

# Universidad Nacional de Río Negro

## Física III B – 2020

- **Unidad** 03
- **Clase** U03 C04 / 17
- **Fecha** 19 May 2020
- **Cont** Entropía en aumento
- **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

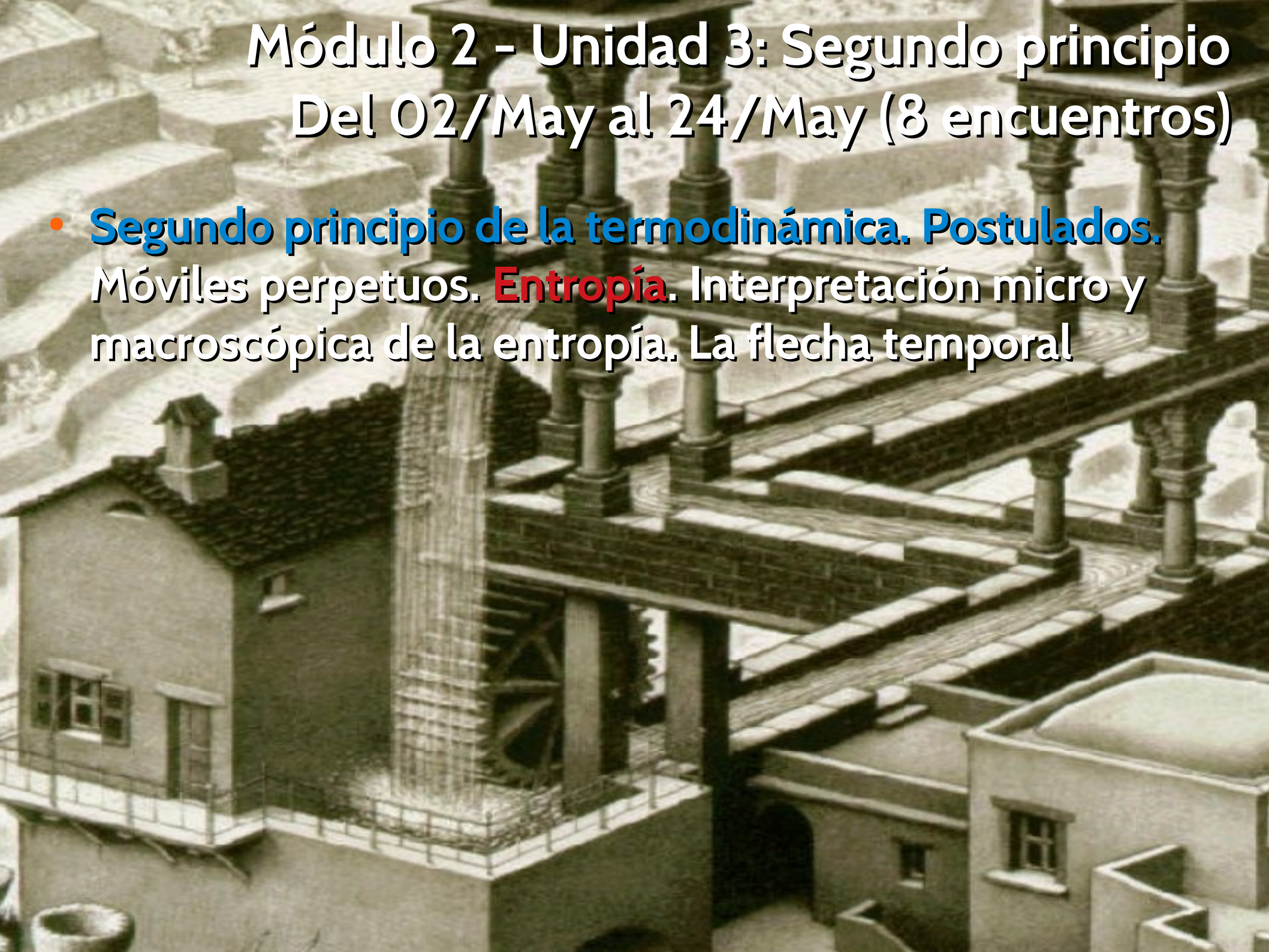
*Nada es gratis*



# 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



# 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:  $[S]=J/K$

\* 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:

