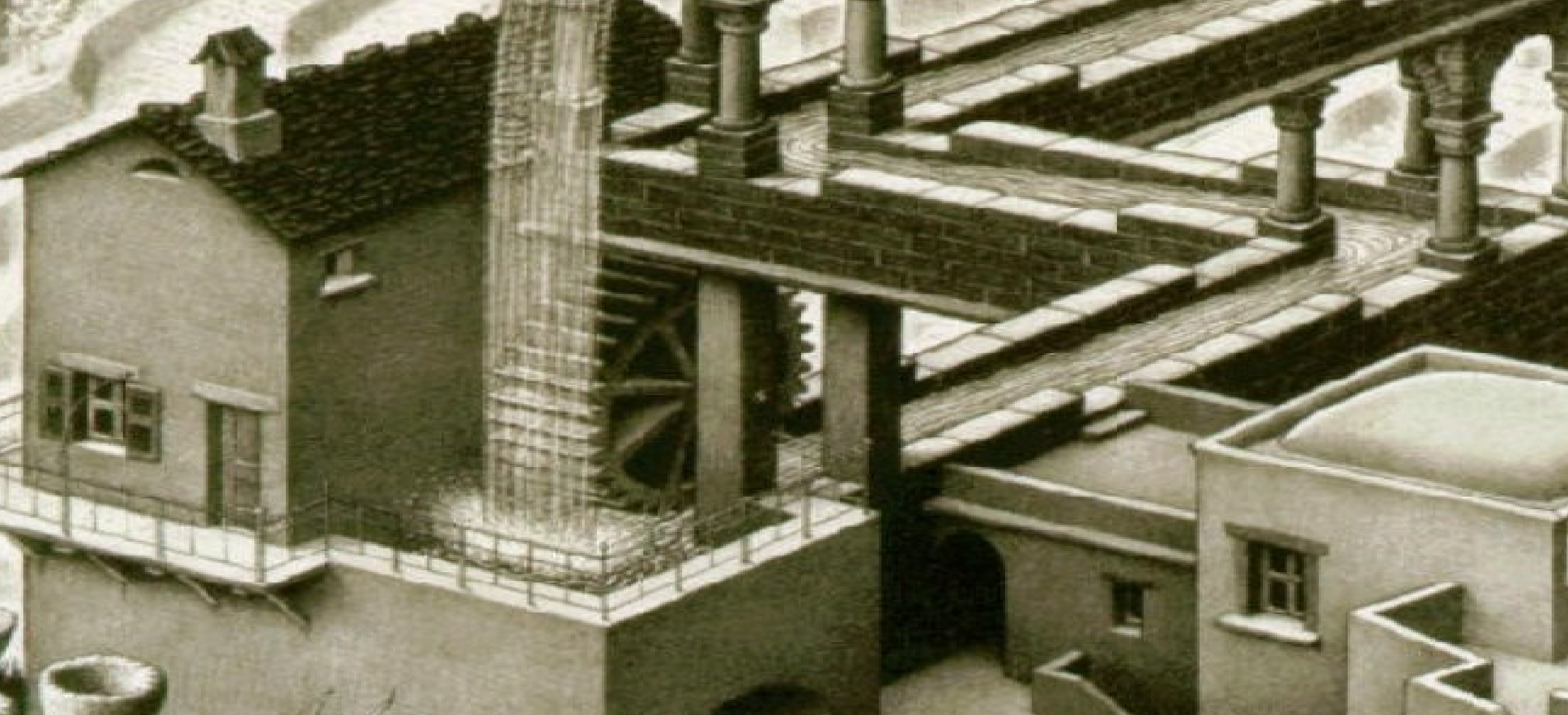
- **Unidad** 03
- **Clase** U03 C05 / 18
- **Fecha** 21 May 2020
- **Cont** Entropía en aumento, II
- **Cátedra** Asorey
- **Web** http://gitlab.com/asoreyh/unrn-f3b

