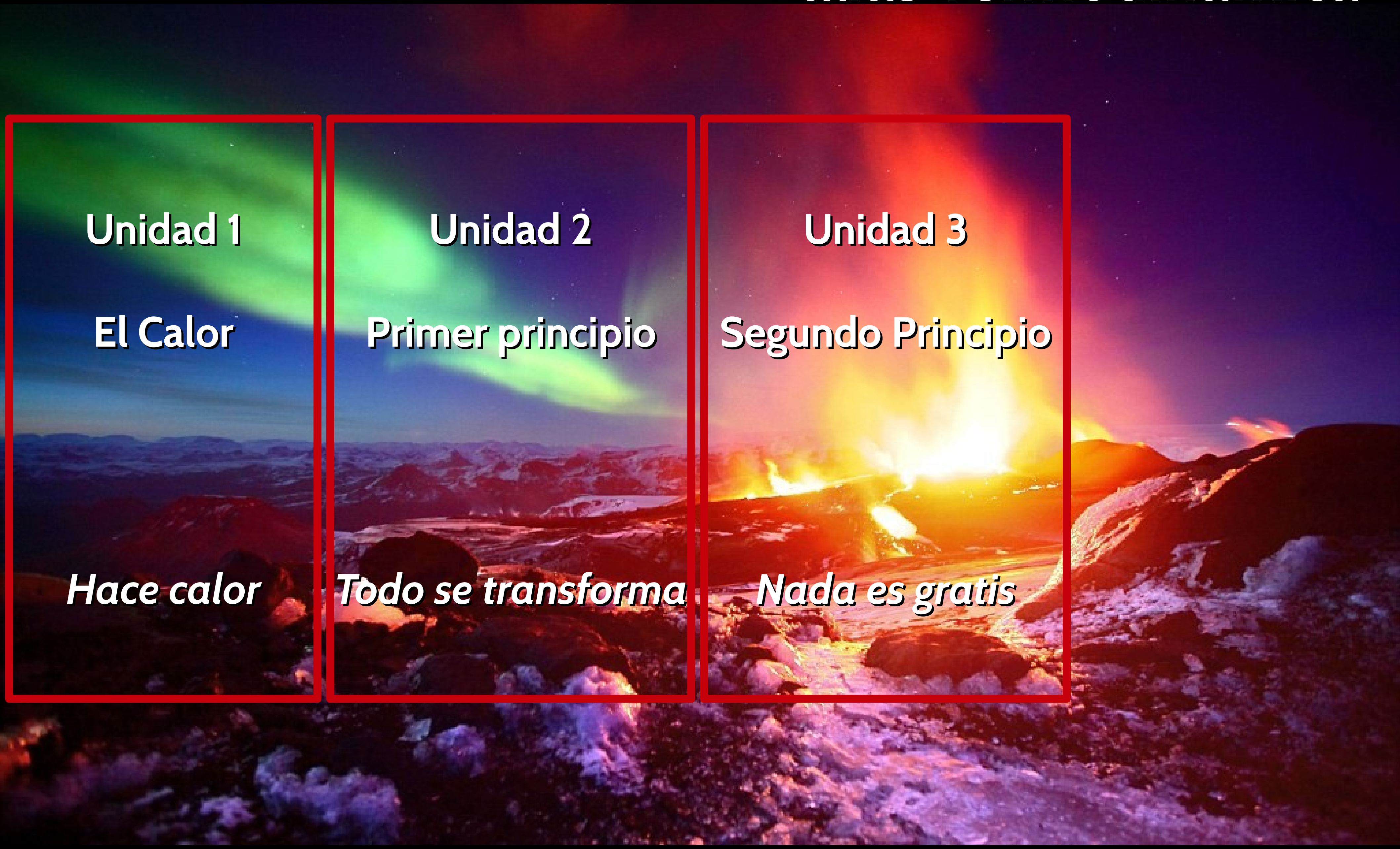
Universidad Nacional de Río Negro
Física III B – 2022

- **Unidad** 03 – Segundo principio
- **Clase** U03 C03 - 16/29
- **Cont** Segundo Principio y Entropía
- **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

