

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B – 2020

- **Unidad** 03
- **Clase** U03 C03 / 16
- **Fecha** 12 May 2020
- **Cont** Entropía, II
- **Cátedra** Asorey
- **Web** <http://gitlab.com/asoreyh/unrn-f3b>



Contenidos: Termodinámica, alias F3B, alias F4A

Unidad 1

El Calor

Hace calor

Unidad 2

Primer principio

Todo se transforma

Unidad 3

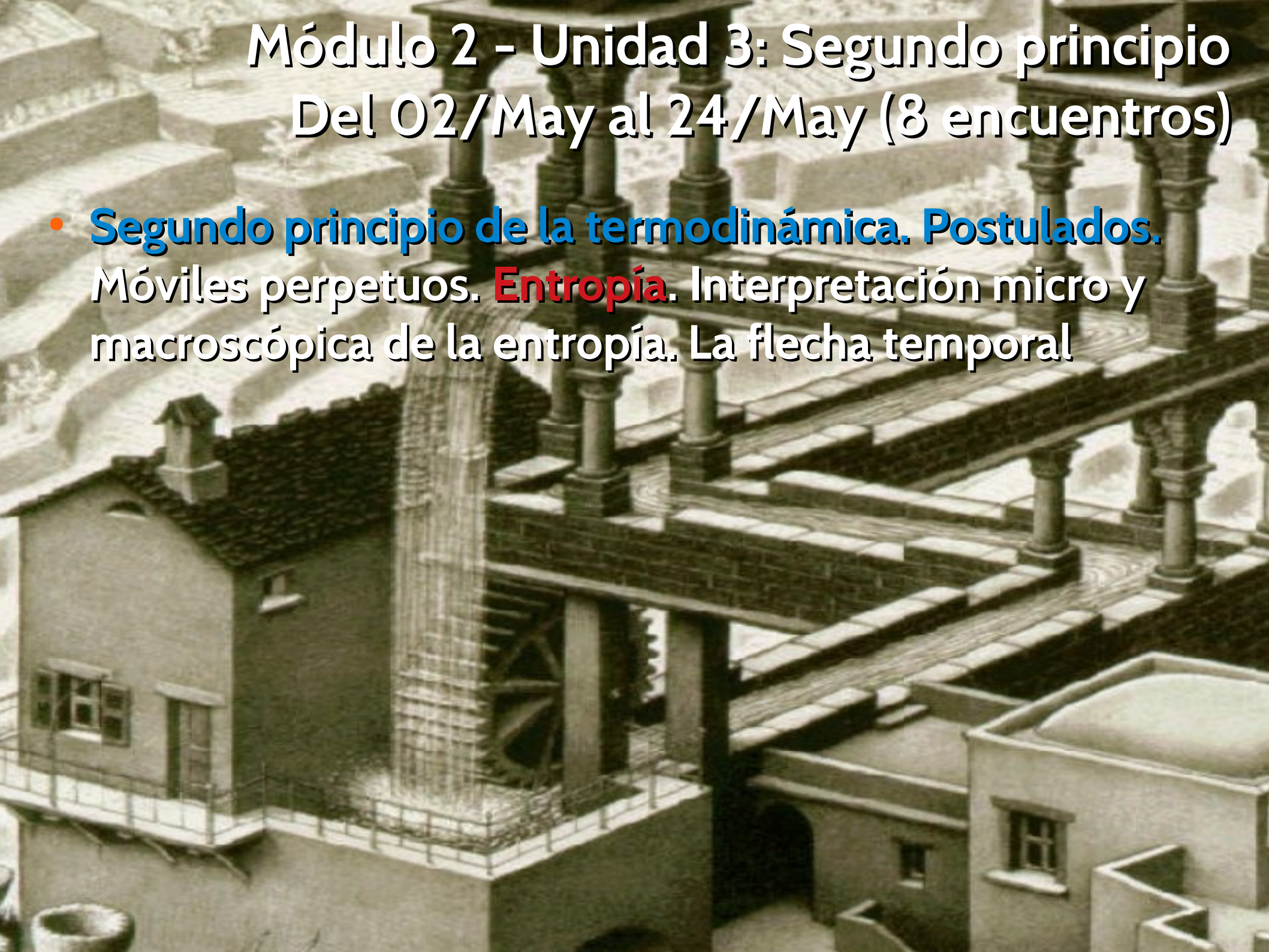
Segundo Principio

Nada es gratis

Módulo 2 - Unidad 3: Segundo principio

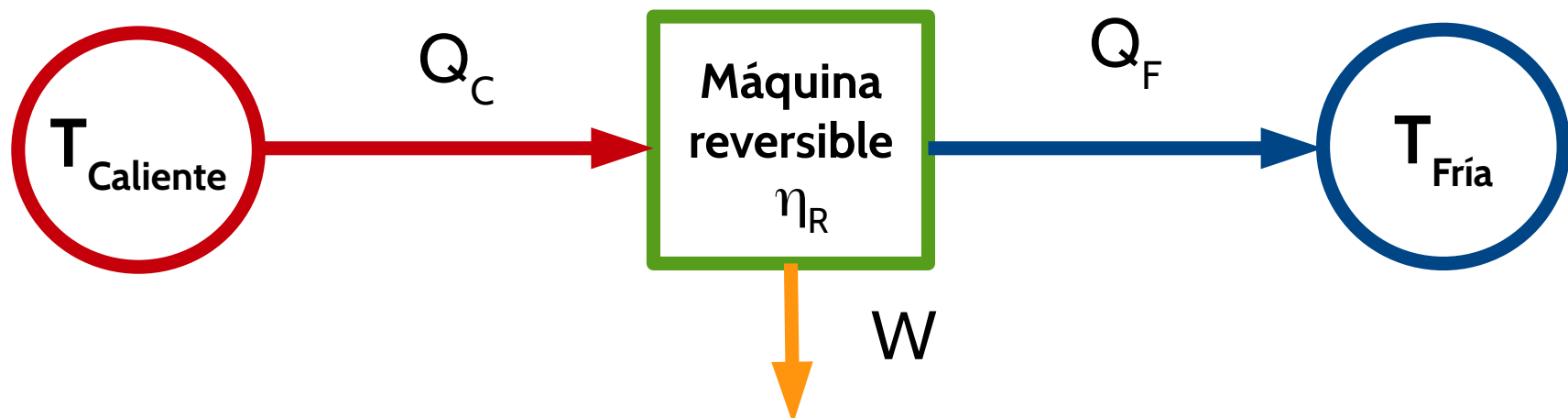
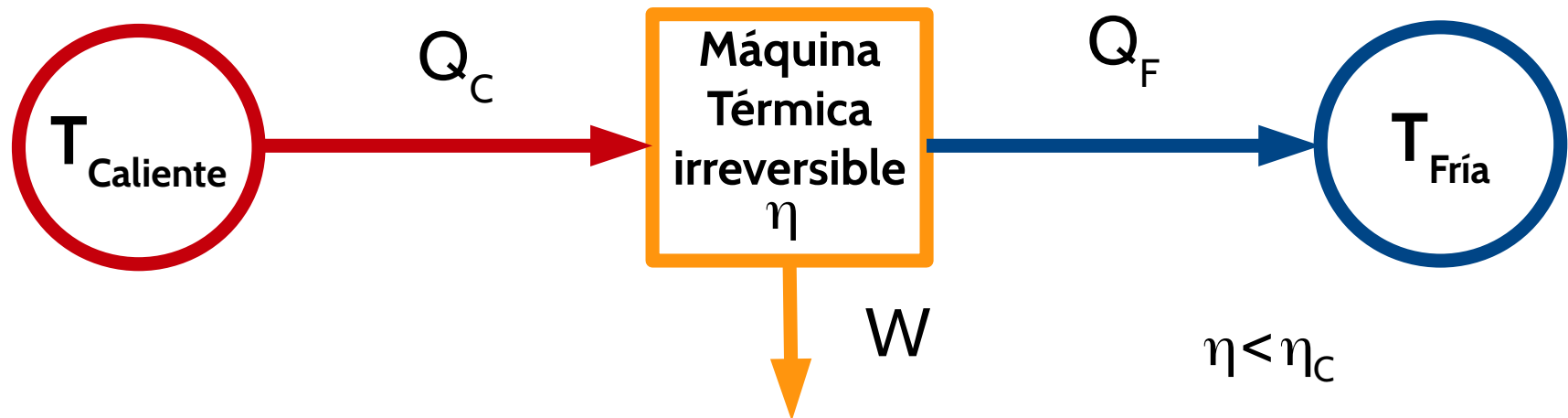
Del 02/May al 24/May (8 encuentros)

- **Segundo principio de la termodinámica. Postulados.** Móviles perpetuos. **Entropía.** Interpretación micro y macroscópica de la entropía. La flecha temporal

