

ENTROPÍA – BALANCE - PROBABILIDAD

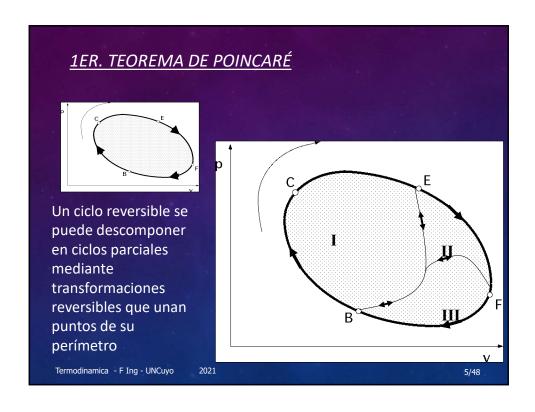
- Introducción
- III. Entropía. Enfoque cuantitativo
 - Teoremas de Poincaré
 - Teorema de Clausius: Procesos Reversibles e Irreversibles
 - Entropía: Formulación matemática
 - Concepto de entropía
 - Diagramas Entrópicos
 - Cálculos para la variación de Entropía
 - Balance de Entropía

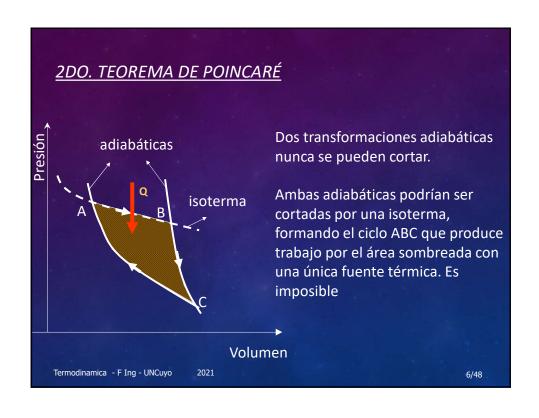
Termodinamica - F Ing - UNCuyo

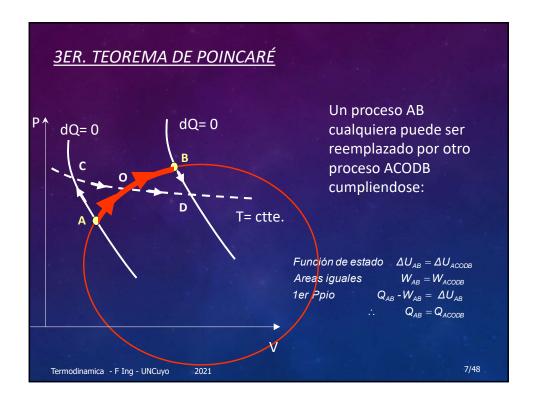
202

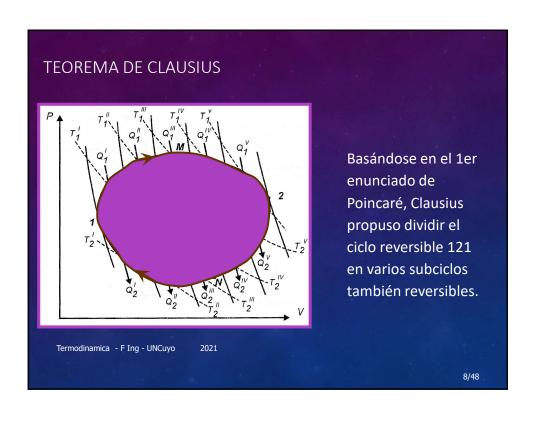


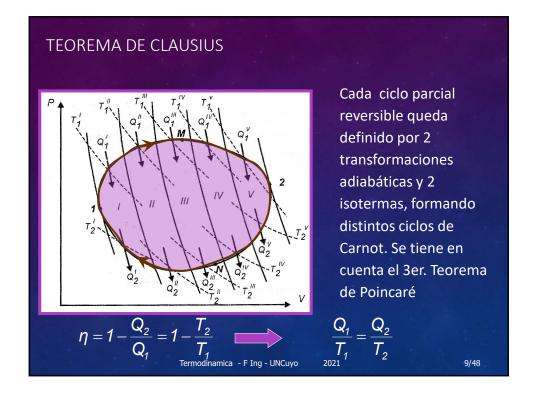


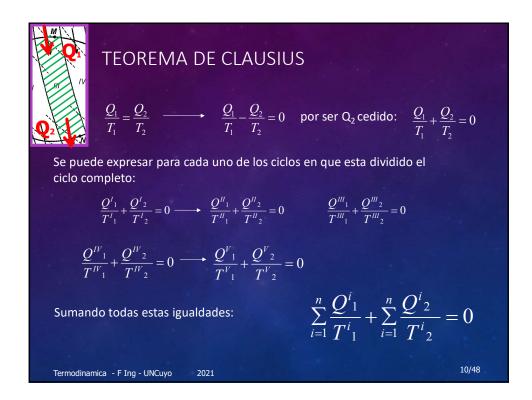










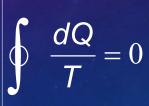


TEOREMA DE CLAUSIUS

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q^{i}_{1}}{T^{i}_{1}} + \sum_{i=1}^{n} \frac{Q^{i}_{2}}{T^{i}_{2}} = 0$$

Estas sumatorias se pueden expresar en forma de integrales. Dividimos al ciclo en infinitos ciclos de Carnot:

$$\int_{1M2} \frac{dQ}{T} + \int_{2N1} \frac{dQ}{T} = 0$$

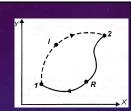


Expresión matemática del Teorema de Clausius para "Ciclos Reversibles"

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

11/48

TEOREMA CLAUSIUS: "CICLOS IRREVERSIBLES"



• Suponemos el mismo ciclo anterior pero en alguna parte aparece una irreversibilidad: ciclo será irreversible

$$\eta_i < \eta_{carnot}$$

Por Carnot:
