

# Bloque III:

## Tema 4. Termodinámica: fundamentos

- 4.1. Sistemas termodinámicos. Clasificación
- 4.2. Coordenadas termodinámicas: variables, funciones y ecuaciones de estado
- 4.3. Equilibrio térmico y temperatura. Principio cero
- 4.4. Termometría. Propiedades termométricas. Escalas de temperatura

## Tema 5. Termodinámica: primer principio

- 5.1. Concepto de calor. Capacidad calorífica y calor latente
- 5.2. Trabajo termodinámico. Procesos cuasiestáticos
- 5.3. Primer principio de la termodinámica. Energía interna
- 5.4. Gases ideales. Ecuación de estado. Procesos fundamentales con un gas ideal
- 5.5. Entalpía

## Tema 6. Termodinámica: segundo principio

- 6.1. Motor térmico. Rendimiento. Enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio.
- 6.2. Máquina frigorífica. Eficiencia. Enunciado de Clausius del segundo principio.
- 6.3. Procesos reversibles e irreversibles
- 6.4. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot. Temperatura absoluta. Tercer principio

## Tema 7. Entropía

- 7.1. Concepto de entropía. Entropía de un gas ideal
- 7.2. Cambios de entropía en diferentes procesos
- 7.3. Entropía y probabilidad

- Física Universitaria, Vol. 1; SEARS, F. F., ZEMANSKY, M. W., YOUNG, H. D y FREEDMAN, R. A. Capítulo 20.
- Física para Ciencias e Ingeniería, Vol. 1; SERWAY, R. A. y JEWET, J. W. Capítulo 22.
- Física para la Ciencia y la Tecnología, Vol.1; TIPLER, P. A. Y MOSCA, G. Capítulo 19.


## TEMA 7. Entropía

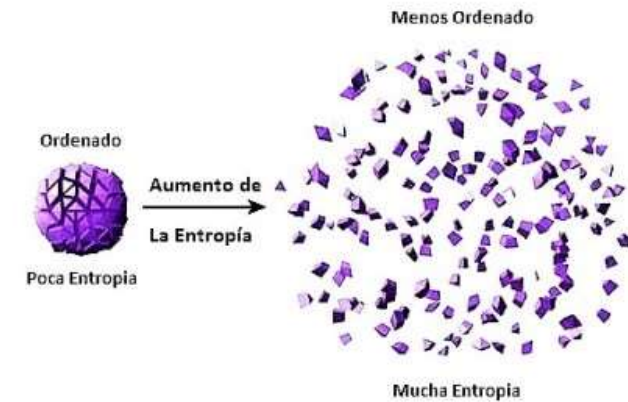
Cuando estalla fuegos pirotécnicos ¿el proceso energético es recuperable? ¿el sistema final está más o menos ordenado que el sistema original?



## Procesos irreversibles. Aumento del desorden

### *Segundo principio de la termodinámica*

- enunciados cualitativos
- planteamiento de una imposibilidad
- ¿relación cuantitativa?  **entropía**



Los procesos termodinámicos naturales suceden en la dirección de aumento del desorden



## Entropía

La **entropía** es una **función de estado** que mide el desorden de un sistema: mide la probabilidad de encontrar un estado debido a su multiplicidad.