Contenidos: Termodinámica, alias F3B, alias F4A

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



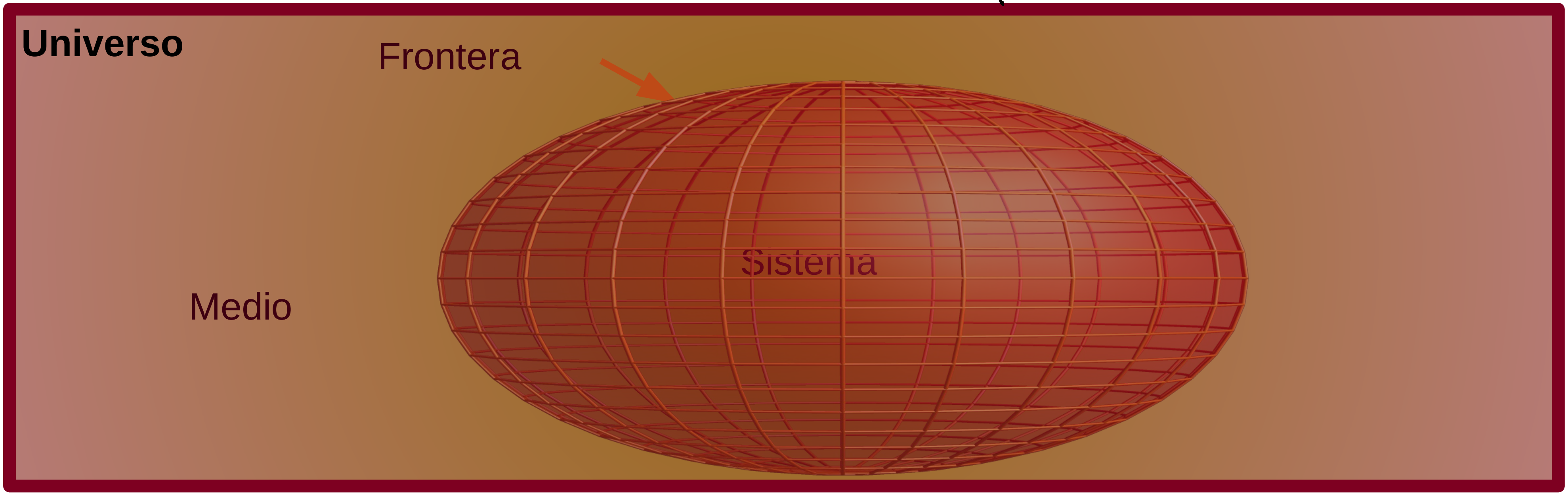
Universo: la entropía total nunca decrece

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Equivalencia 2do principio

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

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

- **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 $T_f<T_c$:

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

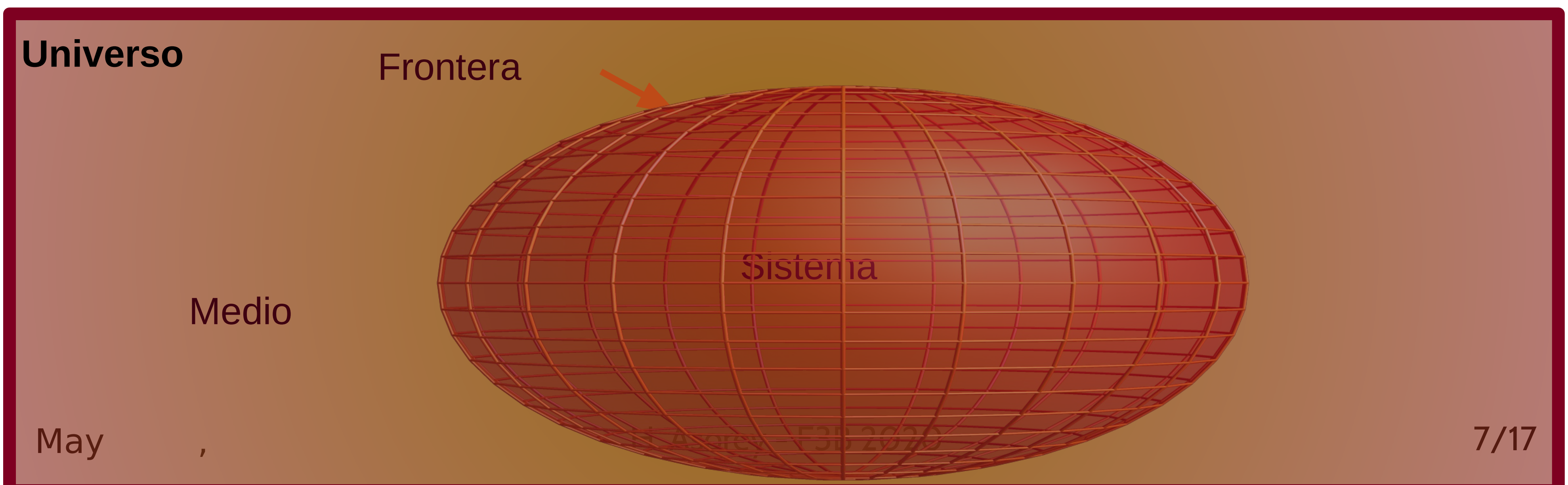
¡Frigorífico!