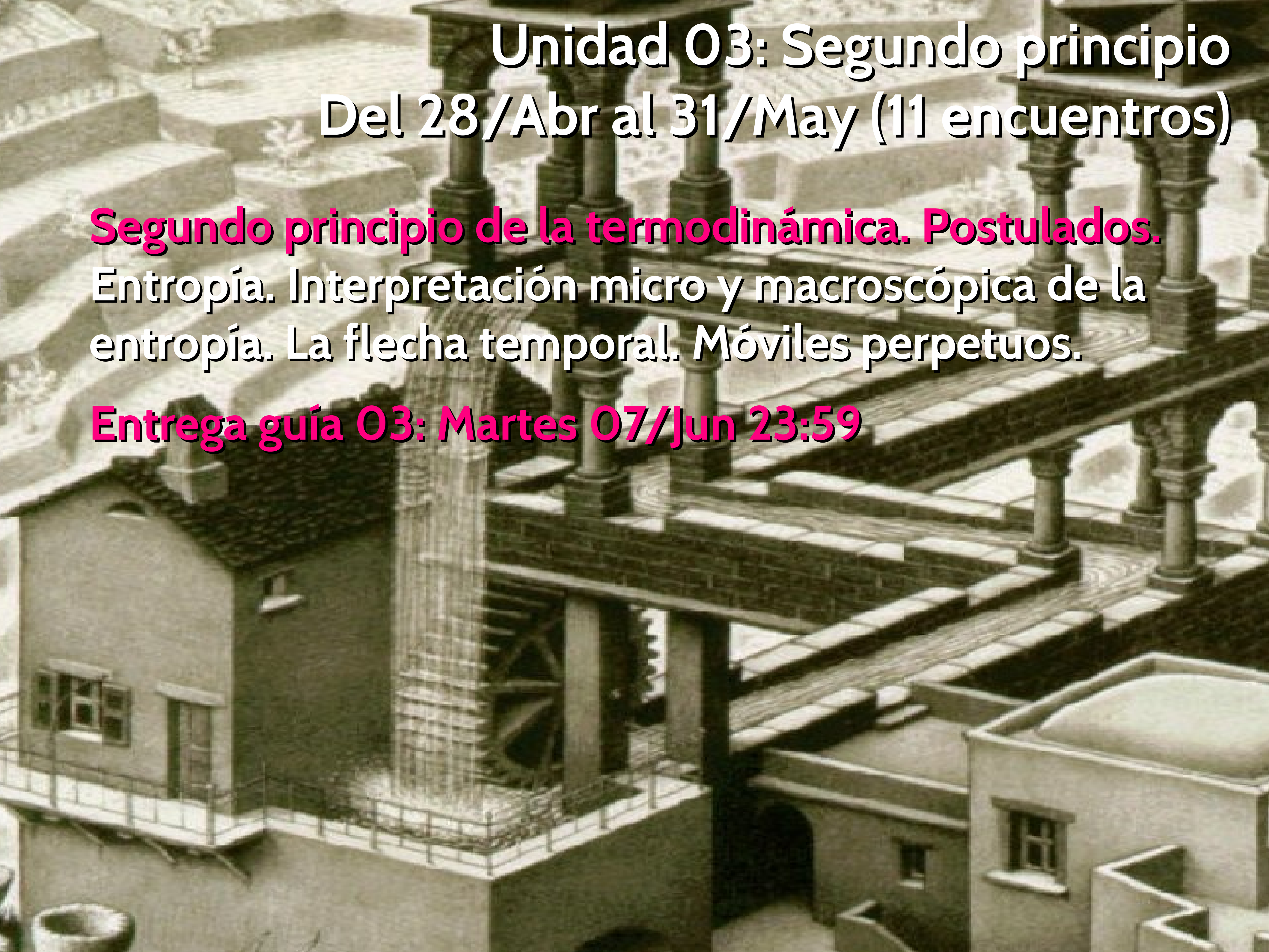
Primer principio

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

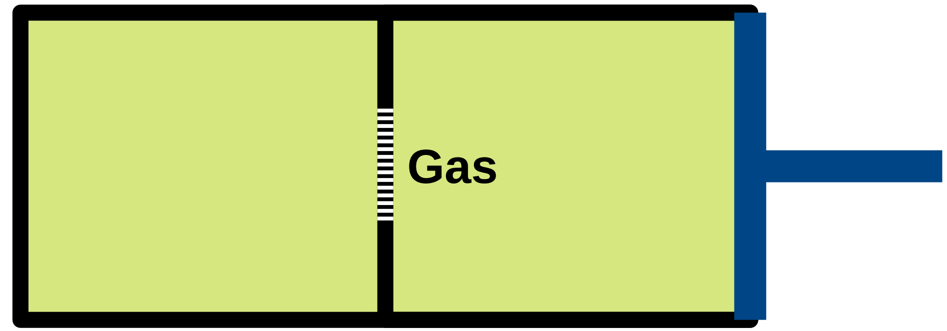
Reversibilidad, otra vez

- *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!!

