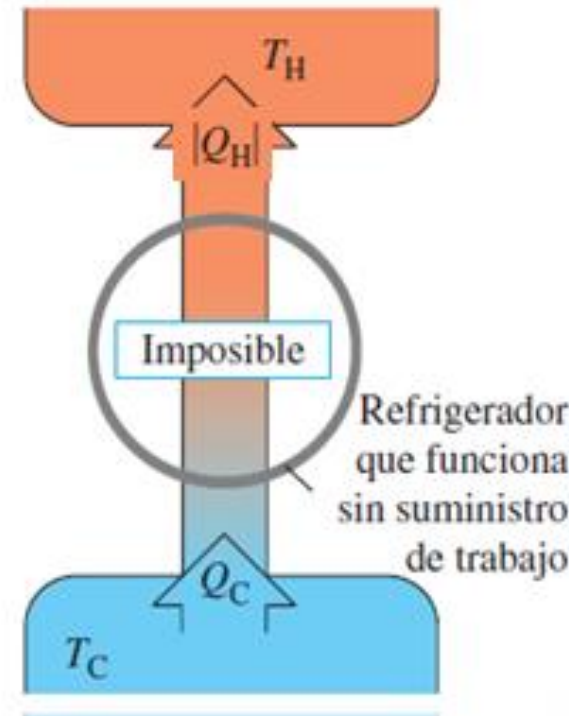
¿Por qué ΔS total no puede ser una disminución ?



$$\Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$$

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

$$\Delta S_{entorno} = -\frac{Q_H}{T}$$



$$\Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$$

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

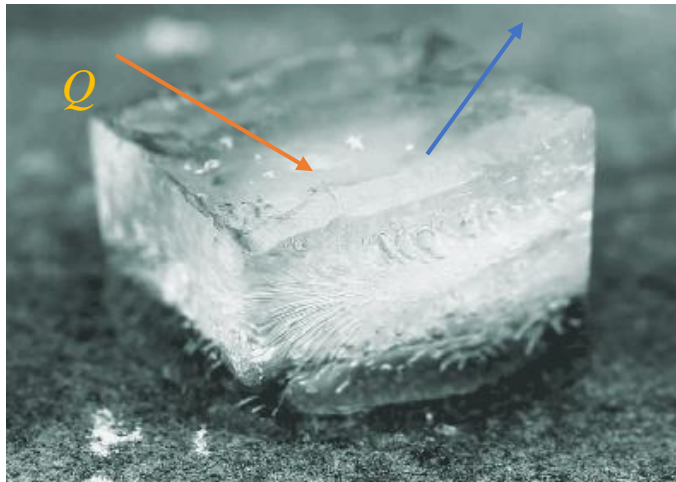
$$\Delta S = \frac{Q}{T_H} - \frac{Q}{T_L} = Q \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L} \right)$$

No es posible un proceso en el que la entropía total disminuya, si se incluyen todos los sistemas que participan en el proceso

Ejemplo 1.

Problema

Un trozo de hielo cuya masa m es de 235 g se funde (reversiblemente) a agua, permaneciendo la temperatura a 0°C durante el proceso. ¿Cuál es el cambio de entropía del cubo de hielo? El calor de fusión del hielo es de 333 kJ/kg.



$$\Delta S_{\text{sistema}} = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{1}{T} \int dQ$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{Q}{T}$$

$$Q = mL$$

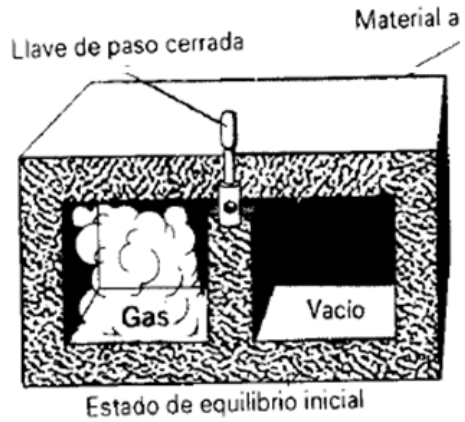
$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{mL}{T}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{(0.235 \text{ kg})(333 \text{ kJ/kg})}{273 \text{ K}}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 287 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

