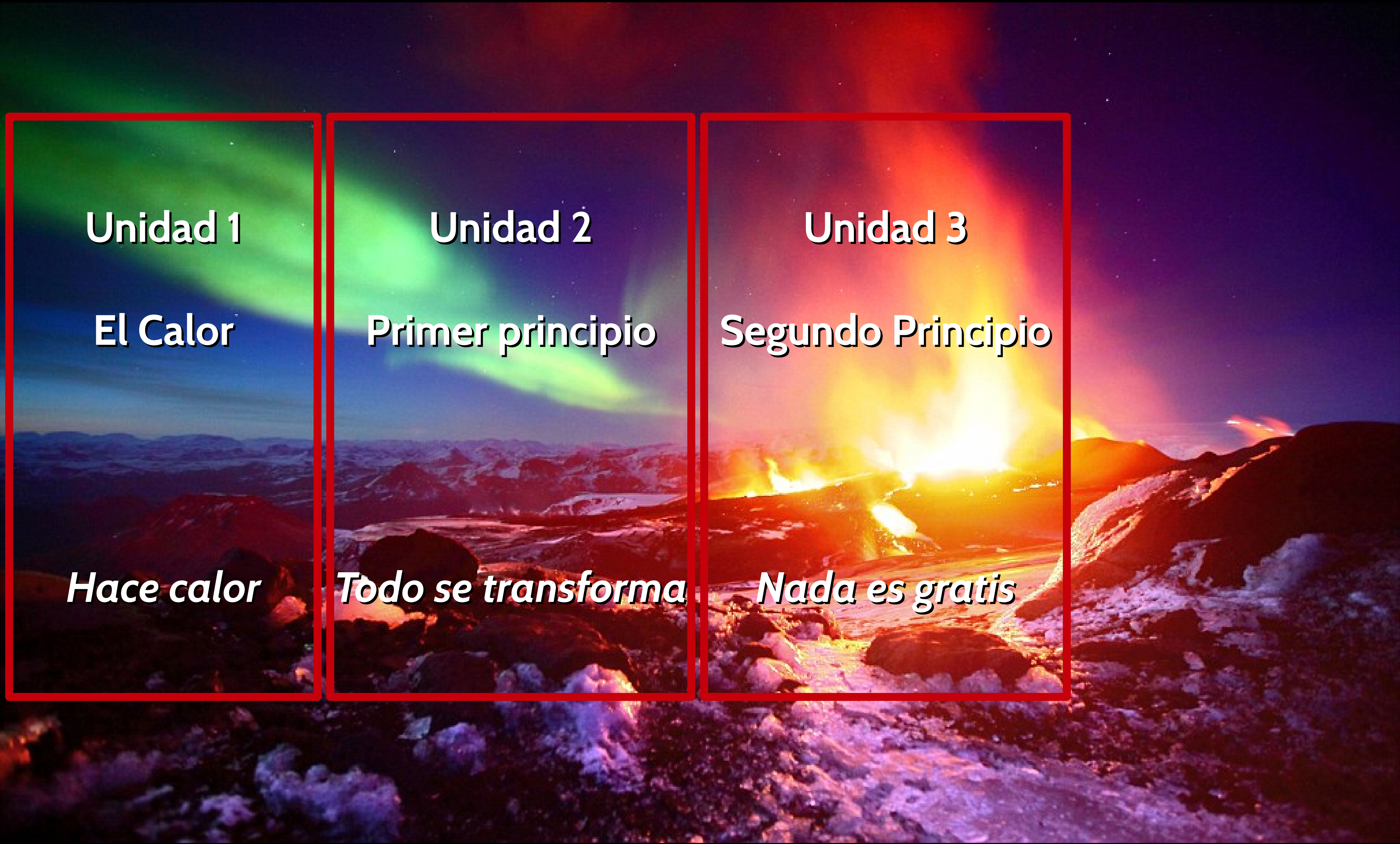
Universidad Nacional de Río Negro
Física III B – 2018

- **Unidad** 03
- **Clase** U03C03 - 15
- **Fecha** 24 May 2018
- **Cont** Entropía
- **Cátedra** Asorey
- **Web** github.com/asoreyh/unrn-f3b
- **YouTube** https://goo.gl/nNhGCZ

