

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B – 2022

- **Unidad** 03 – Segundo principio
- **Clase** U03 C05 - 18/29
- **Cont** Entropía y tiempo
- **Cátedra** Asorey
- **Web** <https://campusbimodal.unrn.edu.ar/course/view.php?id=24220>



Contenidos: B5331 Física IIIB 2022

alias Termodinámica

Unidad 1

El Calor

Hace calor

Unidad 2

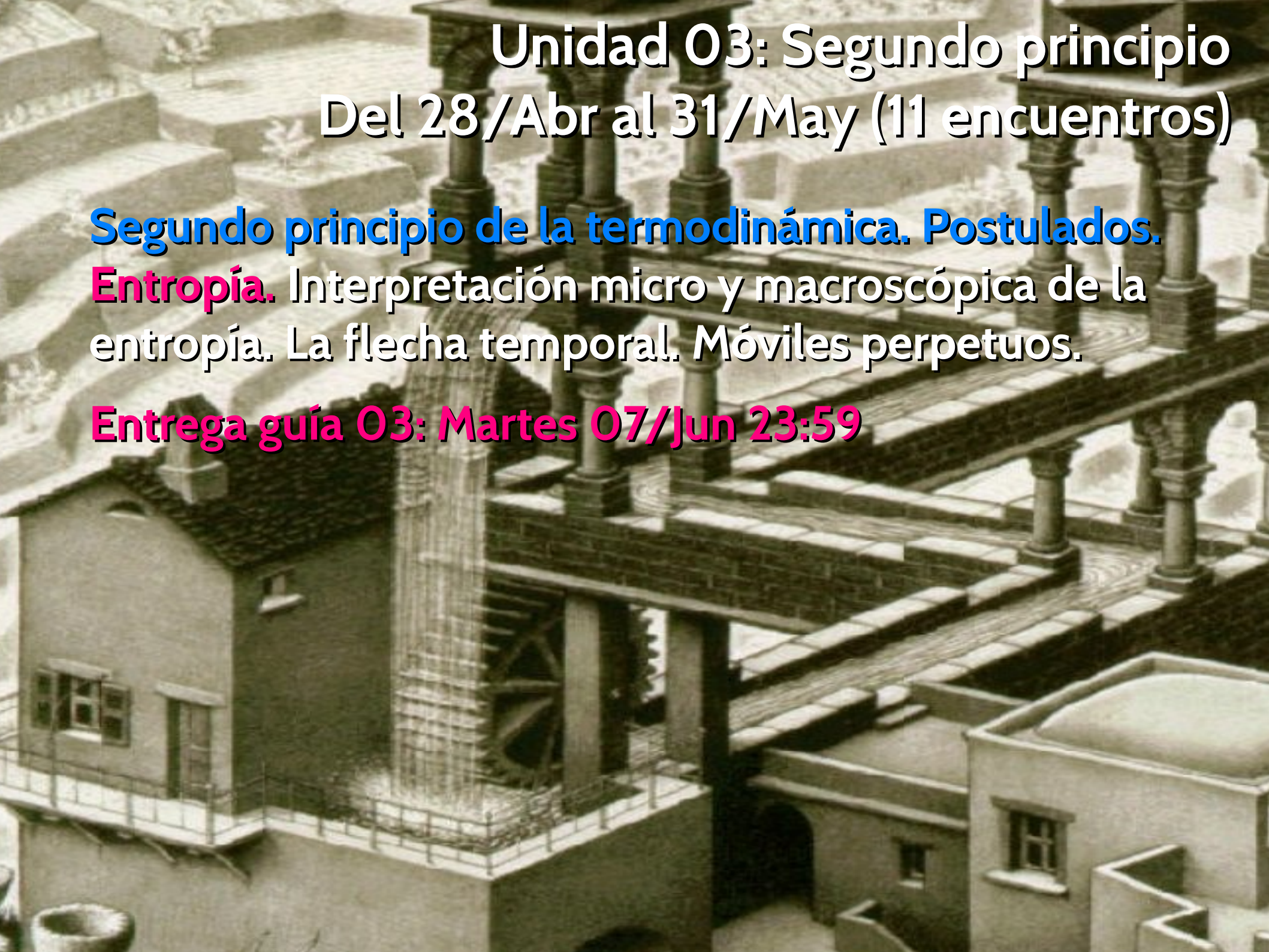
Primer principio

Todo se transforma

Unidad 3

Segundo Principio

Nada es gratis



Unidad 03: Segundo principio

Del 28/Abr al 31/May (11 encuentros)

Segundo principio de la termodinámica. Postulados.