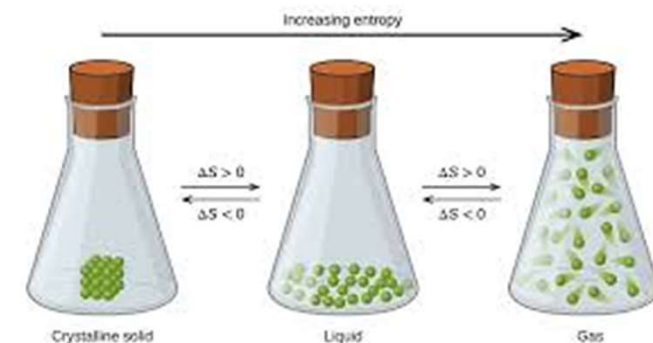
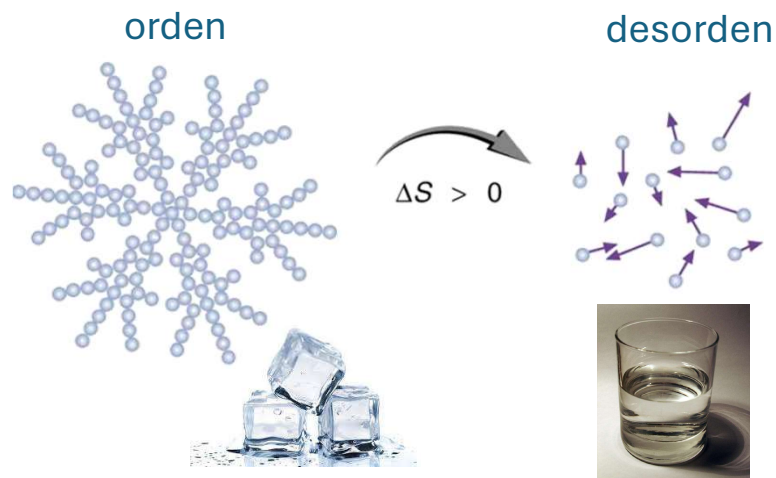
- Como ocurre con la energía interna, lo importante son las variaciones de entropía

Variación de entropía

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$Q_{rev}$  calor que debe transferirse al sistema en un proceso reversible para llevarlo del estado inicial al estado final

Si calor se extrae del sistema  $\delta Q_{rev} < 0 \rightarrow dS < 0$



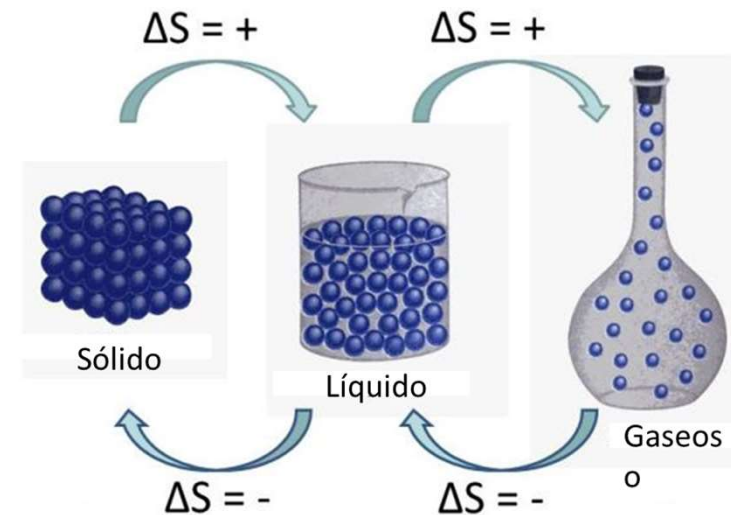
*Función de estado → la variación de entropía depende solo de los estados inicial y final, sin depender del proceso*



## Entropía

Variación de entropía

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$



### Sentido físico:

- la entropía siempre crece en los procesos irreversibles
- la entropía está ligada a la **irreversibilidad** de los procesos
- los fenómenos naturales siempre tienen tendencia a producirse hacia estados de mayor desorden
- la entropía es una medida del **desorden molecular** existente en el sistema
- la entropía no se conserva y se relaciona con la cantidad de energía útil disponible

## Entropía en un gas ideal

Proceso cuasiestático reversible donde un gas ideal absorbe  $\delta Q_{rev}$

Por el primer principio:  $dU = \delta Q_{rev} - \delta W = \delta Q_{rev} - p dV$

$$C_v dT = \delta Q_{rev} - nRT \frac{dV}{V}$$

*no se puede integrar sin  
conocer  $T = f(V)$*

dividir entre T:

$$C_v \frac{dT}{T} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} - nR \frac{dV}{V}$$

*$C_v$  es constante o sólo  $C_v = f(T)$   
para un gas ideal*

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \xrightarrow{\text{diferencial exacta de una función}} \quad \frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS$$

Se puede integrar:

$$TdS = dU + p dV \rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \rightarrow dS = nc'_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

