

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

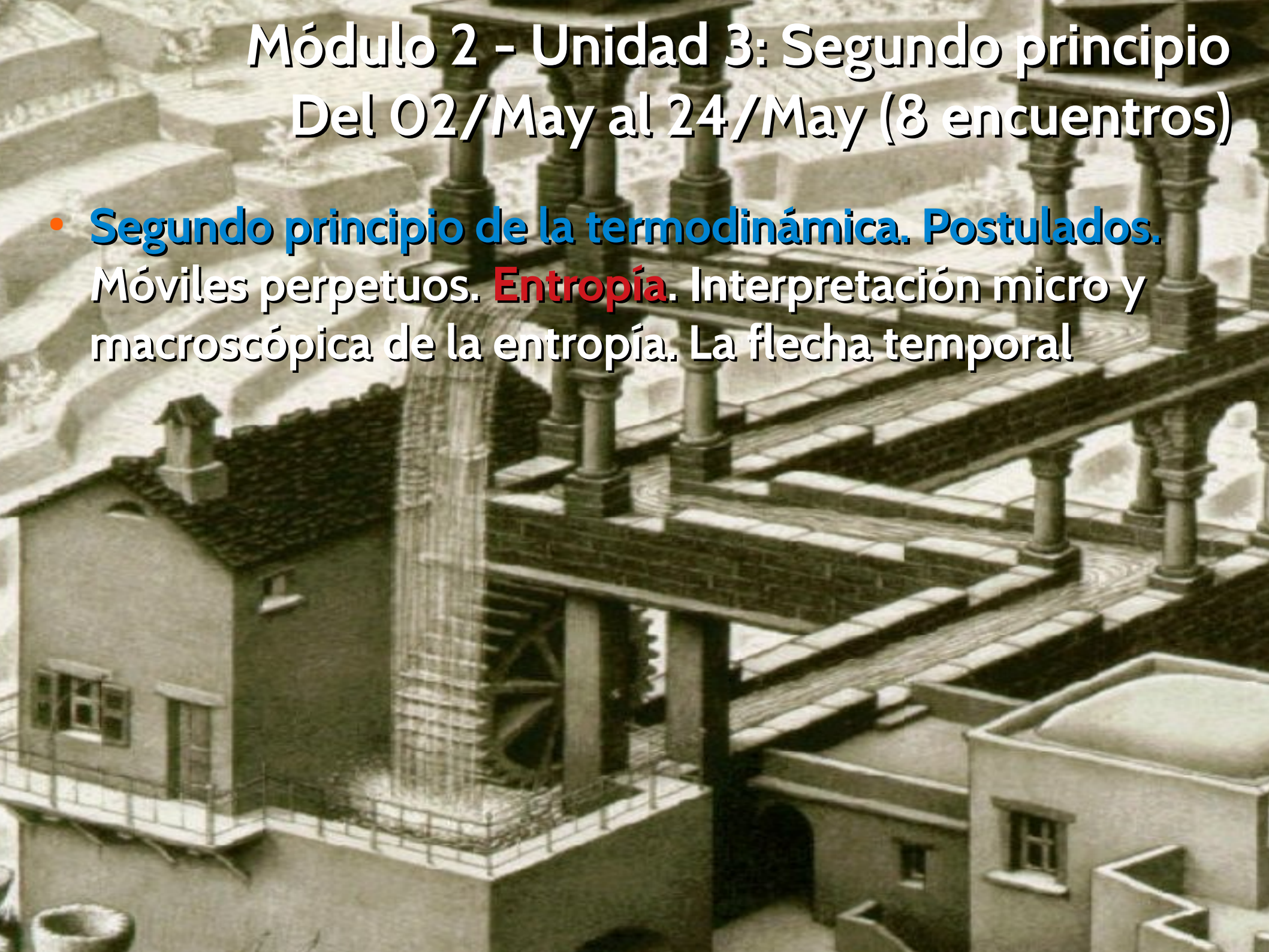
Segundo Principio

Nada es gratis

Módulo 2 - Unidad 3: Segundo principio

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

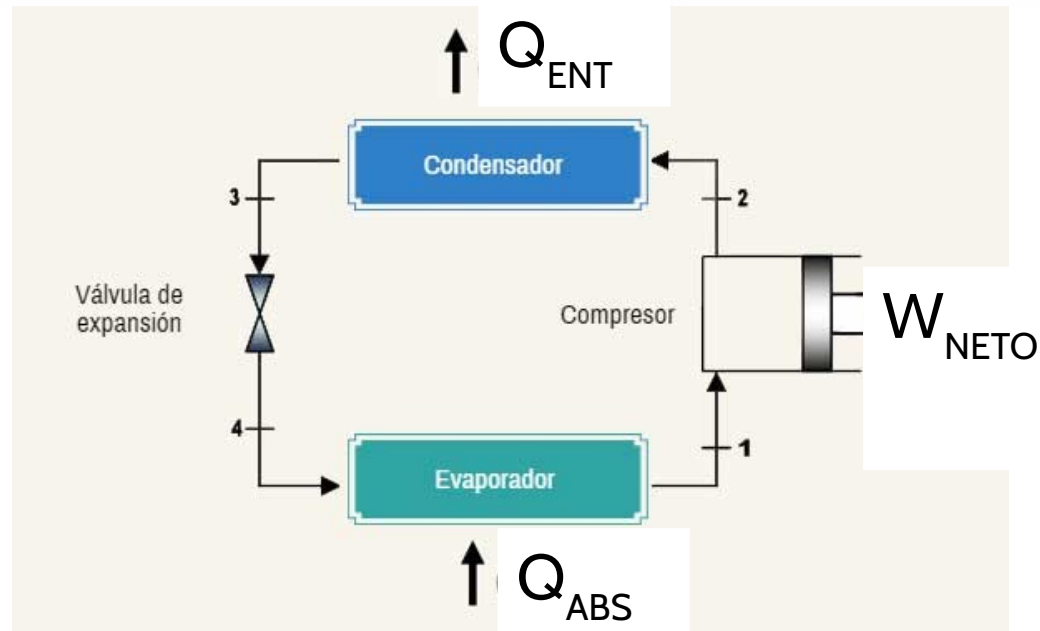
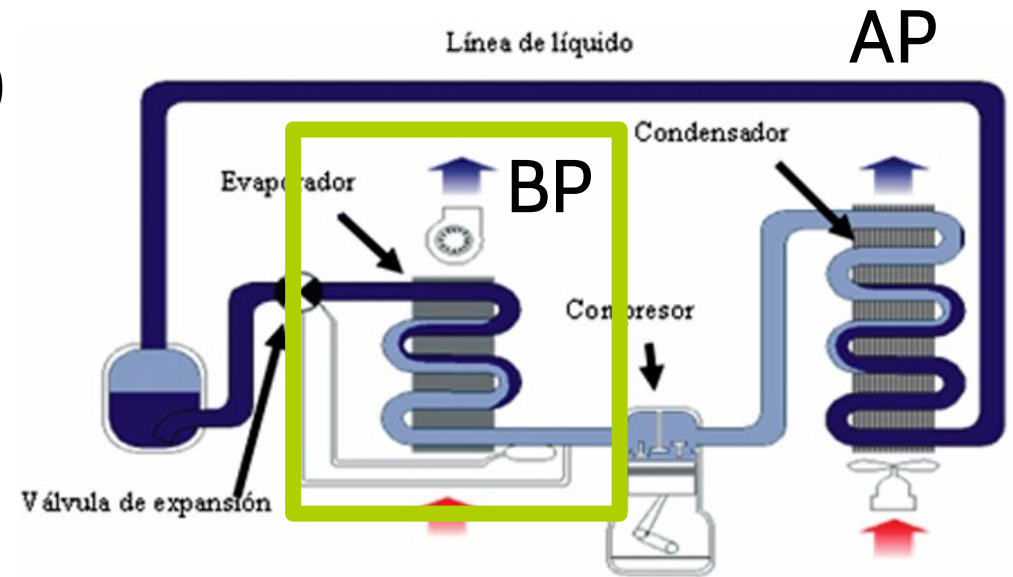
- **Segundo principio de la termodinámica. Postulados.** Móviles perpetuos. **Entropía.** Interpretación micro y macroscópica de la entropía. La flecha temporal



Funcionamiento: refrigeración por compresión:

Líquido refrigerante: bajo punto de vaporización (típicamente -40°C)

- 1) **Compresor**: el gas se comprime (W_{NETO}) en forma adiabática y, en principio, reversible. Alta Presión (AP)
- 2) **Condensador**: se licúa e intercambia calor con la fuente caliente (Aire, Q_{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_{ABS}) y se vaporiza: calor latente, proceso isotérmico (BP)
- Se reinicia el ciclo en el compresor



