

# Universidad Nacional de Río Negro

## Física III B - 2018

- **Unidad** 03
- **Clase** U03C04 - 16
- **Fecha** 30 May 2018
- **Cont** Entropía, continuación
- **Cátedra** Asorey
- **Web** [github.com/asoreyh/unrn-f3b](https://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

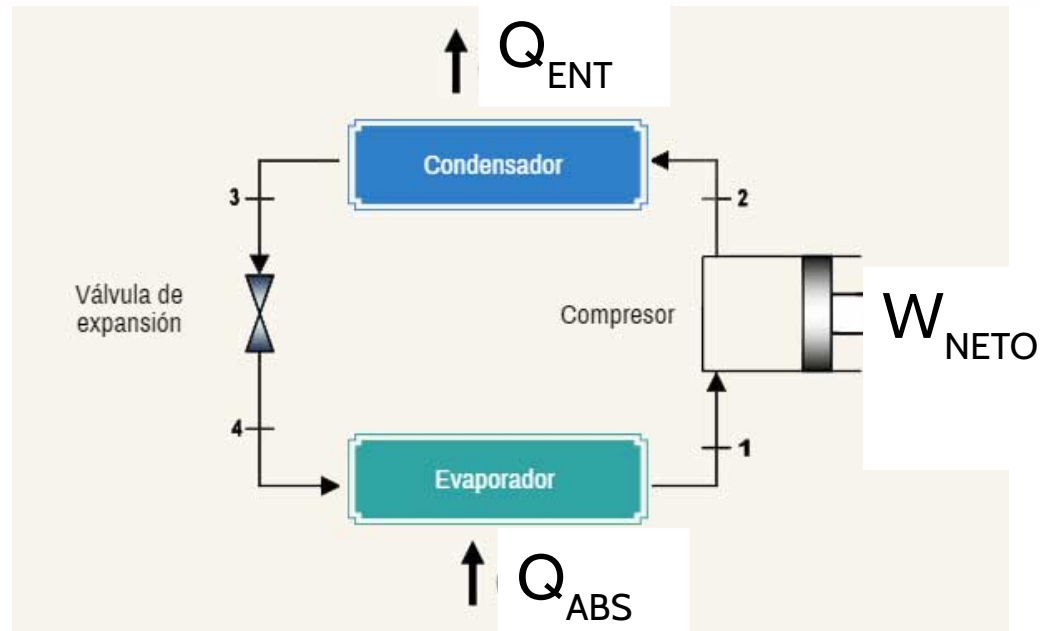
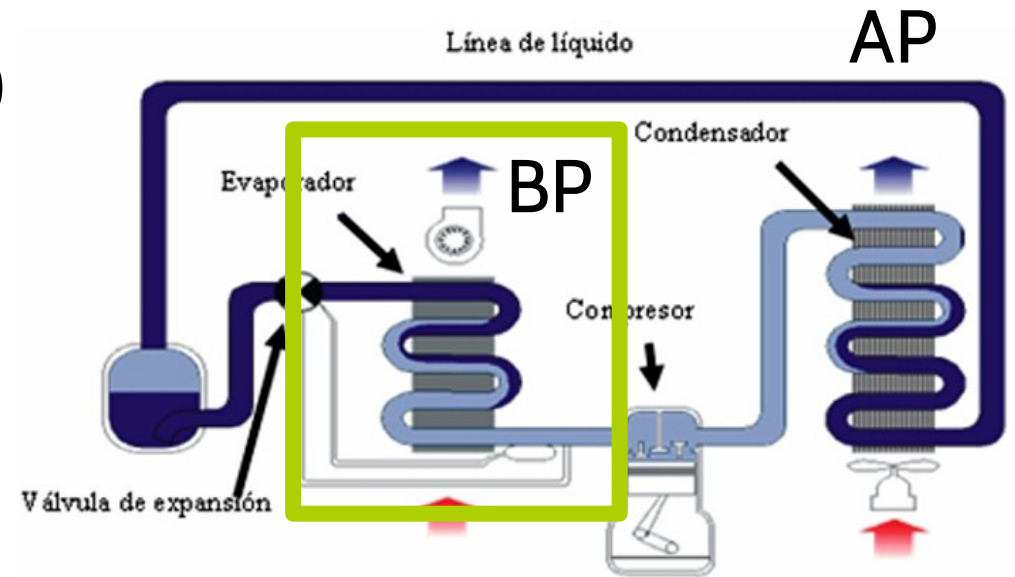
## Del 02/May al 24/May (8 encuentros)