Contenidos: Termodinámica, alias F3B, alias F4A



Unidad 1

El Calor

Hace calor

Unidad 2

Primer principio

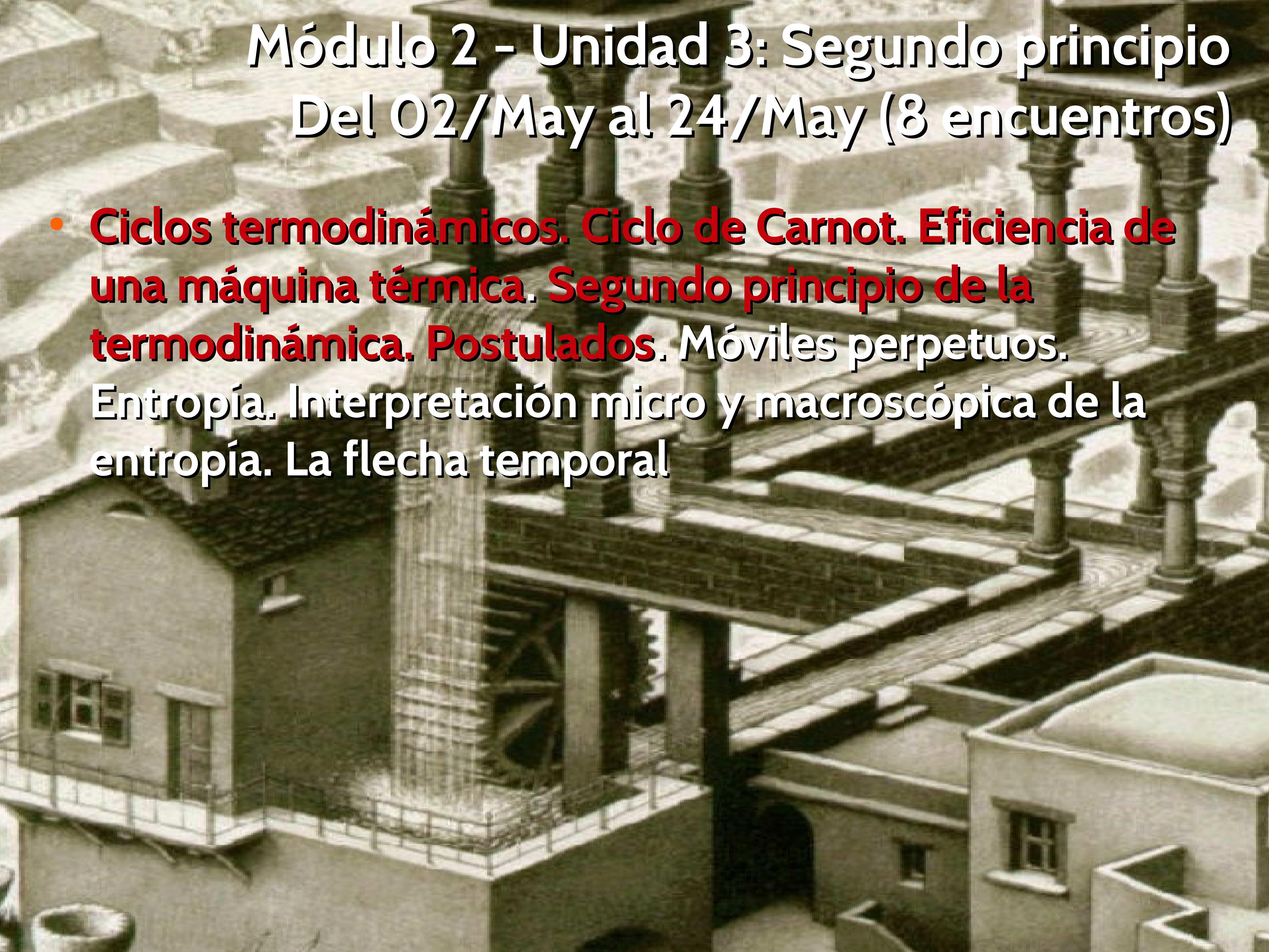
Todo se transforma

Unidad 3

Segundo Principio

Nada es gratis

Módulo 2 – Unidad 3: Segundo principio
Del 02/May al 24/May (8 encuentros)

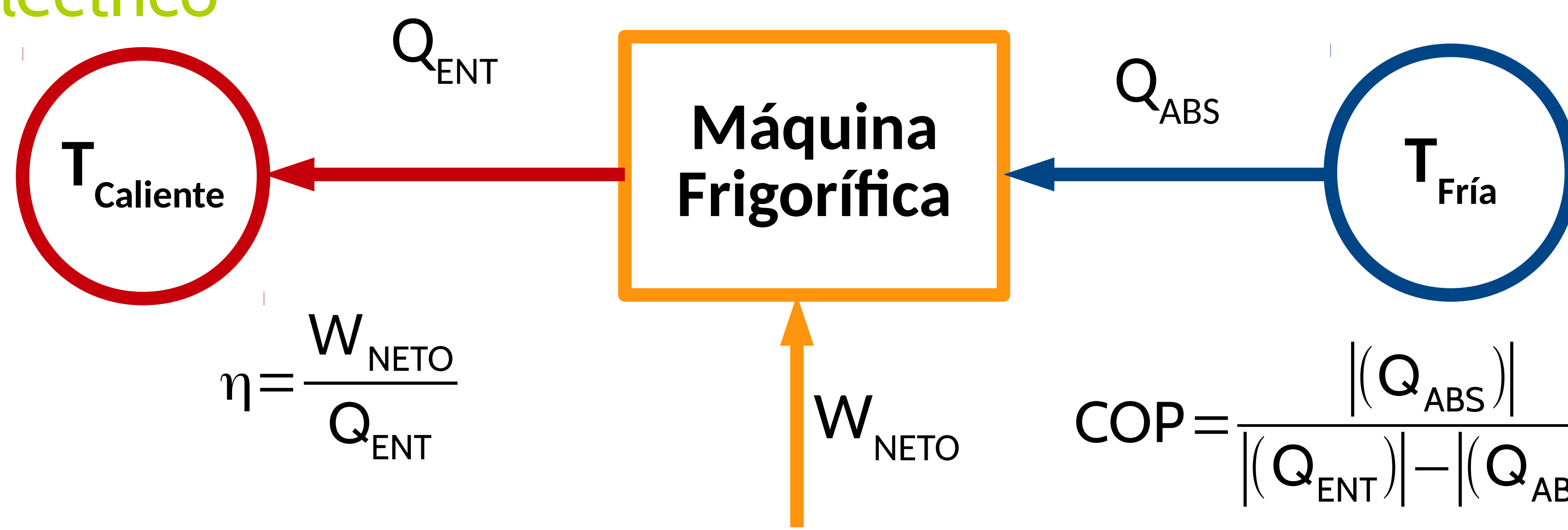


- **Ciclos termodinámicos. Ciclo de Carnot. Eficiencia de una máquina térmica. Segundo principio de la termodinámica. Postulados**. Móviles perpetuos. Entropía. Interpretación micro y macroscópica de la entropía. La flecha temporal

Ciclo inverso → Máquina frigorífica

- **Si entrego trabajo, es posible transferir calor de la fuente fría a la caliente**

- **Heladera**: es una "bomba de calor" que extrae calor de una fuente fría para cederlo a otro a una temperatura mayor, impulsada por un motor externo, usualmente eléctrico