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



# Estado de referencia, $S_0$

- Para una transformación, tenemos

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = nC_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \quad \text{ó}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = nC_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

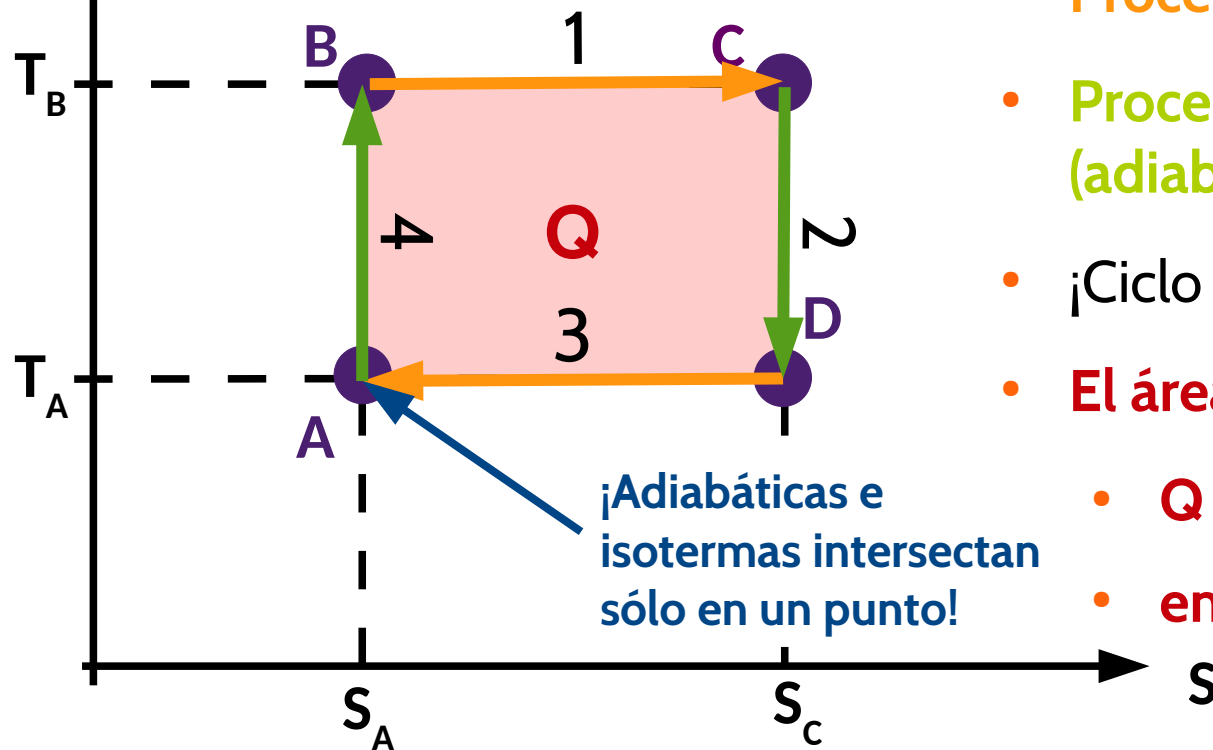
- Considerando el estado de referencia para  $S$ ,  $S_0$ ,

$$S_1 = S_0 + nC_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right), \quad \text{ó}$$

$$S_1 = S_0 + nC_p \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$$

# Diagrama T-S

- Así como trabajamos con transformaciones en el diagrama (p,V), vemos que T y S son variables conjugadas →  $dU = T dS - p dV$
- Estado: (p,V,T,n) → (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,  $Q=W$**

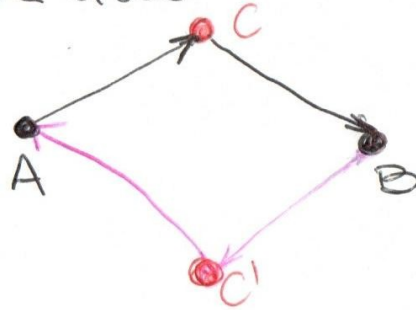
# Transformaciones en el diagrama T-S

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 solo depende de los estados inicial y final.