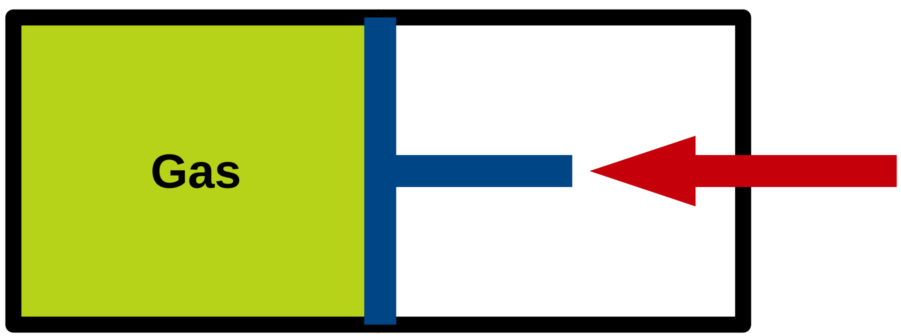
Proceso irreversible

$W = 0$

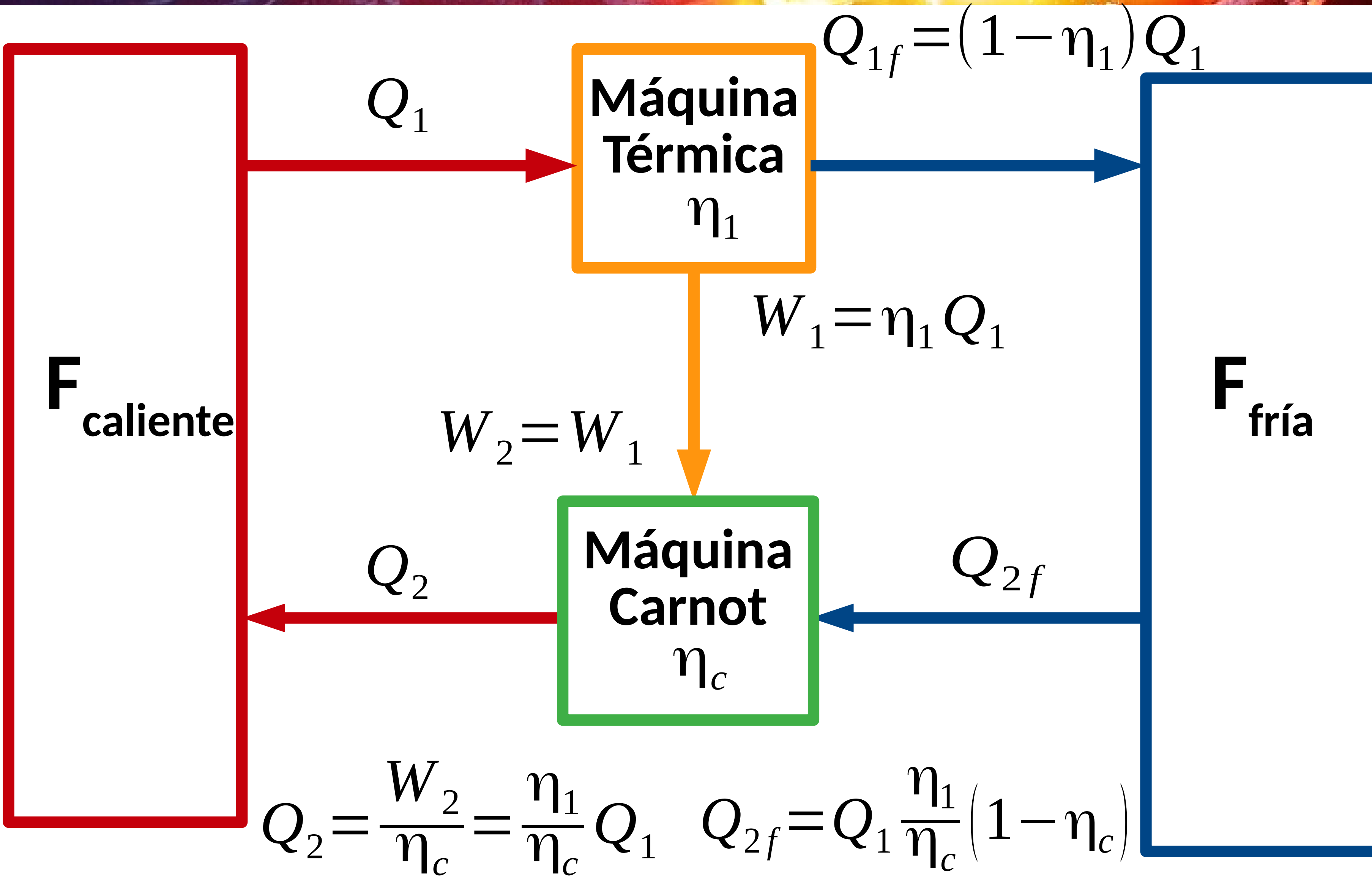


El proceso es irreversible porque el entorno cambió: realizó un trabajo sobre el sistema

$W < 0$



Máquina reversible e irreversible



Carnot y el segundo principio

- En la fuente caliente:
  - Sale: Q_1
  - Entra: $Q_2 = \dfrac{\eta_1}{\eta_c} Q_1$

lo que sale menos lo que entra

$$\rightarrow \Delta Q_c = Q_1 - Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{\eta_1}{\eta_c}\right)$$

- En la fuente fría
  - Sale: $Q_{2f} = Q_1 \dfrac{\eta_1}{\eta_c}(1 - \eta_c)$
  - Entra: $Q_{1f} = Q_1 (1 - \eta_1)$