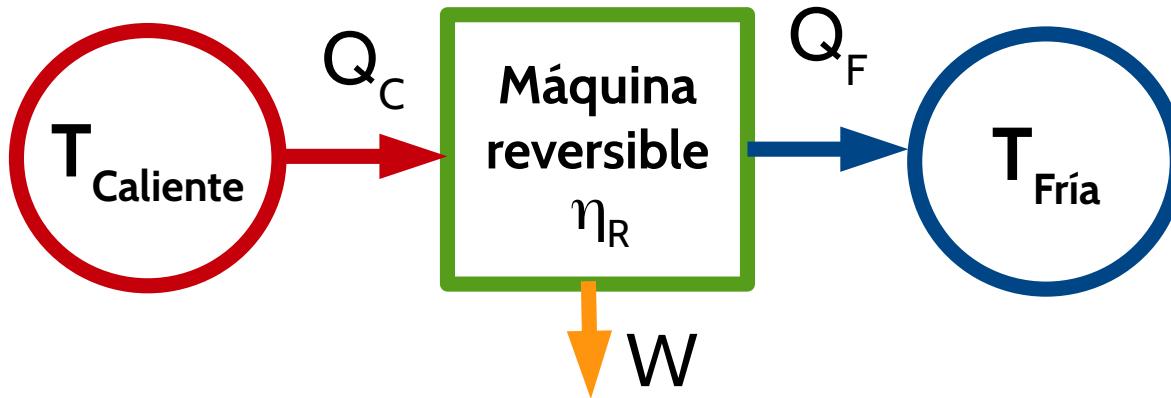


Hacia otro enunciado, más formal

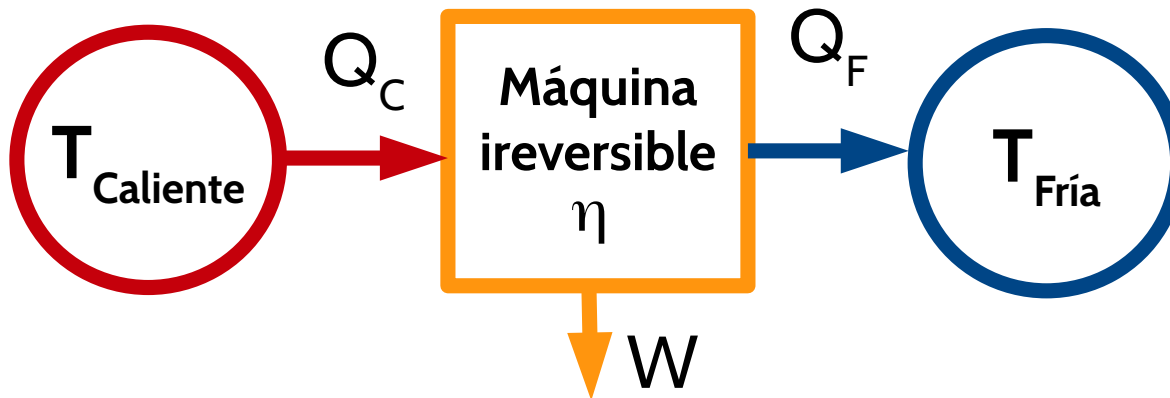
- Dos máquinas térmicas, uso C y F en vez de ABS y ENT