Entropía. Interpretación micro y macroscópica de la entropía. La flecha temporal. Móviles perpetuos.

Entrega guía 03: Martes 07/Jun 23:59

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: $[S] = J/K$
- * 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:

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

Segundo principio de la termodinámica

Entropía en aumento: La entropía total del Universo (sistema + medio) nunca decrece

$$\Delta S_U = \Delta S_{SIS} + \Delta S_{MED} \geq 0$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta S_U > 0 & \text{irreversible} \\ \Delta S_U = 0 & \text{reversible} \\ \Delta S_U < 0 & \text{imposible} \end{array} \right\}$$

Universo

Frontera

Medio

Sistema



Enunciados 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

Segundo principio de la termodinámica

La entropía total del Universo (sistema+medio) nunca decrece

- Carnot → El rendimiento de una máquina térmica no puede ser superior que el de una máquina reversible que opere entre los mismos focos.

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{SIS}} + \Delta S_{\text{MED}} \geq 0$$

- 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

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

Estado de referencia, S_0

- Para una transformación, tenemos

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

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

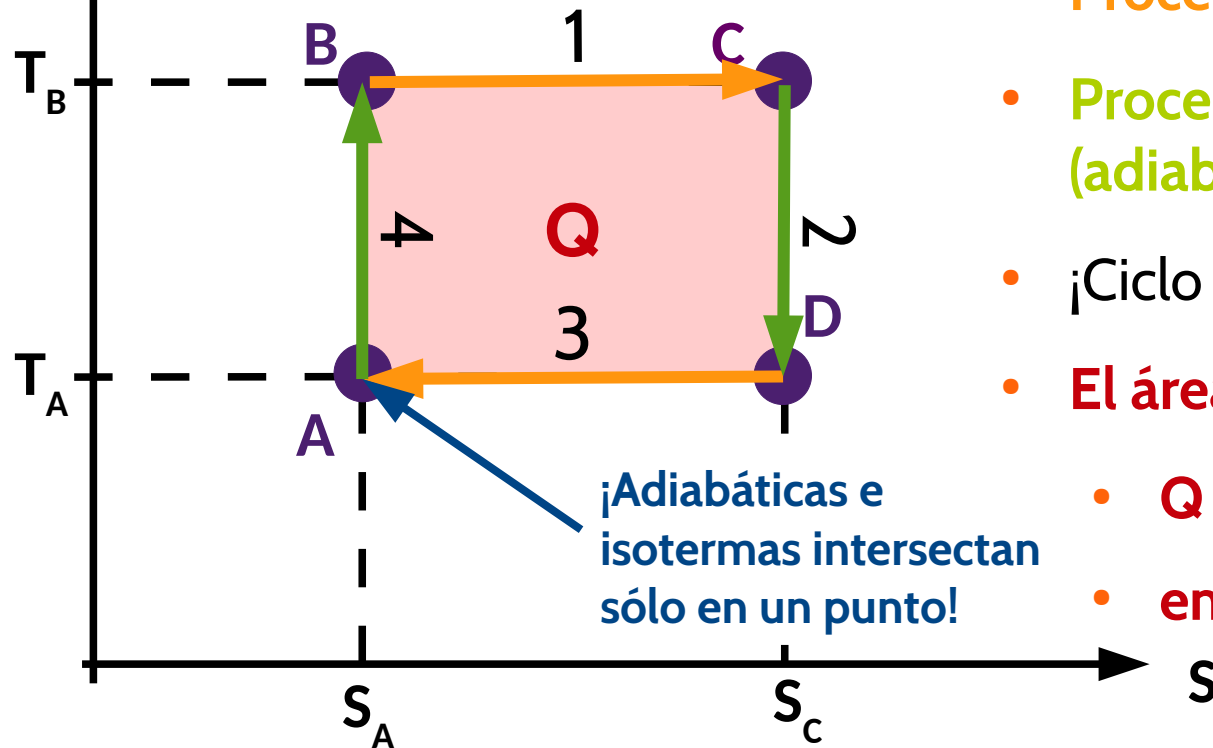
- Considerando el estado de referencia para S , S_0 ,

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

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

Diagrama T-S

- Así como trabajamos con transformaciones en el diagrama (p,V), vemos que T y S son variables conjugadas → $dU = T dS - p dV$
- Estado: (p,V,T,n) → (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, $Q=W$**

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 ($V=cte$)	$T_B = T_A \exp\left(\frac{S_B - S_A}{nC_v}\right)$

