

# Universidad Nacional de Río Negro

## Física III B – 2019

- **Unidad** 03
- **Clase** U03 C03
- **Fecha** 30 Abr 2019
- **Cont** Entropía
- **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

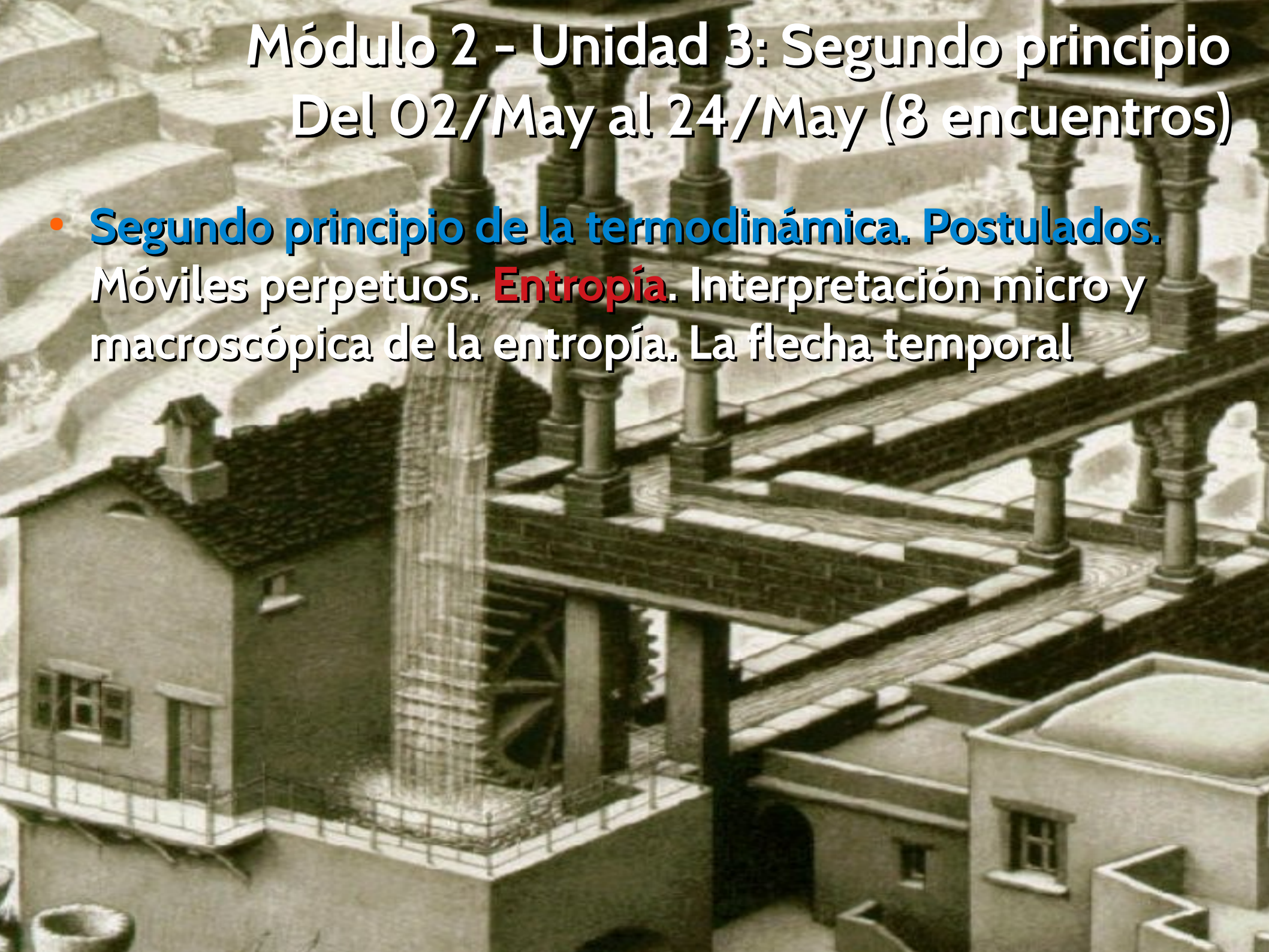
*Nada es gratis*



# Módulo 2 - Unidad 3: Segundo principio

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

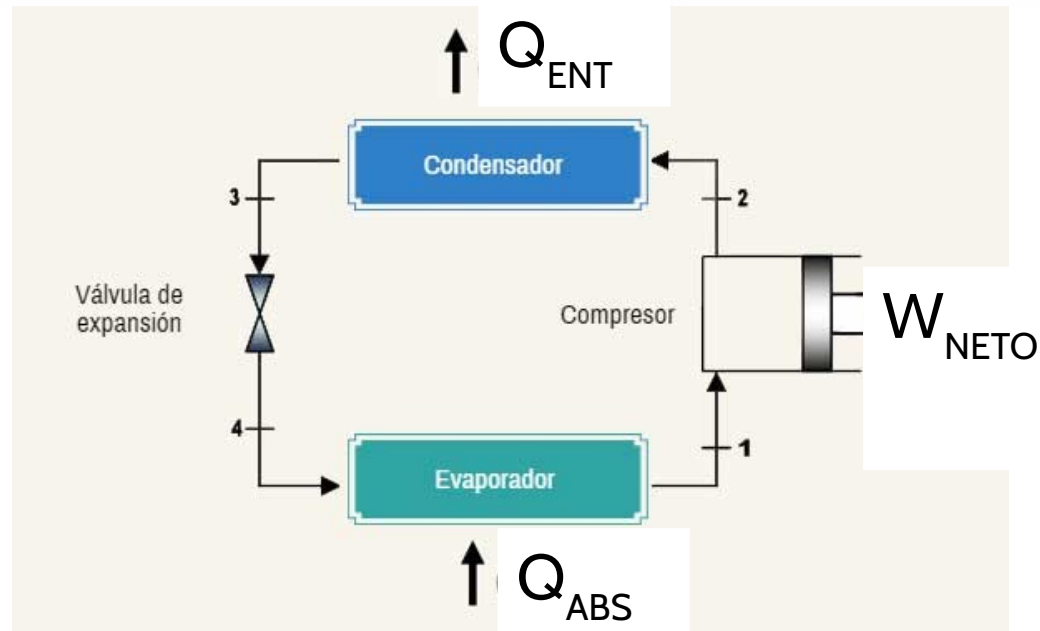
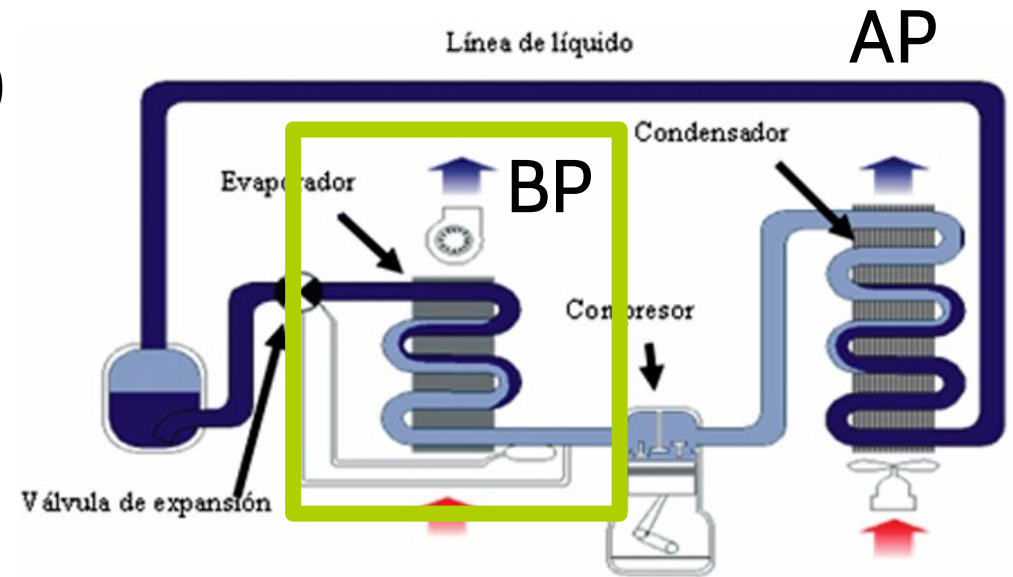
- **Segundo principio de la termodinámica. Postulados.** Móviles perpetuos. **Entropía.** Interpretación micro y macroscópica de la entropía. La flecha temporal



# Funcionamiento: refrigeración por compresión:

Líquido refrigerante: bajo punto de vaporización (típicamente  $-40^{\circ}\text{C}$ )

- 1) **Compresor**: el gas se comprime ( $W_{\text{NETO}}$ ) en forma adiabática y, en principio, reversible. Alta Presión (AP)
- 2) **Condensador**: se licúa e intercambia calor con la fuente caliente (Aire,  $Q_{\text{ENT}}$ ). Cambio de estado: calor latente, proceso isotérmico (AP)
- 3) **Válvula de expansión**: descompresión adiabática  $\rightarrow$  enfriamiento del líquido a baja presión (BP)
- 4) **Evaporador**: el líquido frío absorbe calor de la fuente fría (heladera,  $Q_{\text{ABS}}$ ) y se vaporiza: calor latente, proceso isotérmico (BP)
- Se reinicia el ciclo en el compresor