$$\eta_{carnot} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Para otro ciclo irreversible:

$$\eta_i = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021

T. Clausius: "Ciclos Irreversibles"

$$\frac{\mathbf{Q}^{i}_{1} - \mathbf{Q}^{i}_{2}}{\mathbf{Q}^{i}_{1}} < \frac{\mathbf{T}^{i}_{1} - \mathbf{T}^{i}_{2}}{\mathbf{T}^{i}_{1}}$$

$$1 - \frac{Q^{i}_{2}}{Q^{i}_{1}} < 1 - \frac{T^{i}_{2}}{T^{i}_{1}} \qquad \qquad \frac{Q^{i}_{2}}{T^{i}_{2}} > \frac{Q^{i}_{1}}{T^{i}_{1}}$$

$$\frac{Q_{1}^{i}}{T_{1}^{i}} - \frac{Q_{2}^{i}}{T_{2}^{i}} < 0 \xrightarrow{Q_{2}^{i}: \text{ calor cedido}} \frac{Q_{1}^{i}}{T_{1}^{i}} + \frac{Q_{2}^{i}}{T_{2}^{i}} < 0$$

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

T.Clausius: "Ciclos Irreversibles"

Se puede expresar para el ciclo irreversible:

$$\frac{Q_1'}{T_1'} + \frac{Q_2'}{T_2'} < 0$$

Al igual que antes, para el resto de los ciclos ireversibles:

$$\frac{Q_{11}^{\prime\prime}}{T_{11}^{\prime\prime}} + \frac{Q_{2}^{\prime\prime}}{T_{2}^{\prime\prime}} < 0 \qquad \frac{Q_{11}^{\prime\prime\prime}}{T_{11}^{\prime\prime\prime}} + \frac{Q_{12}^{\prime\prime\prime}}{T_{2}^{\prime\prime\prime}} < 0 \qquad \frac{Q_{11}^{\prime\prime}}{T_{11}^{\prime\prime\prime}} + \frac{Q_{12}^{\prime\prime}}{T_{12}^{\prime\prime}} < 0 \qquad \frac{Q_{11}^{\prime\prime}}{T_{11}^{\prime\prime}} + \frac{Q_{12}^{\prime\prime}}{T_{12}^{\prime\prime}} < 0$$