Máquinas térmicas



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

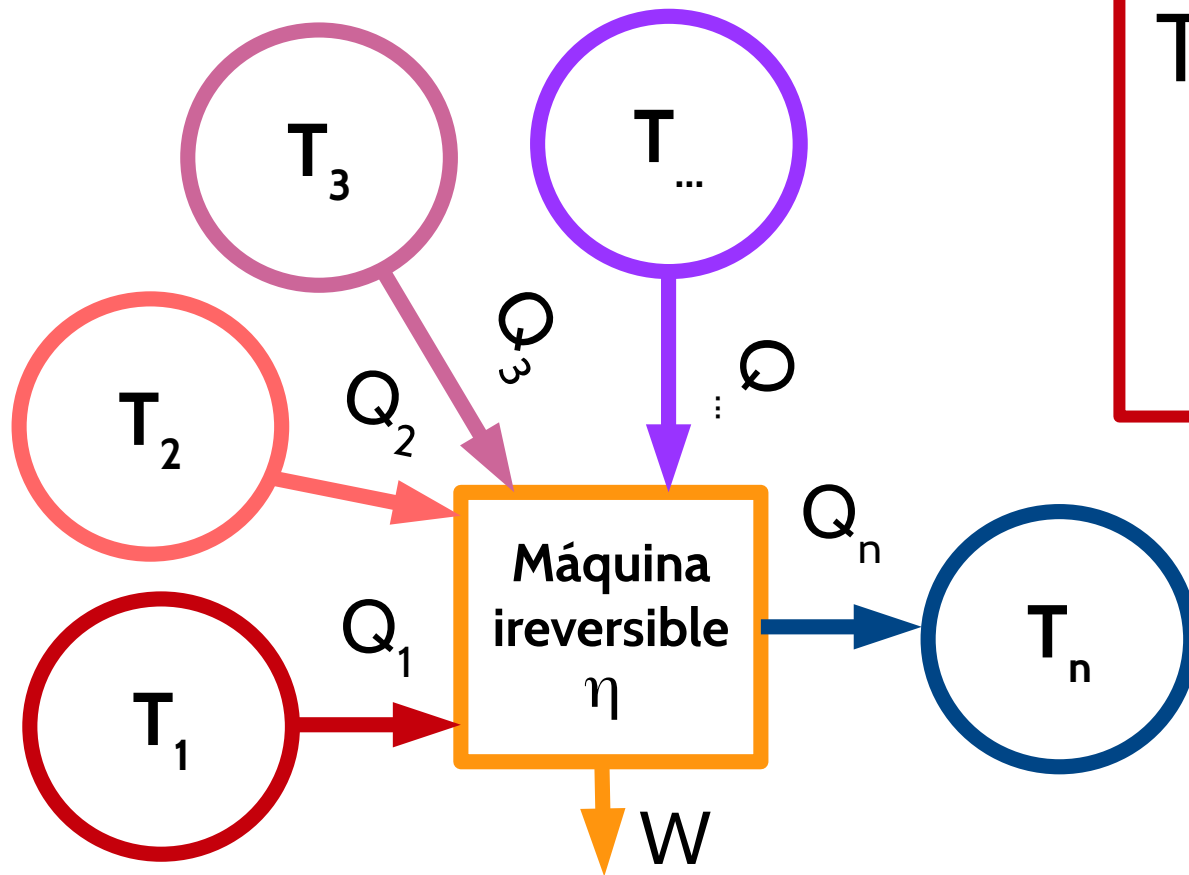


$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} < 0$$

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

La igualdad se da sólo
para ciclos reversibles

Muchas fuentes térmicas



$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots \leq 0$$
$$\Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

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,

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

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^{do} 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: $[S]=J/K$

* 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

Transformaciones Gas Ideal y entropía

Gas ideal; T y V

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_v \ln \frac{p_2}{p_1}}$$

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 ,

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

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

Gas ideal: isentrópico → adiabático

Proceso isocórico → (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 $\Delta S = 0$ (isentrópico) \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