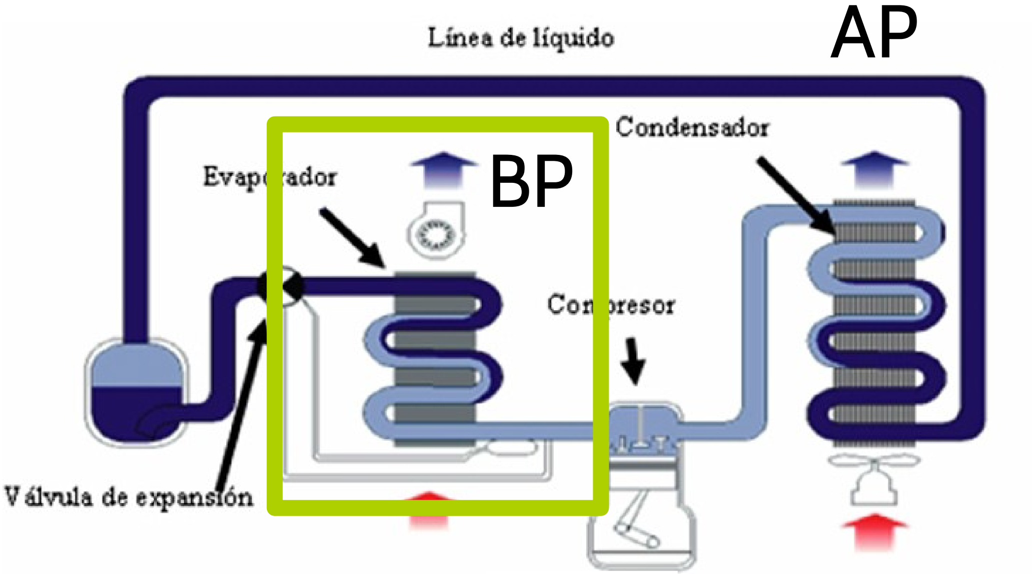


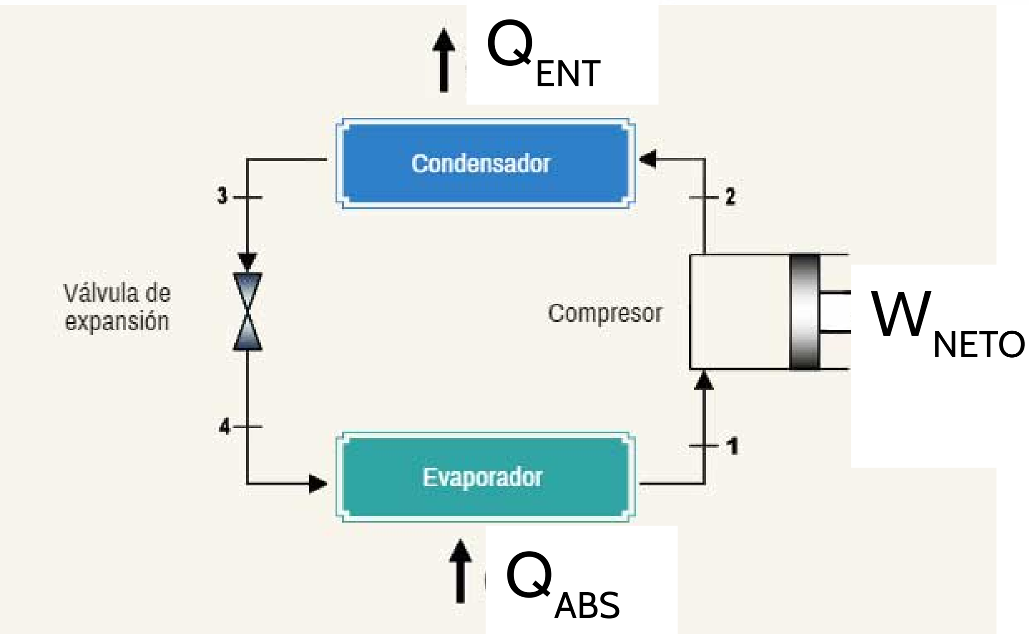
$$\eta = \frac{W_{NETO}}{Q_{ENT}}$$

$$COP = \frac{|(Q_{ABS})|}{|(Q_{ENT})| - |(Q_{ABS})|}$$

Funcionamiento: refrigeración por compresión:
Líquido refrigerante: bajo punto de vaporización (típicamente -40°C)

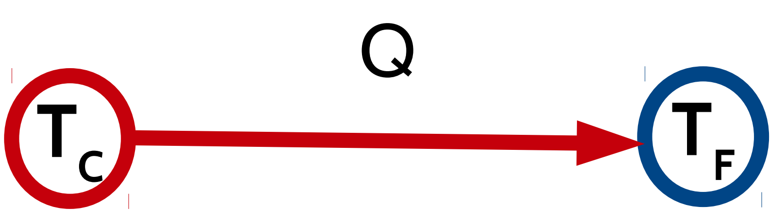
- 1) **Compresor**: el gas se comprime (W_{NETO}) en forma adiabática y, en principio, reversible. Alta Presión (AP)
- 2) **Condensador**: se licúa e intercambia calor con la fuente caliente (Aire, Q_{ENT}). Cambio de estado: calor latente, proceso isotérmico (AP)
- 3) **Válvula de expansión**: descompresión adiabática → enfriamiento del líquido a baja presión (BP)
- 4) **Evaporador**: el líquido frío absorbe calor de la fuente fría (heladera, Q_{ABS}) y se vaporiza: calor latente, proceso isotérmico (BP)
- Se reinicia el ciclo en el compresor

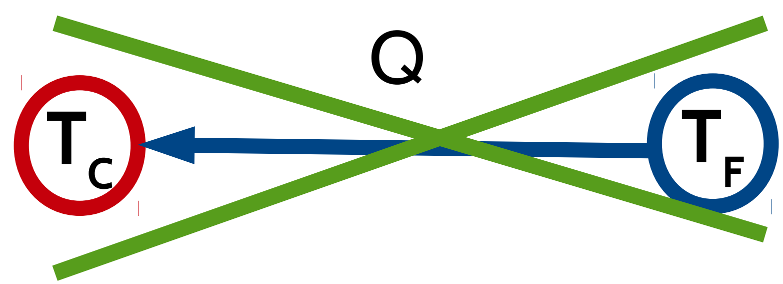




Segundo principio de la termodinámica

- **Enunciado de Clausius**
  No es posible un proceso que tenga como único resultado la transferencia de calor de un cuerpo hacia otro más caliente.
- Expresa un hecho empírico, y va por la negativa: nos dice lo que no es posible hacer