Sumando todas estas ecuaciones:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\mathbf{Q}^{i}_{1}}{\mathbf{T}^{i}_{1}} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathbf{Q}^{i}_{2}}{\mathbf{T}^{i}_{2}} < 0$$

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021

14/48



Haciendo las mismas consideraciones anteriores:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

Expresión matemática del Teorema de Clausius para "Ciclos Irreversibles"

El Teorema de Clausius en general será:

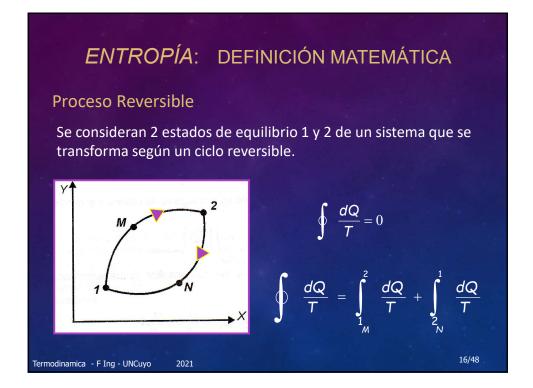


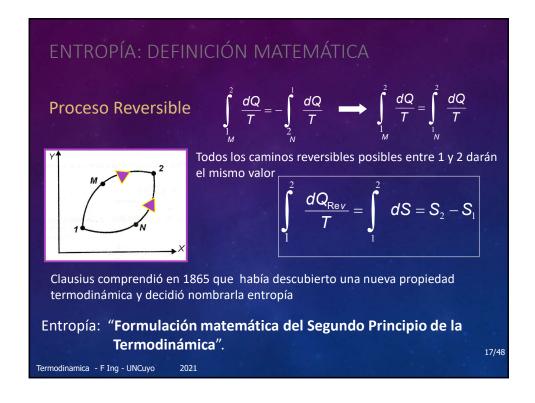
"Ciclos Reversibles e Irreversibles"