Máquina térmica

- **Fuente de calor:** por definición, el intercambio de calor no produce cambios en la temperatura de la fuente \rightarrow para la fuente es reversible:

$$\Delta S_{\text{fuente}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T} \quad Q \text{ entra en la fuente}$$

- **Ciclo:** como la entropía es una función de estado: $\Delta S_{\text{sis}} = 0$
- **Medio:** la máquina intercambia calor con dos fuentes:

$$\Delta S_{\text{medio}} = -\frac{|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f}$$

- **Universo:** la entropía total no puede disminuir:

$$\Delta S_U = \overbrace{\Delta S_{\text{sis}}}^0 + \Delta S_{\text{medio}} = -\frac{|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \geq 0$$

Equivalencia 2do principio

- **Kelvin-Planck:** si un ciclo logra convertir todo el calor de una fuente en trabajo,

$$\Delta S_U = \overbrace{\Delta S_{\text{sis}}}^0 + \Delta S_{\text{medio}} = -\frac{|Q_c|}{T_c} < 0 \rightarrow \text{proceso imposible}$$

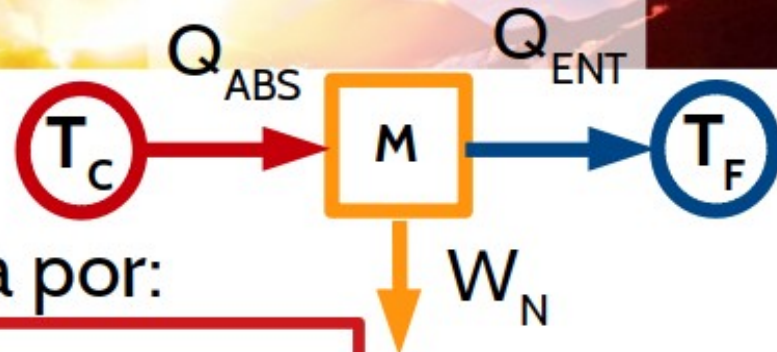
- **Clausius:** si un proceso cíclico transfiere calor de una fuente caliente T_c a una fuente fría T_f sin trabajo externo, $|Q_c| = |Q_f| = Q$, pero $T_f < T_c$:

$$\Delta S_U = \overbrace{\Delta S_{\text{sis}}}^0 + \Delta S_{\text{medio}} = -\frac{|Q|}{T_f} + \frac{|Q|}{T_c} < 0 \rightarrow \text{proceso imposible}$$

¡Frigorífico!

Reducción del rendimiento, $\eta < \eta_c$

- En una máquina térmica así:
la producción de entropía está dada por:



$$\Delta S_U = -\frac{|Q_{abs}|}{T_c} + \frac{|Q_{ent}|}{T_f} \rightarrow |Q_{ent}| = \frac{T_f}{T_c} |Q_{abs}| + \overbrace{T_f \Delta S_U}^{Q_{ent.R} \quad Q_{irreversibilidad}}$$

- Recordando el primer principio,

$$|W| = |Q_{abs}| - |Q_{ent}| \rightarrow |W| = \overbrace{\left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) |Q_{abs}|}^{W_{reversible}} - \overbrace{T_f \Delta S_U}^{\text{trabajo perdido}}$$

$$|W| = |W_R| - T_f \Delta S_U$$

Reducción del rendimiento, $\eta \leq \eta_c$

- Dividiendo ambos miembros por $|Q_{ABS}|$

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|W|}{|Q_{ABS}|} = \overbrace{\left(\frac{|W_R|}{|Q_{ABS}|} \right)}^{\eta_c} - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|}$$

$$\eta = \eta_c - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|} \rightarrow \eta \leq \eta_c$$

- que nos permite calcular el cambio de entropía:

$$\Delta S_U = \frac{|Q_{ABS}|}{T_f} (\eta_c - \eta)$$

Hagamos un problema

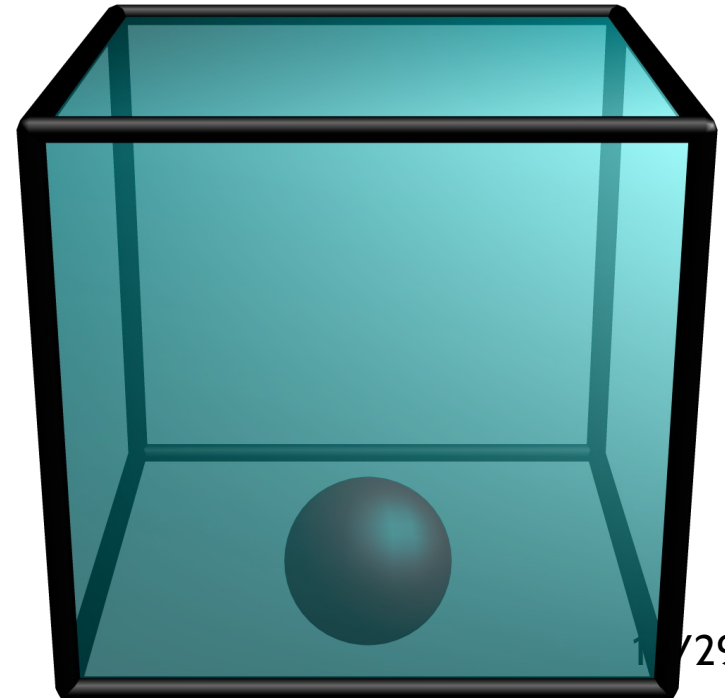
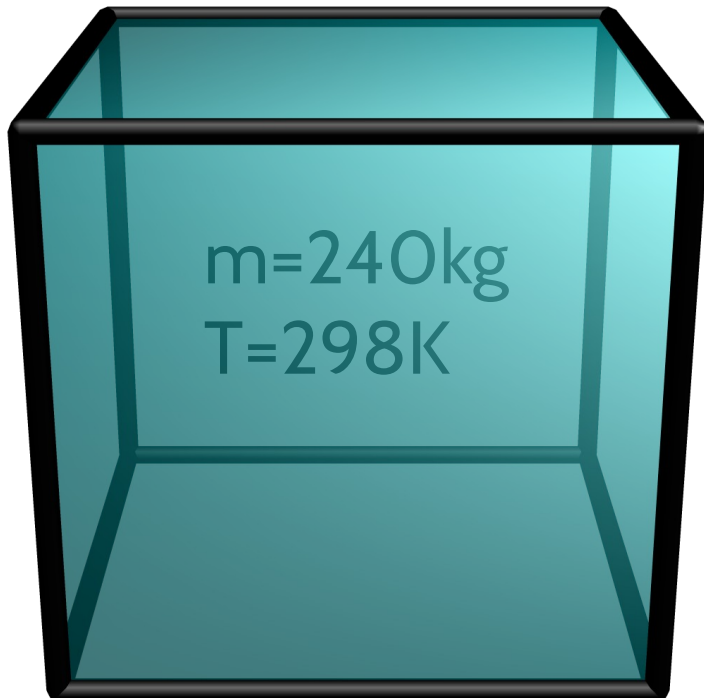
- Una esfera de cobre de $m=100\text{kg}$ a 80°C se arroja en un tanque adiabático con 240L de agua a 25°C . Calcule la temperatura de equilibrio y el cambio total de entropía.



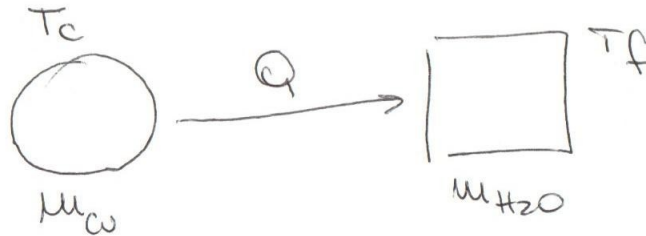
$m=100\text{kg}$
 $T=353\text{K}$

$$C_w = 0,385 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$C_H = 4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$



Calculamos la temperatura de equilibrio



T de equilibrio.

$$T_c = 353 \text{ K}$$

$$m_c = 100 \text{ kg}$$

$$C_c = 0,385 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$T_H = 298 \text{ K}$$

$$m_H = 240 \text{ kg}$$

$$C_H = 4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$m_c C_c (T_c - T) = m_H C_H (T - T_H)$$

$$m_c C_c T_c - m_c C_c T = m_H C_H T - m_H C_H T_H$$

$$m_c C_c T_c + m_H C_H T_H = m_H C_H T + m_c C_c T$$

$$m_c C_c T_c + m_H C_H T_H = (m_H C_H + m_c C_c) T$$

$$\Rightarrow T = \frac{m_c C_c T_c + m_H C_H T_H}{m_H C_H + m_c C_c}$$

Poniendo números $T = 300 \text{ K}$
temperatura de equilibrio

Y los cambios de entropía

$$\Delta S_c = \int_{T_c}^T \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_c}^T \frac{m_c c_c dT}{T} = m_c c_c \int_{T_c}^T \frac{dT}{T} = m_c c_c \ln\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_c = -6,26 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