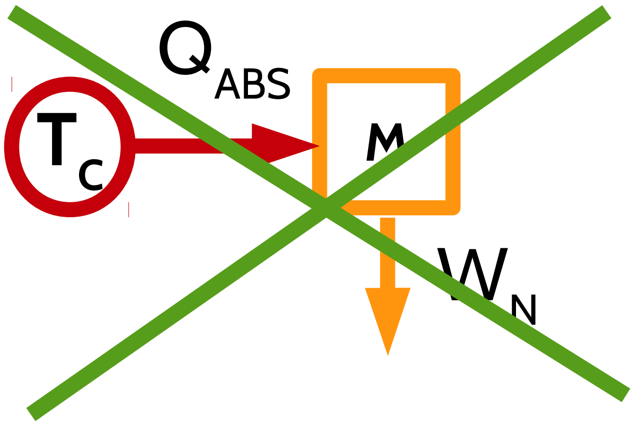


- **Establece un sentido para el flujo espontáneo de calor de los focos calientes a los focos fríos y no al reves**

Segundo principio de la termodinámica

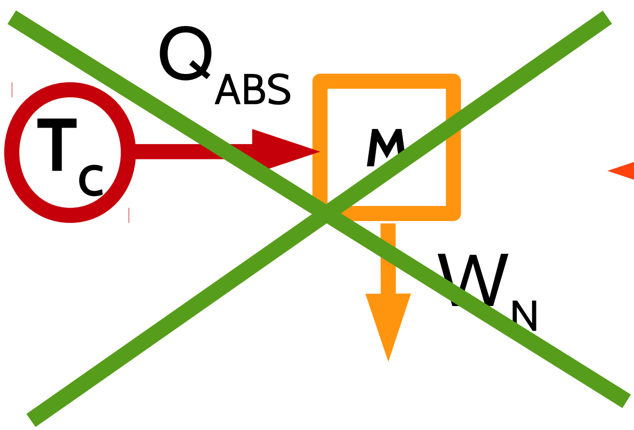
- **Enunciado de Kelvin-Planck (K-P)**
  No es posible construir una máquina térmica que, operando en forma cíclica, produzca como único efecto la absorción de calor procedente de un foco y la realización de una cantidad equivalente de trabajo.
- Al igual que Clausius, también expresa un hecho empírico, y también va por la negativa
- **El rendimiento de una máquina térmica siempre será menor que 1**

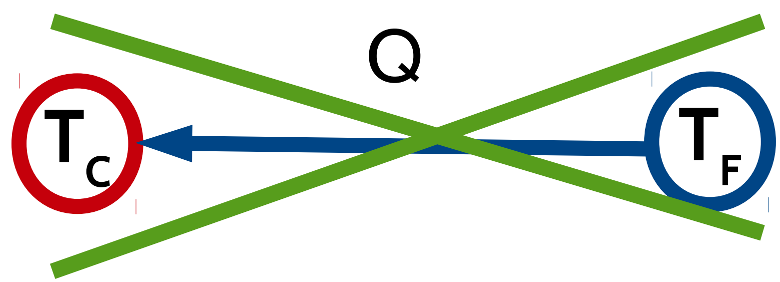
$$\eta<1$$



Equivalencia

- Hemos visto que el no cumplimiento de un enunciado implica el no cumplimiento del otro enunciado → **Ambos enunciados del 2° principio son equivalentes**
-

