

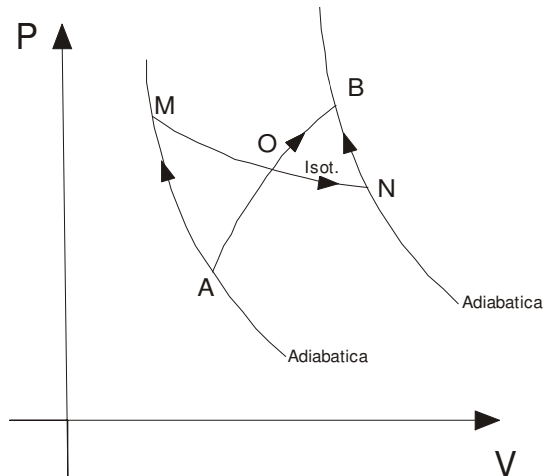


## CAPITULO IV

### ENTROPÍA

#### 1. Conceptos

Sustitución de una transformación cualquiera reversible por una transformación isotérmica y dos adiabáticas.



AB → Transformación cualquiera reversible.  
Área AMO = BNO

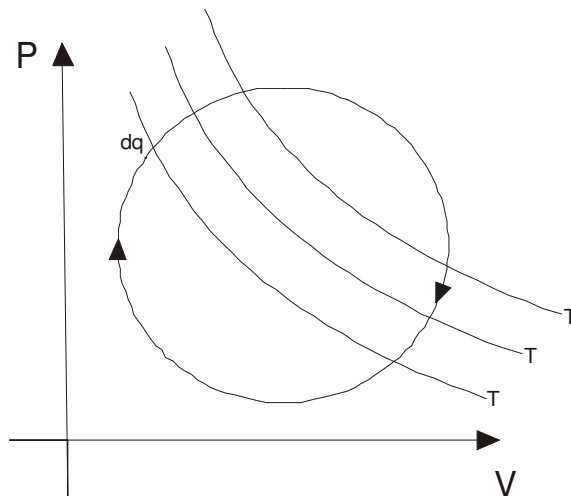
Condiciones:

AM y NB → Transformación Adiabática reversible.

MN → Transformación Isotérmica reversible.  
AB ≅ AMONB

#### 2. Teorema de Clausius

##### a) Ciclos Reversibles



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

La integral cíclica de la función — a lo largo de un ciclo reversible es “cero”.

##### a) Ciclos Irreversibles

$$\oint \frac{dq}{T} < 0$$



La integral cíclica de la función — a lo largo de un ciclo irreversible es menor que cero (negativo).

b) Entropía

Consideremos dos transformaciones reversibles cualquiera AmB y AnB.

$dq$  es una cantidad elemental de calor permutado a temperatura Cte. ( $T=\text{cte}$ )

Una vez que la transformación AnB es reversible podemos suponer que está siendo recorrida en sentido contrario, resultado un ciclo reversible.

AnBmA, se aplica la 1° conclusión del teorema de Clausius  $\oint \frac{dq}{T} = 0$

Es decir:

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_{mA}^B \frac{dq}{T} + \int_{nB}^A \frac{dq}{T} = 0$$

$$\int_{mA}^B \frac{dq}{T} = - \int_{nB}^A \frac{dq}{T} = \int_{nA}^B \frac{dq}{T}$$

Concluimos que la  $\int \frac{dq}{T}$  tendrá siempre el mismo valor para los mismos extremos para cualquier camino reversible recorrido, luego  $dq/T$  matemáticamente corresponde a una diferencial exacta representada por

$$ds = \frac{dq}{T} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}} \right)$$

Tenemos

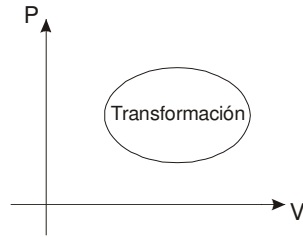
$$\int_{mA}^B ds = \int_{nA}^B S_B - S_A$$

$$s = \int \frac{dq}{T} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}} \right) \rightarrow \text{Se denomina Entropía}$$

$$ds = \frac{dq}{T}$$

Siendo S correspondiente a una diferencial exacta la funciones denominada de “función de estado” o “de punto”.

