

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

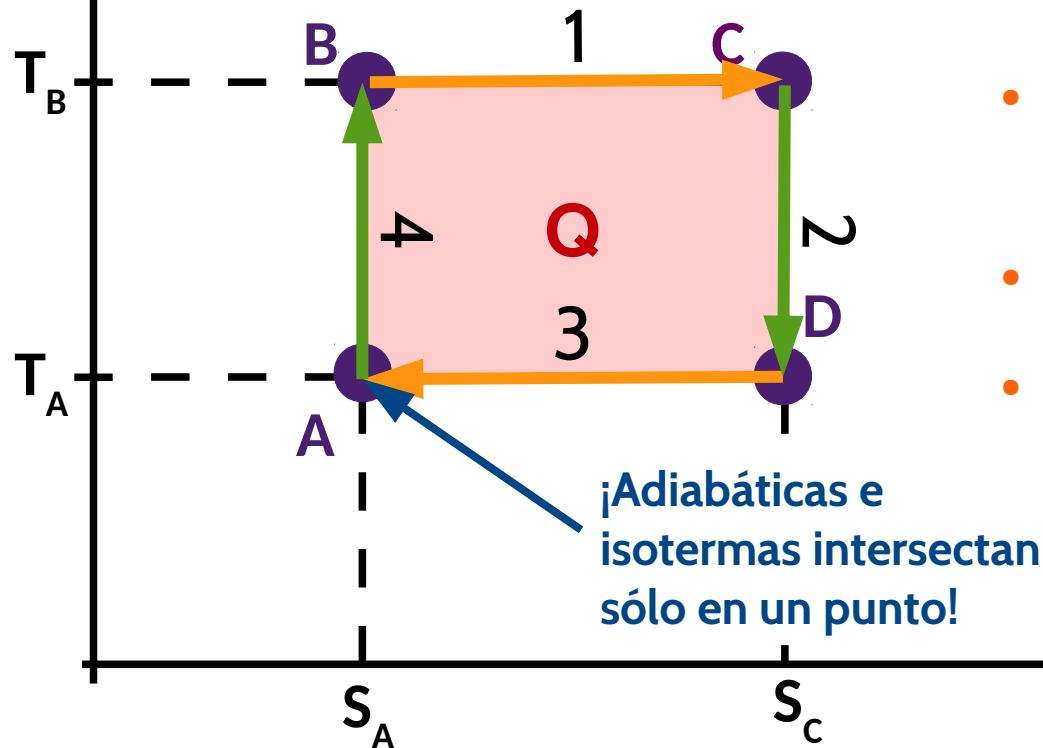
- * Unidades: $[S] = \text{J/K}$
- * Es una propiedad extensiva (depende de la cantidad de masa)
- * Como toda función de estado, es una magnitud relativa. La entropía absoluta se refiere a un estado estándar convencional: 100kPa y 0°C

- 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, $Q=W$**

$$dU = T dS - p dV$$

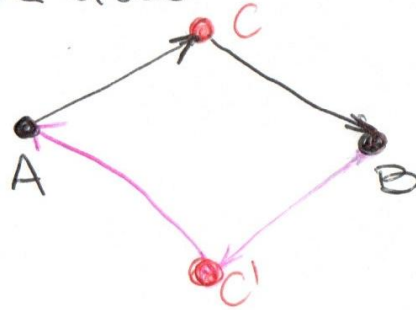
Transformaciones en el diagrama T-S

| 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

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



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

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

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

$$\Rightarrow \boxed{\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B \frac{dQ_R}{T}} \Rightarrow \text{No depende del "camino" utilizado.}$$

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

\Rightarrow función de Estado \Rightarrow ENTROPIA.

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

A horizontal banner image at the top of the slide. It depicts a bright, multi-colored aurora borealis (northern lights) in shades of green, yellow, orange, and red, arching over a dark, snow-covered mountain range under a dark sky.

Ciclo cerrado parcialmente reversible

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

Ejemplo: máquina irreversible, ej. 26, guía 02

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!