

# Entropía

David Gómez



Física de Calor y Ondas

Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito

4 de diciembre de 2023

## Índice

<b>1. Leyes de la Termodinámica</b>	<b>2</b>
<b>2. Características de la Entropía</b>	<b>3</b>
2.1. Cálculo de la Entropía en Procesos Reversibles . . . . .	3
2.2. Cambio de la Entropía en Procesos Irreversibles . . . . .	4
<b>3. La Entropía como Medida del Desorden</b>	<b>7</b>

## 1. Leyes de la Termodinámica

Es importante para la definición de la entropía, tener presentes estas leyes, por lo que se nombrarán nuevamente aquí.

(I)  $\Delta U = \Delta Q + \Delta T_r$  El cambio de la energía interna  $U$  de un sistema debe ser igual a la energía de tipo calor  $Q$  transferida o recibida por el sistema sumada al trabajo realizado sobre o hecho por el sistema. Recordando que la convención de los signos es:

- $Q$  es positivo cuando es transferido al sistema, y es negativo cuando transferido por el sistema.
- $T_r$  es positivo cuando se realiza sobre el sistema, y es negativo cuando es realizado por el sistema.

(II) Un proceso cuyo resultado neto sea de tomar energía de tipo calor desde un reservorio y transformarla en trabajo es imposible.

Pasando ahora a la definición de entropía:

Si una cantidad de calor  $\Delta Q$  es añadida reversiblemente a un sistema a temperatura  $T$ , el cambio en su entropía  $S$  es:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

La tercera ley de la termodinámica, que es también otra definición de la entropía, se escribe entonces como:

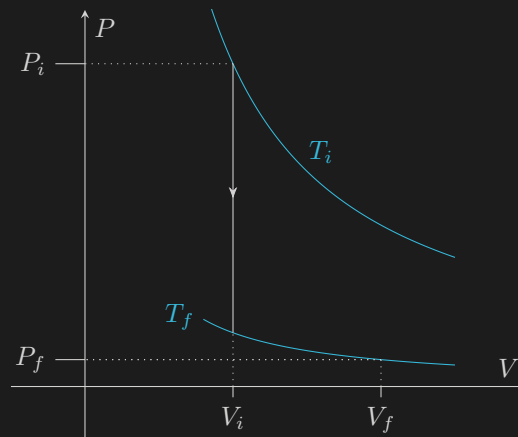
(III) Si la temperatura  $T$  de un sistema tiende a 0 K, entonces  $S \rightarrow 0$

## 2. Características de la Entropía

Una de las características de la entropía, es que, en un cambio reversible, La entropía del sistema no cambia de su estado inicial. Por otro lado, en un proceso irreversible, el cambio de la entropía debe ser positivo ( $\Delta S > 0$ ). La entropía es una función del estado del estado termodinámico del sistema, y no depende de cómo este llegó a dicho estado. No existe una expresión para calcular el cambio de entropía en procesos irreversibles, sin embargo, si se tienen procesos reversibles entre los estados del proceso irreversible, el cambio de entropía debe coincidir.

### 2.1. Cálculo de la Entropía en Procesos Reversibles

Se va a considerar un proceso reversible entre dos estados: uno caracterizado por presión, volumen y temperatura  $P_i, V_i, T_i$ . El otro, de igual manera, por  $P_f, V_f, T_f$ .



Para lograr calcular el cambio en la entropía, consideraremos las dos curvas isotérmicas con temperaturas  $T_i$  y  $T_f$  respectivamente. Con estas curvas, se puede apreciar mejor que el proceso isométrico mostrado, varía entre las temperaturas  $T_i$  y  $T_f$ , igual que el proceso reversible. Debido a esto, los cambios de energía de ambos deben ser iguales:  $\Delta U = \Delta U_V$ . De igual forma tenemos que  $\Delta U_V = n C_V \Delta T$ .

Por otro lado, para nuestro proceso reversible, como pasa de un menor volumen a un mayor volumen, el trabajo es negativo.

$$dT_r = -P dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

Por primera ley, se tiene que:

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta T_r$$

$\Rightarrow$

$$dQ = n C_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$\equiv$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{n C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

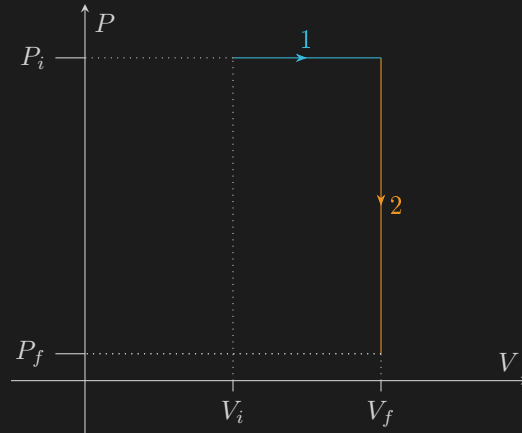
$\Rightarrow$

$$\Delta S = n C_V \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

Esta expresión aplica para cualquier proceso reversible en gases ideales. En los procesos adiabáticos, por ejemplo, no hace falta recurrir a esta expresión, pues no hay transferencias de calor ( $\Delta Q = 0$ ), lo que significa que el cambio en la entropía es nulo.