c) Para el caso de un ciclo



- Reversible  $\oint \frac{dq}{T} = 0$   
 $\oint ds = 0 \quad S_2 = S_1$

- Irreversible  $\oint \frac{dq}{T} < 0$   
 $\oint ds = 0$

$$\oint \frac{dq}{T} \neq \oint ds$$

$$\oint ds > \oint \frac{dq}{T}$$

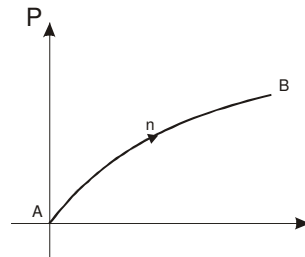
- d) Para el caso de una transformación abierta  
 Si AB es una transformación “reversible”

$$\oint \frac{dq}{T} = \int ds = S_B - S_A \quad \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

Si AB es una transformación “irreversible”

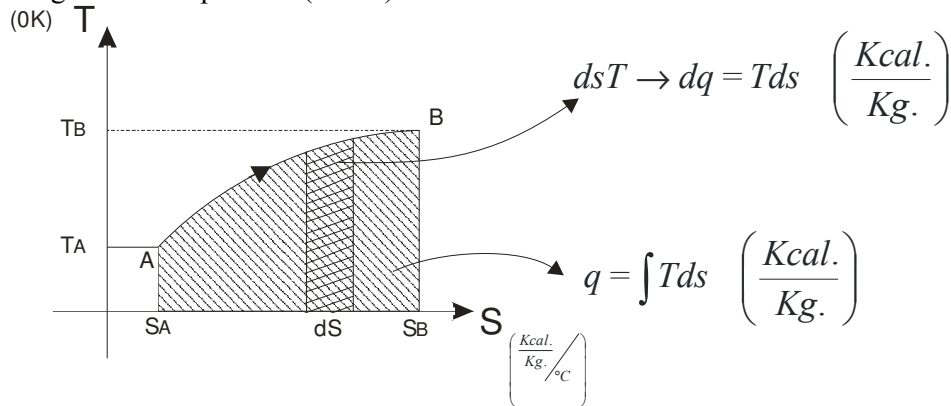
$$\oint ds = S_B - S_A$$

$$\oint \frac{dq}{T} \neq \oint ds = S_B - S_A \quad \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$



A (P<sub>A</sub>, V<sub>A</sub>, T<sub>A</sub>, i<sub>A</sub>, S<sub>A</sub>)  
 B (P<sub>B</sub>, V<sub>B</sub>, T<sub>B</sub>, i<sub>B</sub>, S<sub>B</sub>)

### 3. Diagrama Entrópico TS (Gibbs)



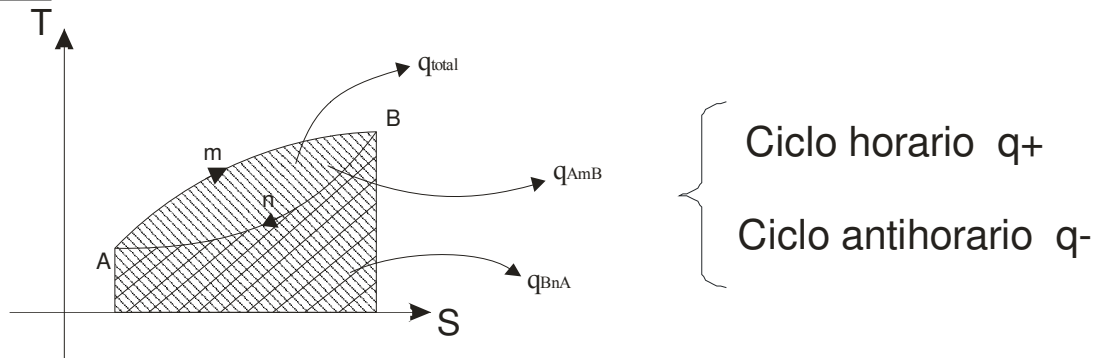
Punto A representa un estado A(T<sub>A</sub>, S<sub>A</sub>)

Punto B representa un estado B(T<sub>B</sub>, S<sub>B</sub>)

Como  $ds = \frac{dq}{T} \quad \therefore dq = T ds$

El área proyectada sobre el eje de las abscisas en un diagrama T.S., representa la “cantidad de calor permutado” en la transformación en el plano P.V. representa el “Trabajo L”.

Caso la transformación sea un ciclo



El signo de la cantidad de calor que depende exclusivamente del signo de  $ds$  o sea:

$S$  crece  $q(+)$  calor recibido por el sistema.