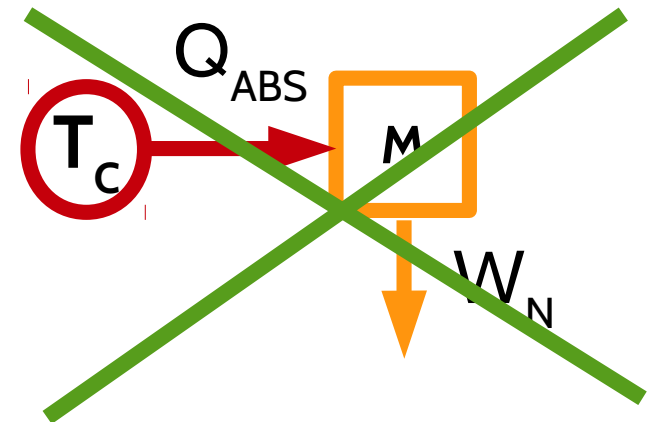
# Segundo principio de la termodinámica

- **Enunciado de Kelvin-Planck (K-P)**

*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.*

- Expresa un hecho empírico, y va por la negativa: nos dice lo que no es posible hacer
- El rendimiento de una máquina térmica siempre será menor que 1

$$\eta < 1$$

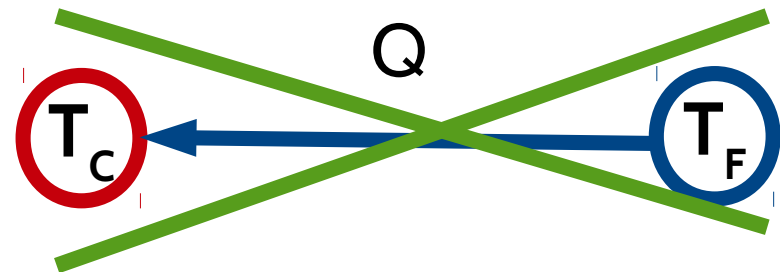
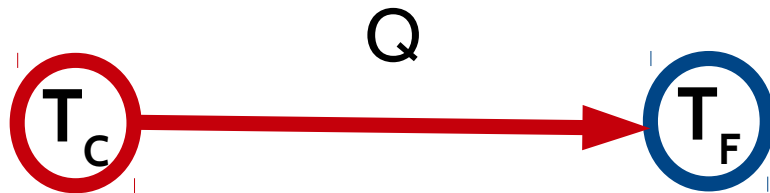


# Segundo principio de la termodinámica

- **Enunciado de Clausius**

*No es posible un proceso que tenga como único resultado la transferencia de calor de un cuerpo hacia otro más caliente.*

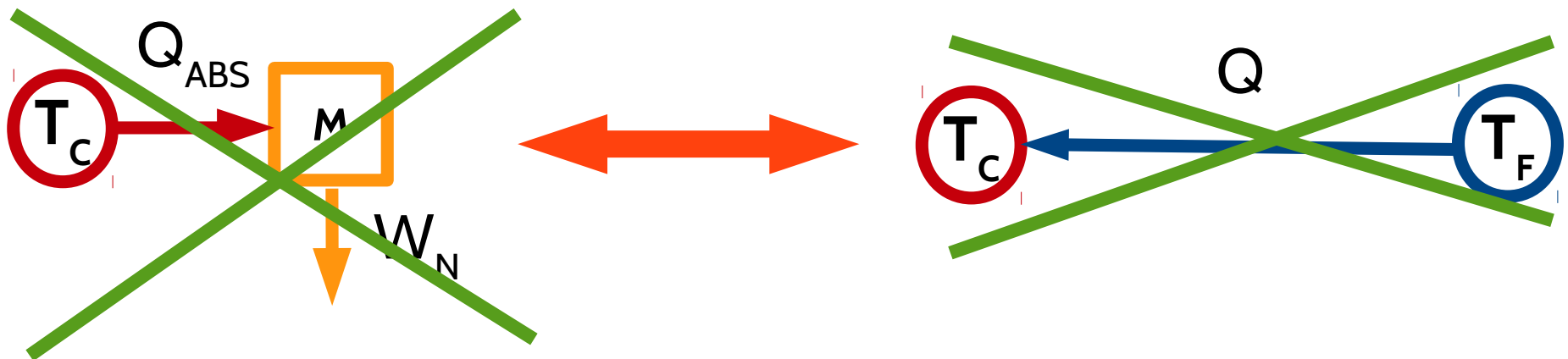
- Al igual que K-P, también expresa un hecho empírico, y también va por la negativa