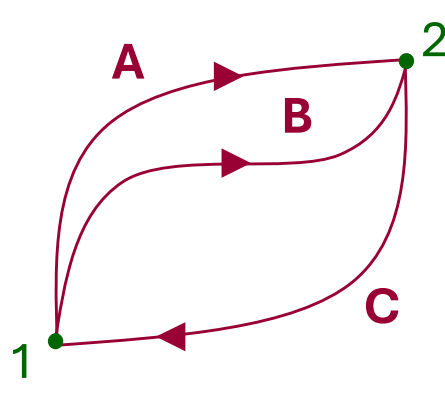
Integrando:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 nc'_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 nR \frac{dV}{V} = nc'_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

*Variación de entropía del gas ideal en expansión o compresión reversible*

## Entropía

Sistema que va **reversiblemente** del punto 1 a 2 por el camino A o B y vuelve reversiblemente por C

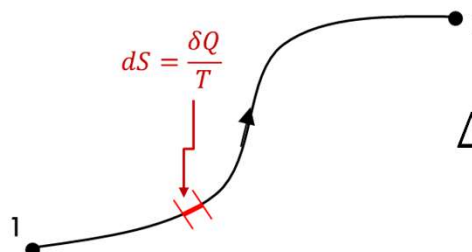


$$\left. \begin{aligned} \int_{1_A}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2_C}^1 \frac{\delta Q}{T} &= 0 \\ \int_{1_B}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2_C}^1 \frac{\delta Q}{T} &= 0 \end{aligned} \right\} \int_{1_A}^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1_B}^2 \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

*independiente del camino*

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

Cuando un sistema y su entorno interactúan en un proceso **irreversible**, el aumento en entropía de uno es mayor que la disminución en entropía del otro



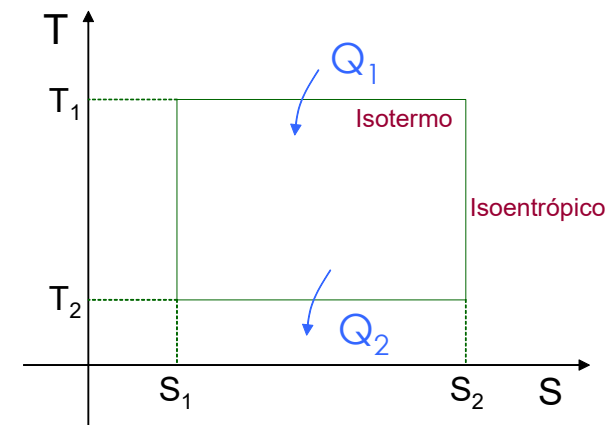
$$\Delta S_u > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

*inventar una trayectoria que conecte estados inicial y final formada por procesos infinitesimales reversibles cuasiestáticos*

## Diagrama entrópico

Representa la temperatura en función de la entropía.

El área de un ciclo representa el calor absorbido o cedido en el ciclo.



## Variación de entropía en procesos de un gas ideal

Proceso isotérmico  $T_2 = T_1$ :

$$\Delta S = \int_1^2 nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

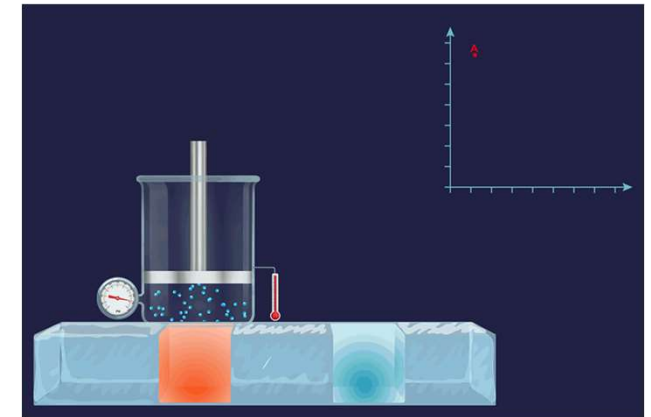
$$V_2 > V_1 \rightarrow \Delta S > 0$$

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\Delta S_{foco} = \frac{-Q}{T}$$

