

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B - 2018

- **Unidad** 03
- **Clase** U03C05 - 17
- **Fecha** 31 May 2018
- **Cont** Entropía en aumento
- **Cátedra** Asorey
- **Web** 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**

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

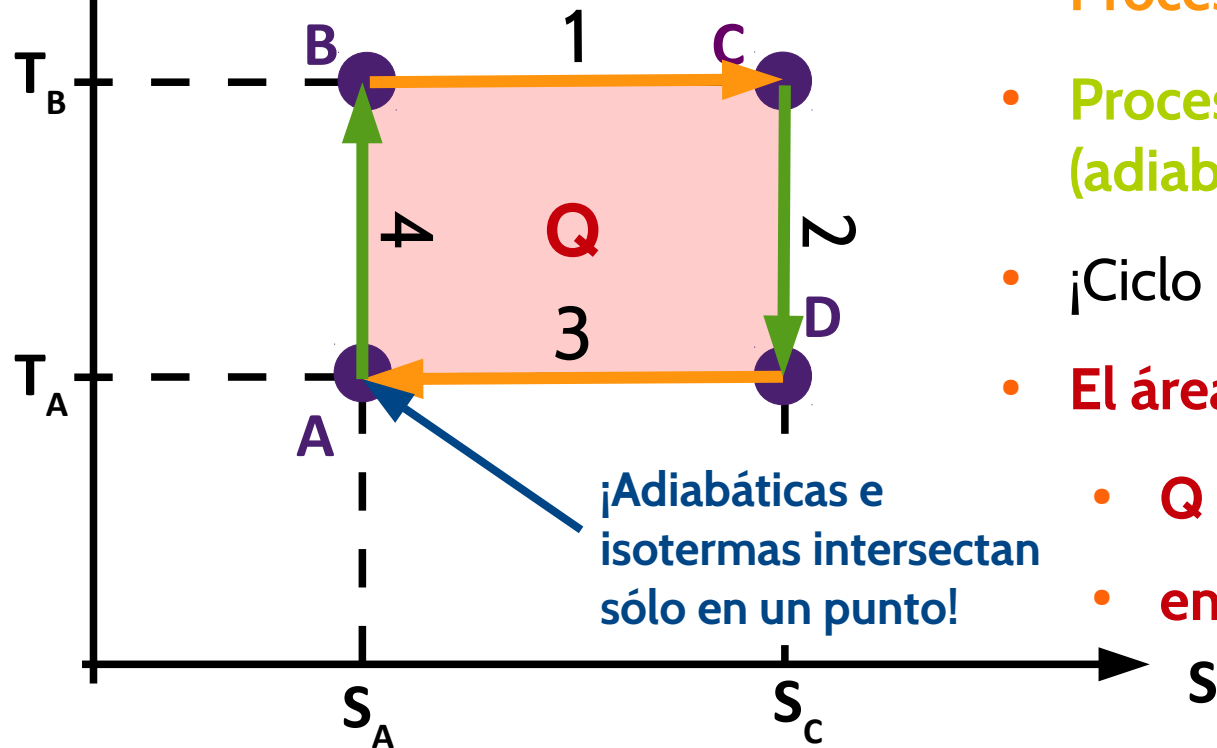
- * Unidades: $[S] = \text{J/K}$
- * Es una propiedad extensiva (depende de la cantidad de masa)
- * Como toda función de estado, es una magnitud relativa. La entropía absoluta se refiere a un estado estándar convencional: 100kPa y 0°C

- Para sistemas macroscópicos:

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

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, $Q=W$**

$$dU = T dS - p dV$$

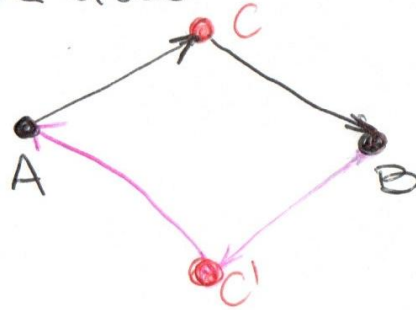
Transformaciones en el diagrama T-S

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

Recordando: para un ciclo cerrado y reversible

En un ciclo cerrado reversible

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



$$\Rightarrow \oint \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B \frac{dQ_R}{T} + \int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_C^B \frac{dQ_R}{T} = - \int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T}$$

Pero como es reversible $-\int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T} = \int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T}$ for any cycle reversible.

$$\Rightarrow \boxed{\int_C^B \frac{dQ_R}{T} = \int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T}}$$

\Rightarrow No depende del "camino" utilizado.