- **Establece un sentido para el flujo espontáneo de calor de los focos calientes a los focos fríos y no al revés**

# Equivalencia

- Hemos visto que el no cumplimiento de un enunciado implica el no cumplimiento del otro enunciado →  
**Ambos enunciados del 2º principio son equivalentes**

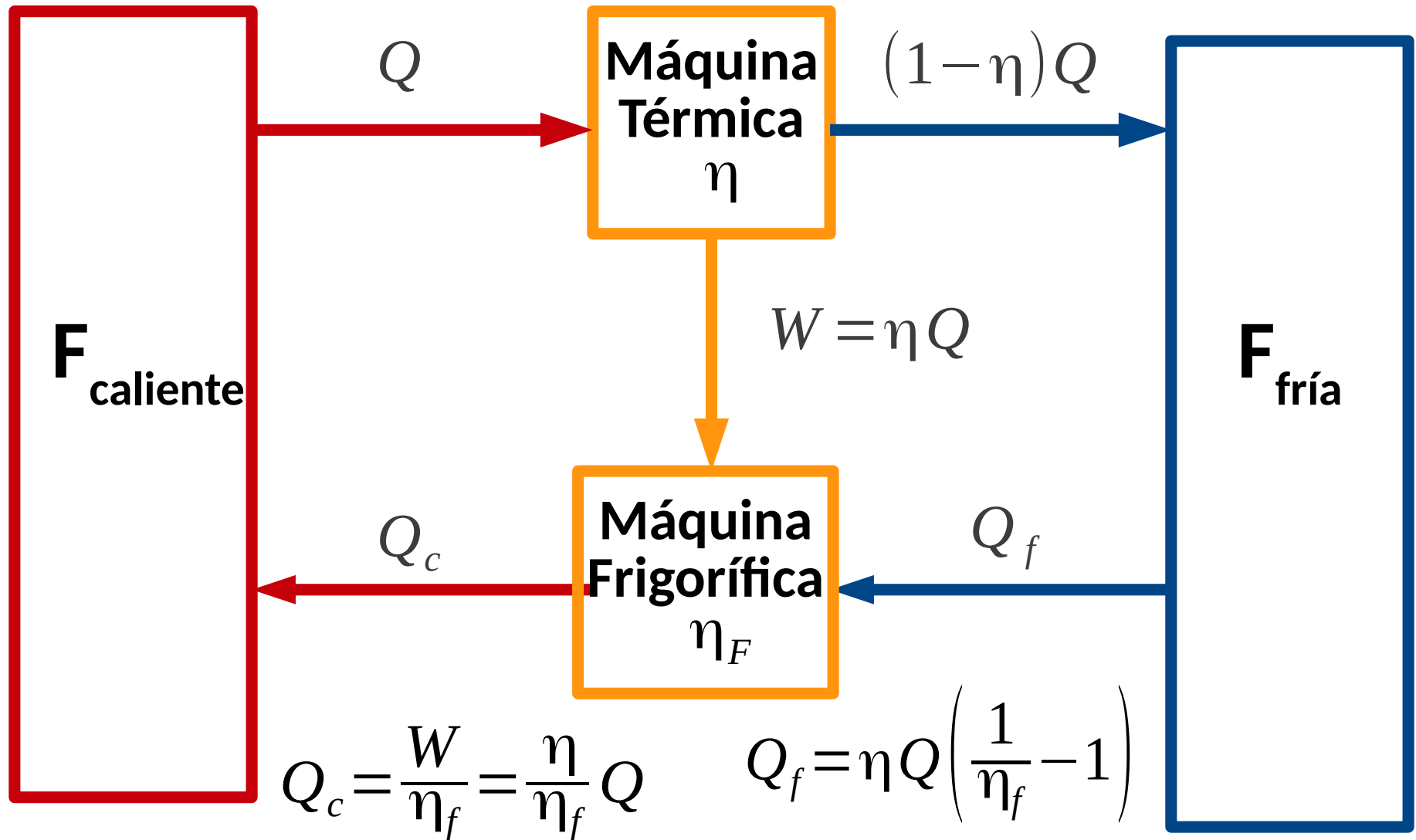


# Reversibilidad, otra vez

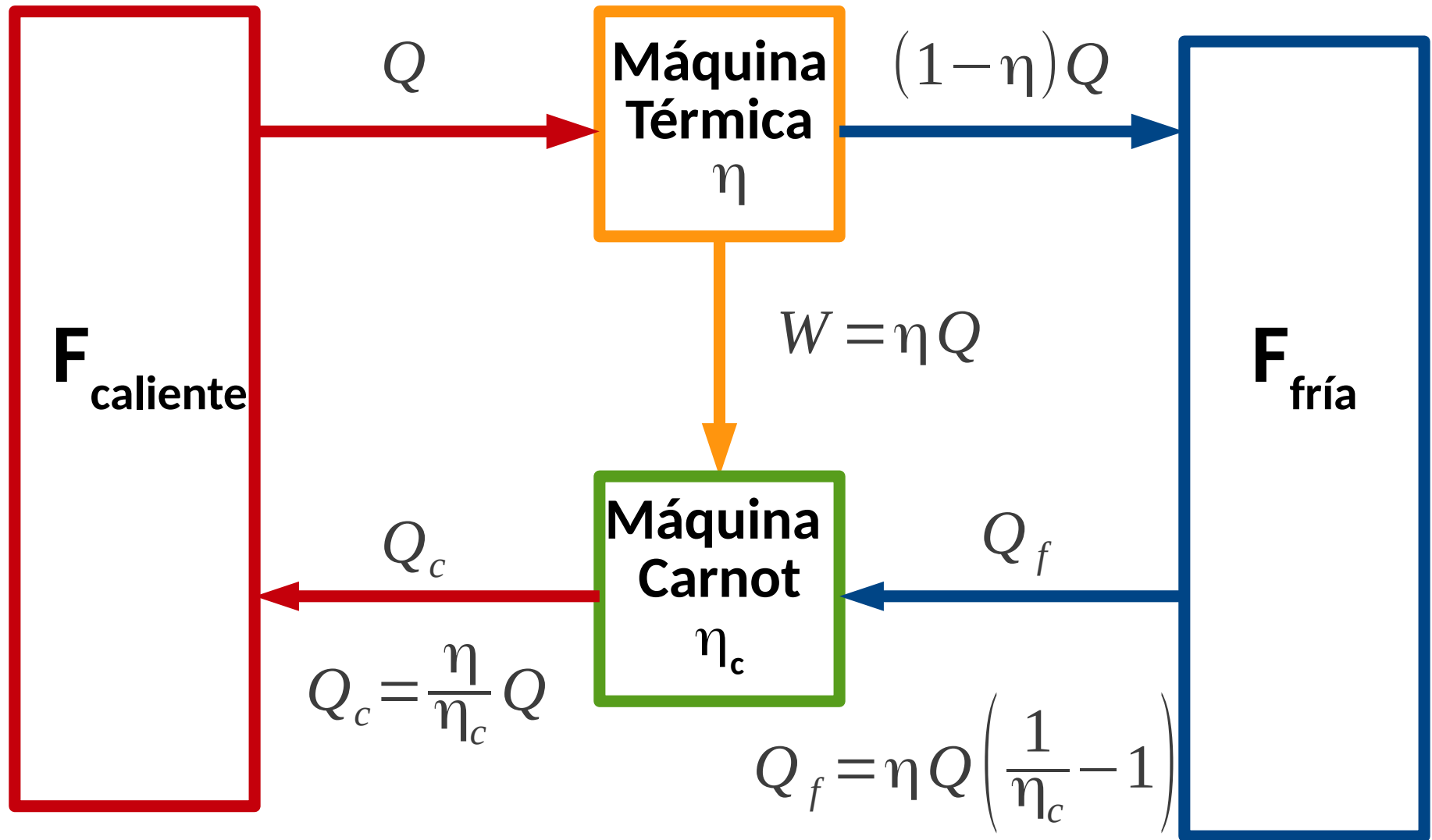
- *Podemos transformar íntegramente el trabajo en calor (estufa), pero no íntegramente el calor en trabajo (K-P)*
- **Proceso reversible →**
  - La transformación puede ocurrir en los dos sentidos de forma que el estado final del sistema y del entorno sea exactamente igual al inicial (sin huellas); ó
  - 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  $\Delta T$ , entonces hay irreversibilidad!!**



# Máquina reversible e irreversible



# Teorema de Carnot



- 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

- $\rightarrow \eta < \eta_c$ : Una máquina térmica tendrá menor rendimiento que una máquina de Carnot funcionando entre las mismas temperaturas