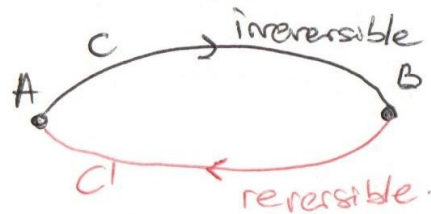
$\Rightarrow$  función de Estado  $\Rightarrow$  ENTROPIA.

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



# Ciclo cerrado parcialmente reversible

En un ciclo cerrado,



En este caso  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$  afirma la desigualdad.

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

Porque es reversible

$$\Rightarrow \int_{C'} \frac{dQ_R}{T} > \int_A^B \frac{dQ_I}{T}$$

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

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!

$$\Delta S_{\text{SIS}} = S_B - S_A \geq 0$$

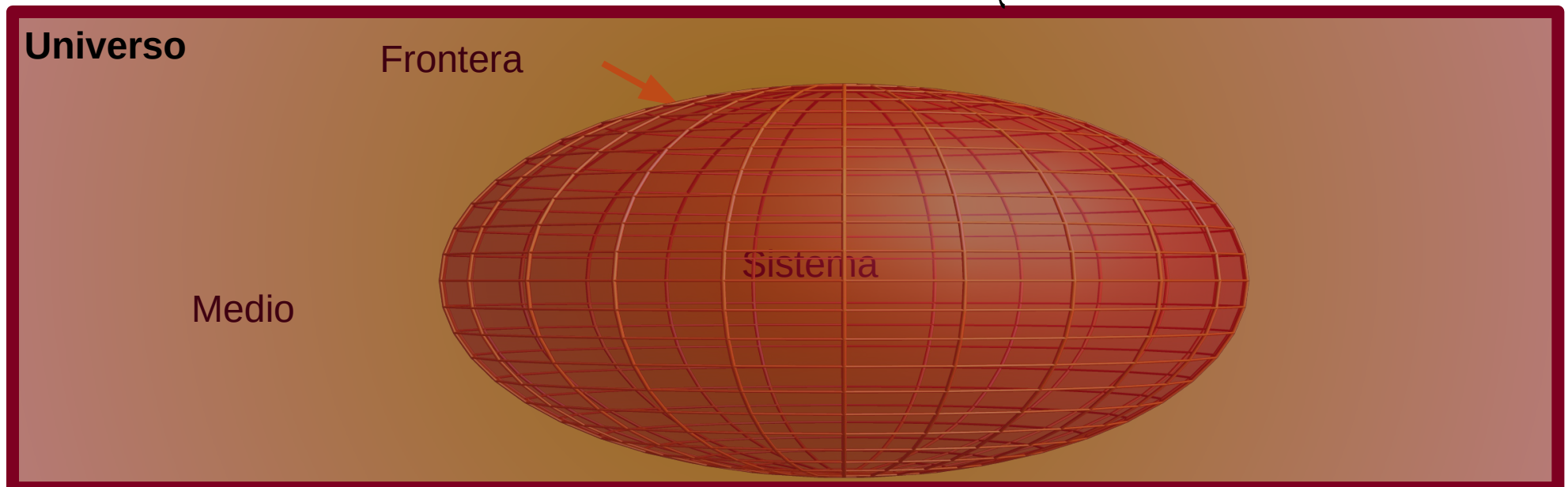
# Universo: la entropía total nunca decrece

- 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.

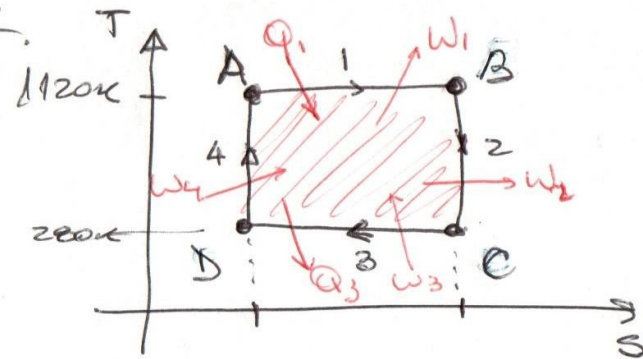
$$Q_1 = 4 \text{ MJ}$$

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

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

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

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



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

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

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

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{med}} = 0 + 0 = 0. \quad \text{proceso reversible.}$$