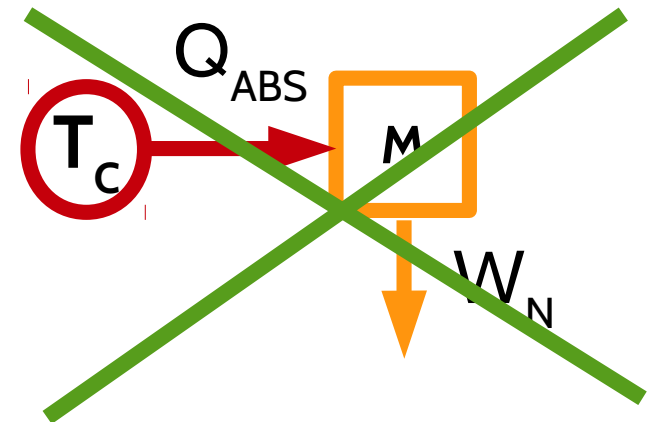
Segundo principio de la termodinámica

- **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

$$\eta < 1$$

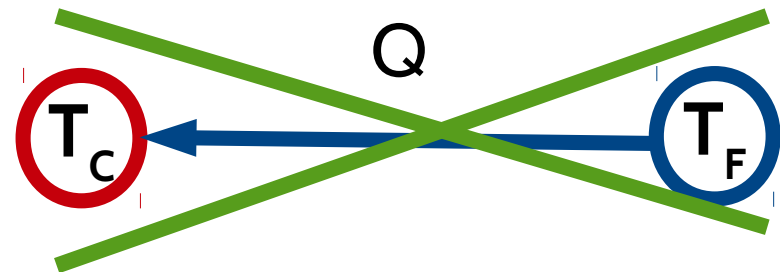
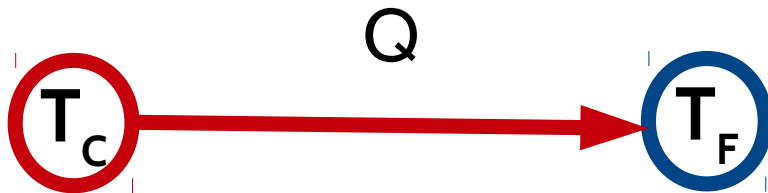


Segundo principio de la termodinámica

- **Enunciado de Clausius**

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

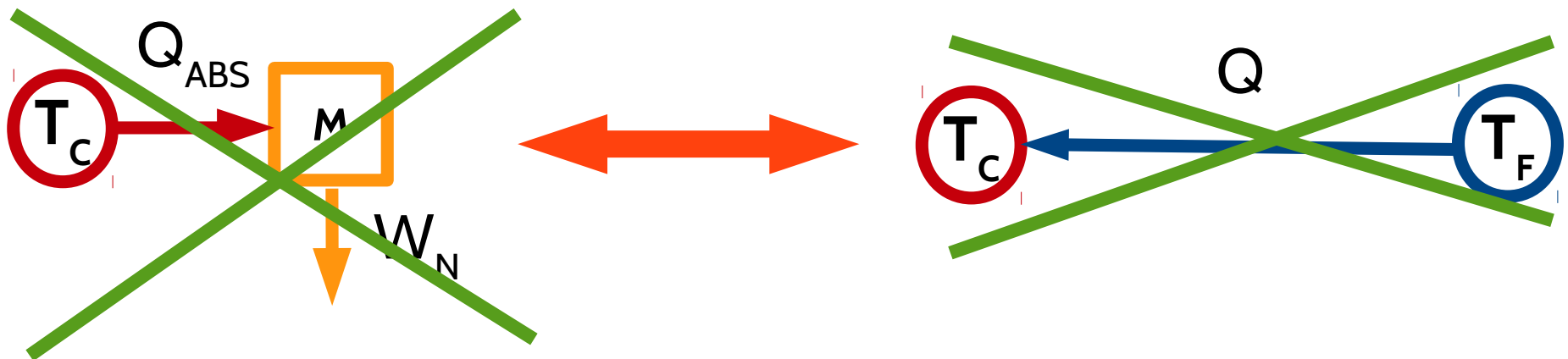
- Al igual que K-P, también expresa un hecho empírico, y también va por la negativa