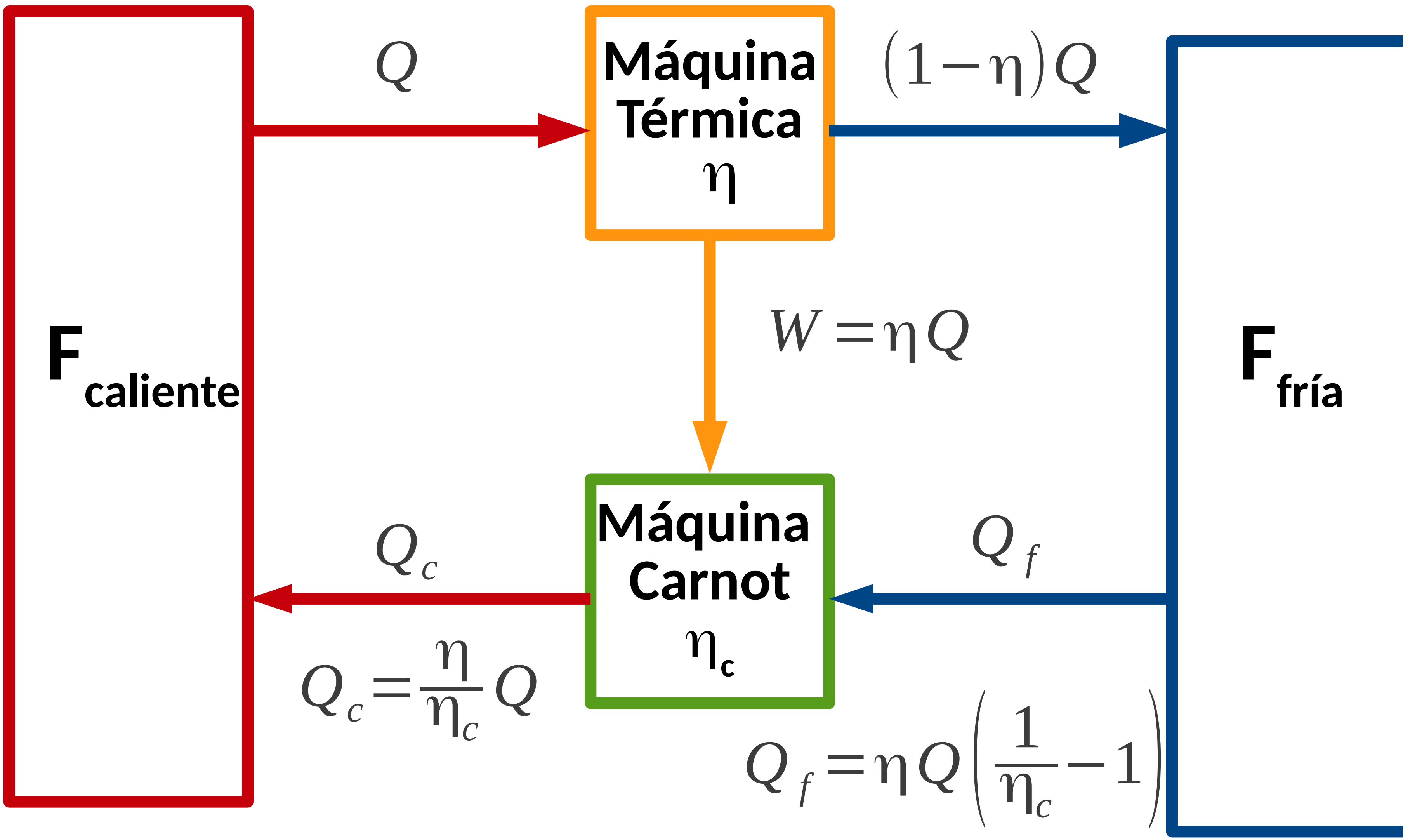




Reversibilidad, otra vez

- *Podemos transformar íntegramente el trabajo en calor (estufa), pero no íntegramente el calor en trabajo (K-P)*
- **Proceso reversible →**
  - **La transformación puede ocurrir en los dos sentidos de forma que el estado final del sistema y del entorno sea exactamente igual al incial (sin huellas); ó**
  - Aquel cuyo sentido puede invertirse por un cambio en las condiciones de fondo
- **Proceso irreversible → no hay camino inverso.**
- **Todos los procesos reales son irreversibles:**

¡¡si hay ΔT, entonces hay irreversibilidad!!



$F_{caliente}$
Q
Máquina
Térmica
η
$(1-\eta)Q$
$F_{fría}$
$W=\eta Q$
Q_c
Máquina
Carnot
η_c
Q_f
$Q_c=\frac{\eta}{\eta_c}Q$
$Q_f=\eta Q\left(\frac{1}{\eta_c}-1\right)$

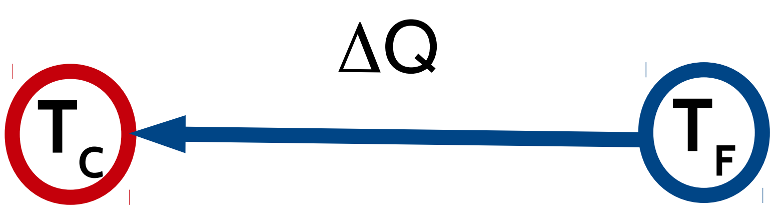
Carnot y el segundo principio

- En la fuente caliente:
  - Sale: Q
  - Entra: $Q_c = \frac{\eta}{\eta_c} Q$

$$\Delta Q_c = Q\left(\frac{\eta}{\eta_c} - 1\right)$$

- En la fuente fría
  - Sale: $Q_f = \eta Q\left(\frac{1}{\eta_c} - 1\right)$
  - Entra: $Q(1-\eta)$

$$\Delta Q_f = -Q\left(\frac{\eta}{\eta_c} - 1\right)$$



Si $\eta > \eta_c \rightarrow$ No se cumple Clausius

Conclusión

- Si $\eta = \eta_c \rightarrow$ El motor combina funciona sin ningún efecto, pero la máquina térmica tiene disipación

Violación del Primer Principio

- Si $\eta > \eta_c \rightarrow$ Transferencia neta de calor de la fuente fría a la fuente caliente, sin trabajo externo

Violación del Segundo Principio

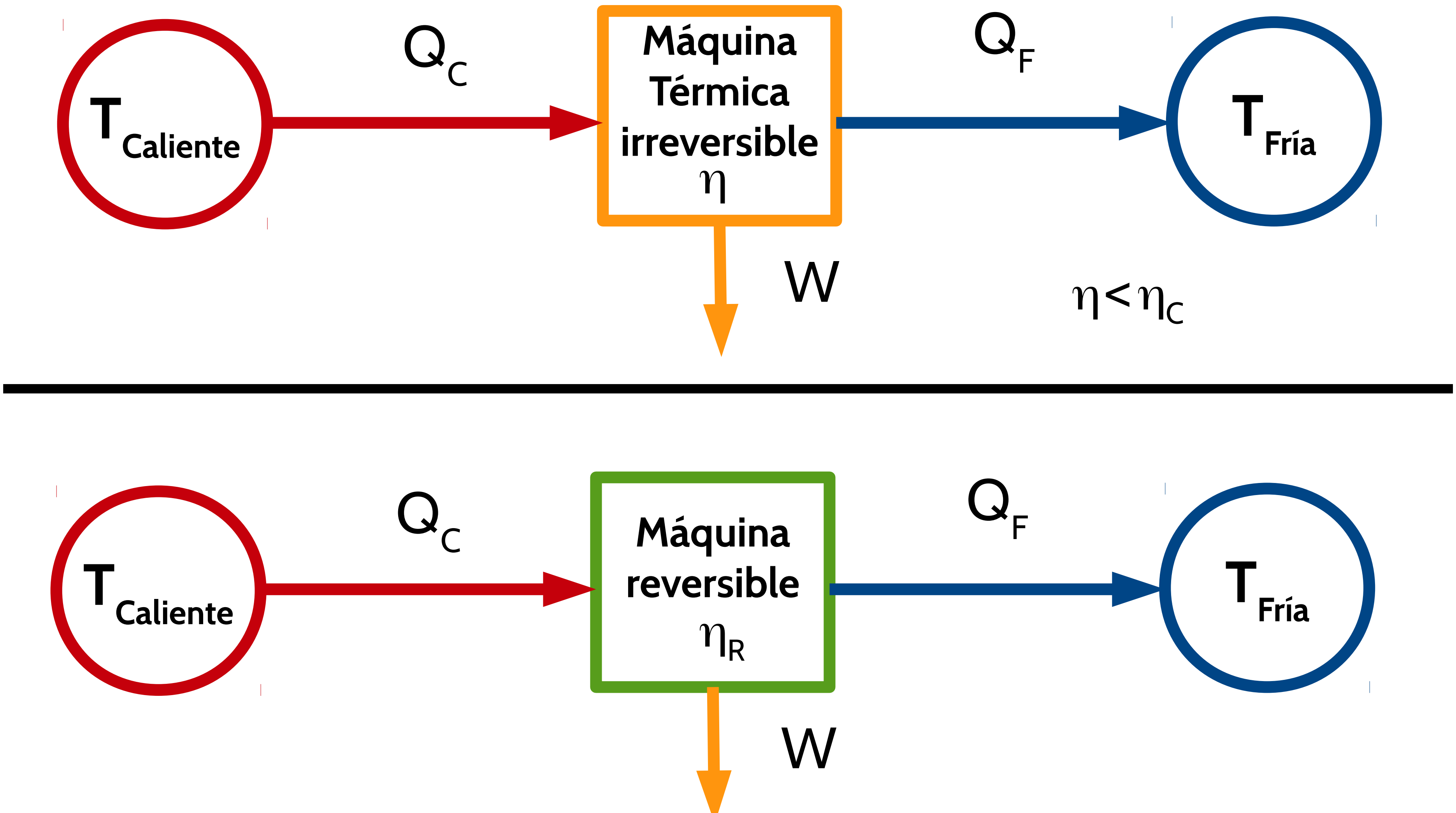
- $\rightarrow$ $\eta < \eta_c$: Una máquina térmica tendrá menor rendimiento que una máquina de Carnot funcionando entre las mismas temperaturas