$S$  decrece  $q(-)$  calor cedido por el sistema.

#### 4. Variación de la Entropía en la transformación de los gases

a)  $\Delta S = f(T, v)$

Por la expresión de 1° PT aplicado a una transformación abierta de un gas perfecto (G.P.).

$$dq = du + Adl$$

$$dq = C_v dT + A p dv \quad (\%T)$$

$$ds = \frac{dq}{T} = C_v \frac{dT}{T} + A \frac{p}{T} dv$$

Ecuación de estado para G.P.

$$pv = RT \quad \therefore \frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v}$$

G.P. Por la fórmula de Mayer

$$C_p - C_v = AR$$

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + (C_p - C_v) \frac{dv}{v}$$

$$\left[ \frac{C_p}{C_v} = k \right]$$

$$ds = C_v \left[ \frac{dT}{T} + (k-1) \frac{dv}{v} \right] \quad \left( \frac{Kcal.}{Kg.} \right)$$

o

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 2,303 C_v \left[ \log \frac{T_2}{T_1} + (k-1) \log \frac{v_2}{v_1} \right] \quad \left( \frac{Kcal.}{Kg.^\circ K} \right)$$

b)  $\Delta S = f(T, p)$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 2,303 C_p \left[ \log \frac{T_2}{T_1} - \left( 1 - \frac{1}{k} \right) \log \frac{P_2}{P_1} \right] \quad \left( \frac{Kcal.}{Kg.^\circ K} \right)$$



c)  $\Delta S = f(p, v)$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 2,303 \left[ C_p \log \frac{v_2}{v_1} + C_v \log \frac{p_2}{p_1} \right] \left( \frac{Kcal.}{Kg.^{\circ} K} \right)$$

Para  $S_0 = 0$

- $T_0 = 273^{\circ}$
- $p_0 = 1 \text{ Kg/cm}^2$
- $v_0 = \text{cualquiera}$

Generalmente

$$S = 2,303 C_v \left[ \log \frac{T}{273} + (k-1) \log \frac{v}{v_0} \right] \left( \frac{Kcal.}{Kg.^{\circ} K} \right)$$

$$S = 2,303 C_p \left[ \log \frac{T}{273} - \left( 1 - \frac{1}{k} \right) \log p \right] \left( \frac{Kcal.}{Kg.^{\circ} K} \right)$$

$$S = 2,303 \left( C_v \log \frac{v}{v_0} + C_v \log p \right)$$

## 5. Variación de la Entropía “S” en las transformaciones particulares

a)  $\Delta S$  en las transformaciones “isométricas”  $v = \text{Cte.}$

gases  $dq_v = C_v dT$  (%T)

$$\frac{dq}{dT} = ds = C_v \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{v=\text{cte}} = S_2 - S_1 = 2,303 C_v \log \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{Kcal.}{Kg.^{\circ} K} \right)$$

Segunda Ley de C.G.L. — —

$$\Delta S_v = S_2 - S_1 = 2,303 C_v \log \frac{P_2}{P_1} \left( \frac{Kcal.}{Kg.^{\circ} K} \right)$$

b)  $\Delta S$  en las transformaciones “isobóricas”

gases  $dq_p = C_p dT$  (%T)

$$ds_p = \frac{dq_p}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

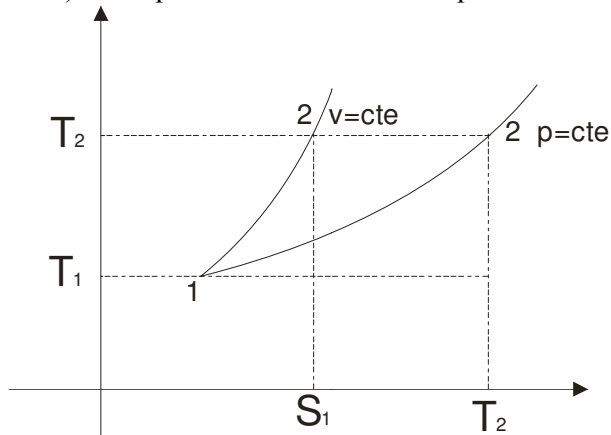


1ra Ley de C.G.L.  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}$

$$\Delta S_p = S_2 - S_1 = 2,303 C_p \log \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

$$\Delta S_p = 2.303 C_p \log \frac{v_2}{v_1} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