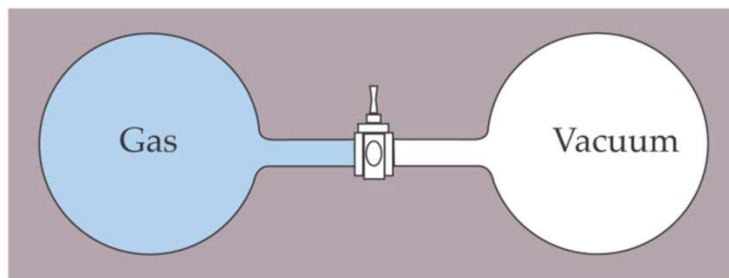
$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{neto} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{foco} = 0$$



universo: sistema más el medio que le rodea

## Expansión libre

recinto adiabático



$$U_{inicial} = U_{final} \rightarrow T_{inicial} = T_{final}$$

Proceso irreversible  $\rightarrow Q=0, W=0 \rightarrow$ 

Mismos estados inicial y final que en proc. isotérmico

$$\Delta S \neq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{gas} = \Delta S_{isotermico} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{gas} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

No hay cambio de entropía en el medio

En un proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.

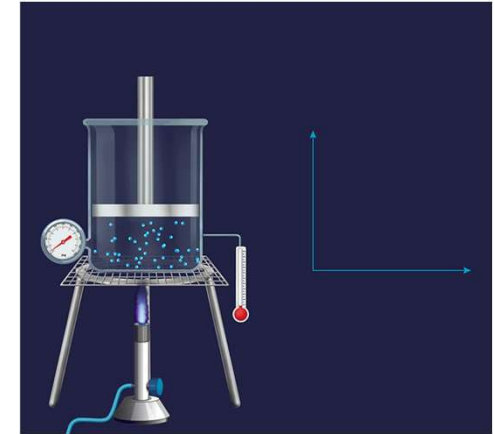
En cualquier proceso, la entropía del universo nunca disminuye



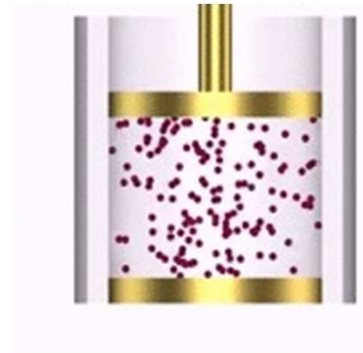
## Variación de entropía en procesos de un gas ideal

**Proceso isobárico**  $p_1=p_2$   $\delta Q = C_p dT$  *aprox. cuasiestática*

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 nc'_p \frac{dT}{T} = nc'_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$



**Proceso adiabático**  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0$

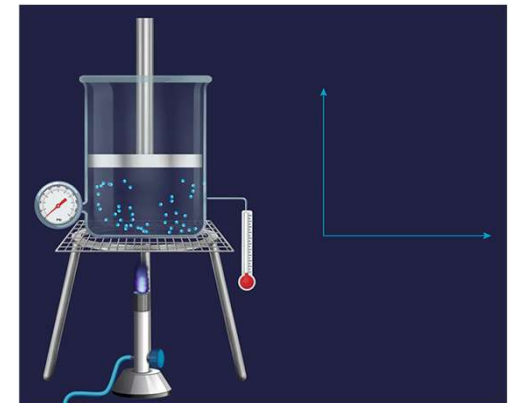


**Proceso isocórico**  $V_1=V_2$   $\delta Q = C_v dT$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 nc'_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 nR \frac{dV}{V} = nc'_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\swarrow 0$ 
 $\searrow 0$

