

Termodinámica - Clase 7

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV
graeme.candlish@ifa.uv.cl

Conceptos en esta clase

La desigualdad de Clausius

Entropía

La segunda ley de la termodinámica

Resumen

- La segunda ley de la termodinámica (su forma matemática)
 - La desigualdad de Clausius
 - La entropía
 - El principio del aumento de entropía

Conceptos en esta clase

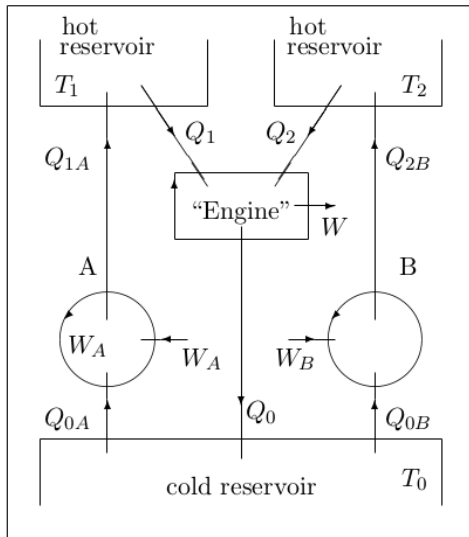
La desigualdad de Clausius

Entropía

La segunda ley de la termodinámica

Resumen

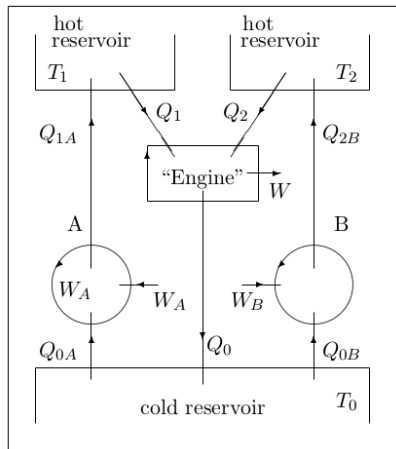
La desigualdad de Clausius



La desigualdad de Clausius

$$Q_1 = Q_{1A} \quad Q_2 = Q_{2B}$$

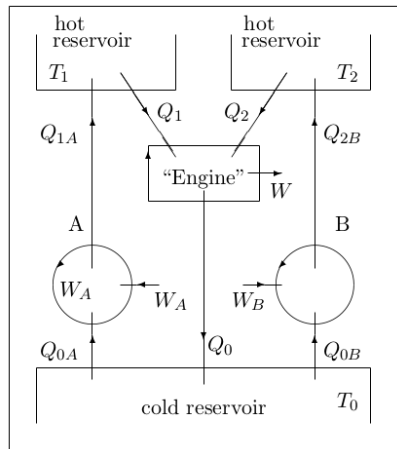
Intercambio de calor con el foco
frio: $Q_{0A} + Q_{0B} - Q_0$.



La desigualdad de Clausius

Trabajo neto hecho por el sistema es:

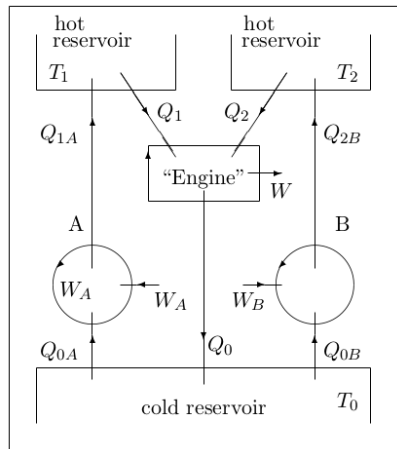
$$W - (W_A + W_B)$$



La desigualdad de Clausius

Primera ley:

$$(Q_{0A} + Q_{0B}) - Q_0 = W - (W_A + W_B)$$

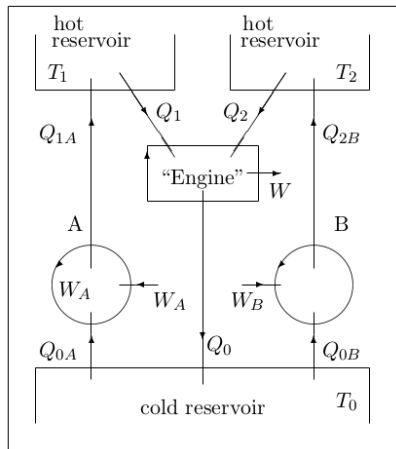


La desigualdad de Clausius

Tenemos un flujo de calor de una sola fuente y conversión de este flujo en trabajo. Por lo tanto, el enunciado de Kelvin-Planck implica:

$$W \leq W_A + W_B$$

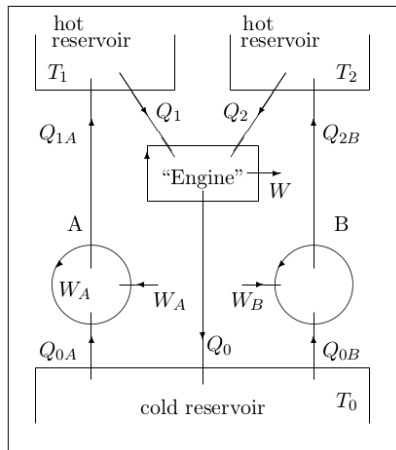
$$\Rightarrow (Q_{0A} + Q_{0B}) - Q_0 \leq 0$$



La desigualdad de Clausius

Estamos usando máquinas frigoríficas que ocupan el ciclo de Carnot, así que:

$$\frac{Q_{1A}}{Q_{0A}} = \frac{T_1}{T_0} \Rightarrow Q_{0A} = Q_1 \frac{T_0}{T_1}$$
$$\frac{Q_{2B}}{Q_{0B}} = \frac{T_2}{T_0} \Rightarrow Q_{0B} = Q_2 \frac{T_0}{T_2}$$



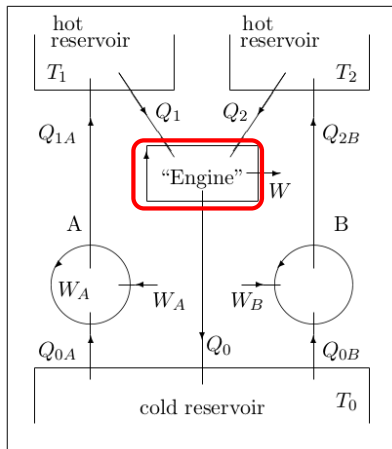
La desigualdad de Clausius

Entonces:

$$(Q_{0A} + Q_{0B}) - Q_0 = \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right) T_0 - Q_0 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_0}{T_0} \leq 0$$

La desigualdad de Clausius

Hasta ahora hemos considerado como sistema el aparato completo (el motor y las dos máquinas frigoríficas). Ahora vamos a considerar **el motor como el sistema**.



Desde el punto de vista del **motor**, Q_1 y Q_2 entran el sistema, y Q_0 sale. Así que Q_0 lleva un signo menos según esta nueva definición del sistema:

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

La desigualdad de Clausius

Generalizando a un número arbitrario de motores y máquinas frigoríficas:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Las temperaturas T_i son las temperaturas de los focos. NO es la temperatura del sistema!

La desigualdad de Clausius

En el límite de muchos intercambios de calor infinitesimales tenemos una integral:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{La desigualdad de Clausius}$$

Aquí T es todavía la temperatura de los focos (ya que hay flujos infinitesimales de calor la diferencia en temperatura entre los focos se acerca a cero en el límite, así que hay una sola temperatura T).

Procesos (cíclos) reversibles

Si **todos** los procesos son reversibles, podemos invertir la dirección de todos los flujos de calor (y el trabajo), aplicar la misma lógica, y llegar a:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

Este es consistente con el resultado anterior si y sólo si tenemos una igualdad:

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \quad \text{Cíclos reversibles}$$

En el caso de ciclos reversibles, T es la temperatura del sistema también.