En el agua:

$$\Delta S_H = \int_{T_H}^T \frac{dQ_{rev}}{T} = m_H c_H \int_{T_H}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_H = m_H c_H \ln\left(\frac{T}{T_H}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_H = +6,72 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta S_U = \Delta S_c + \Delta S_H = -6,26 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} + 6,72 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \Rightarrow \boxed{\Delta S_U = +0,46 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}}$$

El intercambio de Calor produjo un aumento de Entropía del Universo \rightarrow proceso irreversible

El proceso es irreversible

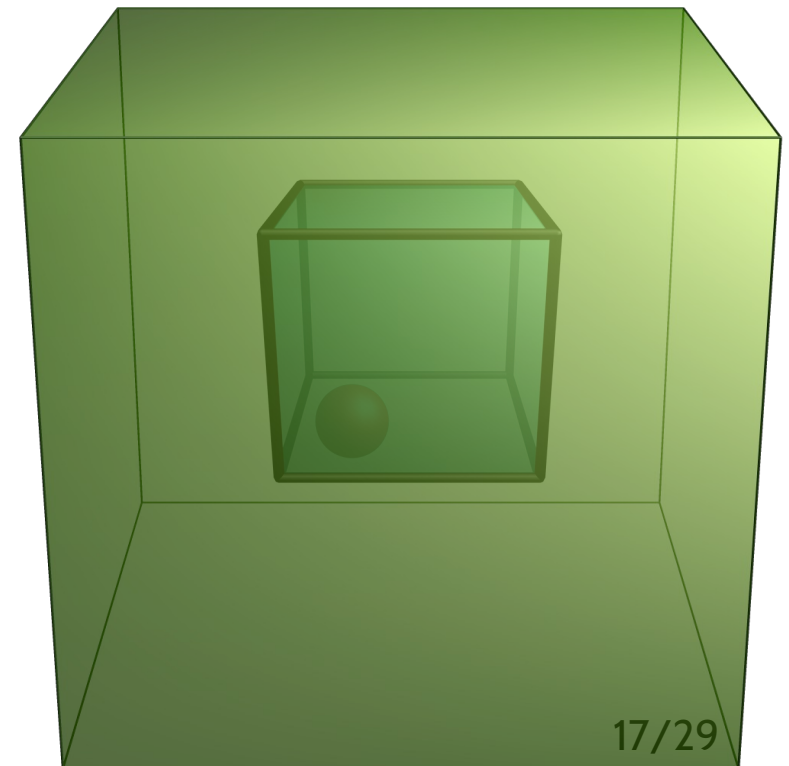
- Entonces:

$$T_{\text{eq}} = 300 \text{ K}, \Delta S_{\text{Cu}} = -6,26 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}, \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = +6,72 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\text{Cu}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = +0,46 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

- El proceso es irreversible y la entropía del Universo aumentó
- ¿Por qué usamos un proceso reversible para calcular ΔS ?