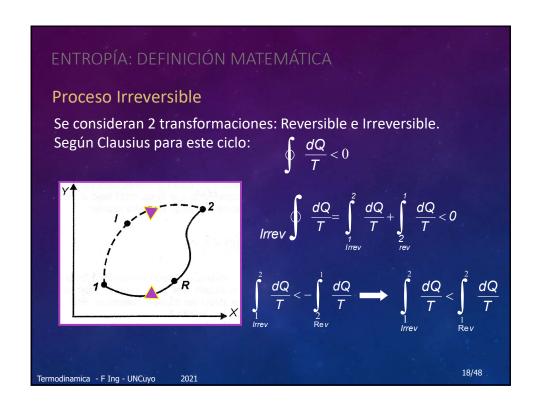
15/48

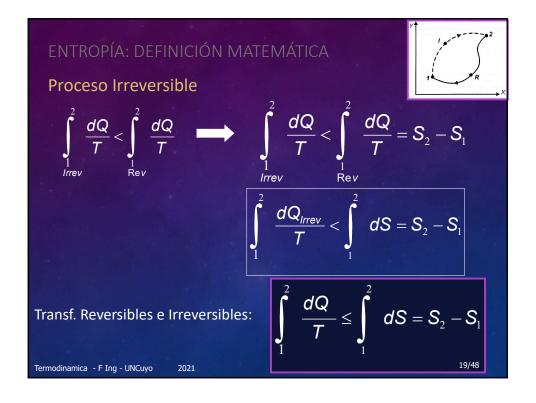
Termodinamica - F Ing - UNCuyo

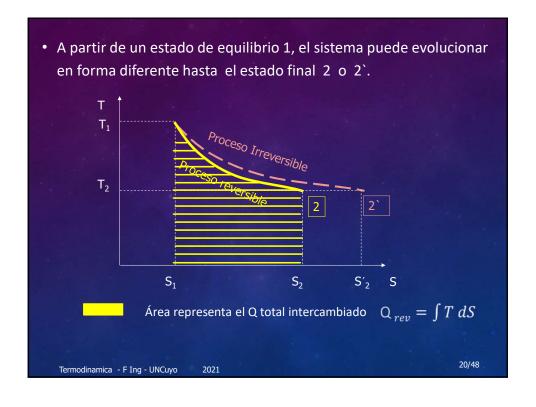
2021



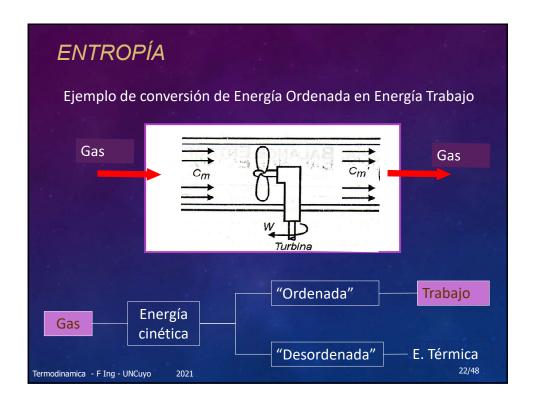


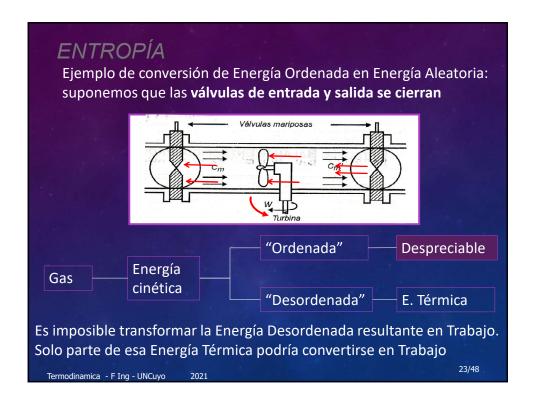


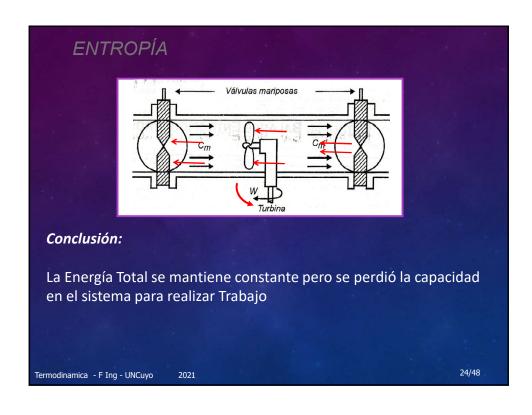












ENTROPÍA

Observaciones:

- La ENTROPIA es una medida de la capacidad para producir W
- Todas las Energías Mecánicas pueden convertirse en otras energías en condiciones ideales.
- Los efectos disipativos (fricción, resistencia eléctrica, histéresis, etc) producen degradación de la Energía convirtiéndose en Energía Térmica
- La Energía Térmica nunca puede convertirse totalmente en W
- Los movimientos aleatorios de las moléculas del gas tienen muy poca probabilidad de reorintarse "ordenadamente" sin ayuda externa.

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021

25/48

CARACTERÍSTICAS DE LA ENTROPÍA: .

• Transformaciones Reversibles e Irreversibles:

$$\int_{1}^{2} \frac{dQ}{T} \leq S_{2} - S_{1}$$

dQ = 0

 $S_1 \leq S_2$

dQ > 0

 $S_1 < S_2$ calor absorbido

dQ < 0

 $S_1 > S_2$

calor cedido

- La entropía S es una Propiedad Extensiva y se puede transformar en Intensiva:
- $s = \frac{S}{m}$
- Si se conocen los estados inicial y final se puede calcular la variación de Entropía independientemente si la transformación ocurrida entre ambos es Reversible o Irreversible.