Segundo principio de la termondinmámica

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

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

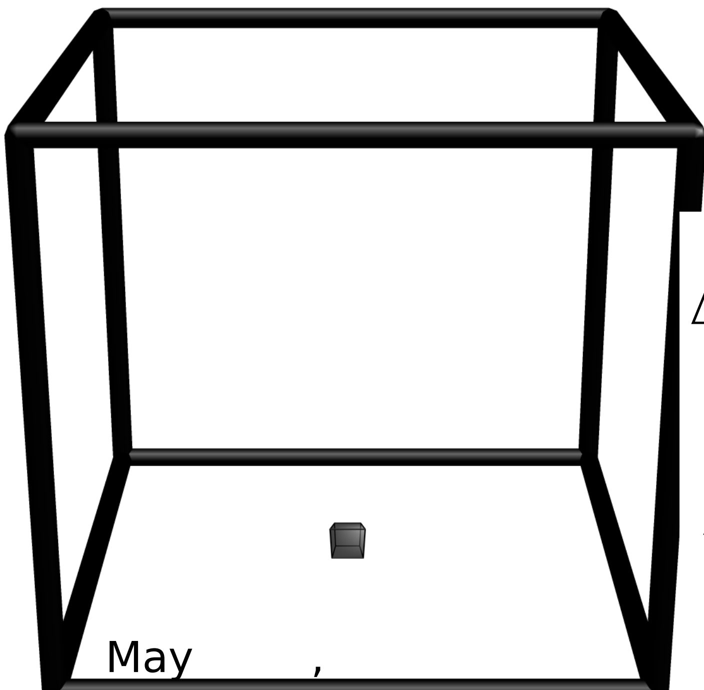
$$\begin{cases} \Delta S_U > 0 & \textbf{irreversible} \\ \Delta S_U = 0 & \textbf{reversible} \\ \Delta S_U < 0 & \textbf{imposible} \end{cases}$$



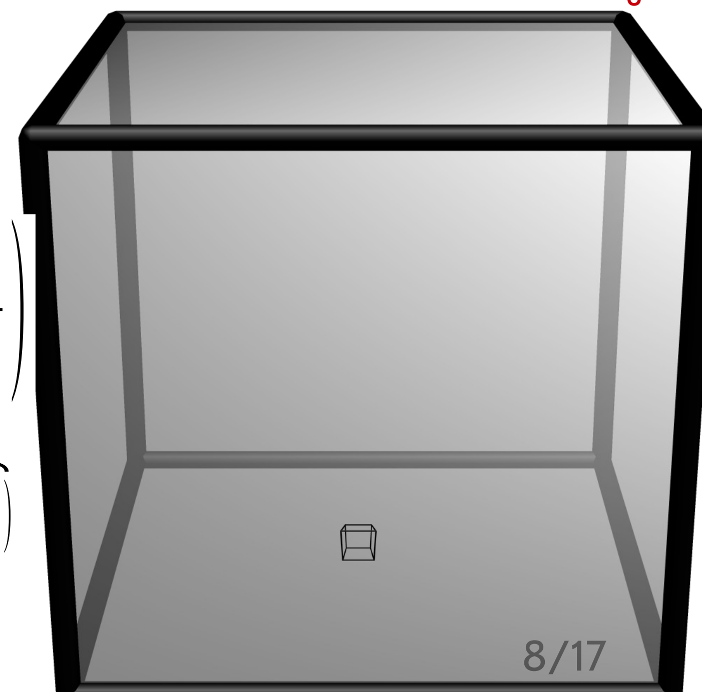
La flecha temporal

- 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



Estado final: el gas ocupa todo el volumen irreversiblemente (ΔS_U>0)



