

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B – 2019

- **Unidad** 03
- **Clase** U03 C07
- **Fecha** 21 May 2019
- **Cont** entropía en aumento, 2da parte
- **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

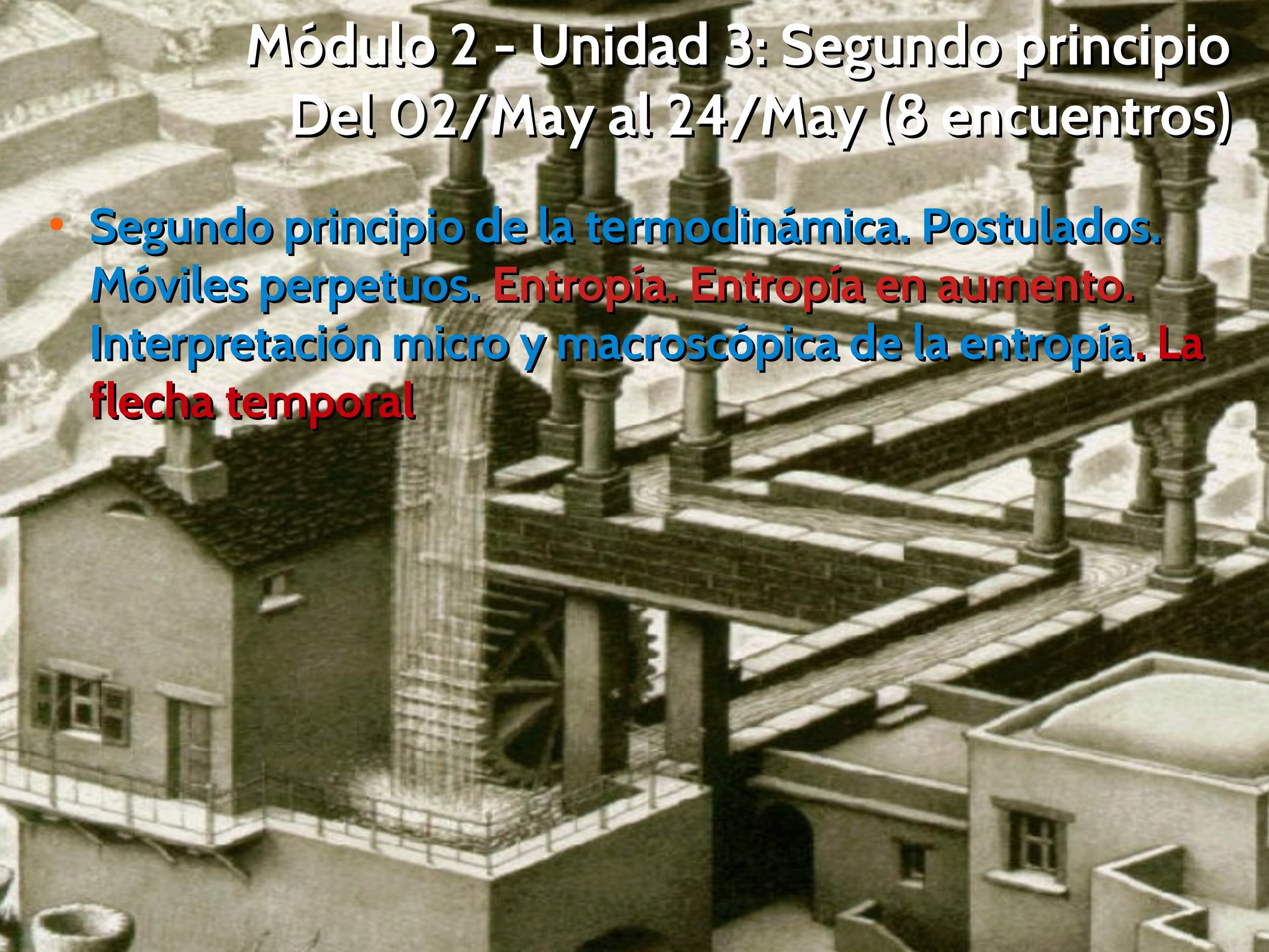
Segundo Principio

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. Entropía en aumento. Interpretación micro y macroscópica de la entropía. La flecha temporal



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!