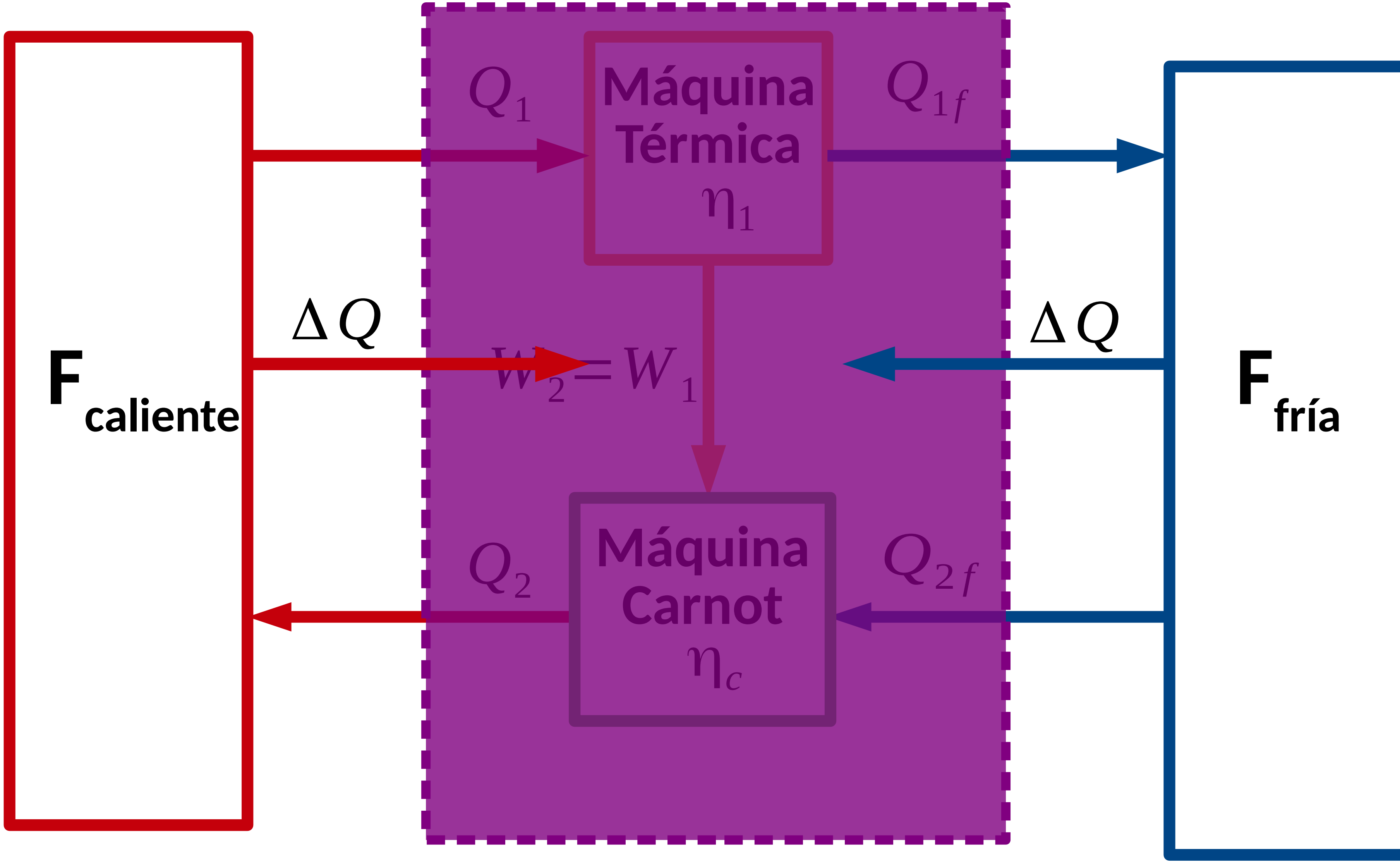
lo que entra menos lo que sale

$$\rightarrow \Delta Q_f = Q_{1f} - Q_{2f} = Q_1 \left(1 - \frac{\eta_1}{\eta_c}\right)$$

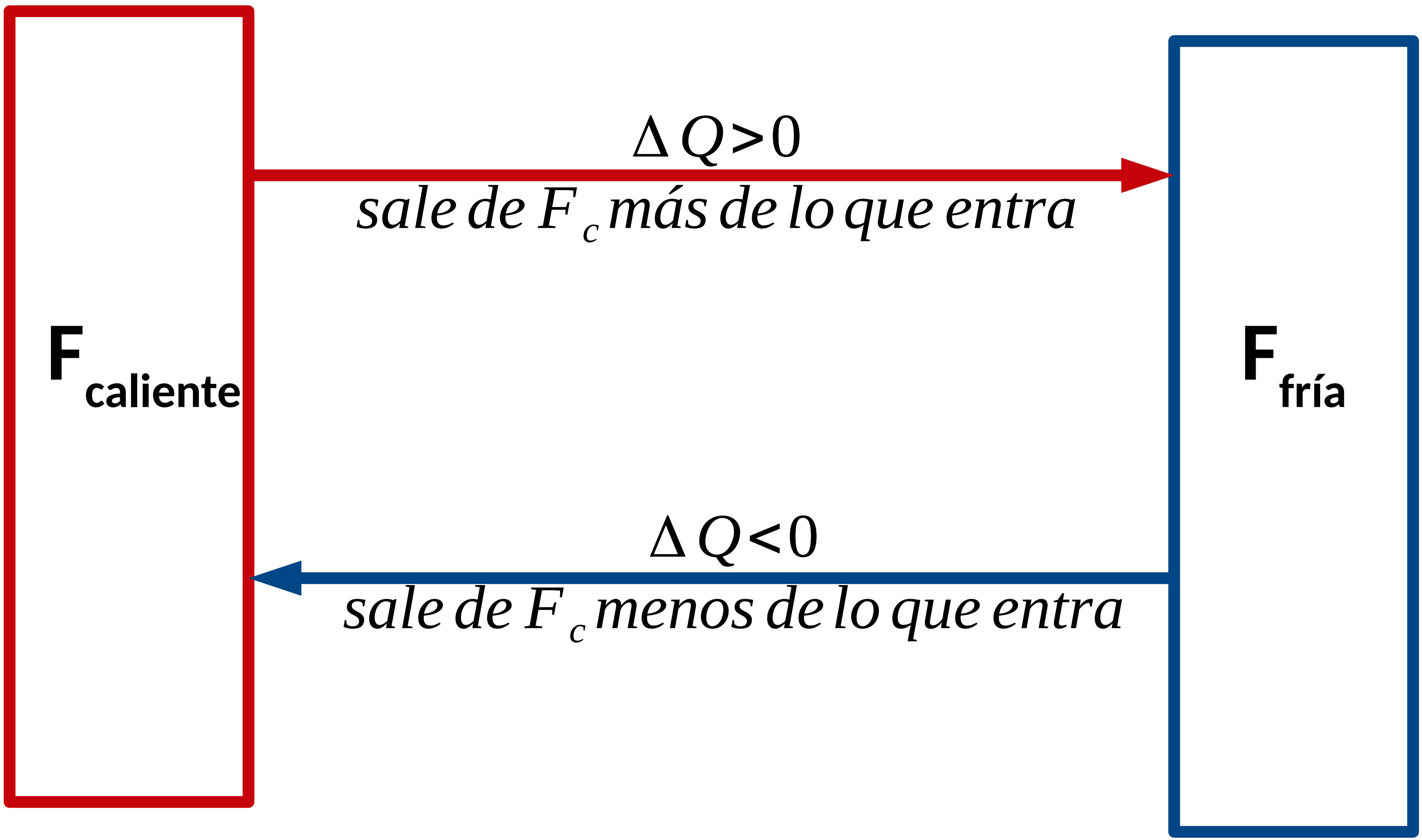
$$\rightarrow \Delta Q_f = \Delta Q_c \equiv \Delta Q$$

Balance de energía en cada fuente

Entendiendo ΔQ



Entendiendo ΔQ



Si ΔQ es negativo....