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

$$\gamma C_p > C_V.$$

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

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

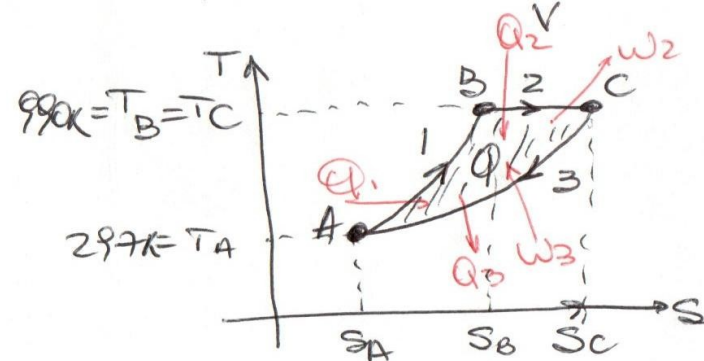
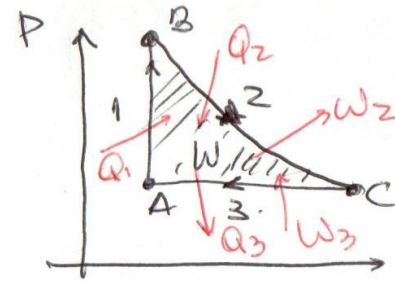
$$Q_3 = -58106,3 \text{ J} \quad W_3 = -23642,5 \text{ J}$$

$\Rightarrow$  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

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

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

$$\Rightarrow \Delta S_1 = 4,1035 \text{ mol} \cdot \underbrace{\frac{3}{2} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}_{51,18 \text{ J/K}} \cdot \ln \left( \frac{337750 \text{ Pa} \cdot 0,11^{5/3} \text{ m}^3}{101325 \text{ Pa} \cdot 0,1^{5/3} \text{ m}^3} \right)$$

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

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

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

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

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

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

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

# Ejemplo: máquina irreversible, ej. 26, guía 03

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

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

$$Q_3 = -58106,3 \text{ J} \quad T_A = 297 \text{ K.}$$

Para 1a fnt, a temperatura no conta!.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S_{med} &= -\frac{|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \\ &= -\frac{|Q_1 + Q_2|}{T_B} + \frac{|Q_3|}{T_A} \\ &= -\frac{76128 \text{ J}}{990 \text{ K}} + \frac{58106,3 \text{ J}}{297 \text{ K}} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{ind} = -76,90 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 198 \frac{\text{J}}{\text{K}} = +122,11$$