$$= nc'_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$



## Variación de entropía en la conducción de calor de un foco a otro

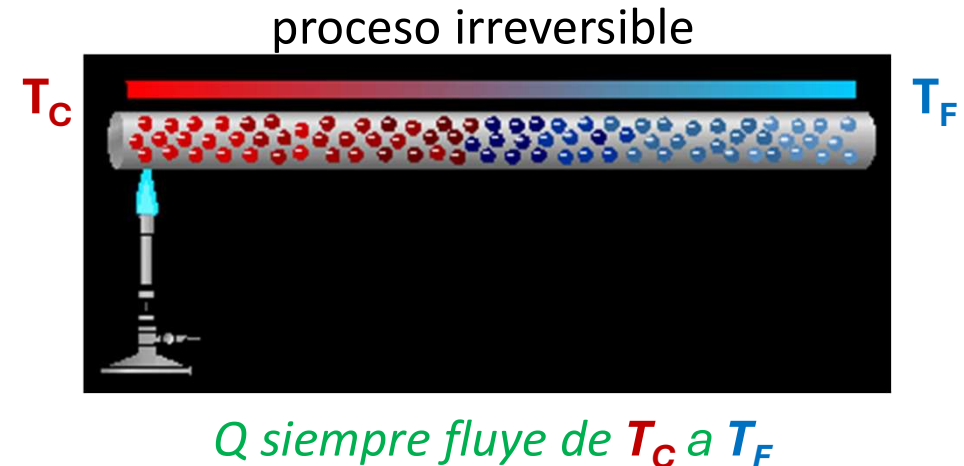
$$\Delta S_{FC} = -\frac{Q}{T_C}$$

*foco caliente pierde calor*

$$\Delta S_{FF} = \frac{Q}{T_F}$$

*foco frío absorbe calor*

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{FC} + \Delta S_{FF} = -\frac{Q}{T_C} + \frac{Q}{T_F} > 0$$



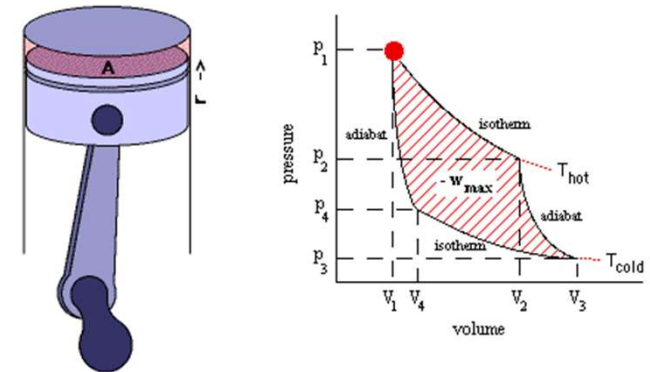
## Variación de entropía en un ciclo de Carnot

proceso reversible  $\Rightarrow \Delta S_{universo} = 0$

Ciclo  $\Rightarrow \Delta S_{focos} = 0$  *S es función de estado*

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{FC} + \Delta S_{FF} = -\frac{|Q_{ced}|}{T_C} + \frac{Q_{abs}}{T_F}$$

escala Kelvin de temperatura  $\frac{T_F}{T_C} = \frac{Q_{abs}}{|Q_{ced}|} \Rightarrow \Delta S_{universo} = \Delta S_{FC} + \Delta S_{FF} = -\frac{|Q_{ced}|}{T_C} + \frac{Q_{abs}}{T_F} = 0$

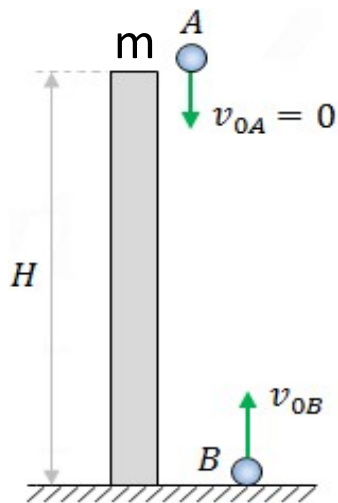


*Si hay trabajo realizado por fuerzas no conservativas, habrá un aumento adicional de entropía (sumado al asociado a Q)*

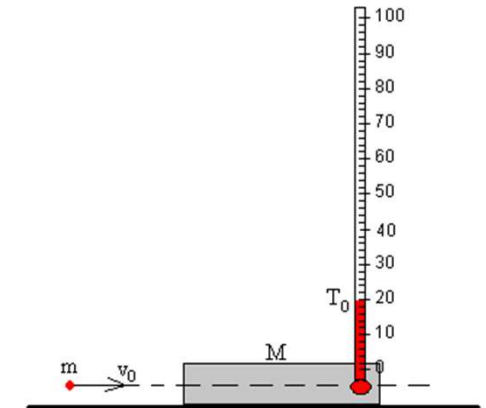
## Variación de entropía en una colisión inelástica

proceso irreversible ➡ energía mecánica se transforma en energía térmica

Ej.: caída libre de una masa  $m$



- *choque inelástico contra el suelo*
- *sistema aislado:  $m$ , suelo y atmósfera a misma  $T$*
- *no hay intercambio de calor*
- *el estado de  $m$  cambia porque cambia  $U \rightarrow U + mgH$*
- *mismo cambio de estado que si se añade  $Q = mgH$  al sistema a  $T$  constante*



considerando un proceso reversible en el que se añada  $Q_{rev} = mgH$  a  $T$  cte:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{mgH}{T} = \Delta S_{universo} > 0$$