- **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**

# Funcionamiento: refrigeración por compresión:

Líquido refrigerante: bajo punto de vaporización (típicamente  $-40^{\circ}\text{C}$ )

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

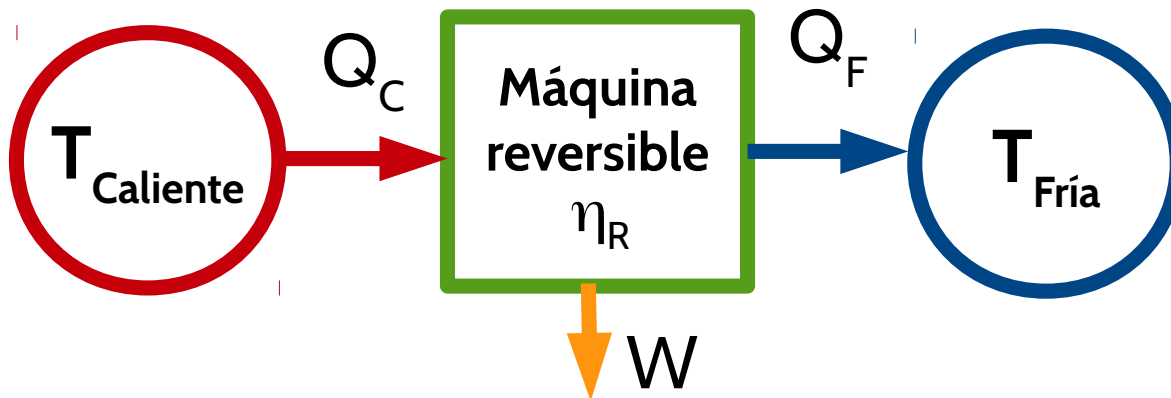




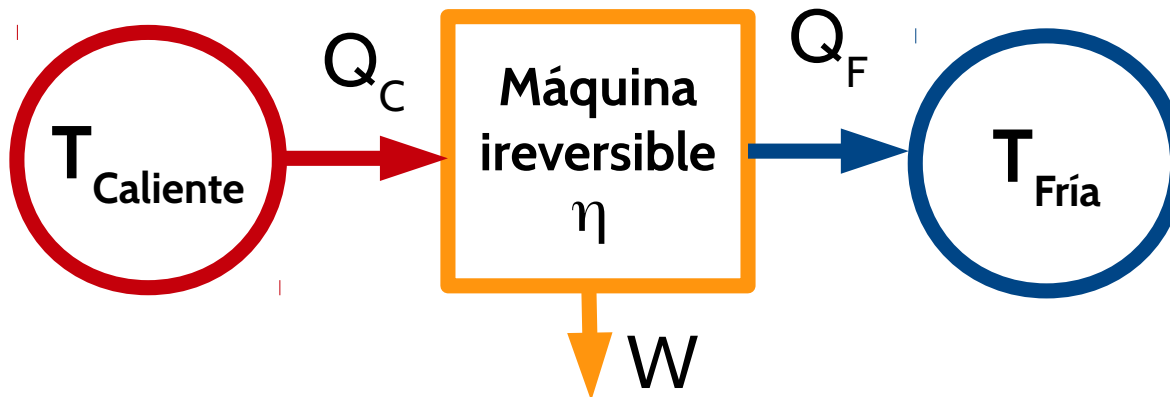
# Enunciados (equivalentes) del segundo principio

- **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*

# Máquinas térmicas



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



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

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

La igualdad se da sólo  
para ciclos reversibles

# 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,

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

**Desigualdad de Clausius**  
La igualdad se da sólo en ciclos reversibles

# Nuevo enunciado del segundo principio

- Dado que la Desigualdad de Clausius es equivalente al Teorema de Carnot, y este es un enunciado del 2<sup>do</sup> 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:

$I < 0$ : proceso irreversible

$I = 0$ : proceso reversible

$I > 0$ : proceso imposible

$$I = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$



# 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

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

## Entropía

- \* Unidades:  $[S] = \text{J/K}$
- \* 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  $p = \text{cte} \Rightarrow dW_R = p dV$

$$\text{y } dS = \frac{dQ_R}{T} \Rightarrow \text{reemplazando: } \frac{dQ_R}{T} = \frac{dU + dW_R}{T} = dS$$

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

$$dU = T dS - p dV$$

Primera ecuación de Gibbs

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

$$dU = T dS - p dV$$

Primera ecuación de Gibbs

# Gas ideal, cambio de entropía, T y V

Gas ideal; T y V

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

$$dU = n C_V dT \quad \text{y} \quad dW_R = p dV \quad \Rightarrow \quad TdS = n C_V dT + p dV$$

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

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

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

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

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



# Gas ideal, cambio de entropía, T y p

Gas ideal, T y P.

Partiendo del resultado anterior

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{y} \quad V = \frac{n R T}{P} \Rightarrow$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{n R T_2 / P_2}{n R T_1 / P_1} = \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{P_1}{P_2} = \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \left[ \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right]$$

$$= n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$= n \underbrace{(C_v + R)}_{C_p} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$\Rightarrow$

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Cambio de entropía  
Gas ideal

# Gas ideal, cambio de entropía, p y V

Gas ideal, p y V.

Finalmente  $T = \frac{pV}{nR} \Rightarrow$

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{p_2 V_2 / nR}{p_1 V_1 / nR} - nR \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$\Delta S = n C_p \left( \ln \frac{p_2}{p_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right) - nR \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$= n C_p \ln \frac{p_2}{p_1} - nR \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) + n C_p \ln V_2 / V_1$$

$$= n \underbrace{(C_p - R)}_{C_v} \ln p_2 / p_1 + n C_p \ln V_2 / V_1$$

$$\Rightarrow \Delta S = n C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_v \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = n C_p \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + n C_v \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

# Gas ideal: isentrópico → adiabático

Proceso isocentrópico → (Adiabático).

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_v \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \Delta S = n C_v \left( \frac{C_p}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta S}{n C_v} = \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma + \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \Rightarrow \frac{\Delta S}{n C_v} = \ln \left( \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \right)$$

$$\Rightarrow e^{\Delta S / n C_v} = \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \Rightarrow \boxed{P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma e^{\frac{S_2 - S_1}{n C_v}}}$$

En particular, si  $\Delta S = 0$  (isocentrópico)  $\Rightarrow$

$$\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} = 1 \Rightarrow P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \Rightarrow \boxed{P V^\gamma = \text{cte}}$$

Adiabático  
(y reversible)

En particular podemos reordenar:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$



# Gas ideal: adiabático → isentrópico

A partir de

$$e^{\Delta S/nC_v} = \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} \Rightarrow e^{(S_2 - S_1)/nC_v} = e^{S_2/nC_v} e^{-S_1/nC_v} = \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma}$$

$$\Rightarrow p_1 V_1^\gamma e^{-S_1/nC_v} = p_2 V_2^\gamma e^{-S_2/nC_v}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{Si es Adiabático} \Rightarrow p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \Rightarrow e^{-S_1/nC_v} = e^{-S_2/nC_v} \Rightarrow S_1 = S_2 \text{ es isentrópico.}}$$

$$p_1 V_1^\gamma e^{-\frac{S_1}{nC_v}} = p_2 V_2^\gamma e^{-\frac{S_2}{nC_v}}$$

# Estado de referencia, $S_0$

- Para una transformación, tenemos

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = nC_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \quad \text{ó}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = nC_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