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

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

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

La flecha del tiempo

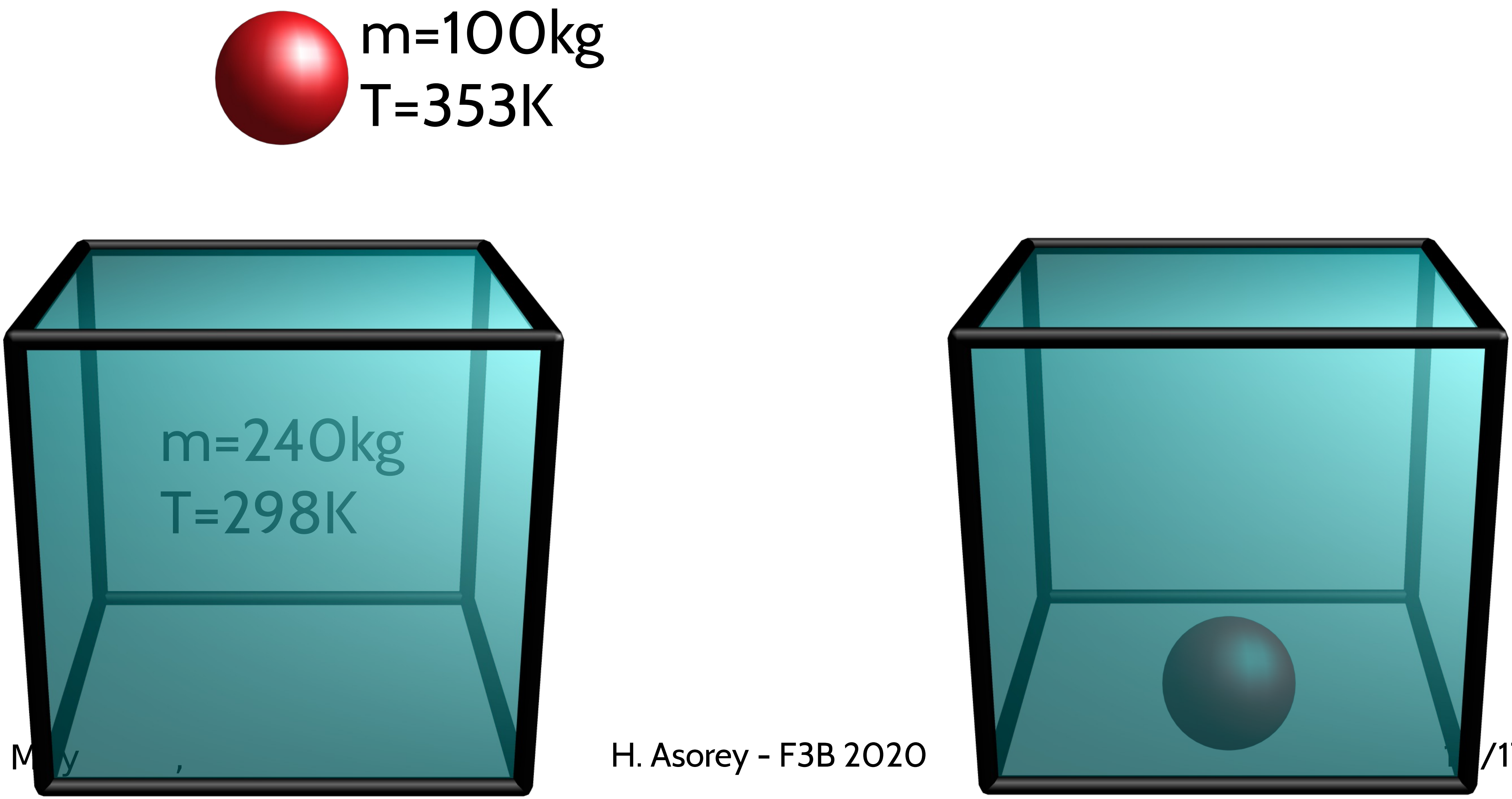
- En un sistema aislado irreversible (natural) la entropía total siempre aumenta
- La evolución de la transformación ocurre en el tiempo

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

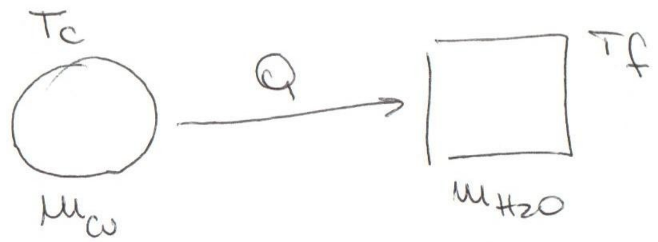
→ El Universo se dirige inexorablemente hacia el equilibrio térmico → Muerte térmica

Hagamos un problema

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



Calculemos la temperatura de equilibrio



T de equilibrio.