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

Equivalencia

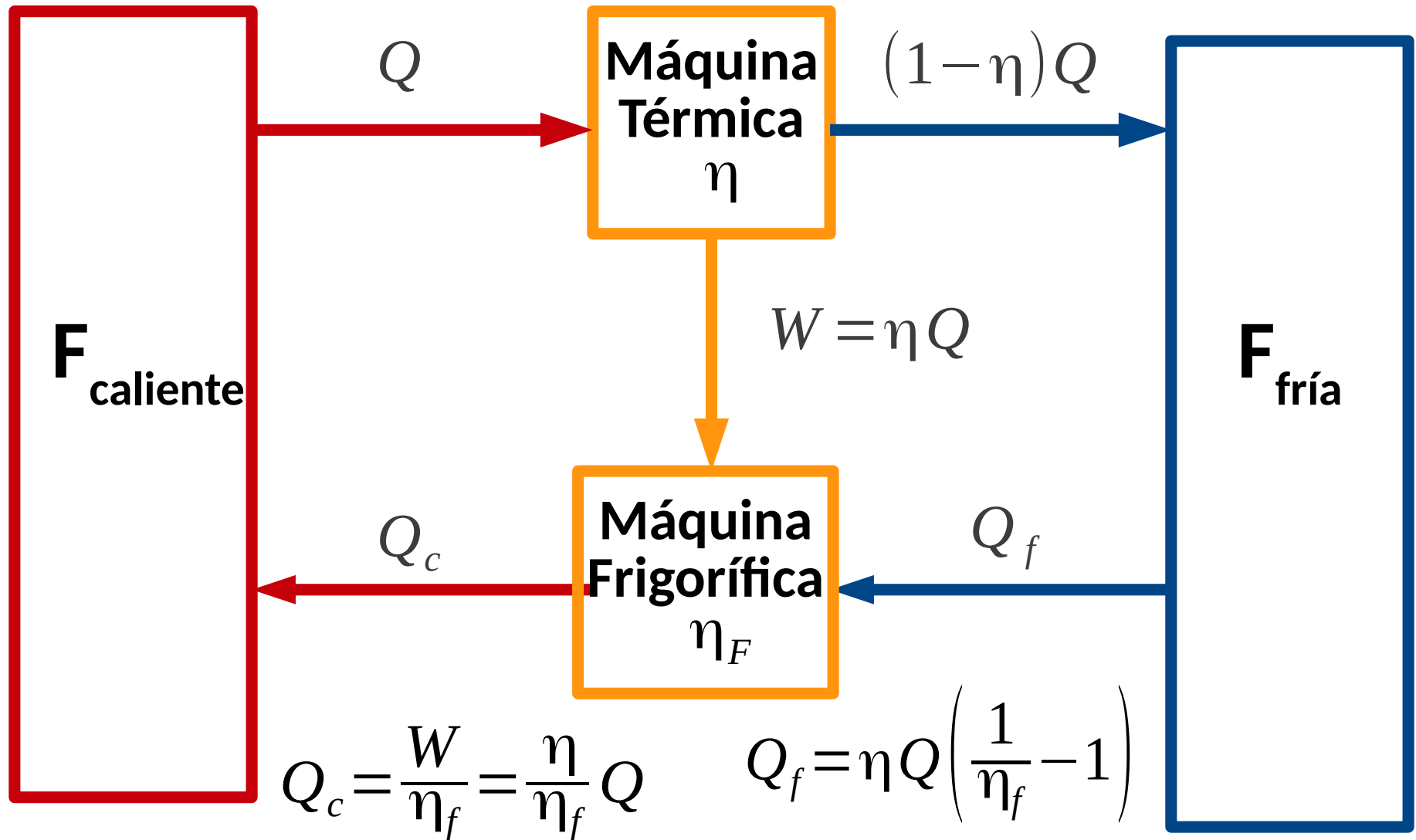
- Hemos visto que el no cumplimiento de un enunciado implica el no cumplimiento del otro enunciado →
Ambos enunciados del 2° principio son equivalentes