Enunciados (equivalentes) del segundo principio

- **Clausius →** *No es posible un proceso que tenga como único resultado la transferencia de calor de un cuerpo hacia otro más caliente*
- **Kelvin-Planck →** *No es posible construir una máquina térmica que, operando en forma cíclica, produzca como único efecto la absorción de calor procedente de un foco y la realización de una cantidad equivalente de trabajo*
- **Carnot →** *El rendimiento de una máquina térmica no puede ser superior que el de una máquina reversible que opere entre los mismos focos. Será igual sí y sólo sí esa máquina es también reversible*

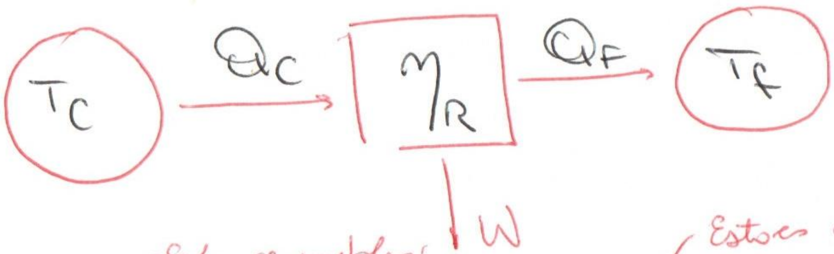
Hacia otro enunciado, más formal

- Dos máquinas térmicas, uso C y F en vez de ABS y ENT



Máquina térmica reversible

Máquina térmica reversible



Sólo reversibles

Esto es para todas

$$\eta_R = 1 - \frac{T_f}{T_C} \quad y \quad \eta_R = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \Rightarrow 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \Rightarrow \frac{T_f}{T_c} = \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

o bien: $\boxed{\dfrac{|Q_c|}{T_c} = \dfrac{|Q_f|}{T_f}}$ la cantidad de calor que una máq térmica toma o cede de la fuente es prop a su temperatura.

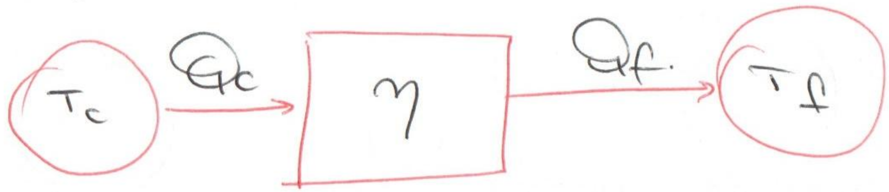
En una M.T. $Q_f < 0$ y $Q_c > 0$ ⇒ Explicado los signos.

$$\frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_f}{T_f} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0.}$$

Ciclo Reversible.

Máquina térmica ireversible

Máquina térmica irreversible



$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} < \eta_R = 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} < 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\Rightarrow \frac{|Q_f|}{|Q_c|} > \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \boxed{\frac{|Q_f|}{T_f} > \frac{|Q_c|}{T_c}}$$

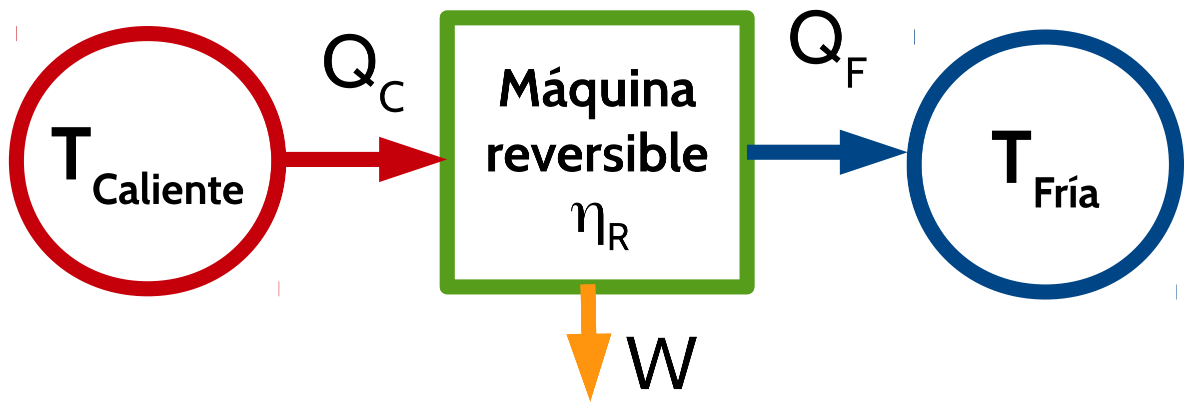
Una máq irreversible produce una cant. mayor de calor hacia la fuente fría para el mismo calor tomado de la caliente ⇒ menos trabajo ⇒ menor rendimiento.

teniendo en cuenta $Q_f < 0$ y $Q_c > 0$ ⇒.