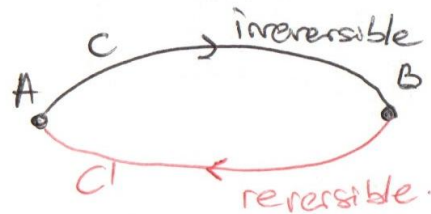
\Rightarrow El valor de la integral sólo depende de los estados inicial y final.

\Rightarrow función de Estado \Rightarrow ENTROPÍA.

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

Ciclo cerrado parcialmente reversible

En un ciclo cerrado,



En este caso $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ Aprovecha 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

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

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



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:

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

Ejemplo: máquina reversible, ej. 29, guía 04

Problema 29 - Ciclo de Carnot.

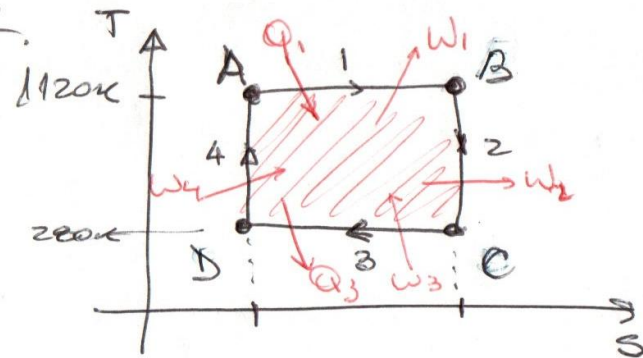
$$Q_1 = 4 \text{ MJ}$$

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

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

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

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



1: isothermal

2: adiabatic

3: isothermal

4: adiabatic

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

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

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

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

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 $C \rightarrow A$. $T_A = T_C \exp\left(\frac{S_C - S_A}{nC_P}\right)$

$$\gamma C_p > C_V.$$

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

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

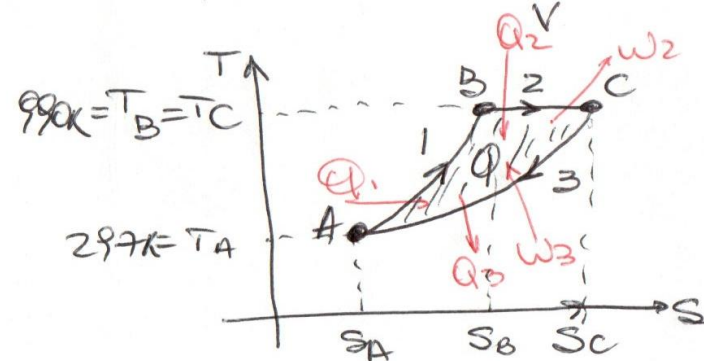
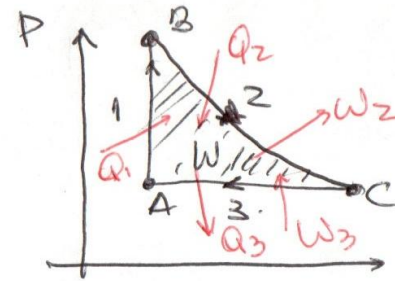
$$Q_3 = -58106,3 \text{ J} \quad W_3 = -23642,5 \text{ J}$$

\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

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

$$\gamma = 5/3 \quad C_v = \frac{3}{2} R \quad C_p = \frac{5}{2} R.$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Ejemplo: máquina irreversible, ej. 26, guía 03

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

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

$$Q_3 = -59106,3 \text{ J} \quad T_A = 297 \text{ K.}$$

Para 1a fnt, a temperatura no conta!.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S_{med} &= -\frac{|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \\ &= -\frac{|Q_1 + Q_2|}{T_B} + \frac{|Q_3|}{T_A} \\ &= -\frac{76128 \text{ J}}{990 \text{ K}} + \frac{59106,3 \text{ J}}{297 \text{ K}} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{med} = -76,90 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 199 \frac{\text{J}}{\text{K}} = +122,11$$

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

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!