$F_{caliente}$ $\xleftarrow{\Delta Q<0}$ $F_{fría}$

$$\rightarrow \Delta Q_c = Q_1\left(1-\frac{\eta_1}{\eta_c}\right)<0 \rightarrow \eta_1>\eta_c$$

$T_C \xleftarrow{\Delta Q} T_F$

Si $\eta_1>\eta_C$ → No se cumple Clausius

Una máquina térmica que no cumple el teorema de Carnot, es decir, si su rendimiento es mayor al de Carnot operando entre las mismas fuentes, $\eta_1>\eta_C$, entonces esa máquina no cumple el postulado de Clausius

¡Violación del 2do principio!

Conclusión, η es el rendimiento de una máquina térmica no reversible, entonces

- 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

- Entonces, sólo es posible: $\eta < \eta_c$:

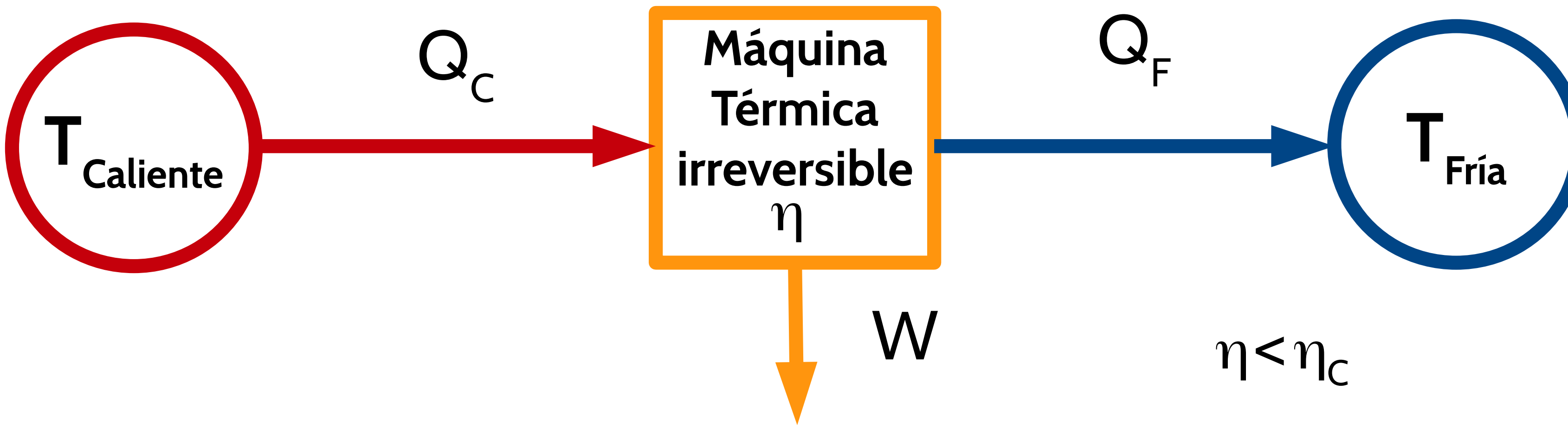
Una máquina térmica sólo puede tener menor rendimiento que una máquina de Carnot funcionando entre las mismas temperaturas

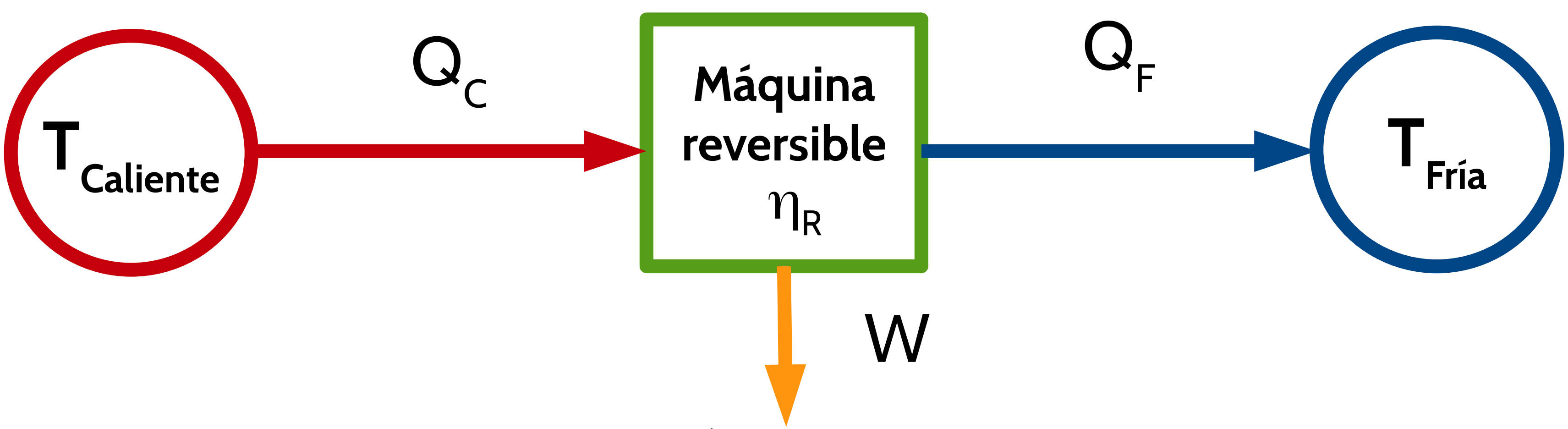
Enunciados del segundo principio

- **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*
- **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

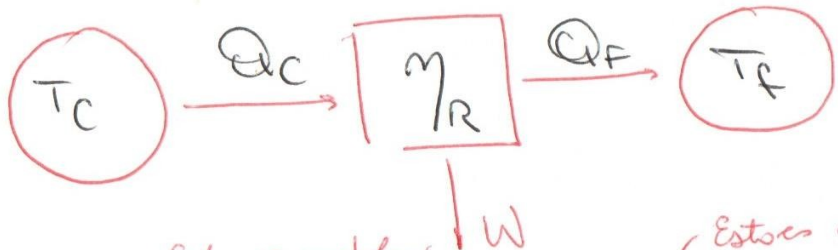
- Dos máquinas térmicas, uso C y F en vez de ABS y ENT





Máquina térmica reversible

Máquina térmica reversible



Sólo reversibles — Estas 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.