## Entropía y probabilidad

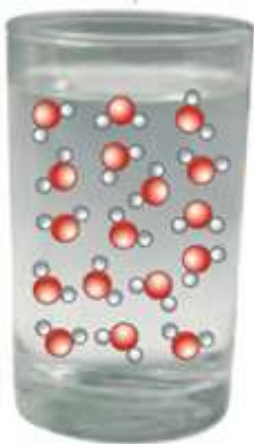
Un proceso **probable** es aquel que puede ocurrir en diversas formas, mientras que uno **improbable** es el que solo puede suceder de una o muy pocas formas

estado de **orden** elevado  $\rightarrow$  **probabilidad** pequeña

estado de **orden** bajo  $\rightarrow$  **probabilidad** alta

*En un proceso irreversible, el universo se desplaza de un estado de baja probabilidad a otro de probabilidad elevada*

Después de una expansión libre, ¿por qué no puede comprimirse el gas por sí mismo volviendo a su estado original?  $\rightarrow$  **improbable**



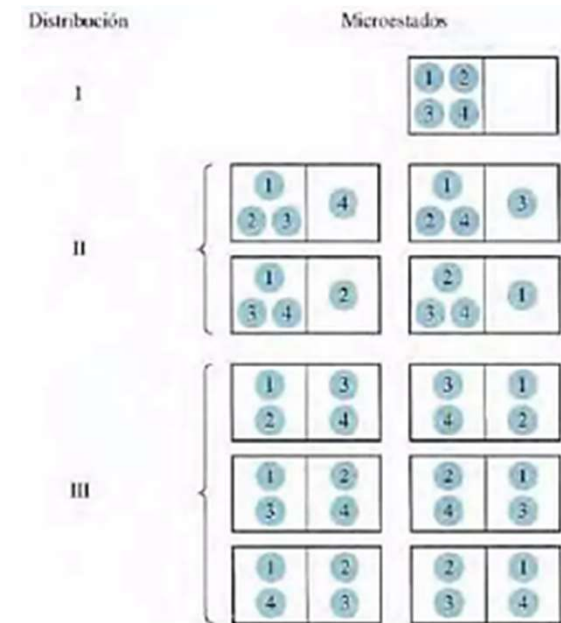
- probabilidad de que una molécula esté en la mitad izquierda  $\frac{1}{2}$
- probabilidad de que dos moléculas estén en la mitad izquierda  $(\frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$
- probabilidad de que diez moléculas estén en la mitad izquierda  $(\frac{1}{2})^{10} = \frac{1}{1024}$

Se podría esperar observar esta situación una vez cada 1024 s (17 min)

Probabilidad de que un gas se comprima a sí mismo espontáneamente hacia un volumen más pequeño:

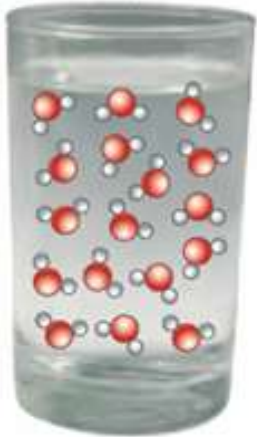
$$P = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

N, nº moléculas



## Entropía y probabilidad

Después de una expansión libre, ¿por qué no puede comprimirse el gas por sí mismo volviendo a su estado original? → *improbable (pero no imposible)*



Probabilidad de que un gas se comprima a sí mismo espontáneamente hacia un volumen más pequeño:

$$P = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

$$\ln P = N \ln \frac{V_2}{V_1} = n N_A \ln \frac{V_2}{V_1}$$

n, nº moles  
N<sub>A</sub>, nº Avogadro

Variación de entropía del gas

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = k_B \ln P \quad R = N_A k_B$$

$$R = 8.314 \frac{J}{molK} \quad \text{cte gases ideales}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ molec./mol} \quad \text{nº Avogadro}$$