Conceptos en esta clase

La desigualdad de Clausius

Entropía

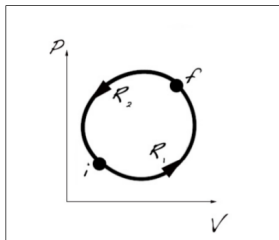
La segunda ley de la termodinámica

Resumen

Un ciclo reversible

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{\delta Q_R}{T} + \int_f^i \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$
$$\Rightarrow \int_{i|\text{camino 1}}^f \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{i|\text{camino 2}}^f \frac{\delta Q_R}{T}$$

La integral es **independiente del camino**: tenemos una diferencial exacta.



Entropía: una nueva variable termodinámica

Definimos una nueva variable termodinámica: la **entropía** S .

$$dS \equiv \frac{\delta Q_R}{T} \quad \Rightarrow \quad \int_i^f \frac{\delta Q_R}{T} = \int_i^f dS = S_f - S_i = \Delta S$$

(Aunque δQ_R es inexacta, $1/T$ es un **factor integrante** que la convierte en una diferencial exacta).

Conceptos en esta clase

La desigualdad de Clausius

Entropía

La segunda ley de la termodinámica

Resumen

El principio del aumento de entropía

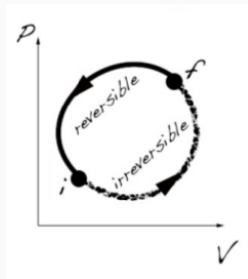
$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \int_f^i \frac{\delta Q_R}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_i^f \frac{\delta Q}{T} < \int_i^f \frac{\delta Q_R}{T} = S_f - S_i = \Delta S$$

Entonces, tenemos $\delta Q \leq TdS$.

Si el sistema está aislado
térmicamente ($\delta Q = 0$):

$$dS \geq 0$$



La segunda ley de la termodinámica

En cualquier proceso para un sistema aislado:

$$dS \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S \geq 0 \quad \text{para un proceso finito}$$

En el caso de un proceso **reversible**:

$$\Delta S = 0$$

La segunda ley de la termodinámica

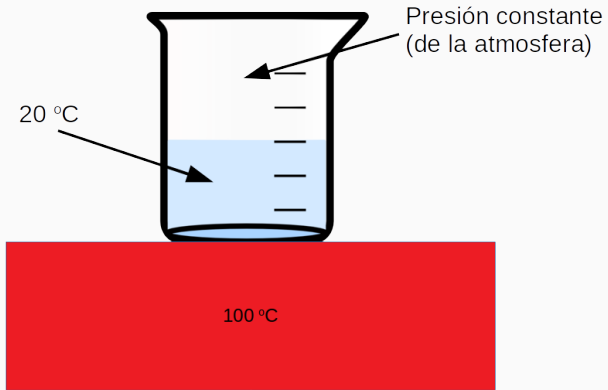
En cualquier proceso **irreversible**, la entropía de un sistema aislado aumenta. En cualquier proceso **reversible**, la entropía de un sistema aislado se mantiene constante.

⇒ si un sistema está en **equilibrio**, su entropía debe estar en su **máximo**.

La segunda ley de la termodinámica

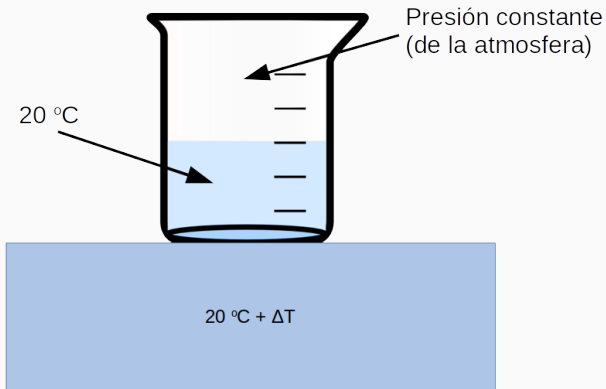
- ¿Por qué hablamos de un sistema **aislado** aquí?
- Porque se puede tener *disminución* de la entropía del sistema para un sistema **abierto**...
- ...pero la entropía del sistema + entorno siempre aumenta (en un proceso irreversible).