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021

CARACTERÍSTICAS DE LA ENTROPÍA:

- Permite evaluar cambios de Entropía pero no dice nada de los valores absolutos. Sin embargo, por la Tercera Ley de la Termodinámica se establece para las Sustancias Puras en estado cristalino un valor de cero para 0 K (importante para sistemas reactivos).
- Unidades: $S_2 S_1 = \int_{-\infty}^{2\infty} \frac{dQ}{T} \left[\frac{joule}{\circ K} \right] \left[\frac{ergio}{\circ K} \right] \left[\frac{cal}{\circ K} \right]$
- Es una propiedad que solo depende del sistema en el estado en que se encuentra y no de su historia. Por lo tanto, se puede expresar en función de otras 2 propiedades: $S = f(\tau, V)$

$$S = f(T,P)$$

$$S = f(P, V)$$

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021

27/48

CARACTERÍSTICAS DE LA ENTROPÍA:

• Puede expresarse en forma diferenciada:

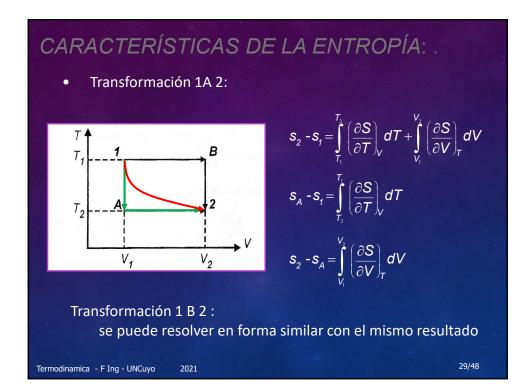
$$s = f(\tau, v) \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV = dS$$

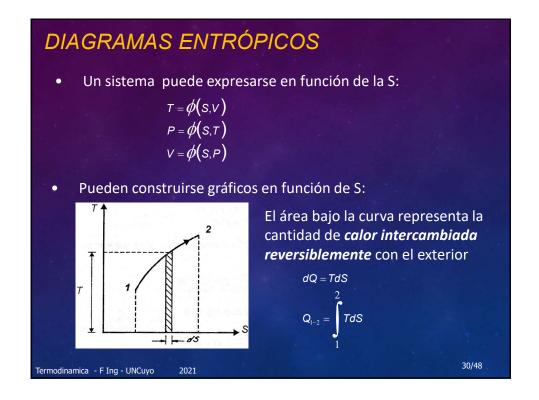
$$s = f(\tau, P) \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) dP = dS$$

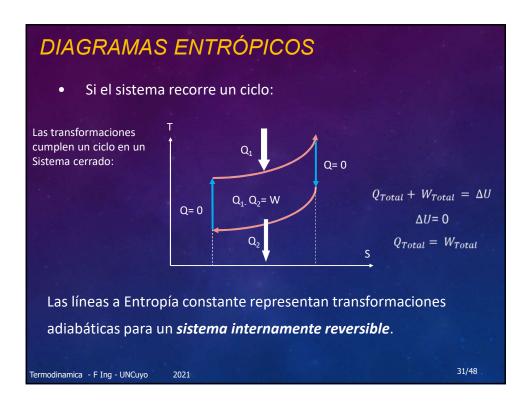
$$s = f(P, V) \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV = dS$$