Porque es una función de estado y no depende del proceso

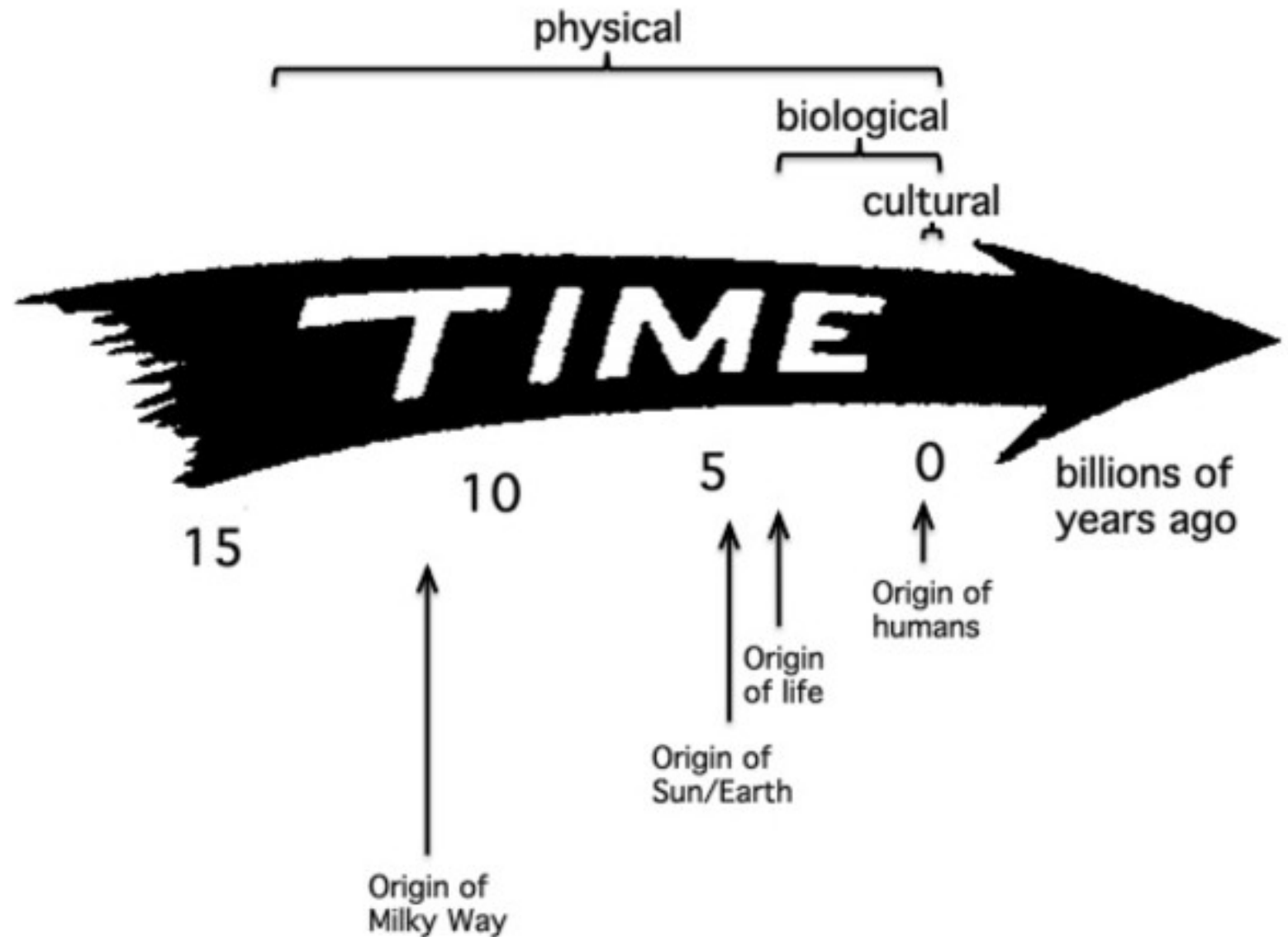




¿Qué es el tiempo? ¿Cómo lo percibimos?

¿Qué es el tiempo? ¿Cómo lo percibimos?

Cosmic Evolution





La flecha del tiempo

- En un sistema aislado irreversible (natural) la entropía total siempre aumenta
- La evolución de la transformación ocurre en el tiempo

Flecha temporal:

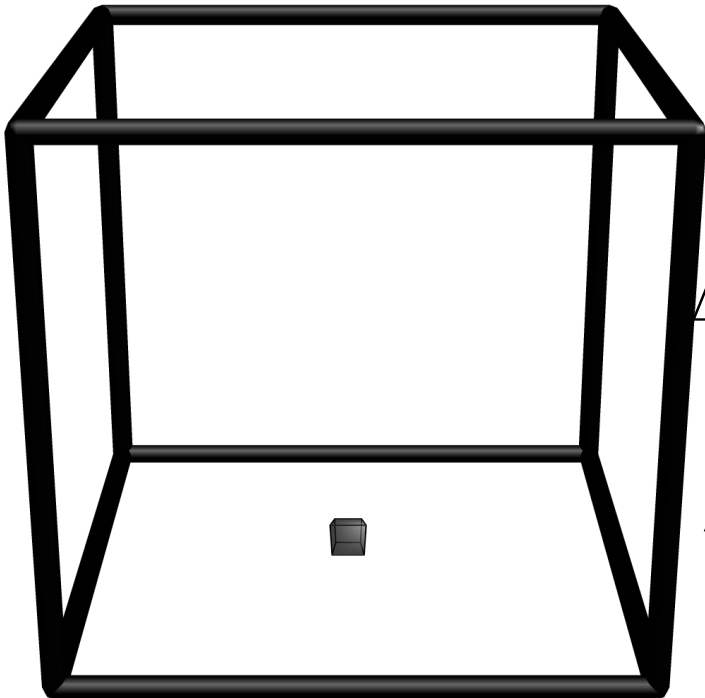
→ el tiempo transcurre en la dirección en la que la entropía del Universo aumenta

→ El Universo se dirige inexorablemente hacia el equilibrio térmico → Muerte térmica