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

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:

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

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!

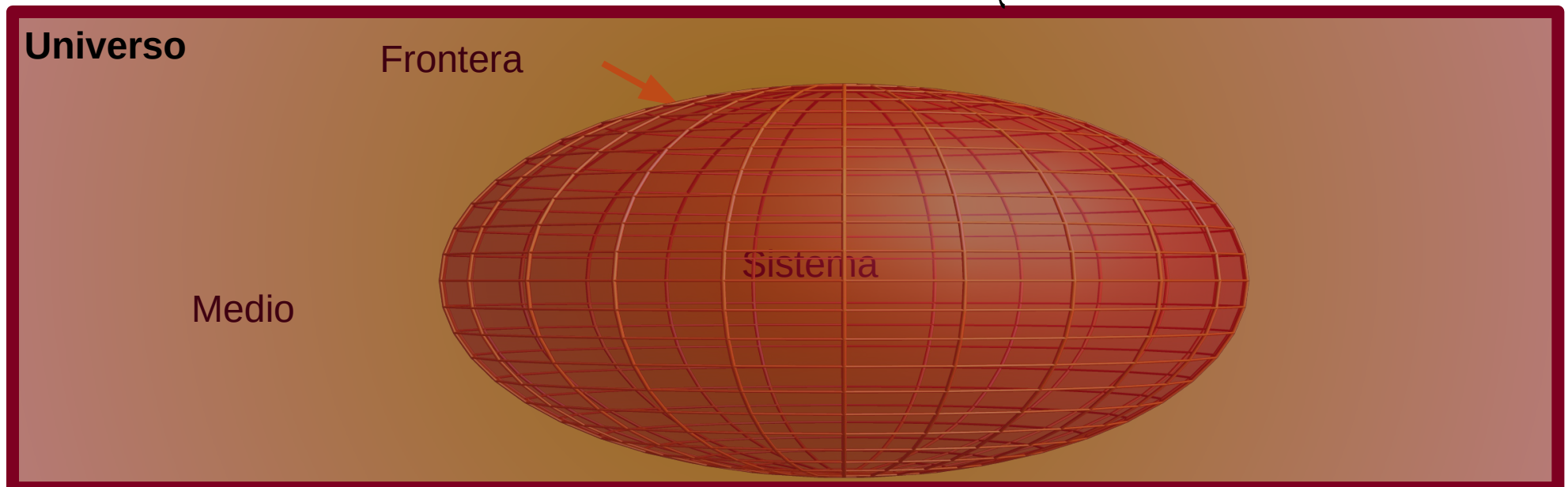
Universo: la entropía total nunca decrece

- Si consideramos: **Sistema + Medio = Universo**

→ el universo es un sistema aislado, luego

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

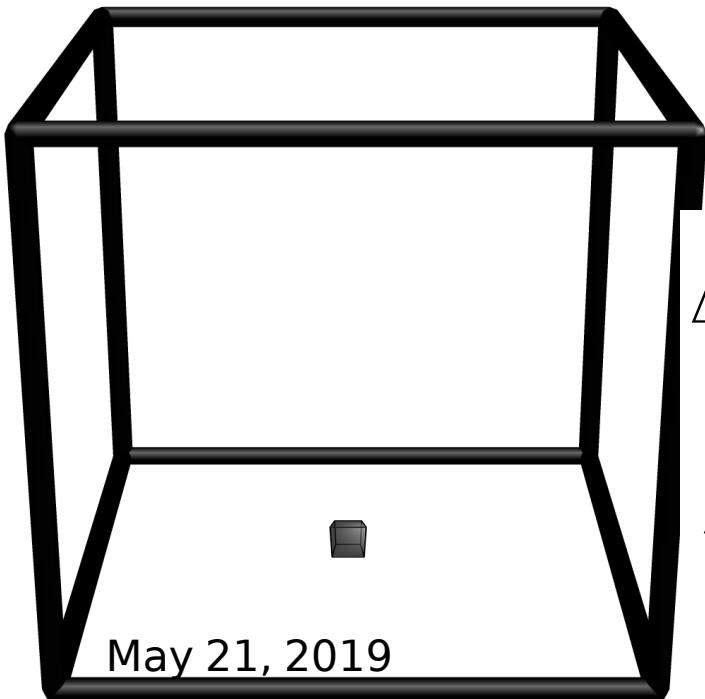
$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta S_U > 0 & \text{irreversible} \\ \Delta S_U = 0 & \text{reversible} \\ \Delta S_U < 0 & \text{imposible} \end{array} \right\}$$