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021







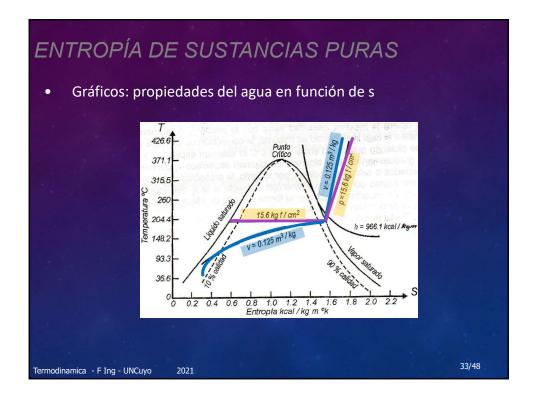
ENTROPÍA DE SUSTANCIAS PURAS

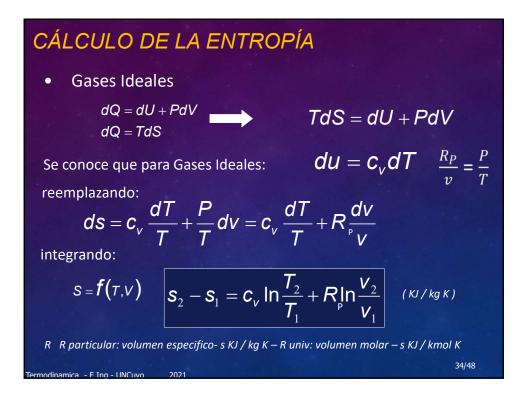
- Los valores específicos de "s" se encuentran tabulados como las otras propiedades para las sustancias puras.
- En la región de saturación, la entropía se calcula en forma similar a las otras propiedades:

$$s = x * s_g + (1 - x) * s_l$$

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021





35/48

• Gases Ideales

$$h = u+Pv$$

$$dh = du+Pdv+vdP = dq+vdP$$

$$dq = Tds$$

Se conoce que para Gases Ideales:
$$dh = c_p dT$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dP = c_p \frac{dT}{T} - R_p \frac{dP}{P}$$

$$s = f(T,P)$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R_p \ln \frac{P_2}{P_1}$$
(KJ/kg K)

R R particular: volumen especifico- s KJ/kg K-R univ: volumen molar - s KJ/kmol K

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

• Gases Ideales
$$PV = R_{p}T$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$ds = c_{v} \frac{dT}{T} + R_{p} \frac{dV}{V} = c_{v} \left[\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right] + R_{p} \frac{dV}{V}$$

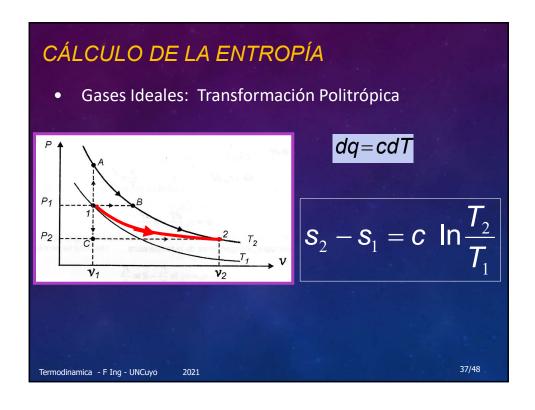
$$ds = \left(R_{p} + c_{v} \right) \frac{dV}{V} + c_{v} \frac{dP}{P}$$