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

# 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!



# Segundo principio de la termodinámica

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

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

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

Universo

Frontera

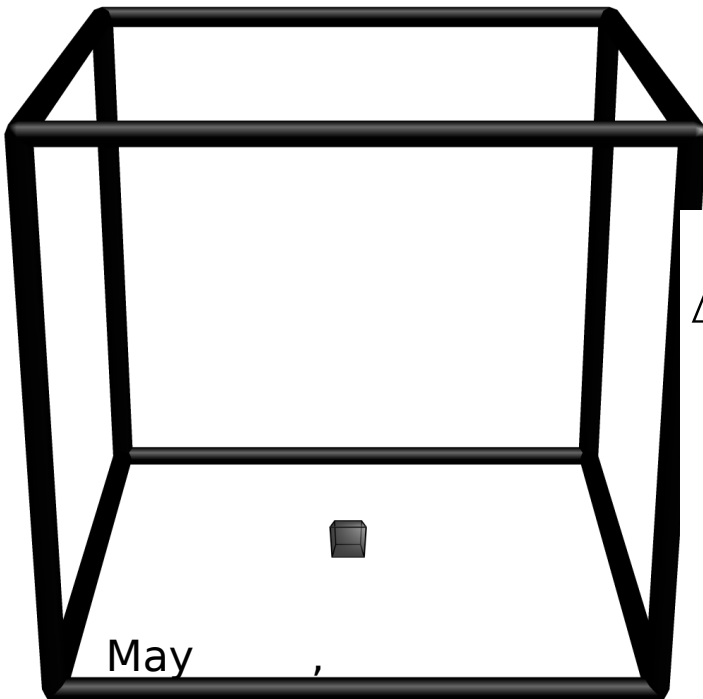
Medio

Sistema

# La flecha temporal

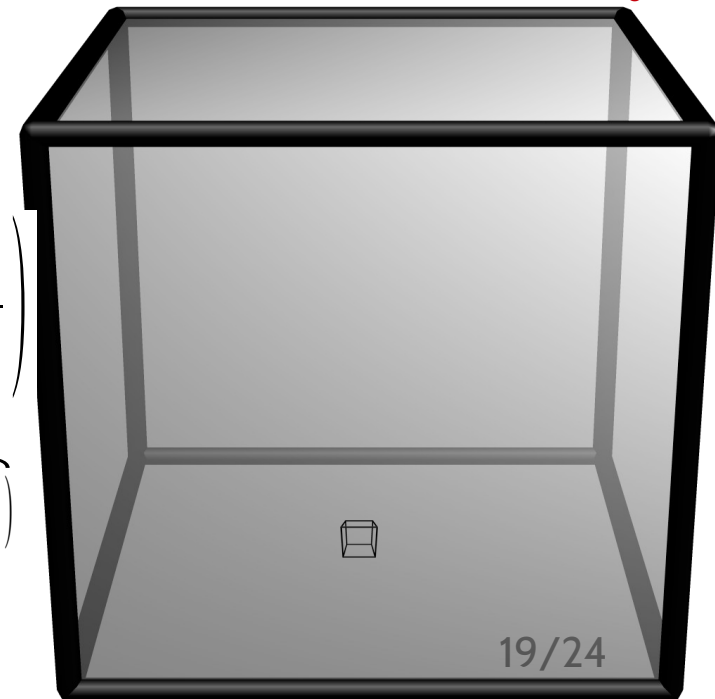
- El tiempo avanza en la dirección en la que la entropía total del Universo aumenta
- Esto ocurre por la relación entre la irreversibilidad y el aumento de la entropía

Estado inicial: recipiente al vacío,  
gas encerrado en un volumen 1/10



$$\Delta S_U = nC_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$
$$\Delta S_U = \underbrace{nC_p \ln(10)}_{>0} + \underbrace{nC_v \ln(0.1)}_{<0}$$
$$C_p > C_v \rightarrow \Delta S_U > 0$$

Estado final: el gas ocupa todo el  
volumen irreversiblemente ( $\Delta S_U > 0$ )