La flecha temporal

- El tiempo avanza en la dirección en la que la entropía total del Universo aumenta
- Esto ocurre por la relación entre la irreversibilidad y el aumento de la entropía

Estado inicial: recipiente al vacío,
gas encerrado en un volumen 1/10

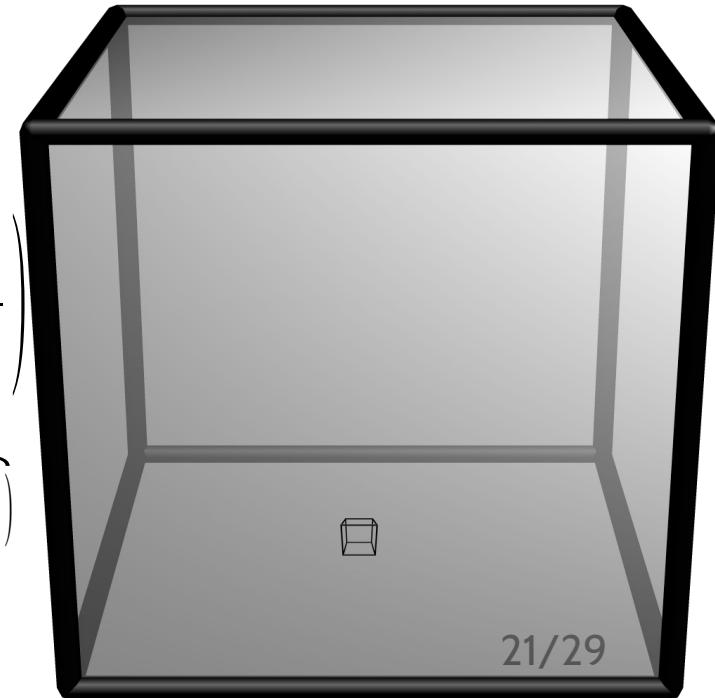


$$\Delta S_U = nC_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\Delta S_U = \underbrace{nC_p \ln(10)}_{>0} + \underbrace{nC_v \ln(0.1)}_{<0}$$

$$C_p > C_v \rightarrow \Delta S_U > 0$$

Estado final: el gas ocupa todo el
volumen irreversiblemente ($\Delta S_U > 0$)



Entropía y flecha temporal









Cálculo entrópico en la guía 02

- Problema 26
- Problema 29

Ejemplo: máquina reversible, ej. 29, guía 04

Problema 29 - Ciclo de Carnot.

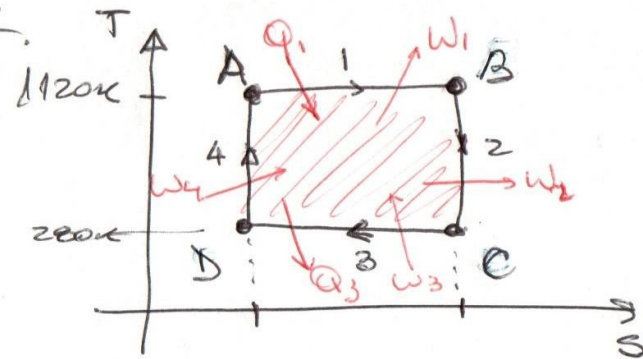
$$Q_1 = 4 \text{ MJ}$$

$$T_A = 1120 \text{ K}$$

$$W = 3 \text{ MJ}$$

$$Q_3 = -1 \text{ MJ}$$

$$T_C = 280 \text{ K}$$



1: iso T

2: adi AB.

3: iso T

4: adi BA.

$$Q_{\text{net}} = \Delta T \cdot \Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{med}} &= -\frac{|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \\ &= -\frac{3 \text{ MJ}}{1120 \text{ K}} + \frac{1 \text{ MJ}}{280 \text{ K}} = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{med}} = 0 + 0 = 0$$

proceso reversible.

Ejemplo: máquina irreversible, ej. 26, guía 03

Irreversible - Problema 26, Guía 03.