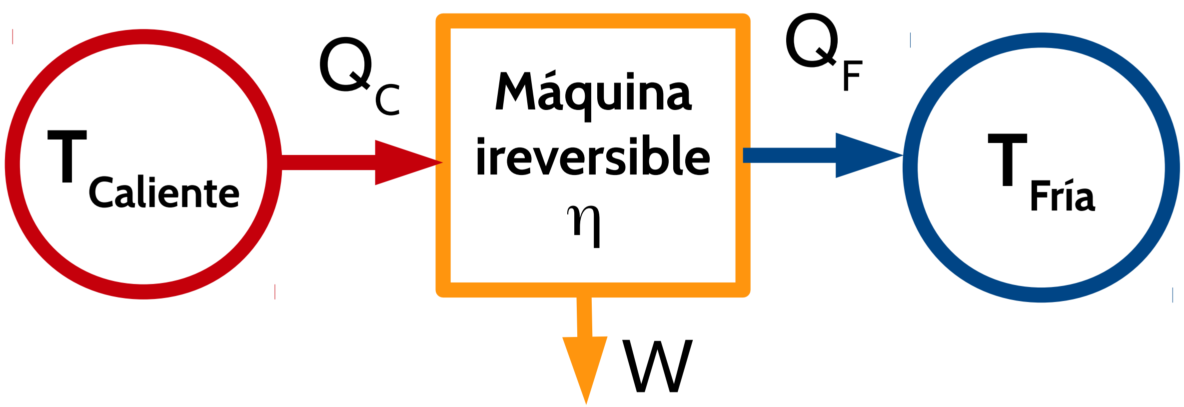
$$-\frac{Q_f}{T_f} > \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0.}$$

Máquina térmica irreversible

Máquinas térmicas



$$\frac{Q_C}{T_C}+\frac{Q_F}{T_F}=0$$

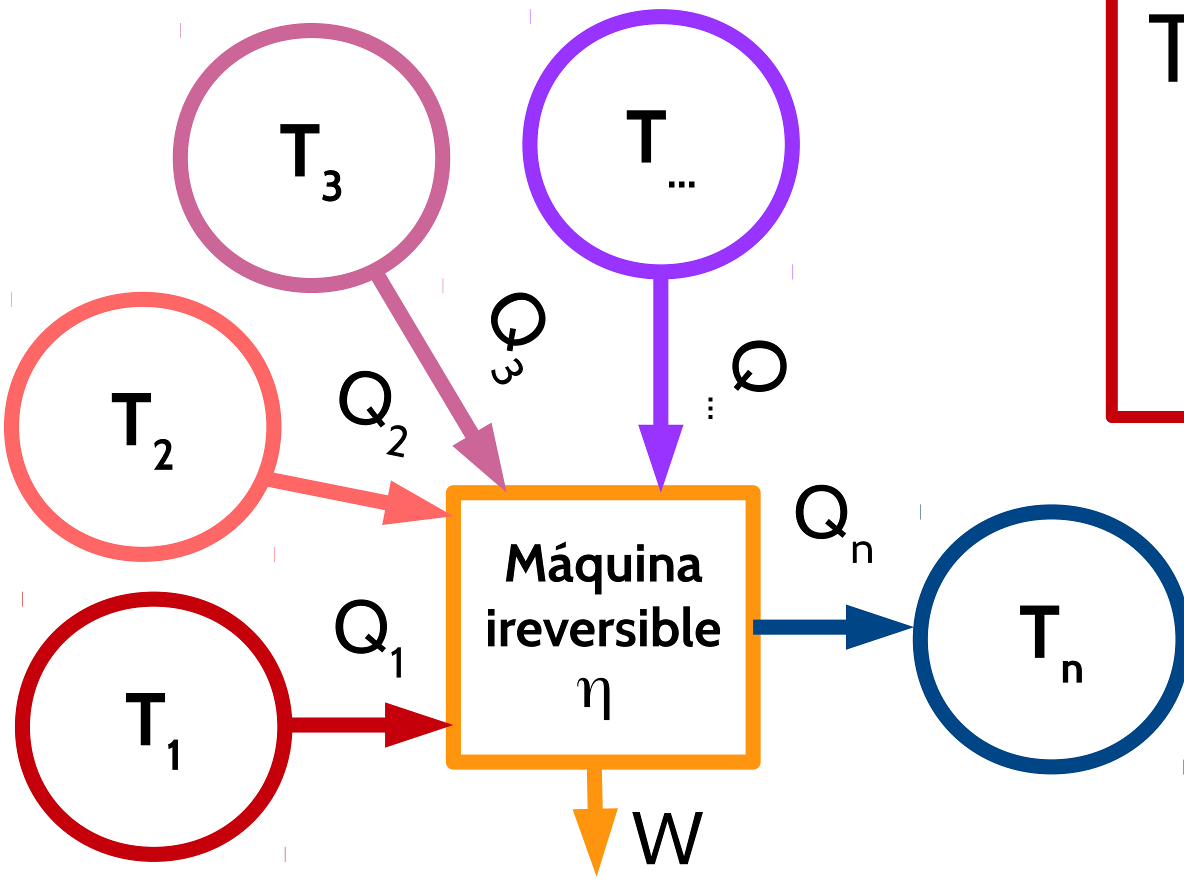


$$\frac{Q_C}{T_C}+\frac{Q_F}{T_F}<0$$

$$\boxed{\Rightarrow \frac{Q_C}{T_C}+\frac{Q_F}{T_F}\leqslant 0}$$

La igualdad se da sólo para ciclos reversibles

Muchas fuentes térmicas



$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_3}{T_3}+\ldots\leqslant 0$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\leqslant 0$$

Desigualdad de Clausius

- Dado que la cantidad de calor cedida o entregada es proporcional a la temperatura de la fuente, si la diferencia de temperatura es diferencial, entonces lo será el flujo de calor:

$$\frac{Q_1}{T_1} \rightarrow \frac{dQ_1}{T_1}$$

- Y entonces, la sumatoria deviene en una integral. Para un ciclo cerrado,

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0 \rightarrow \boxed{\oint \frac{dQ}{T} \leqslant 0}$$

Desigualdad de Clausius

La igualdad se da sólo en ciclos reversibles

Dos focos térmicos → teorema de Carnot

Dos focos termicos.