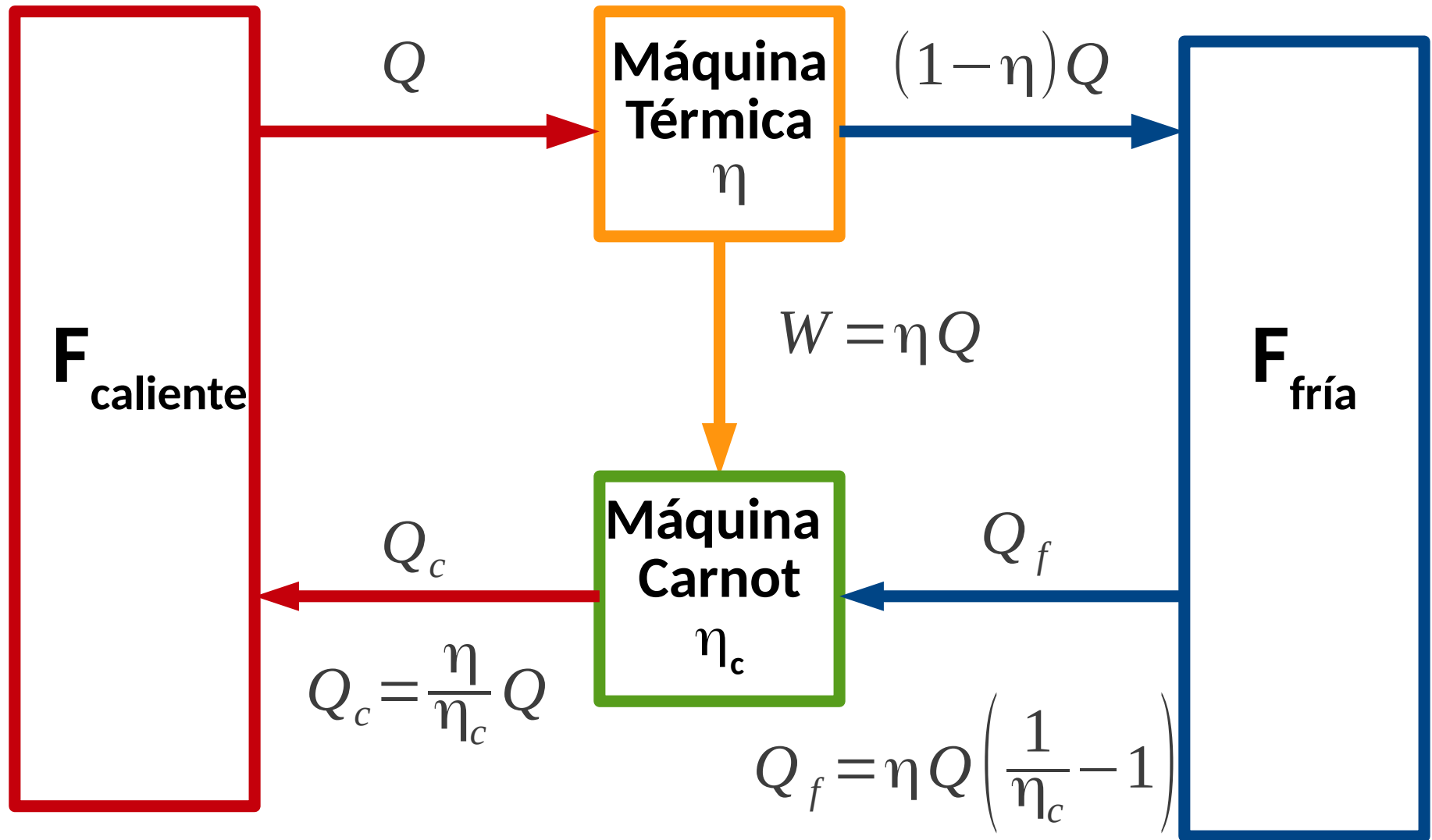
Reversibilidad, otra vez

- *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 ΔT , 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