- 1) isocora $A \rightarrow B$. $T_B = T_A \exp\left(\frac{S_B - S_A}{nC_V}\right)$
- 2) isoterma $B \rightarrow C$. $T = \text{cte.}$
- 3) isobara $C \rightarrow A$. $T_A = T_C \exp\left(\frac{S_C - S_A}{nC_P}\right)$

$$\gamma C_p > C_V.$$

$$Q_1 = 35463,8 \text{ J} \quad W_1 = 0.$$

$$Q_2 = 40664,2 \text{ J} \quad W_2 = 40664,2 \text{ J}$$

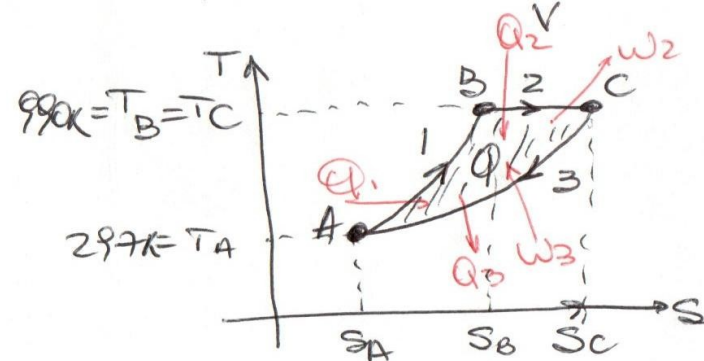
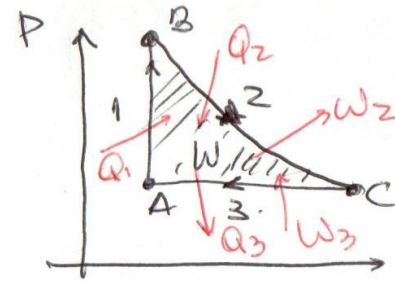
$$Q_3 = -58106,3 \text{ J} \quad W_3 = -23642,5 \text{ J}$$

\Rightarrow tenemos que calcular los cambios de entropía:

$$\Delta S_1 = n C_p \ln \frac{V_B}{V_A} + n C_V \ln \frac{P_B}{P_A} = n C_V \left(\ln \frac{P_B}{P_A} + \gamma \ln \frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = n C_V \ln \left(\frac{P_B V_B^\gamma}{P_A V_A^\gamma} \right)$$

$$\Delta S_{\text{SIS}} = 0.$$



Ejemplo: máquina irreversible, ej. 26, guía 03

$$\Rightarrow \Delta S_1 = n C_V \ln \left(\frac{P_B V_B^\gamma}{P_A V_A^\gamma} \right) \quad n = 4,1035 \text{ mol. monatómico}$$

$$\gamma = 5/3 \quad C_V = \frac{3}{2} R \quad C_P = \frac{5}{2} R.$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = 4,1035 \text{ mol} \cdot \underbrace{\frac{3}{2} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}_{51,18 \text{ J/K}} \ln \left(\frac{337750 \text{ Pa} \cdot 0,11^{5/3} \text{ m}^3}{101325 \text{ Pa} \cdot 0,1^{5/3} \text{ m}^3} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = 61,62 \text{ J/K}.$$

$$\Delta S_2 = n C_V \ln \left(\frac{P_C V_C^\gamma}{P_B V_B^\gamma} \right) = 51,18 \text{ J/K} \cdot \ln \left(\frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0,33^{5/3} \text{ m}^3}{337750 \text{ Pa} \cdot 0,1^{5/3} \text{ m}^3} \right)$$

$$\Delta S_2 = 40,22 \text{ J/K}.$$

$$\Delta S_3 = n C_V \ln \left(\frac{P_A V_A^\gamma}{P_C V_C^\gamma} \right) = 51,18 \text{ J/K} \cdot \ln \left(\frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0,1^{5/3} \text{ m}^3}{101325 \text{ Pa} \cdot 0,33^{5/3} \text{ m}^3} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_3 = -101,84$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 61,62 \text{ J/K} + 40,22 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 101,84 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 0.$$

Ejemplo: máquina irreversible, ej. 26, guía 03

$\Delta S_{med.} \rightarrow$ tems dos fúntes

$$Q_1 + Q_2 = 35463,8 \text{ J} + 40664,2 \text{ J} = 76128 \text{ J.} \quad T_B = 990 \text{ K.}$$

$$Q_3 = -58106,3 \text{ J} \quad T_A = 297 \text{ K.}$$

Para 1^a fúnte, lo temperatura no cambia!

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S_{med} &= -\frac{|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \\ &= -\frac{|Q_1 + Q_2|}{T_B} + \frac{|Q_3|}{T_A} \\ &= -\frac{76128 \text{ J}}{990 \text{ K}} + \frac{58106,3 \text{ J}}{297 \text{ K}} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{med} = -76,90 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 198 \frac{\text{J}}{\text{K}} = +122,11$$

$$\Rightarrow \Delta S_U = \Delta S_{sys} + \Delta S_{med} = 0 + 122,11 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 122,11 \frac{\text{J}}{\text{K}} \text{ por ciclo } > 0. \quad \text{U03-COS-5}$$