c) Comparación de las líneas de  $p = \text{Cte}$  en el diagrama  $T - S$



}  
iguales para  
 $V = \text{constante}$   
 $p = \text{constante}$

$$v = \text{Cte} \rightarrow \Delta T = T_2 - T_1$$

$$p = \text{Cte} \rightarrow \Delta T = T_2 - T_1$$

$$\Delta S_v = 2.303 C_v \log \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

$$C_p > C_v$$

$$\Delta S_p = 2.303 C_p \log \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

$$\Delta S_p > \Delta S_v$$

d)  $\Delta S$  en las transformaciones “isotérmicas”  
 $T_1 = T_2 = 1$



$$\Delta S_t = (S_2 - S_1) = 2.303 C_v (k - 1) \log \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

$$\Delta S_t = 2.303 C_v (C_p - C_v) \log \frac{V_2}{V_1} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

$$\Delta S_t = (S_2 - S_1) = 2.303 C_p \left[ - \left( 1 - \frac{1}{K} \right) \log \frac{P_2}{P_1} \right]$$

$$\Delta S_t = 2.303 C_p \left( 1 - \frac{1}{K} \right) \log \frac{P_1}{P_2} \quad \text{donde } C_p \left( 1 - \frac{1}{K} \right) = C_p - \frac{C_p}{\frac{C_p}{C_v}} = C_p - C_v$$

$$\Delta S_t = 2.303 (C_2 - C_1) \log \frac{P_1}{P_2} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

En el diagrama T-S

- e)  $\Delta S$  en las transformaciones “adiabáticas” reversibles

$$dq = 0 \quad ds = \frac{dq}{T} \quad ds = 0$$

$$S_2 - S_1 = \text{Cte.}$$

- f)  $\Delta S$  en las transformaciones “politrópicas”

$$\text{gases} \quad dq_n = C_n dT \quad (\%T)$$

$$dS_n = C_n \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_n = (S_2 - S_1) = 2.303 C_n \log \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{\text{Kcal.}}{\text{Kg.}^\circ \text{K}} \right)$$

## 6. Diagrama de SCHULE o T – V – i – s

Parámetros intensivos, independen de la masa.

Aplicación: Para aire o para gases biatómicos con  $\mu C_p$  y  $\mu C_v$  (Calor molar a presión y volumen constantes) aproximadamente igual al del aire, “con correcciones”

Gases biatómicos:  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ .

Características: la faja de aplicación no envuelve a la parte líquida, solo se aplica para los gases.

Correcciones: Se corrige la variación de la entalpía de los gases biatómicos para el del aire.

$$\Delta i' = \underline{\mu}. \Delta i$$



$$\Delta s' = \frac{\mu'}{\mu} \cdot \Delta s$$

$$v' = \frac{R'}{R} \cdot v$$

$v' \rightarrow$  volumen específico del gas biatómico ( $\text{m}^3/\text{Kg.}$ )

$v \rightarrow$  volumen específico del aire

$R' \rightarrow$  Cte termodinámica del fluido biatómico

$R \rightarrow$  Cte termodinámica del aire.

$\Delta i' \rightarrow$  variación de la entalpía del fluido biatómica ( $\text{Kcal./Kg.}$ )

$\Delta i \rightarrow$  variación de la entalpía del aire ( $\text{Kcal./Kg.}$ )

$\mu' \rightarrow$  masa molecular del fluido biatómico

$\mu \rightarrow$  masa molecular del fluido del aire

$\Delta s' \rightarrow$  variación de la entalpía del fluido biatómico ( $\text{Kcal./Kg.}^\circ\text{K}$ )

$\Delta s \rightarrow$  variación de la entalpía del aire

$\mu = (\text{Kcal. /mol } ^\circ\text{K})$

$R = (\text{Kcal. /mol } ^\circ\text{K})$

Gráfico  $T - v - i - s$

Gas:  $di = C_p dt$

$\Delta i = C_{pm} \Delta t$

$\Delta i = \alpha \Delta t$

## 7. Variación de la Entropía en los sistemas aislados

### a) Transformación reversible

Teoría de Clausius  $\oint \frac{dq}{T} = 0$

Para transformación abierta reversible

$$\int \frac{dq}{T} = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} ds$$

Para un sistema aislado

$$dq = 0$$

$$S_2 - S_1 = \int dq = 0$$

$$S_2 = S_1 \quad S = \text{Cte.}$$

Lo que permite concluir que en las evoluciones de un sistema aislado térmicamente que se realizan de manera reversible la Entropía permanece constante.