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \quad \text{cte Boltzmann}$$

Ej: Probabilidad de que en 1 mol todas las moléculas se encuentren a un lado del recipiente

$$P \approx 2^{-N_A} \approx 10^{-10^{22}} \approx 0$$

*La probabilidad de que el resultado de un proceso sea la disminución de la entropía del universo es infinitamente pequeña*



## Entropía y probabilidad

Relación entre probabilidad y desorden



$$P = \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

$\Omega$ , variable relacionada con el nº microestados compatibles con un estado termodinámico

entropía absoluta  $S = k_B \ln \Omega$

la entropía es una medida del desorden del sistema

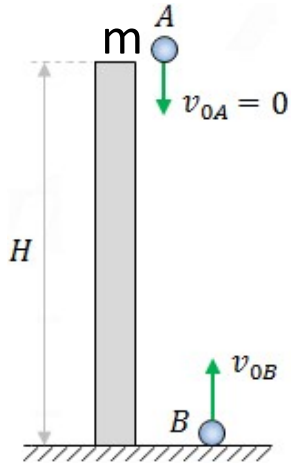
- cuando las N moléculas del gas se encuentran a la izquierda, sólo hay una forma de “colocarlas”
- cuando las moléculas pueden estar con la misma probabilidad en cualquiera de las dos partes recipiente, el número de formas de “colocarlas” es  $2^N$

**nº microestados  $\Omega \rightarrow$  nº formas diferentes de organizar un sistema**

**La entropía aumenta cuanto mayor sea el nº microestados accesibles al sistema, compatibles con un estado termodinámico**

## Exergía. Energía utilizable y producción de entropía

Proceso irreversible  $\rightarrow$  la energía se conserva, pero parte de ella se **“desperdicia”**: **no es útil para realizar trabajo**



$$\Delta S = \frac{mgH}{T} > 0$$

- en H, se podría haber usado  $E_p$  para realizar W
- después de la colisión inelástica,  $E_p$  se ha transformado en U desordenada de m y del medio

Energía que ha dejado de ser útil  $\Rightarrow T\Delta S_u = mgH$

*En un proceso irreversible, una cantidad de energía igual a  $T\Delta S_u$  resulta inútil para la realización de trabajo, en donde T es la temperatura del foco más frío disponible*

**Trabajo perdido:** energía que resulta inútil para producir trabajo

$$W_{perdido} = T\Delta S_u$$

Ej: expansión libre  $\Delta S_u = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W_{perdido} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$  *cantidad de trabajo que se podría haber realizado si la expansión hubiera sido cuasiestática e isoterma*

## Exergía. Energía utilizable y producción de entropía

**Exergía:** porción de energía que puede ser transformada en trabajo mecánico útil (no se emplea contra el entorno)  $\rightarrow$  función de estado que depende de  $p$  y  $T$

*Máximo aprovechamiento de la energía: procesos cuasiestáticos y reversibles que no produzcan entropía del universo*

$$\delta W_p = p dV = (p - p_0) dV + p_0 dV$$

útil

desplazar el aire exterior  $\rightarrow$  no aprovechable; recuperable en un ciclo

$$\delta W_T = \eta_{rev} \delta Q_{ced} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q_{ced} = -(T - T_0) dS \quad \text{útil} \rightarrow \text{máquina de Carnot}$$

**Trabajo total útil:**  $\delta W_{\text{útil}} = (p - p_0) dV - (T - T_0) dS - (dE_c + dE_p)$

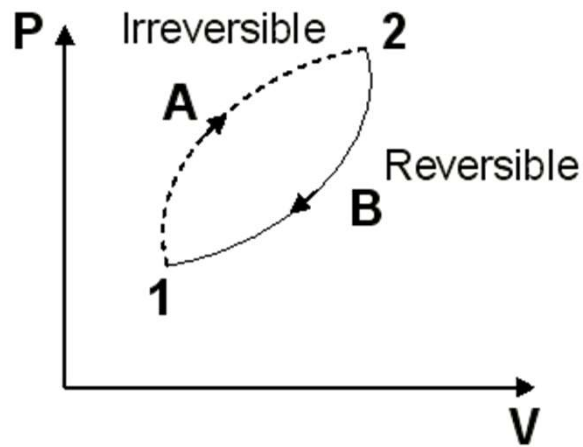
$$\left. \begin{array}{l} \text{Energía total: } dE = dE_c + dE_p + dU \\ dU = T dS - p dV \end{array} \right\} \Rightarrow dX = \delta W_{\text{útil}} = -dE - p_0 dV + T_0 dS$$