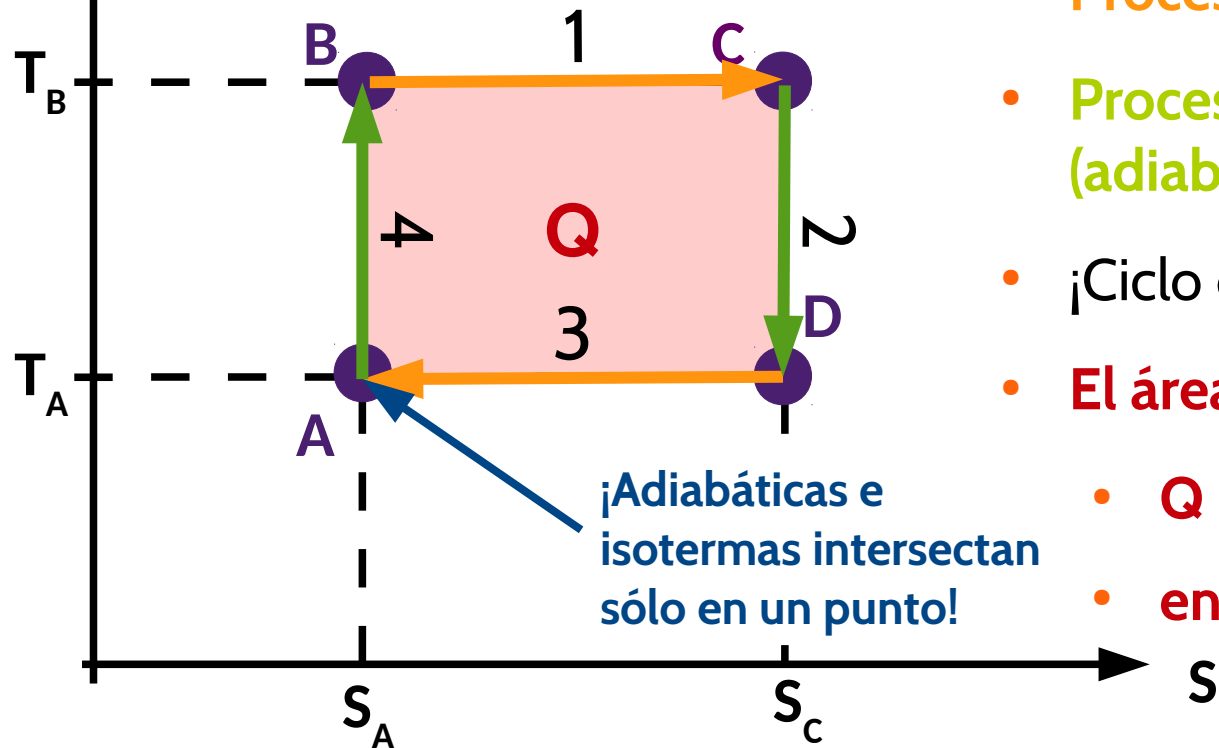
- Considerando el estado de referencia para  $S$ ,  $S_0$ ,

$$S_1 = S_0 + nC_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right), \quad \text{ó}$$

$$S_1 = S_0 + nC_p \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$$

# Diagrama T-S

- Así como trabajamos con transformaciones en el diagrama (p,V), vemos que T y S son variables conjugadas
- Estado: (p,V,T,n)  $\rightarrow$  (S,T,p,n) ó (S,T,V,n)
- Podemos usar el par (T,S) para representar las transformaciones del sistema



- **Proceso isotérmico: T constante**
- **Proceso isentrópico: S constante (adiabático y reversible)**
- ¡Ciclo de Carnot!
- **El área contenida es el calor Q neto:**
  - $Q = T dS$
  - **en un ciclo,  $Q=W$**

$$dU = T dS - p dV$$



# Transformaciones en el diagrama T-S

Transformación A→ B	Expresión: T=f(S)
Isotérmica (T=cte)	$T_B = T_A$
Isoentrópica (S=cte)	$S_B = S_A$
Adiabática (y reversible)	$S_B = S_A$
Isobárico (p=cte)	$T_B = T_A \exp\left(\frac{S_B - S_A}{nC_p}\right)$
Isocórico (V=cte)	$T_B = T_A \exp\left(\frac{S_B - S_A}{nC_v}\right)$