En el ciclo hay momentos de intercambio de calor ($\Rightarrow dQ \neq 0$) y otros donde no hay tales ($dQ = 0$).

$\Rightarrow$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{T_f} \frac{dQ}{T} + \int_{T_c} \frac{dQ}{T} + \int_{\text{resto del ciclo}} \cancel{\frac{dQ}{T}}^{\,0}$$

Si la temperatura es constante (lo es para las fuentes) $\Rightarrow$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_f} \underbrace{\int_{T_f} dQ}_{Q_f} + \frac{1}{T_c} \underbrace{\int_{T_c} dQ}_{Q_c} \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0.$$

De la desigualdad de Clausius → teorema de Carnot.
Son equivalentes

U03-C03-3

Nuevo enunciado del segundo principio

- Dado que la Desigualdad de Clausius es equivalente al Teorema de Carnot, y este es un enunciado del 2do principio, equivalente a su vez a K-P y Clausius:
- **Segundo principio**, ***Desigualdad de Clausius***

A lo largo de un ciclo cerrado la cantidad de calor intercambiada por el sistema verificará la siguiente desigualdad:

$$\boxed{I = \oint \frac{dQ}{T} \leqslant 0}$$

I < 0: proceso **irreversible**

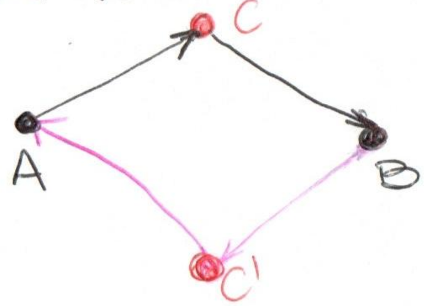
I = 0: proceso **reversible**

I > 0: proceso **imposible**

Para un ciclo cerrado

En un ciclo cerrado y reversible.

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0$$



$$\Rightarrow \oint \frac{dQ_R}{T} = {}_{C}\int_A^B \frac{dQ_R}{T} + {}_{C'}\int_B^A \frac{dQ_R}{T} = 0$$

$$\Rightarrow {}_{C}\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = -{}_{C'}\int_B^A \frac{dQ_R}{T}$$

Pero como es reversible $-{}_{C'}\int_B^A \frac{dQ_R}{T} = {}_{C'}\int_A^B \frac{dQ_R}{T}$ ya que el ciclo es reversible.

$$\Rightarrow \boxed{{}_{C}\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = {}_{C'}\int_A^B \frac{dQ_R}{T}}$$

$\Rightarrow$ No depende del "camino" utilizado.

$\Rightarrow$ El valor de la integral sólo depende de los estados inicial y final.

$\Rightarrow$ función de Estado $\Rightarrow$ ENTROPÍA.

$$\boxed{dS = \frac{dQ_R}{T}}$$

Nueva función de estado: Entropía

- El incremento diferencial de entropía entre dos estados es igual a la cantidad de calor que se intercambia en forma reversible durante la transición de estados, dividida por la temperatura a la que ocurre el intercambio

$$\boxed{dS = \frac{dQ_R}{T}}$$

Entropía

* Unidades: [S]=J/K
* Es una propiedad extensiva (depende de la cantidad de masa)
* Como toda función de estado, es una magnitud relativa. La entropía absoluta se refiere a un estado estándar convencional: 100kPa y 0°C

- Para sistemas macroscópicos:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_R}{T} \equiv \int_A^B dS$$

La entropía como función de estado

Recordando el primer principio $\Rightarrow$ $Q = \Delta U + W$

$\Rightarrow$ $dQ = dU + dW$ $\Rightarrow$ $dQ_R = dU + dW_R$

En un gas ideal (real), $W = d(pV)$ a $p = cte$ $\Rightarrow dW_R = p\,dV$

y $dS = \dfrac{dQ_R}{T}$ $\Rightarrow$ reemplazando $\dfrac{dQ_R}{T} = \dfrac{dU + dW_R}{T} = dS$

$\Rightarrow dS = \dfrac{dU}{T} + \dfrac{p}{T}\,dV$ $\Rightarrow T\,dS = dU + p\,dV$ $\Rightarrow$

$$\boxed{dU = T\,dS - p\,dV}$$

Primera ecuación de Gibbs

Se demostró para caso reversible pero vale en general por ser funciones de estado

$$\boxed{dU = T\,dS - p\,dV}$$

Primera ecuación de Gibbs

Transformaciones Gas Ideal y entropía

Gas ideal; T y V

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad y \quad T\,dS = dU + dW_R \,. \quad \text{Recordando.}$$

$$dU = n\,C_v\,dT \quad y \quad dW_R = p\,dV \Rightarrow T\,dS = n\,C_v\,dT + p\,dV$$

$$\Rightarrow dS = n\,C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T}\,dV \qquad y \text{ como } pV = nRT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\boxed{dS = n\,C_v \frac{dT}{T} + n\,R \frac{dV}{V}}$$

integrando y sup. C_v no depende de T (ideal) $\Rightarrow$

$$\int dS = \int n\,C_v \frac{dT}{T} + \int n\,R \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S_{12} = n\,C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + n\,R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = n\,C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n\,R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

U03-C03-6.

Estado de referencia, S_o

- Para una transformación, tenemos

$$\boxed{\begin{aligned}\Delta S_{1\rightarrow 2} &= S_2 - S_1 = nC_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right), \quad \text{ó}\\[2em] \Delta S_{1\rightarrow 2} &= S_2 - S_1 = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\end{aligned}}$$

- Considerando el estado de referencia para S, S_o,

$$S_1 = S_o + nC_V \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_o}\right), \quad \text{ó}$$

$$S_1 = S_o + nC_p \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) - nR\ln\left(\frac{p}{p_o}\right)$$