**Exergía**  $X = U - U_0 + \frac{1}{2} m(v^2 - v_0^2) + mg(z - z_0) + p_0(V - V_0) - T_0(S - S_0)$

en función de la entalpía  $H = U + pV$   $X = H - H_0 + \frac{1}{2} m(v^2 - v_0^2) + mg(z - z_0) - V(p - p_0) - T_0(S - S_0)$

**Exergía. Energía utilizable y producción de entropía**

relación entre el cambio de entropía en un sistema y el calor intercambiado en un proceso irreversible



$$dS_u \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} = \text{reversible} \\ > \text{irreversible} \end{array} \right.$$

$$dU_R = dQ_{rev} - dW_R \quad dU_I = dQ - dW_I$$

$$U \text{ y } S \text{ funciones de estado} \rightarrow dU_R = dU_I$$

$$TdS - dQ = dW_R - dW_I = dW_{perdido} = TdS_u$$

El cambio de entropía de un proceso infinitesimal cumple la relación general:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Para un proceso irreversible se puede escribir:  $dS = \frac{dQ}{T} + d\sigma$

**$d\sigma > 0$ , producción de entropía**

*Los procesos termodinámicos irreversibles (rozamiento, expansión libre de un gas) conllevan la producción de entropía en el sistema termodinámico*

**Ecuación fundamental de la termodinámica. Potenciales termodinámicos**

combinación de los dos primeros principios de la termodinámica

$$\left. \begin{array}{l} dQ = dU + pdV \\ dS \geq \frac{dQ}{T} \end{array} \right\} dS \geq \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad \text{representación entrópica del sistema}$$

relación entre  $dS$  y los cambios de las variables extensivas

- desigualdad  $\rightarrow$  de un proceso irreversible entre estados de equilibrio
- Igualdad  $\rightarrow$  proceso reversible

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad \text{Ecuación fundamental de la termodinámica}$$

para  $U$  y  $V$  constantes, la entropía crece hasta el valor máximo compatible con los valores prefijados para las variables termodinámicas porque  $dS \geq 0$

como  $T > 0$ :  $dU \leq TdS - pdV \longrightarrow U = f(S, V)$  **representación energética del sistema**

para  $S$  y  $V$  constantes, la energía interna disminuye hasta un mínimo compatible con los valores de las variables extensivas termodinámicas ya que  $dU \leq 0$



## Ecuación fundamental de la termodinámica. Potenciales termodinámicos

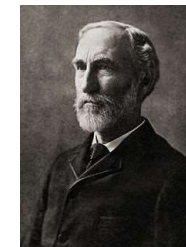
Potenciales termodinámicos: se hacen mínimos en el equilibrio

$$H = U + pV \quad \text{entalpía}$$

$$F = U - TS \quad \text{energía libre o función de Helmholtz}$$

$$G = H - TS \quad \text{energía libre o función de Gibbs}$$

H.L.F. von Helmholtz (1821-1894) médico y físico alemán, estudió el ojo y el oído, la termodinámica química, la filosofía de la ciencia y la ciencia de la estética



J.W. Gibbs (1839-1903) físico estadounidense, estudió el cálculo vectorial y el diseño de engranajes, definió el potencial químico, la entalpía, la mecánica estadística y la regla de las fases

Condiciones de evolución del sistema hacia el equilibrio

$$\left. \begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \longrightarrow dH \leq TdS + Vdp \\ dF &= dU - TdS - SdT \longrightarrow dF \leq -TdS - pdV \\ dG &= dH - TdS - SdT \longrightarrow dG \leq -SdT + Vdp \end{aligned} \right\} dU \leq TdS - pdV$$

*Ej.: reacciones químicas espontáneas a P y T se corresponden con un mínimo de G*

Ligaduras externas	Condición de equilibrio
S y V ctes	U mín
S y P ctes	H mín
T y V ctes	F mín
T y P ctes	G mín