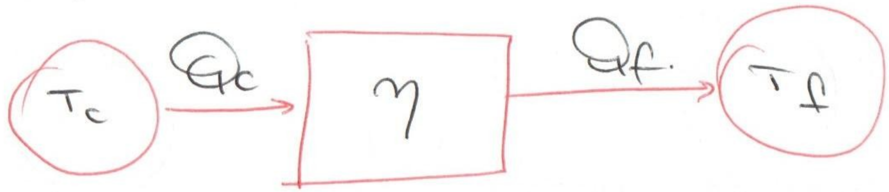
En una M.T. $Q_f < 0$ y $Q_c > 0 \Rightarrow$ Explicito los signos.

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

Ciclo Reversible.

Máquina térmica ireversible

Máquina térmica irreversible



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

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

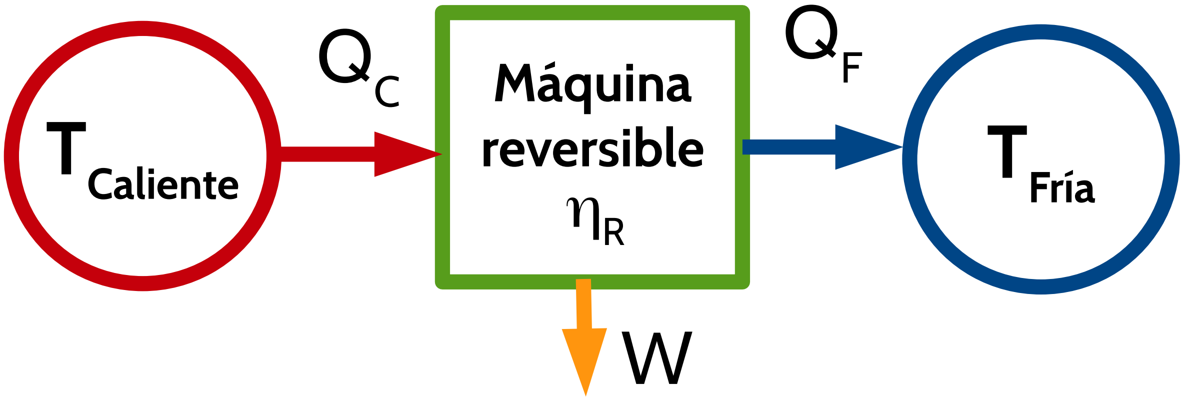
Una máq irreversible produce una cant. mayor de calor hacia la fuente fría para el mismo calor tomado de la caliente ⇒ menos trabajo ⇒ menor rendimiento.

teniendo en cuenta $Q_f < 0$ y $Q_c > 0 \Rightarrow$.

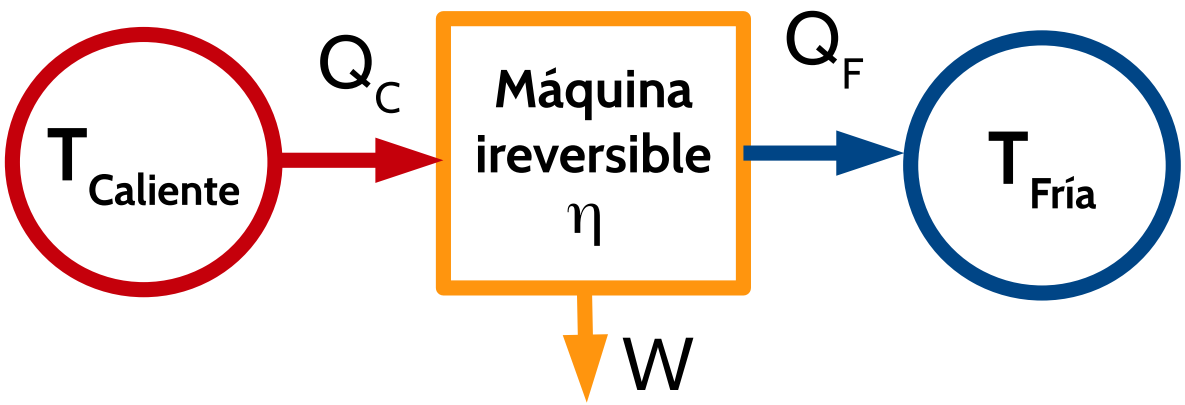
$$-\frac{Q_f}{T_f} > \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0.}$$