# 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:**

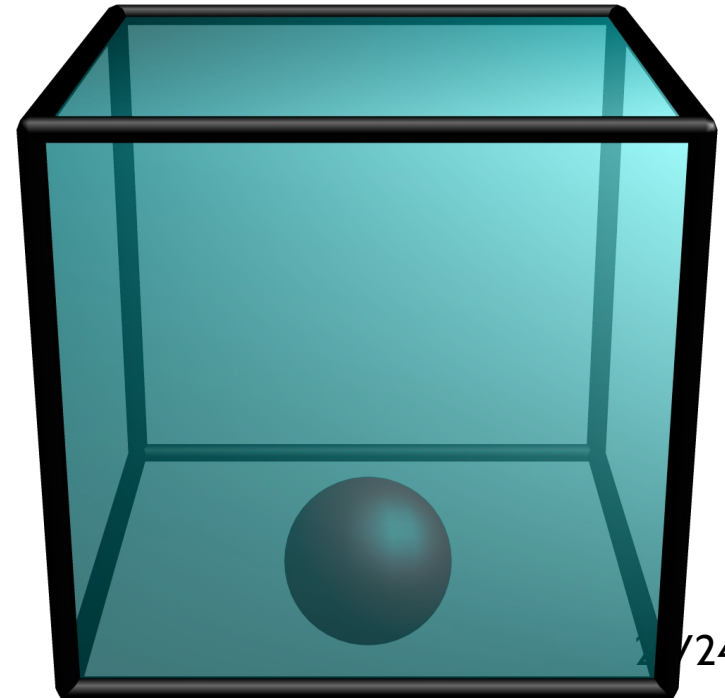
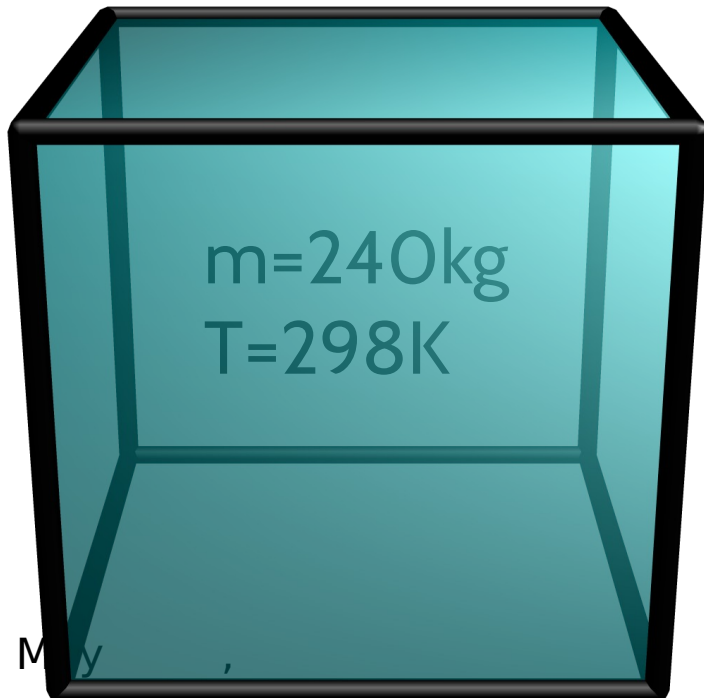
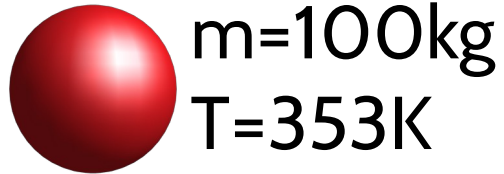
→ el tiempo transcurre en la dirección en la que la entropía del Universo aumenta

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

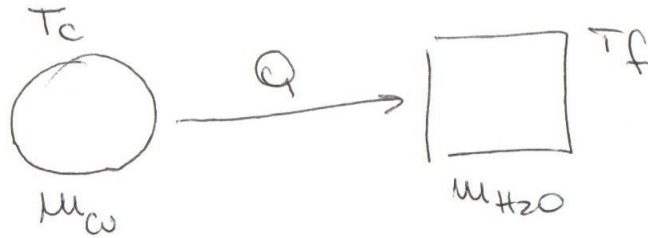


# Hagamos un problema

- Una esfera de cobre de  $m=100\text{kg}$  a  $80^\circ\text{C}$  se arroja en un tanque adiabático con 240L de agua a  $25^\circ\text{C}$ . Calcule la temperatura de equilibrio y el cambio total de entropía.



# Calculamos la temperatura de equilibrio



$T$  de equilibrio.

$$T_c = 353 \text{ K}$$

$$m_c = 100 \text{ kg}$$

$$C_c = 0,385 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$T_H = 298 \text{ K}$$

$$m_H = 240 \text{ kg}$$

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

$$m_c C_c (T_c - T) = m_H C_H (T - T_H)$$

$$m_c C_c T_c - m_c C_c T = m_H C_H T - m_H C_H T_H$$

$$m_c C_c T_c + m_H C_H T_H = m_H C_H T + m_c C_c T$$

$$m_c C_c T_c + m_H C_H T_H = (m_H C_H + m_c C_c) T$$

$$\Rightarrow T = \frac{m_c C_c T_c + m_H C_H T_H}{m_H C_H + m_c C_c}$$

Poniendo números  $T = 300 \text{ K}$   
temperatura de equilibrio

# Y los cambios de entropía

$$\Delta S_c = \int_{T_c}^T \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_c}^T \frac{m_c c_c dT}{T} = m_c c_c \int_{T_c}^T \frac{dT}{T} = m_c c_c \ln\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

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

En el agua:

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

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

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

El intercambio de Calor produjo un aumento de Entropía del Universo  $\rightarrow$  proceso irreversible



# El proceso es irreversible

- Entonces:

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

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

- El proceso es irreversible y la entropía del Universo aumentó
- ¿Por qué usamos un proceso reversible para calcular  $\Delta S$ ?

**Porque es una función de estado y no depende del proceso**