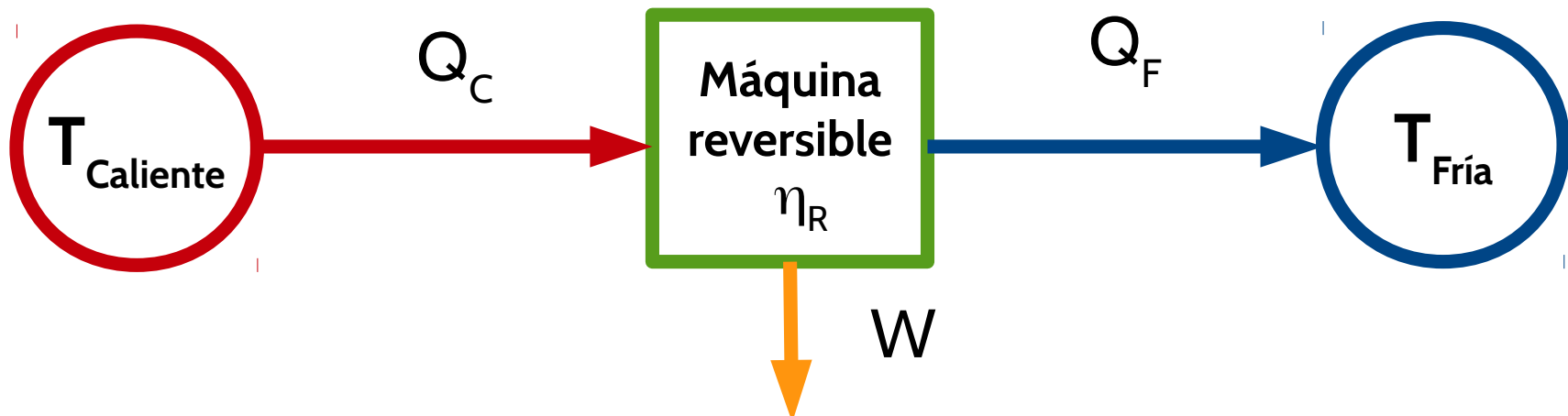
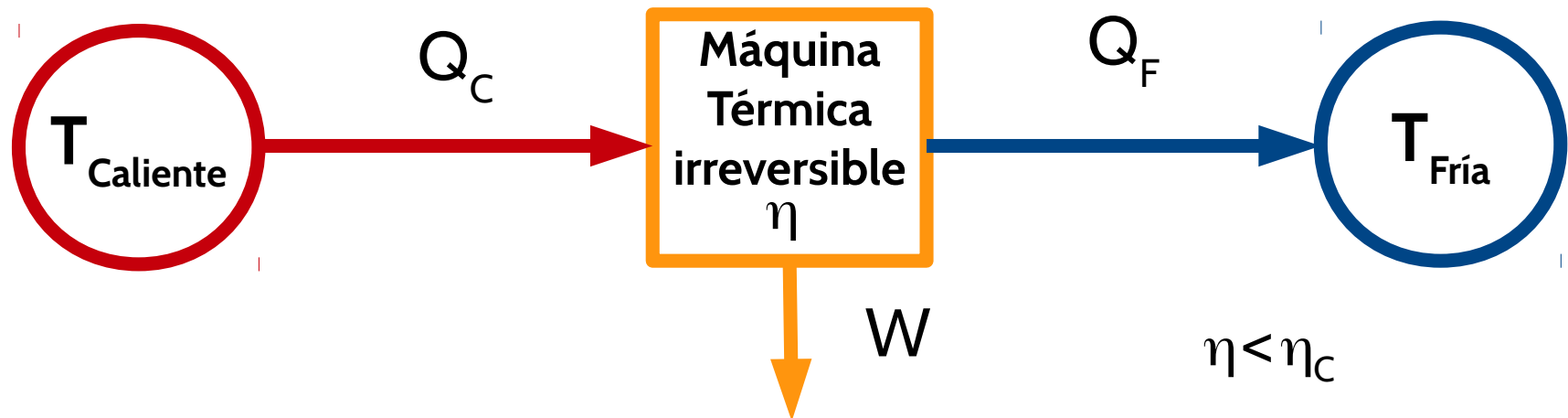


# Enunciados del segundo principio

- **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*

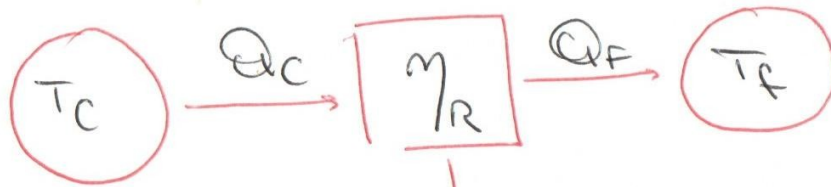
# Hacia otro enunciado, más formal

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



# Máquina térmica reversible

Máquina térmica reversible



*Solo reversibles*

$$\eta_R = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

*Estos para todos*

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

o bien:

$$\boxed{\frac{|Q_c|}{T_c} = \frac{|Q_f|}{T_f}}$$

la cantidad de calor que una máquina térmica toma o cede de la fuente es prop a su temperatura.