Máquina térmica irreversible

Máquinas térmicas



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

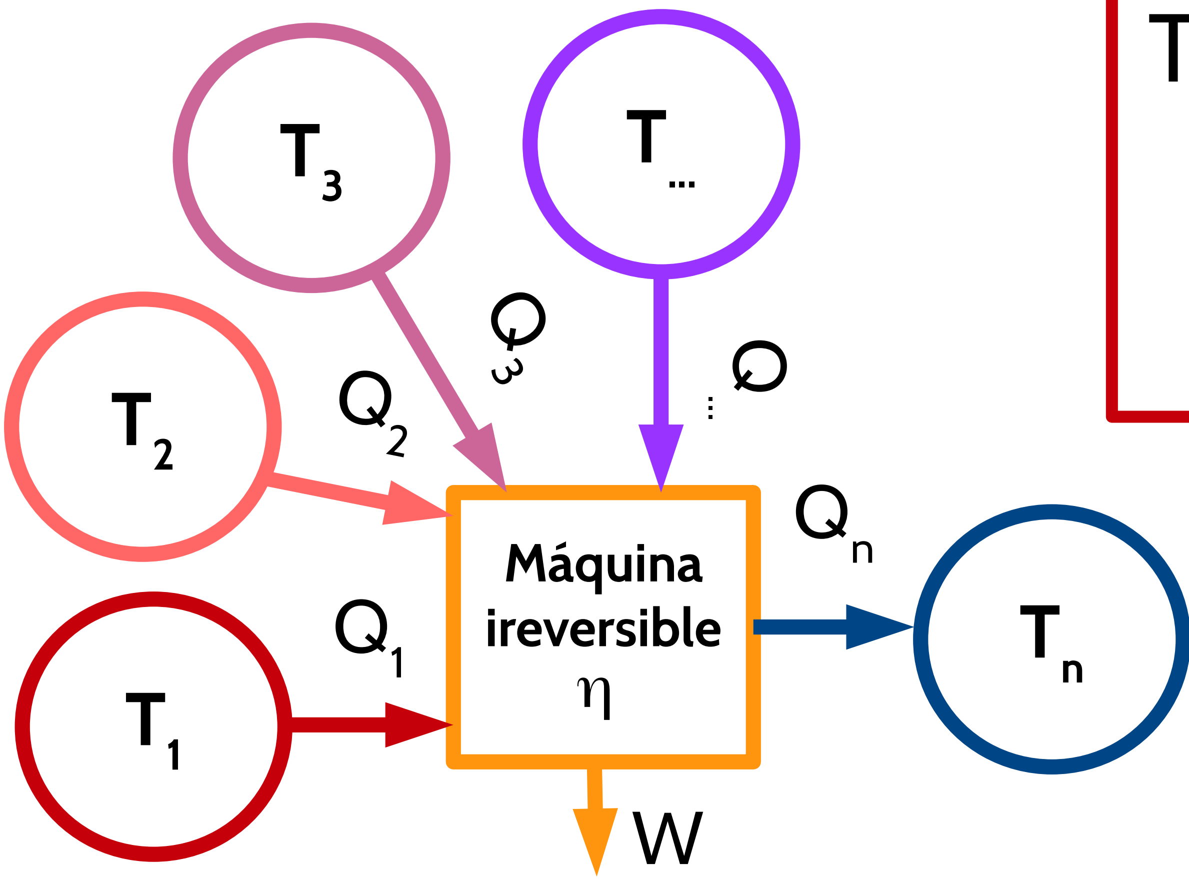


$$\frac{Q_C}{T_C}+\frac{Q_F}{T_F}<0$$

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

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 térmicos.

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

$\Rightarrow$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{T_f} \frac{dQ}{T} + \int_{T_C} \frac{dQ}{T} + \int_{\text{resto del ciclo}} \cancel{\frac{dQ}{T}} \to 0.$$

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 $\longrightarrow$ teorema de Carnot.

Son equivalentes

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**

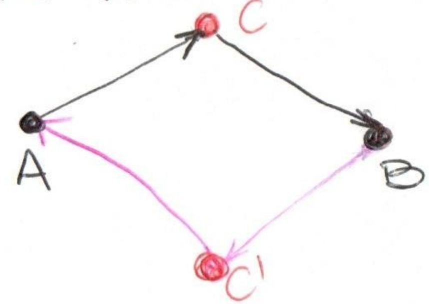
I > 0: proceso **imposible**

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

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

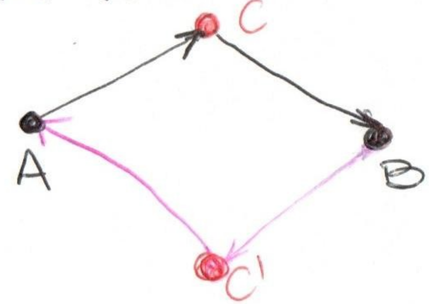
- Para sistemas macroscópicos:

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

Recordando: para un ciclo cerrado y reversible

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.

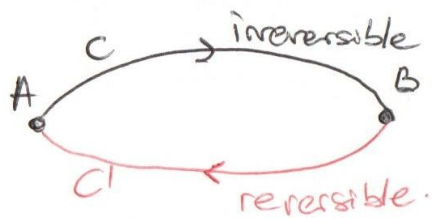
$\Rightarrow$ El valor de la integral sólo depende de los estados inicial y final.

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

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

Ciclo cerrado parcialmente reversible

En un ciclo cerrado.



En este caso $\oint \frac{dQ}{T} \le 0$ Aplica la desigualdad.