$T_C = 353\,K$

$m_C = 100\ kg$

$C_{Cu} = 0{,}385\ \frac{kJ}{kg\,K}$

$T_H = 298\,K$

$m_H = 240\ kg$

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

$$m_C C_C (T_C - T) = m_H C_H (T - T_H)$$

$$m_C C_C T_C - m_C C_C T = m_H C_H T - m_H C_H T_H$$

$$m_C C_C T_C + m_H C_H T_H = m_H C_H T + m_C C_C T$$

$$m_C C_C T_C + m_H C_H T_H = (m_H C_H + m_C C_C)\, T$$

$$\Rightarrow \boxed{T = \frac{m_C C_C T_C + m_H C_H T_H}{m_H C_H + m_C C_C}}$$

Poniendo números $\boxed{T = 300\ K}$

temperatura de equilibrio

Y los cambios de entropía

$$\Delta S_C = \int_{T_C}^{T} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_C}^{T} \frac{m_C c_C \, dT}{T} = m_C c_C \int_{T_C}^{T} \frac{dT}{T} = m_C c_C \ln\left(\frac{T}{T_C}\right)$$

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

En el agua:

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

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

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

El intercambio de calor produjo un aumento de entropía del Universo → proceso irreversible

U03-C07-3.

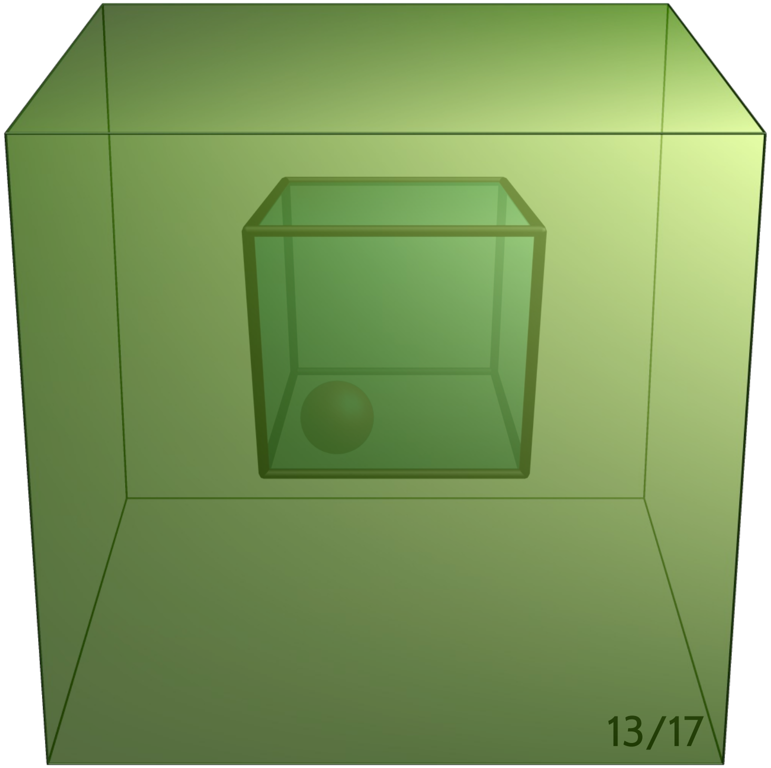
El proceso es irreversible

- Entonces:

$$T_{eq}=300\,\mathrm{K}, \Delta S_{Cu}=-6{,}26\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{K}}, \Delta S_{H_2O}=+6{,}72\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{K}}$$

$$\Delta S_U=\Delta S_{Cu}+\Delta S_{H_2O}=+0{,}46\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{K}}$$

- 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**



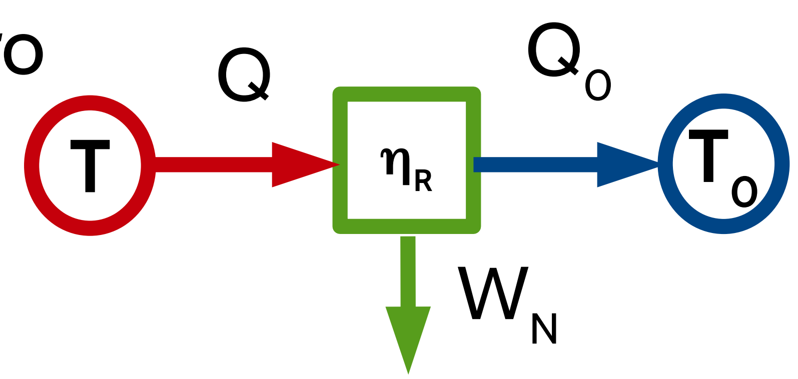
2do principio: corolario: temperatura absoluta