En una P.T.  $Q_f < 0$  y  $Q_c > 0 \Rightarrow$  Explicar los signos.

$$\frac{Q_c}{T_c} = - \frac{Q_f}{T_f} \Rightarrow$$

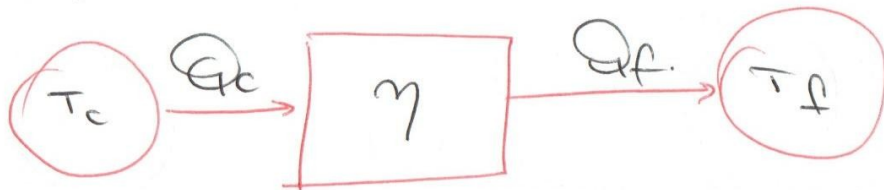
$$\boxed{\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0}$$

Ciclo.  
Reversible.



# Máquina térmica irreversible

Máquina térmica irreversible



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

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

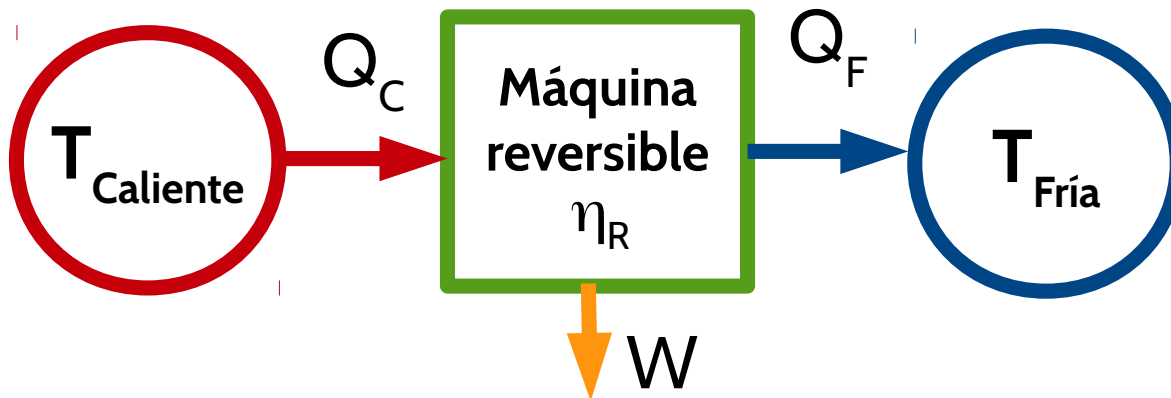
Una máquina irreversible produce unacant.  
Mayor de calor hacia la fuente fría  
pero el mismo calor tomado de la caliente  
 $\Rightarrow$  menos trabajo  $\Rightarrow$  menor rendimiento.

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

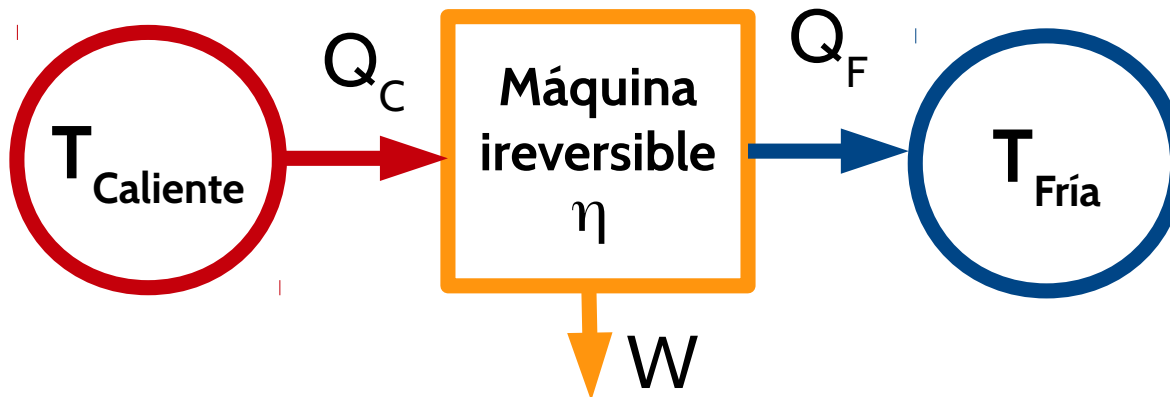
$$-\frac{Q_f}{T_f} > \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0.}$$