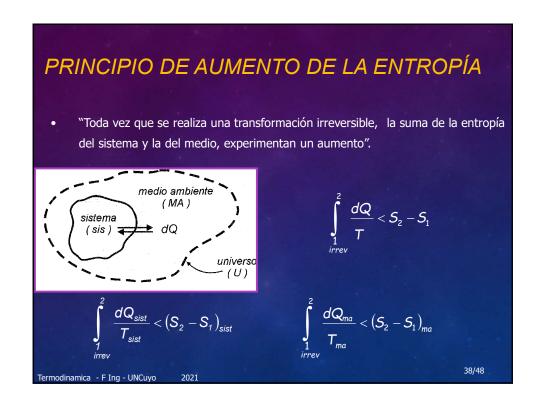
$$C_{p} - C_{v} = R_{p}$$

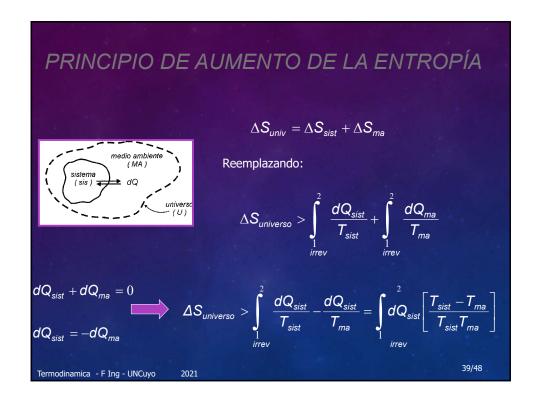
$$S = f(P,V)$$

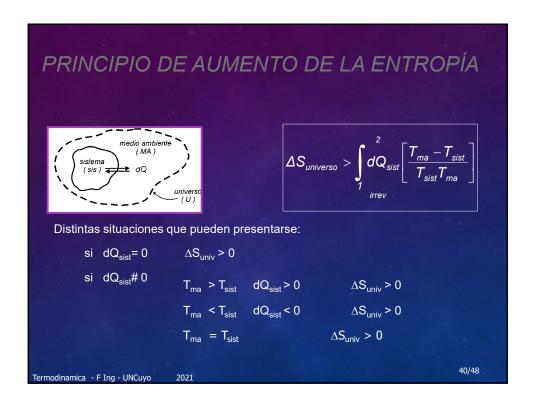
$$S_{2} - S_{1} = c_{p} \ln \frac{V_{2}}{V_{1}} + c_{v} \ln \frac{P_{2}}{P_{1}}$$

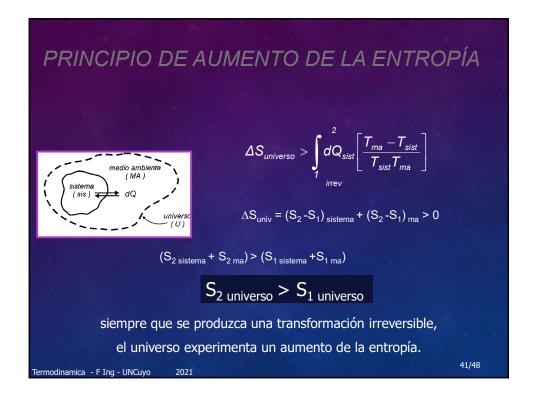
$$(KJ/kg K)$$
Termodinamica - F Ing - UNCuyo 2021













3er. Principio de la Termodinámica. Entropía

Valor absoluto de la Entropía de un sistema

Se basa en el intento experimental de alcanzar las temperaturas mas bajas.

La ley general establece que el 0 K es imposible de alcanzar

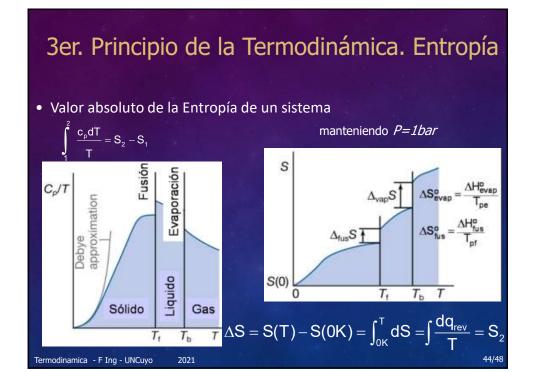
Llega a la conclusión: la Entropía de todas las *sustancias en estado cristalino puro* en el cero absoluto es la misma y su valor es So = 0

No conduce a nuevos conceptos a diferencia de la 1ro. y 2do. Principio .

Es otro principio porque concuerda con los resultados experimentales

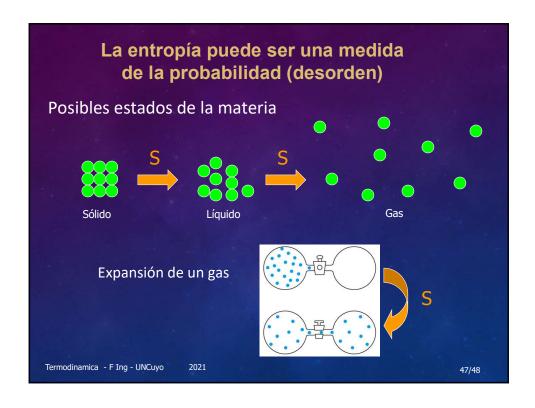
Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021









Balance de Entropía

- Balance de Energía: existen diferentes formas de energía (Q, W, U, H, Ec, Ep)
- Balance de Entropía: siempre se expresa de la misma forma.

Termodinamica - F Ing - UNCuyo

2021