## 2.2. Cambio de la Entropía en Procesos Irreversibles

Se va a considerar un procesos irreversible caracterizado por las mismas variables de antes, pasando de  $i$  a  $f$ .



Suponiendo que se tienen los dos procesos reversibles, que juntos serían un proceso reversible entre los dos estados. Entonces, se puede calcular el cambio de la entropía.

En el proceso isobárico, se tiene que  $dQ_P = n C_P dT$

En el proceso isométrico, se tiene que  $dQ_V = n C_V dV$

Así,

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \langle \text{ b el punto donde se encuentran los dos procesos reversibles} \rangle \\
 &= \int_i^b \frac{1}{T} dQ_P + \int_b^{T_f} \frac{1}{T} dQ_V \\
 &= n C_P \int_{T_i}^{T_b} \frac{1}{T} dT + n C_V \int_{T_b}^{T_f} \frac{1}{T} dT \\
 &= n C_P \ln \left( \frac{T_b}{T_i} \right) + n C_V \ln \left( \frac{T_f}{T_b} \right)
 \end{aligned}$$

Por ejemplo, tomando un gas monoatómico con  $n = 2000$ ,  $P_i = 40\,000 \text{ Pa}$ ,  $V_i = 60 \text{ m}^3$ ,  $P_f = 20\,000 \text{ Pa}$  y  $V_f = 100 \text{ m}^3$ .

- Por ley de gases ideales, se tiene que  $T_i = \frac{P_i V_i}{n R} = 144,33 \text{ K}$

- Como se está considerando un proceso isobárico,  $T_b = T_i \frac{V_f}{V_i} = 240,56 \text{ K}$
- Por último, en el proceso isométrico,  $T_f = T_b \frac{P_f}{P_i} = 120,28 \text{ K}$
- Ya con todos los datos, reemplazando en la ecuación obtenida:

$$\Delta S = 2000 \frac{5}{2} R \ln \left( \frac{240,56}{144,33} \right) + 2000 \frac{3}{2} R \ln \left( \frac{120,28}{240,56} \right) = 4322,57 \text{ J/K}$$

### 3. La Entropía como Medida del Desorden

El ejemplo típico para explicar la entropía en su interpretación estadística, es considerar un gas en una especie de caja, limitado a una parte de esta por una barrera. Al retirar la barrera, el gas tiende a ocupar toda la caja, esto por simple probabilidad de la posición de todas las partículas. Para analizar esta situación con lo visto anteriormente, nos damos cuenta que el proceso descrito es isotérmico y adiabático. Es un proceso irreversible. Se puede, sin embargo, considerar un proceso en el que la barrera no se retira, sino que se desliza, hasta permitir que el gas ocupe todo el volumen de la caja, siendo este un proceso únicamente isotérmico, pasando de un volumen  $V_i$  a un volumen  $V_f$ .

Así, el cambio de la entropía será  $\Delta S = n R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$

Ahora, si consideramos el volumen de cada partícula como  $V_m$ , para una partícula, las configuraciones posibles en un volumen  $V_i$  serán  $\frac{V_i}{V_m}$ . Para  $N$  partículas, las configuraciones posibles son  $\left( \frac{V_i}{V_m} \right)^N$ . Este valor lo llamaremos  $w_i$ . Resulta que, en el estado inicial, la entropía es  $S_i = k_B \ln(w_i)$ , recordando que  $k_B$  es la constante de Boltzman.

Para mostrar que efectivamente esta expresión representa la entropía, se va a considerar lo obtenido para el cambio de la entropía.

$$\begin{aligned}
 &\Delta S \\
 &= \\
 &n R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \\
 &= \\
 &N k_B \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \\
 &= \\
 &k_B \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^N \\
 &= \\
 &k_B \ln \left( \frac{w_f}{w_i} \right)
 \end{aligned}$$



=

$$k_B \ln(w_f) - k_B \ln(w_i)$$