Ejemplo de un cálculo del cambio de entropía



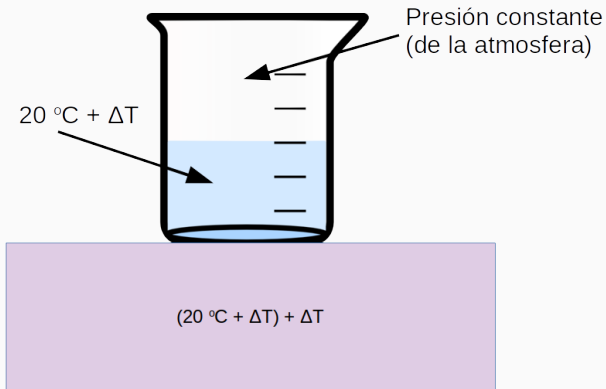
Ejemplo de un cálculo del cambio de entropía

Consideramos un proceso **reversible** equivalente:



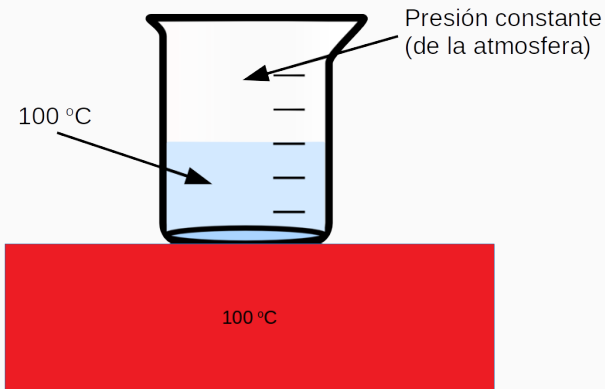
Ejemplo de un cálculo del cambio de entropía

Consideramos un proceso **reversible** equivalente:



Ejemplo de un cálculo del cambio de entropía

Consideramos un proceso **reversible** equivalente:



Ejemplo de un cálculo del cambio de entropía

- En cada momento hay un flujo de calor $\delta Q = C_P dT$ reversible del foco caliente hacia el agua.
- La entropía del **agua** cambia como $dS_{\text{sistema}} = C_P dT / T$.
- Suponiendo que C_P es una constante (al menos en este rango de temperatura):

$$\Delta S_{\text{sistema}} = C_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{373}{293} = 0.24141 C_P$$

- Entropía es una variable termodinámica, así que este resultado aplica al proceso irreversible original también.

Ejemplo de un cálculo del cambio de entropía

- También podemos calcular el cambio de entropía del **entorno**.
- El flujo de calor que **sale** del foco caliente es igual al que entra el agua: $Q_{\text{foco}} = -C_P(373 - 293) = -80C_P$.
- Este flujo ocurre a una temperatura **constante**:

$$\Delta S_{\text{foco}} = -80C_P/373 = -0.21448C_P$$

- El cambio total del **universo** (sistema + entorno) es:

$$\Delta S_{\text{foco}} + \Delta S_{\text{sistema}} = 0.02693C_P > 0.$$

Conceptos en esta clase

La desigualdad de Clausius

Entropía

La segunda ley de la termodinámica

Resumen

- La desigualdad de Clausius: para el **sistema** en cualquier proceso cíclico $\int \dot{d}Q/T \leq 0$.
- Definición de la entropía: $dS \equiv \dot{d}Q_R/T$.
- La segunda ley de la termodinámica: para un sistema aislado $\Delta S \geq 0$, con igualdad solamente en el caso de un proceso reversible.
- Por lo tanto, en nuestro Universo, **la entropía siempre aumenta**.
- Este es la **única** ley de la física que define una **dirección en el tiempo** para los procesos físicos.
- En la física estadística hay una explicación de primeros principios de la segunda ley.