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

Porque es reversible

$$\Rightarrow \underbrace{\int_{C'\,A}^{B} \frac{dQ_R}{T}}_{\Delta S} > \int_{A}^{B} \frac{dQ_I}{T}$$

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

y recordando el caso reversible.

$$\boxed{\Delta S = S_B - S_A \ge \int_{A}^{B} \frac{dQ}{T}}$$

Principio de aumento de entropía

- La variación de entropía del sistema será:

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

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

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

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

$$\boxed{\Delta S_{SIS} = S_B - S_A \geqslant 0}$$

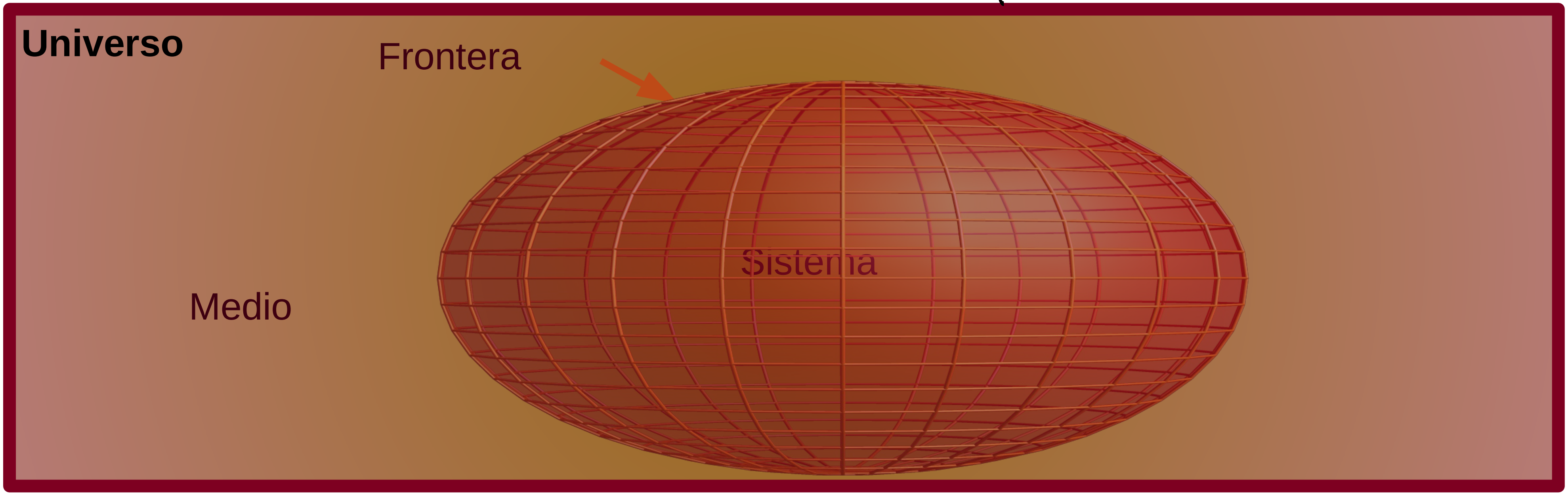
Universo: la entropía total nunca decrece

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

  → **el universo es un sistema aislado, luego**

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

$$\begin{cases} \Delta S_U > 0 & \textbf{irreversible} \\ \Delta S_U = 0 & \textbf{reversible} \\ \Delta S_U < 0 & \textbf{imposible} \end{cases}$$

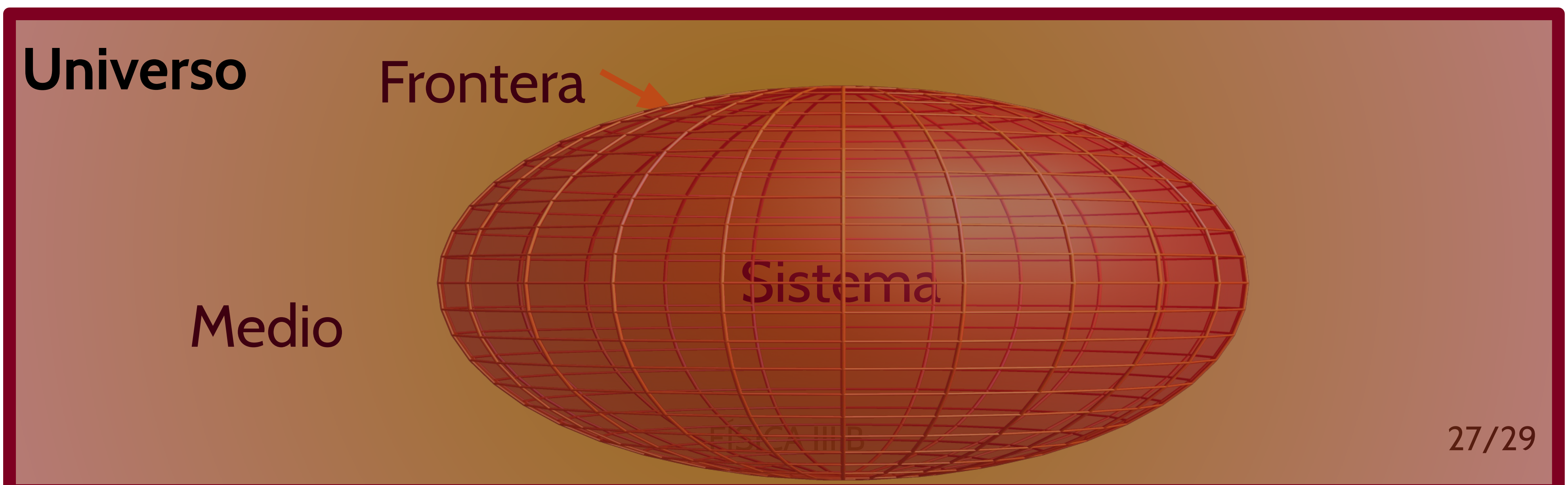


Segundo principio de la termondinmámica

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

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

$$\begin{cases} \Delta S_U > 0 & \textbf{irreversible} \\ \Delta S_U = 0 & \textbf{reversible} \\ \Delta S_U < 0 & \textbf{imposible} \end{cases}$$



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*
- **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*
- **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

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

Enunciados del segundo principio

Segundo principio de la termodinámica

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

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

- 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 si esa máquina es también reversible*
- 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

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