### b) Transformación irreversible

- Teoría de Clausius  $\oint \frac{dq}{T} < 0$

- Para una transformación abierta irreversible  $\int \frac{dq}{T} < S_2 - S_1 = \int ds$

- Para un sistema aislado





$$dq = 0$$

$$S_2 - S_1 > 0 \quad S_2 > S_1$$

Lo que permite concluir que en las evoluciones irreversibles de un sistema aislado térmicamente la Entropía aumenta.

Características en:

- i. Transmisión de calor
- ii. Choque elástico o no perfectamente elástico
- iii. Mezcla de gases
- iv. Procesos de estrangulamiento

Degradación de la Energía

El aumento de la entropía en sistema aislado, cuyos componentes realizan transformaciones irreversibles es consecuencia de una continua degradación de energía. Considerado el universo como un sistema aislado, tenemos una continua degradación de su energía, podemos decir que, la Entropía del Universo tiende a un valor máximo.

8. Trabajo en las transformaciones irreversibles

1° P.T.      – Transformación reversible:  $dQ_{rev} = du_{rev} + AdL_{rev} \quad (-)$   
                  – Transformación irreversible:  $dQ_{irrev} = du_{irrev} + AdL_{irrev}$

$du = u \rightarrow$  función de estado

$$du_{rev} \equiv du_{irrev}$$

$$dQ_{rev} - dQ_{irrev} = AdL_{rev} - AdL_{irrev}$$

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = ds \quad \therefore dQ_{rev} = Tds$$

$$\frac{dQ_{irrev}}{T} < ds \quad \therefore dQ_{irrev} < Tds$$

donde

$$dQ_{rev} > dQ_{irrev}$$

En una transformación reversible el fluido consigue recibir el calor mayor que si la transformación fuese irreversible.

En otros términos, en una transformación irreversible el fluido cede al medio una cantidad de calor superior a la que cedería si la transformación fuese reversible.

Podemos concluir también que:

$$dL_{rev} > dL_{irrev}$$

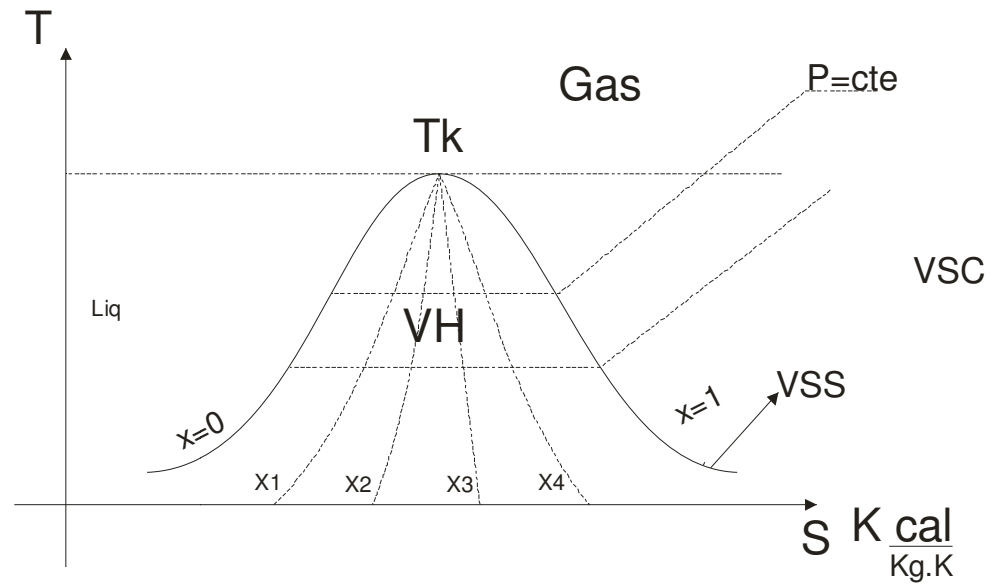
En una transformación irreversible el fluido realiza un trabajo menor que lo que le corresponde si la transformación fuese reversible.

En otros términos en una evolución irreversible será necesario realizar sobre el sistema un trabajo mayor que lo que le correspondería si la transformación fuese reversible.