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



May 21, 2019

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

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



8/20



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

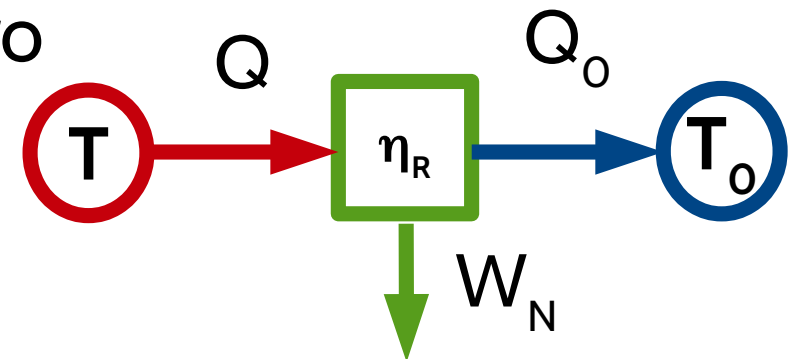
2do principio: corolario: temperatura absoluta

- Todos los termómetros utilizan alguna propiedad física del material del que están hechos.
- Kelvin (1848) propone usar el 2^{do} principio. Recordando

$$\eta_c = \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) \text{ y } \eta_c = \left(1 - \frac{|Q_{\text{ent}}|}{|Q_{\text{abs}}|}\right) \rightarrow \frac{T_f}{T_c} = \frac{|Q_{\text{ent}}|}{|Q_{\text{abs}}|}$$

- Carnot como el nuevo termómetro

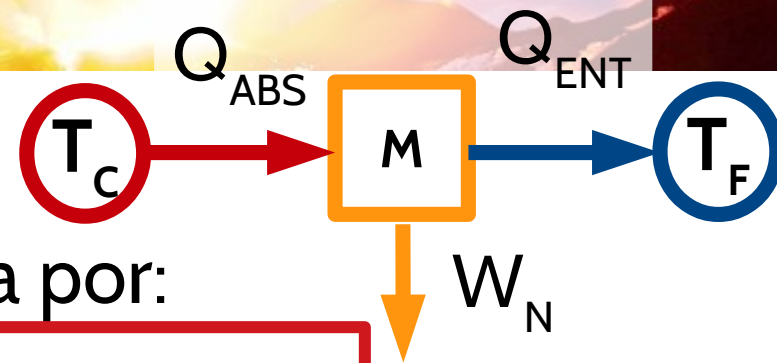
$$T = \frac{|Q|}{|Q_0|} T_0 \rightarrow T = \frac{|Q|}{|Q_{273.16}|} T_{273.16}$$



¡máquina de Carnot! (T_0 es el punto triple del agua)

Reducción del rendimiento, $\eta < \eta_c$

- En una máquina térmica así:
la producción de entropía está dada por:



$$\Delta S_U = -\frac{|Q_{abs}|}{T_c} + \frac{|Q_{ent}|}{T_f} \rightarrow |Q_{ent}| = \frac{T_f}{T_c} |Q_{abs}| + \overbrace{T_f \Delta S_U}^{Q_{irreversibilidad}}$$