Máquina térmica irreversible

# Máquinas térmicas



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

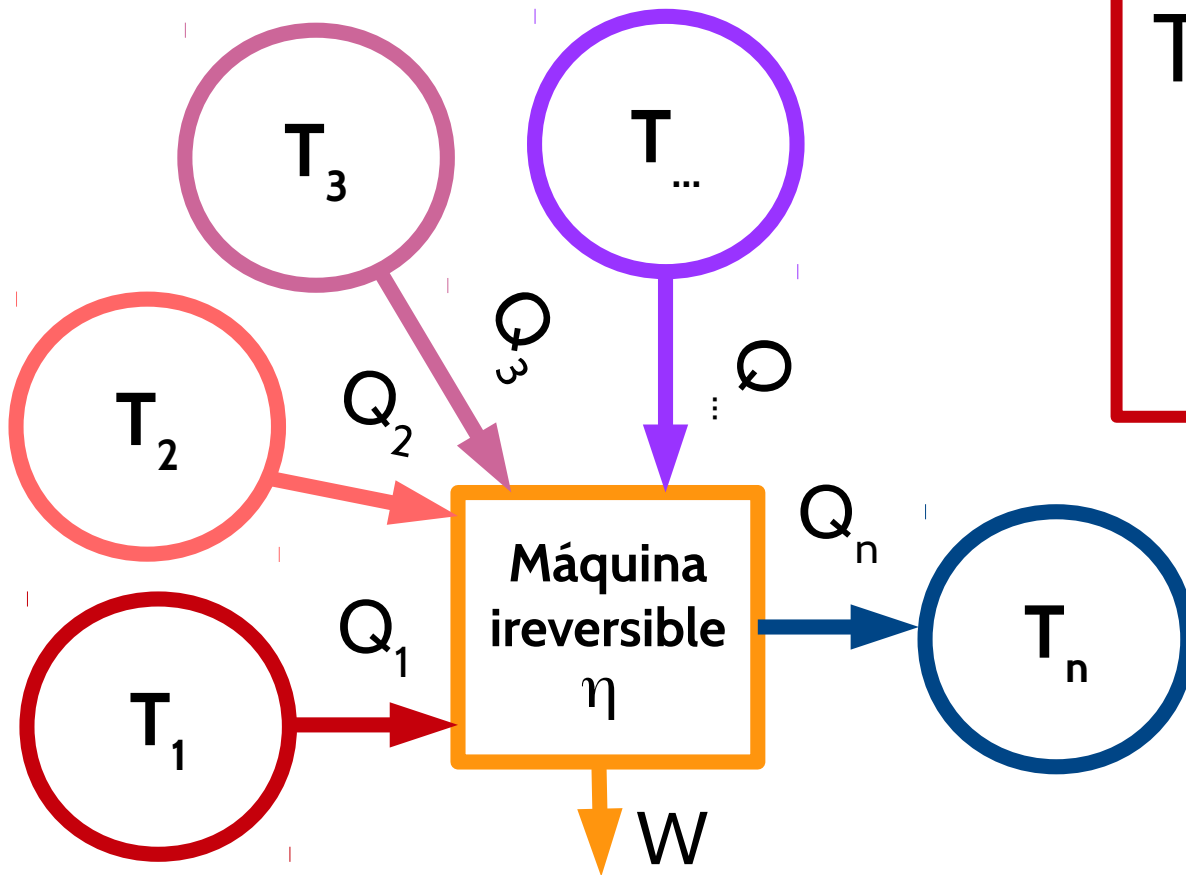


$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} < 0$$

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

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

# Dos focos térmicos $\rightarrow$ 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 ( $dQ = 0$ ).

$\Rightarrow$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{T_f} \frac{dQ}{T} + \int_{T_c} \frac{dQ}{T} + \int_{\text{resto del ciclo}} \frac{dQ}{T}$$

resto del ciclo

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  $\rightarrow$  teorema de Carnot.  
Sin 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<sup>do</sup> 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

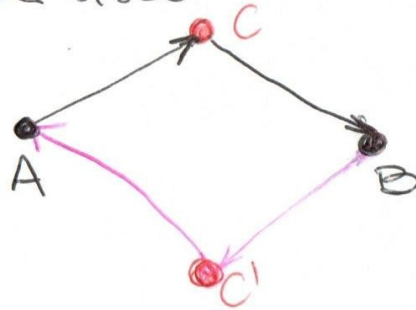
$$I = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$



# Para un ciclo cerrado

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  $-\int_{C'}^A \frac{dQ_R}{T} = \int_{C'}^B \frac{dQ_R}{T}$  lo que el ciclo es reversible.

$$\Rightarrow \boxed{\int_C^B \frac{dQ_R}{T} = \int_{C'}^B \frac{dQ_R}{T}} \Rightarrow \text{No depende del "camino" utilizado.}$$

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

$\Rightarrow$  función de Estado  $\Rightarrow$  ENTROPIA.

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

# 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

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

## 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:

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

# 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