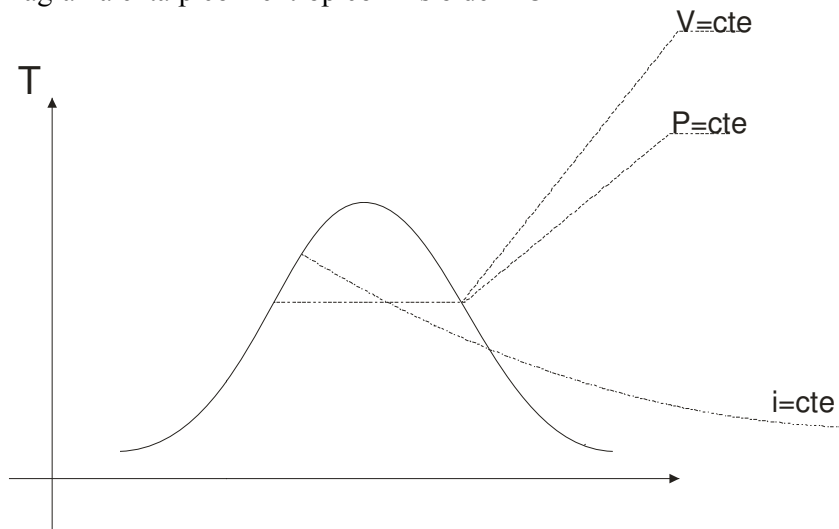
9. Diagrama Entrópico para vapor de agua y fluido condensables

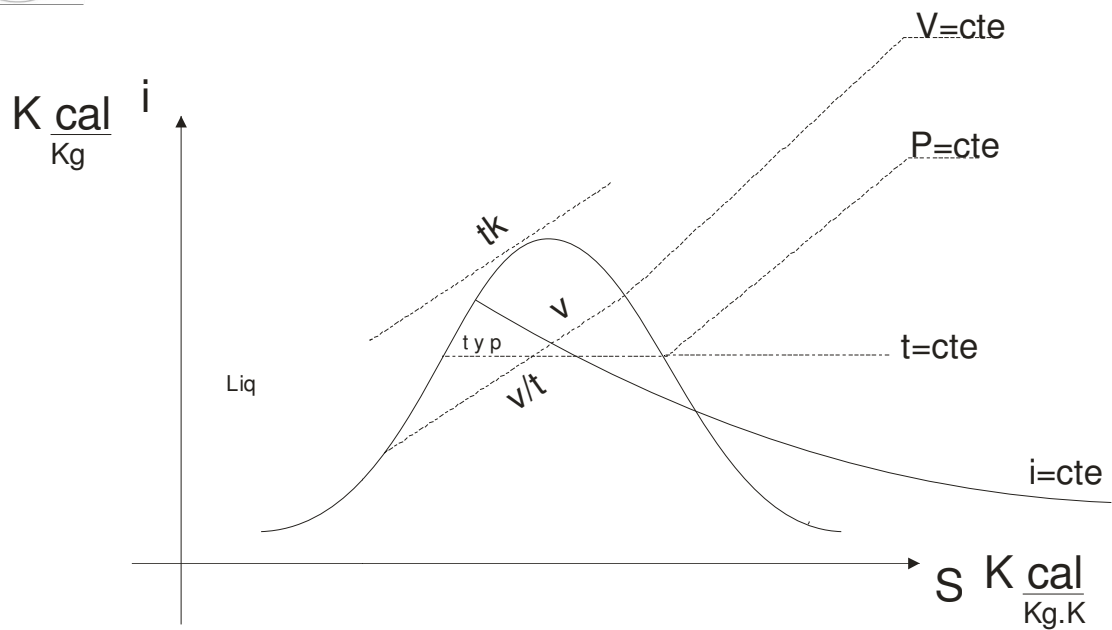
- a) Para vapor de agua, feon, amoníaco, etc.

Diagrama T – S



b) Diagrama entálpico – entrópico i – s o de MOLLIER





#### 10. Ejercicios

- Calcular con la ayuda del diagrama entrópico, el volumen de 1Kg de aire que está a 10 Kgf/cm<sup>2</sup> y -45°C.
- Calcular con la ayuda del diagrama entrópico la masa de aire contenida en un recipiente.
- Se calienta 0,05Kg de H<sub>2</sub> a presión constante de 5 Kgf/cm<sup>2</sup> desde 0°C hasta 350°C. Calcular con la ayuda del diagrama entrópico, el estado inicial y final, y la variación de entalpía del