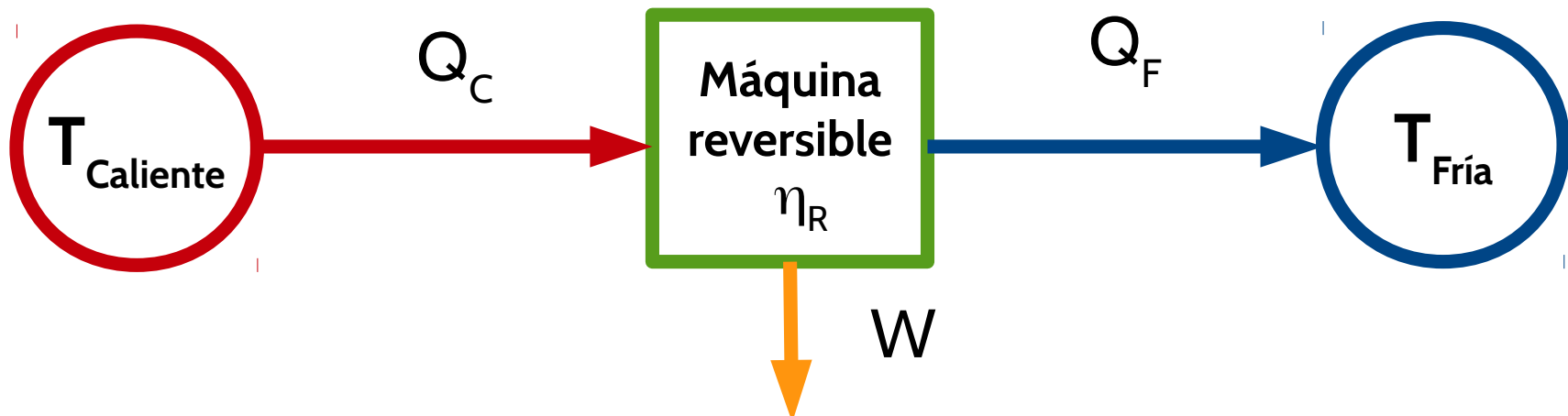
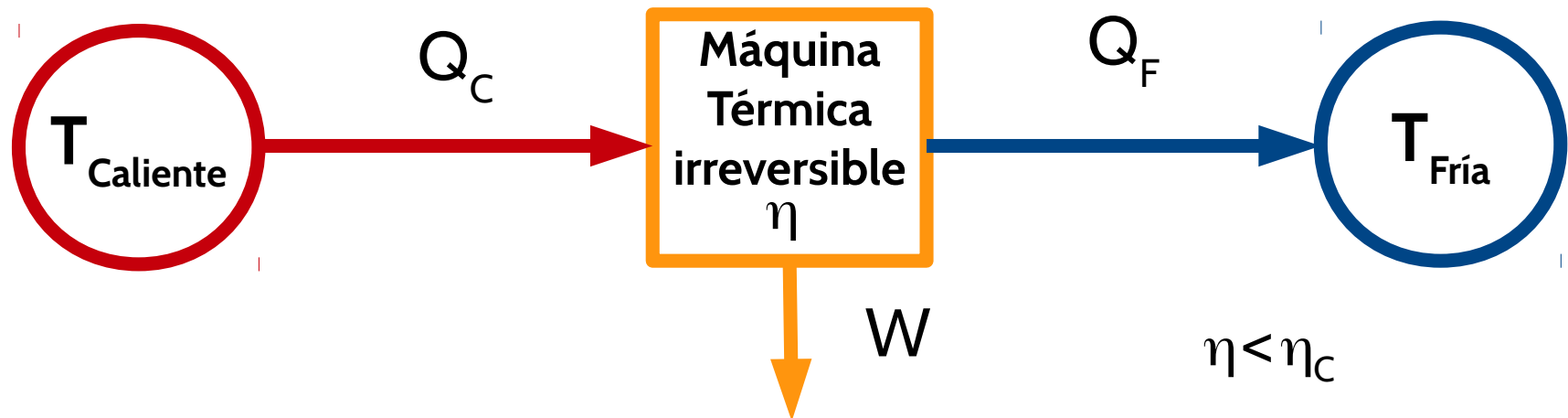
- $\rightarrow \eta < \eta_c$: Una máquina térmica tendrá menor rendimiento que una máquina de Carnot funcionando entre las mismas temperaturas

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*

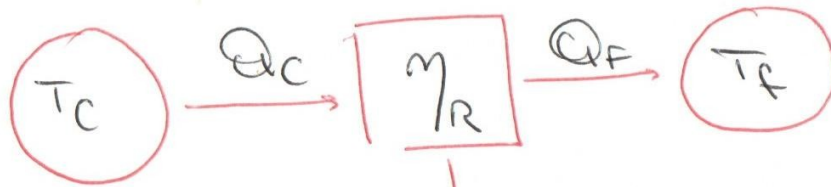
Hacia otro enunciado, más formal

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



Máquina térmica reversible

Máquina térmica reversible



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

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

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

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.