- Todos los termómetros utilizan alguna propiedad física del material del que están hechos.
- Kelvin (1848) propone usar el 2do principio. Recordando

$$\eta_C = \left(1 - \frac{T_f}{T_C}\right) \text{ y } \eta_C = \left(1 - \frac{|Q_{ent}|}{|Q_{abs}|}\right) \rightarrow \frac{T_f}{T_C} = \frac{|Q_{ent}|}{|Q_{abs}|}$$

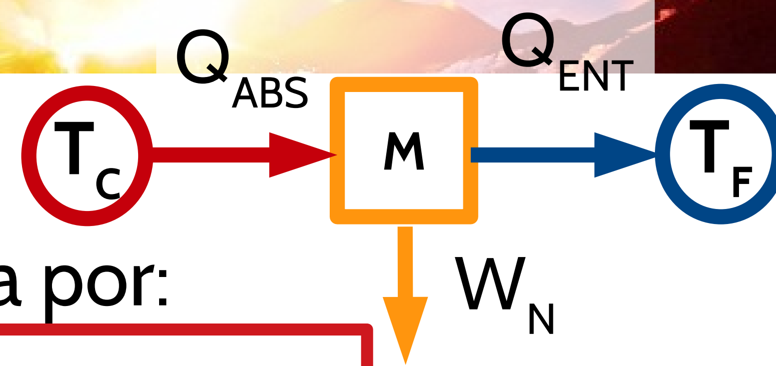
- Carnot como el nuevo termómetro

$$T = \frac{|Q|}{|Q_0|} T_0 \quad \rightarrow \quad T = \frac{|Q|}{|Q_{273.16}|} T_{273.16}$$



¡máquina de Carnot! (T_0 es el punto triple del agua)

Reducción del rendimiento, $\eta<\eta_C$



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

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

- Recordando el primer principio,

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

$$\boxed{|W| = |W_R| - T_f \Delta S_U}$$

Reducción del rendimiento, $\eta<\eta_c$

$$\Delta S_U = -\frac{|Q_{ABS}|}{T_C} + \frac{|Q_{ENT}|}{T_f} \quad y \quad |W| = |Q_{ABS}| - |Q_{ENT}|$$

Queremos obtener $|Q_{ENT}|$ $\Rightarrow$ $\frac{|Q_{ENT}|}{T_f} = \Delta S_U + \frac{|Q_{ABS}|}{T_C}$

$$\Rightarrow |Q_{ENT}| = \underbrace{\frac{T_f}{T_C}|Q_{ABS}|}_{\text{Reversible}} + \underbrace{\Delta S_U T_f}_{\text{irreversibilidad}}$$

y reemplazando:

$\leftarrow$ $|Q_{ENT,\,irreversible}| = |Q_{ENT,\,reversible}| + Q_{irreversib.}$

$\Rightarrow Q_{ENT,\,i} > Q_{ENT,\,r}$

$$|W| = |Q_{ABS}| - \left[\frac{T_f}{T_C}|Q_{ABS}| + \Delta S_U T_f\right]$$

$$|W| = |Q_{ABS}| - \frac{T_f}{T_C}|Q_{ABS}| - \Delta S_U T_f$$

$$\boxed{|W| = \underbrace{\left(1 - \frac{T_f}{T_C}\right)|Q_{ABS}|}_{\text{Maq. reversible (Carnot)}} - T_f \Delta S_U} \Rightarrow \boxed{|W| = |W|_R - \underbrace{T_f \Delta S}_{\text{"trabajo perdido"}}}$$

Dividiendo por $|Q_{ABS}|$

$$\Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|Q_{ABS}|} = \left(1 - T_f/T_C\right) - \frac{T_f \Delta S_U}{|Q_{ABS}|} \Rightarrow \boxed{\eta = \eta_C - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|}} \quad \eta \le \eta_C$$

U03-C07-1

Reducción del rendimiento, $\eta<=\eta_C$

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

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

$$\eta = \eta_C - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|} \rightarrow \eta \leqslant \eta_C$$

- que nos permite calcular el cambio de entropía:

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