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

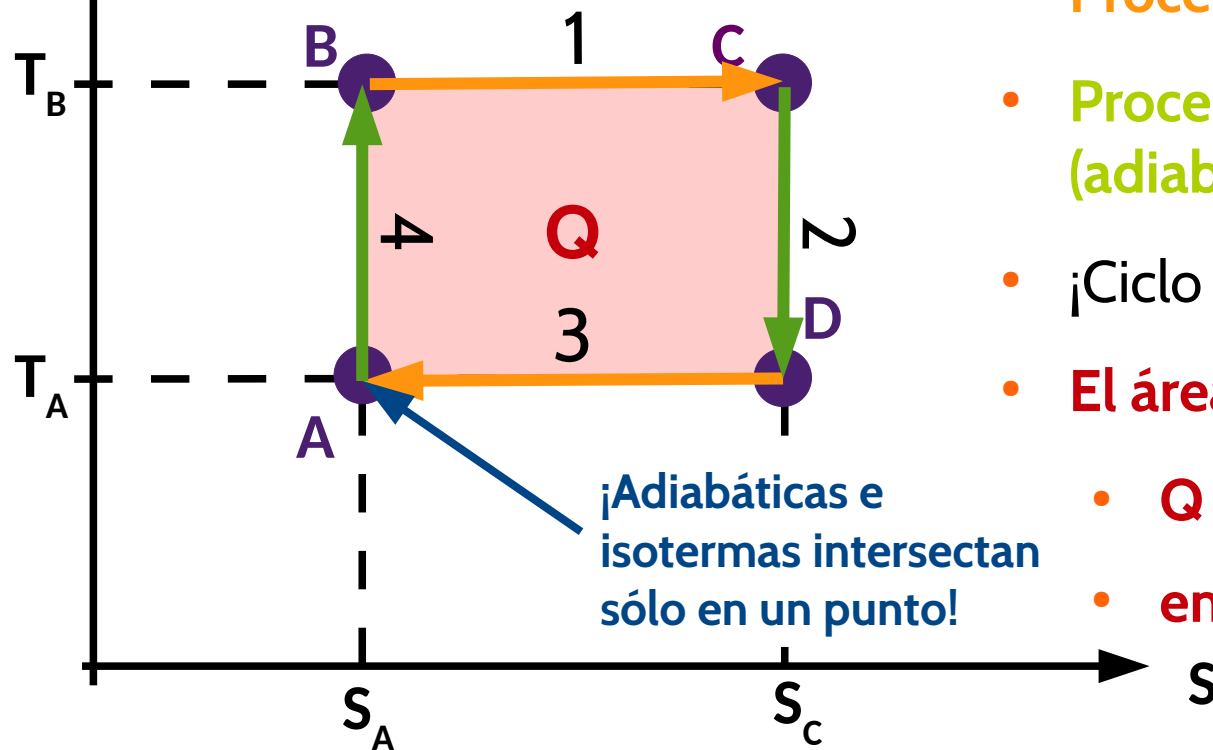
$$\Rightarrow p_1 V_1^\gamma e^{-S_1/nC_v} = p_2 V_2^\gamma e^{-S_2/nC_v}$$

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

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

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, $Q=W$**

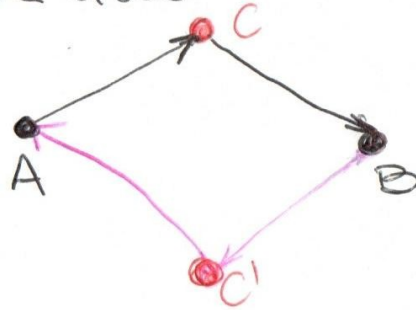
Transformaciones en el diagrama T-S

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

Recordando: para un ciclo cerrado y reversible

En un ciclo cerrado reversible

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



$$\Rightarrow \oint \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B \frac{dQ_R}{T} + \int_B^A \frac{dQ_R}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_R}{T} = - \int_B^A \frac{dQ_R}{T}$$

Pero como es reversible $-\int_B^A \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B \frac{dQ_R}{T}$ lo que el ciclo es reversible.

$$\Rightarrow \boxed{\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B \frac{dQ_R}{T}}$$

⇒ No depende del "camino" utilizado.

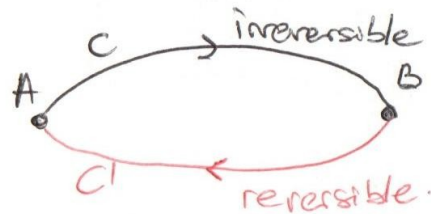
⇒ El valor de la integral sólo depende de los estados inicial y final.

⇒ función de Estado ⇒ ENTROPÍA.

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

Ciclo cerrado parcialmente reversible

En un ciclo cerrado,



En este caso $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ afirma la desigualdad.

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_I}{T} + \int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T} < 0 \Rightarrow - \int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T} > \int_A^B \frac{dQ_I}{T}$$

Porque es reversible

$$\Rightarrow \int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T} > \int_A^B \frac{dQ_I}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_I}{T}$$

y recordando el caso reversible.

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Principio de aumento de entropía

- La variación de entropía del sistema será:

$$\Delta S_{\text{SIS}} = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

- Por lo tanto, en todo proceso irreversible, ¡hay una generación espontánea de entropía en el sistema!

$$\Delta S_{\text{SIS}} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_{\text{NUEVA}} \quad \left\{ \begin{array}{ll} S_{\text{NUEVA}} > 0 & \text{irreversible} \\ S_{\text{NUEVA}} = 0 & \text{reversible} \\ S_{\text{NUEVA}} < 0 & \text{imposible} \end{array} \right.$$

- En un sistema aislado, ¡la entropía nunca decrece!

$$\Delta S_{\text{SIS}} = S_B - S_A \geq 0$$

Universo: la entropía total nunca decrece

- Si consideramos: **Sistema + Medio = Universo**

→ el universo es un sistema aislado, luego

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

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