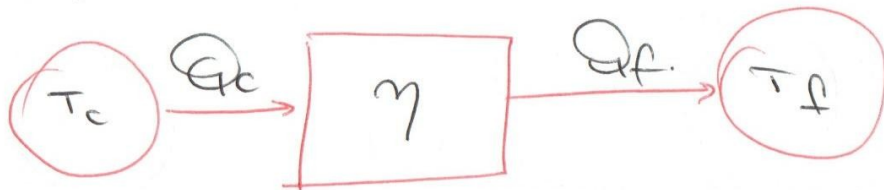
$\frac{Q_c}{T_c} = - \frac{Q_f}{T_f}$

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

Ciclo.
Reversible.

Máquina térmica irreversible

Máquina térmica irreversible



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

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

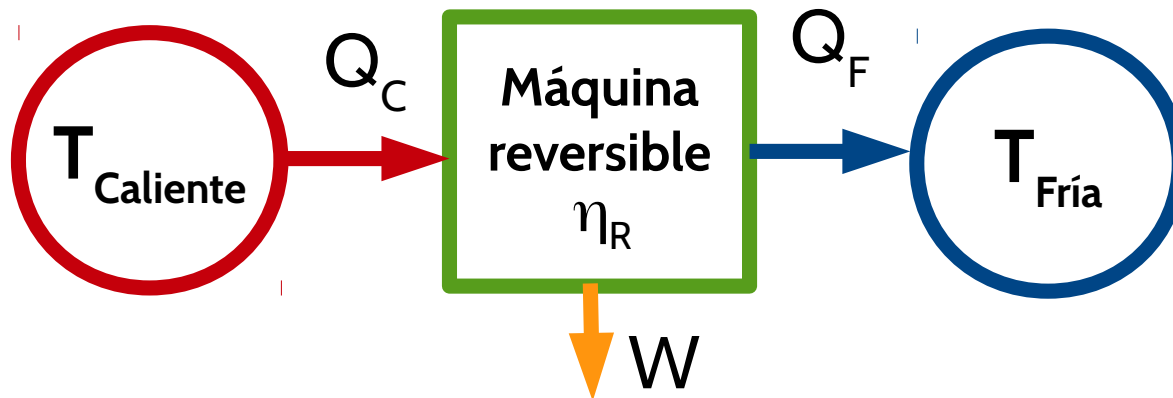
Una máquina irreversible produce unacant.
Mayor de calor hacia la fuente fría
pero el mismo calor tomado de la caliente
 \Rightarrow menos trabajo \Rightarrow menor rendimiento.

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

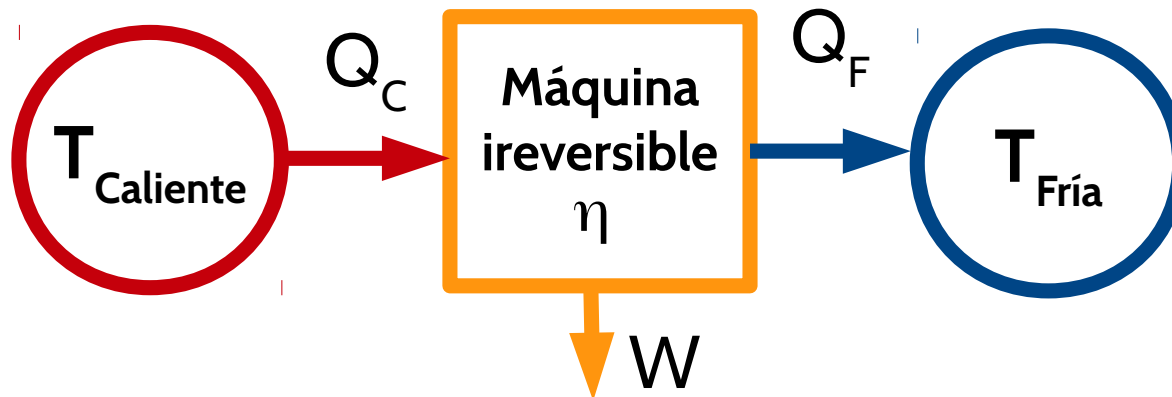
$$-\frac{Q_f}{T_f} > \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0.}$$