- Recordando el primer principio,

$$|W| = |Q_{abs}| - |Q_{ent}| \rightarrow |W| = \overbrace{\left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) |Q_{abs}|}^{W_{reversible}} - \overbrace{T_f \Delta S_U}^{\text{trabajo perdido}}$$

$$|W| = |W_R| - T_f \Delta S_U$$

Reducción del rendimiento, $\eta < \eta_c$

$$\Delta S_u = - \frac{|Q_{\text{abs}}|}{T_c} + \frac{|Q_{\text{ent}}|}{T_f} \quad \text{y} \quad |W| = |Q_{\text{abs}}| - |Q_{\text{ent}}|$$

Queremos obtener $|Q_{\text{ent}}| \Rightarrow \frac{|Q_{\text{ent}}|}{T_f} = \Delta S_u + \frac{|Q_{\text{abs}}|}{T_c}$

$\Rightarrow |Q_{\text{ent}}| = \underbrace{\frac{T_f}{T_c} |Q_{\text{abs}}|}_{\text{Reversible}} + \underbrace{\Delta S_u T_f}_{\text{Irreversible added}}$ y reemplazando:

$$|W| = |Q_{\text{abs}}| - \left[\frac{T_f}{T_c} |Q_{\text{abs}}| + \Delta S_u T_f \right]$$

$$|W| = |Q_{\text{abs}}| - \frac{T_f}{T_c} |Q_{\text{abs}}| - \Delta S_u T_f$$

$$|W| = \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) |Q_{\text{abs}}| - T_f \Delta S_u$$

Mag. reversible (Carnot)

$$\Rightarrow |W| = |W|_r - \underbrace{T_f \Delta S}_{\text{"trabajo perdido"}}$$

Dividiendo por $|Q_{\text{abs}}|$

$$\Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|Q_{\text{abs}}|} = \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) - \frac{T_f \Delta S_u}{|Q_{\text{abs}}|} \Rightarrow \eta = \eta_c - \frac{T_f \Delta S_u}{|Q_{\text{abs}}|} \quad \eta \leq \eta_c$$

Reducción del rendimiento, $\eta \leq \eta_c$

- Dividiendo ambos miembros por $|Q_{ABS}|$

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|W|}{|Q_{ABS}|} = \overbrace{\left(\frac{|W_R|}{|Q_{ABS}|} \right)}^{\eta_c} - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|}$$