Expansión libre



Proceso irreversible

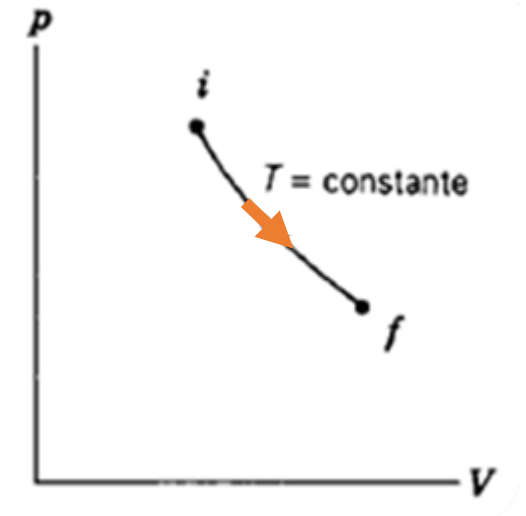
$$\begin{aligned}\Delta S &= S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int_i^f dQ \\ &= \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \frac{nRT}{T} \ln \left(\frac{2V_i}{V_i} \right)$$

$$\Delta S = nR \ln 2$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

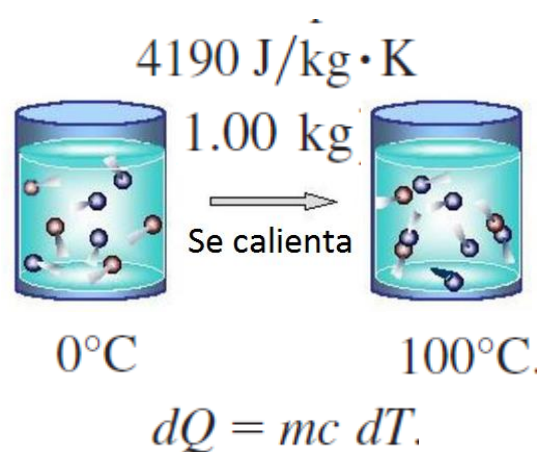
Ejemplo 2.



Proceso reversible

Calculo de variaciones de entropía: Varios ejemplos

1. Cambio de temperatura



$$\begin{aligned}\Delta S &= S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= (1.00 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \left(\ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right) \\ &= 1.31 \times 10^3 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

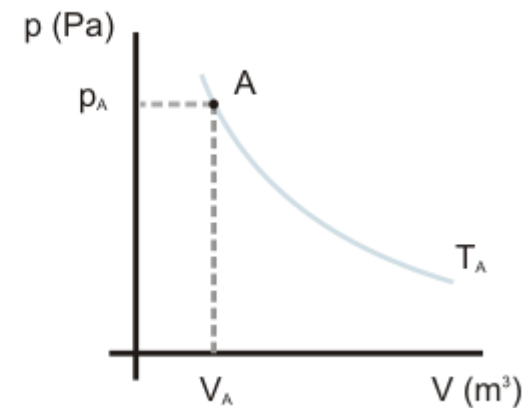
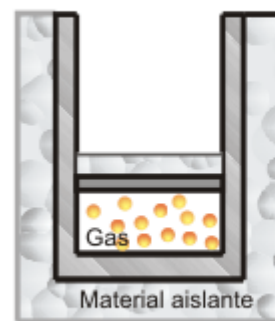
2. Proceso adiabático reversible

$$dQ = 0$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

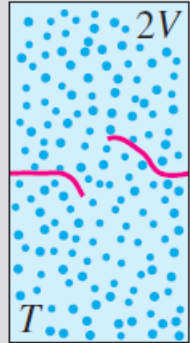
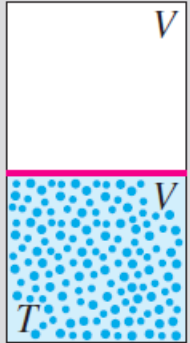
$$\Delta S = 0$$

procesos *isentrópicos*



Calculo de variaciones de entropía: Varios ejemplos

3. Expansión libre

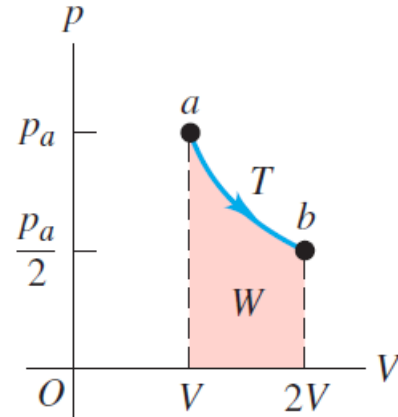


$Q = 0, W = 0,$ expansión *isotérmica* de V a $2V$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta T = 0$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln 2$$



4. Máquina de Carnot

$$T_H = 500 \text{ K}$$

$$Q_H = 2000 \text{ J}$$

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

$$W = 600 \text{ J}$$

$$e = 30\%$$

$$Q_C = -1400 \text{ J}$$

$$T_C = 350 \text{ K}$$

Procesos adiabáticos reversibles $\Delta S = 0$

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{2000 \text{ J}}{500 \text{ K}} = 4.0 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C} = \frac{-1400 \text{ J}}{350 \text{ K}} = -4.0 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_H + \Delta S_C = 4.0 \text{ J/K} + (-4.0 \text{ J/K}) = 0.$$

https://www2.montes.upm.es/dptos/digfa/cfisica/termo2p/termo2p_probl_files/termo2p_probl.html

GRACIAS