Máquina térmica irreversible

Máquinas térmicas



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

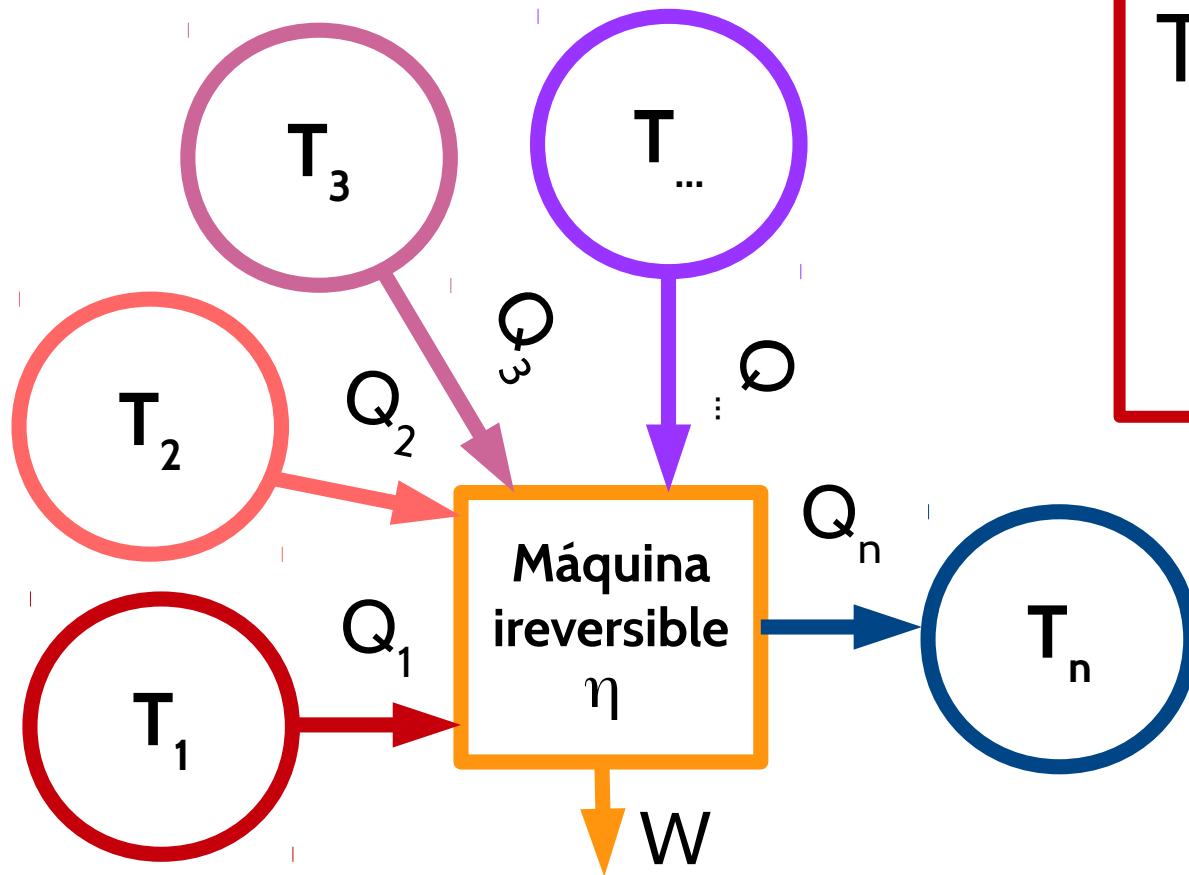


$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} < 0$$

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

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

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

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^{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

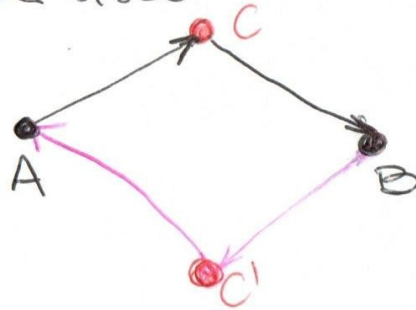
$I > 0$: proceso imposible

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

Para un ciclo cerrado

En un ciclo cerrado reversible

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



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

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

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

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

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

\Rightarrow función de Estado \Rightarrow ENTROPÍA.

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

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

Transformaciones Gas Ideal y entropía

Gas ideal; T y V

$$dS = \frac{dQ_r}{T} \quad \text{y} \quad TdS = dU + dW_r. \quad \text{Recordando.}$$

$$dU = n C_v dT \quad \text{y} \quad dW_r = p dV \quad \Rightarrow \quad TdS = n C_v dT + p dV$$

$$\Rightarrow dS = n C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV \quad \text{y como } pV = nRT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dS = n C_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}$$

integrando y sup. C_v no depende de T (ideal) \Rightarrow

$$\int dS = \int n C_v \frac{dT}{T} + \int n R \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S_{12} = n C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + n R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{12} = S_2 - S_1 = n C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

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 ,

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

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