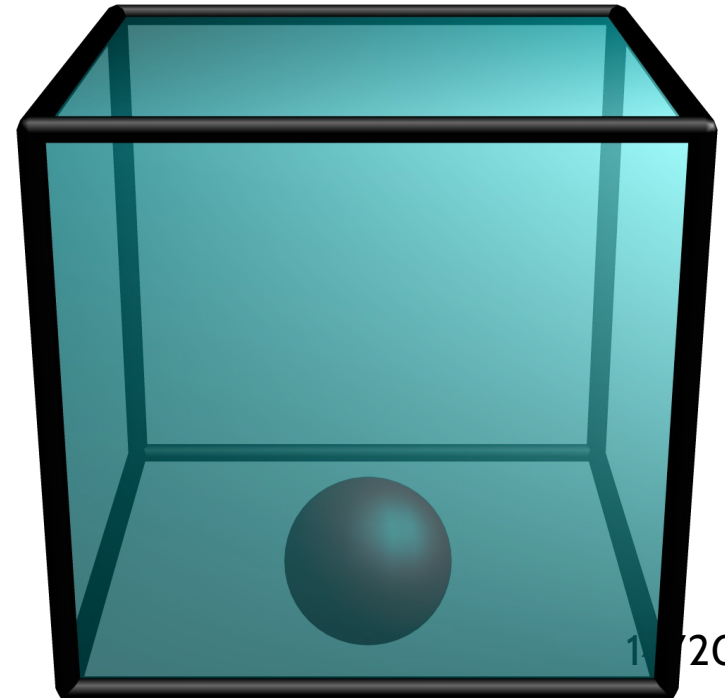
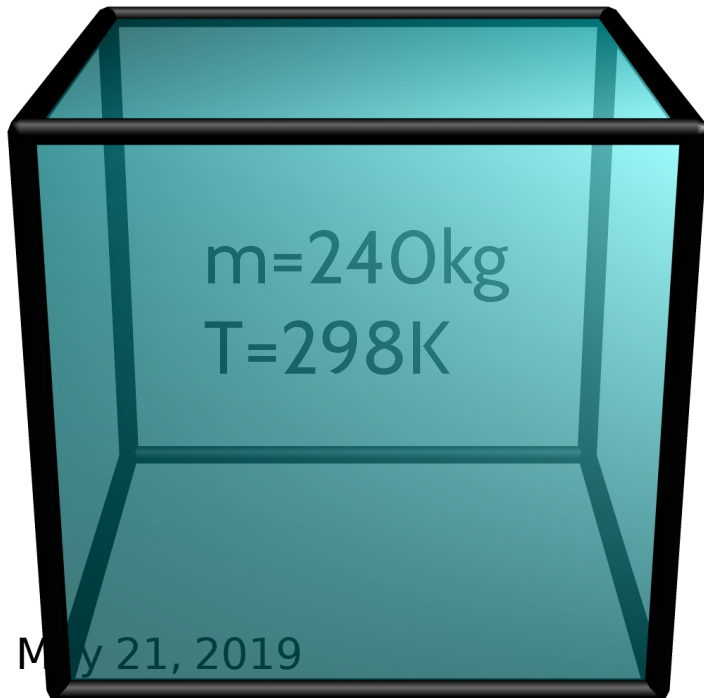
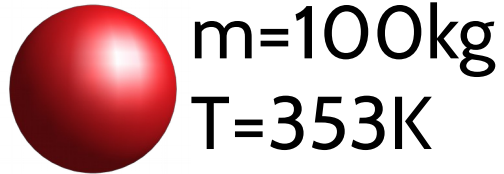
$$\eta = \eta_c - T_f \frac{\Delta S_U}{|Q_{ABS}|} \rightarrow \eta \leq \eta_c$$

- que nos permite calcular el cambio de entropía:

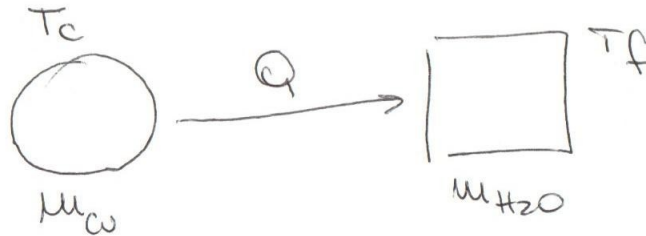
$$\Delta S_U = \frac{|Q_{ABS}|}{T_f} (\eta_c - \eta)$$

Hagamos un problema

- Una esfera de cobre de $m=100\text{kg}$ a 80°C se arroja en un tanque adiabático con 240L de agua a 25°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:

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

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

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

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

El proceso es irreversible

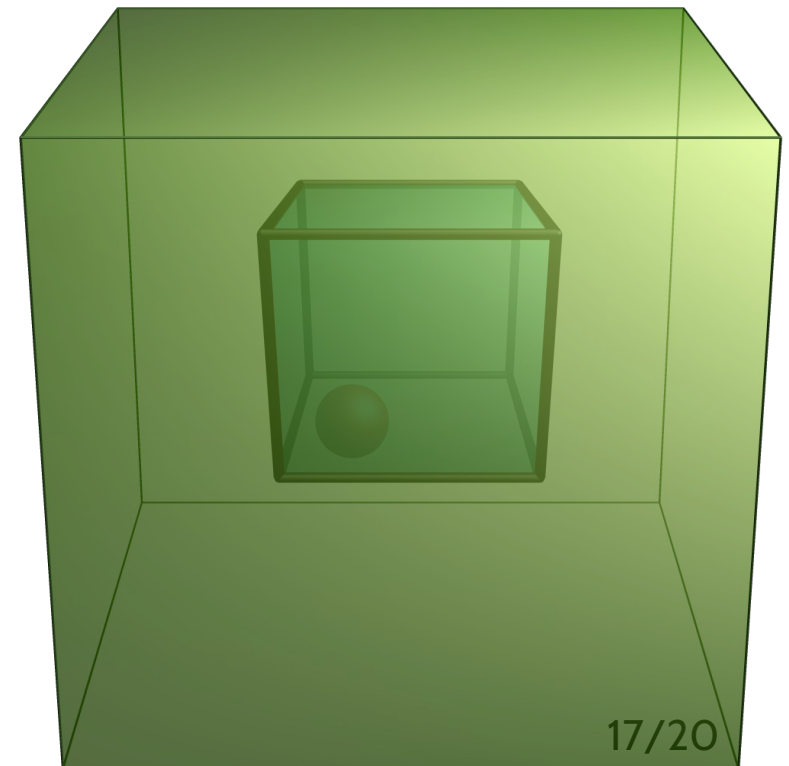
- Entonces:

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

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

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

Porque es una función de estado y no depende del proceso



Interpretación microscópica: dos dados

- ¿cuál es la probabilidad de la suma de los dos dados sea un número determinado, $P(n)$?
- n no puede valer cualquier cosa: $2 \leq n \leq 12$
 $P(n < 2) = 0$ $P(n > 12) = 0$
- Para el resto de los valores de n , la cosa es más compleja



Roll		Probability
2		$\frac{1}{36}$
3		$\frac{2}{36}$
4		$\frac{3}{36}$
5		$\frac{4}{36}$
6		$\frac{5}{36}$
7		$\frac{6}{36}$
8		$\frac{5}{36}$
9		$\frac{4}{36}$
10		$\frac{3}{36}$
11		$\frac{2}{36}$
12		$\frac{1}{36}$

Las posibilidades

n	Posibles salidas	Multiplicidad: Ω	Probabilidad
2	1+1	1	$P(2) = 1 / 36 = 0.028$
3	1+2, 2+1	2	$P(3) = 2 / 36 = 0.056$
4	1+3, 2+2, 3+1	3	$P(4) = 3 / 36 = 0.084$
5	1+4, 2+3, 4+2, 4+1	4	$P(5) = 4 / 36 = 0.111$
6	1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1	5	$P(6) = 5 / 36 = 0.139$
7	1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1	6	$P(7) = 6 / 36 = 0.167$
8	2+6, 3+5, 4+4, 5+3, 6+2	5	$P(8) = 5 / 36 = 0.139$
9	3+6, 4+5, 5+4, 6+3	4	$P(9) = 4 / 36 = 0.111$
10	4+6, 5+5, 6+4	3	$P(10) = 3 / 36 = 0.084$
11	5+6, 6+5	2	$P(11) = 2 / 36 = 0.056$
12	6+6	1	$P(12) = 1 / 36 = 0.028$
Totales		36	1

Si arrojo dos dados...

- **Macroestados:** configuración del sistema (n)
- **Microestados:** distintas configuraciones de los constituyentes del sistema que llevan a un macroestado. P. ej: $n=3 \rightarrow (1,2)$ ó $(2,1)$
- **Multiplicidad:** cantidad de microestados que conducen al mismo macroestados final (p. ej, $n=3 \rightarrow \Omega_3=2$)
- El sistema “dos dados” puede existir en alguno de esos 11 posibles valores ($2 \rightarrow 12$) **macroestados**, y en ningún otro
- Cada **macroestado** puede alcanzarse mediante distintos **microestados**
- Cuando mayor sea la **multiplicidad** Ω , es más probable que el sistema se encuentre en ese macroestado.
- ¿macroestado más probable? $\rightarrow 7$
¿macroestado menos probable? $\rightarrow 2$ ó 12