



UC | Chile

Termodinámica (FIS1523)

Entropía

Felipe Isaule
felipe.isaule@uc.cl

Lunes 2 de Junio de 2025

Resumen clases anteriores

- Postulamos la **2^{da} Ley de la Termodinámica**.
- La 2^{da} Ley dicta que los procesos tienen una **direccionalidad**.
- Dicta que los **procesos** termodinámicos tienen **límites teóricos**.
 - Ej: No es posible convertir todo el calor en trabajo.
- La **energía** tiene cantidad y **calidad**.

Clase 22: Entropía

- Desigualdad de Clausius y entropía.
- Principio de incremento de entropía.
- Entropía en sustancias puras.
- ¿Qué es la entropía?

- Bibliografía recomendada:
 - Cengel (7-1, 7-2, 7-3, 7-6).

Clase 22: Entropía

- **Desigualdad de Clausius y entropía.**
- Principio de incremento de entropía.
- Entropía en sustancias puras.
- ¿Qué es la entropía?

2^{da} Ley y la entropía

- La **1^{ra} Ley** de la Termodinámica tiene que ver con la **energía** y dicta su **conservación**.

$$\Delta E_{\text{universo}} = 0.$$

- La **2^{da} Ley** tiene que ver con una nueva cantidad llamada **entropía** S .
- Sin embargo, como veremos, la entropía no se conserva. Por el contrario, la **entropía aumenta**.

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0.$$

Desigualdad de Clausius

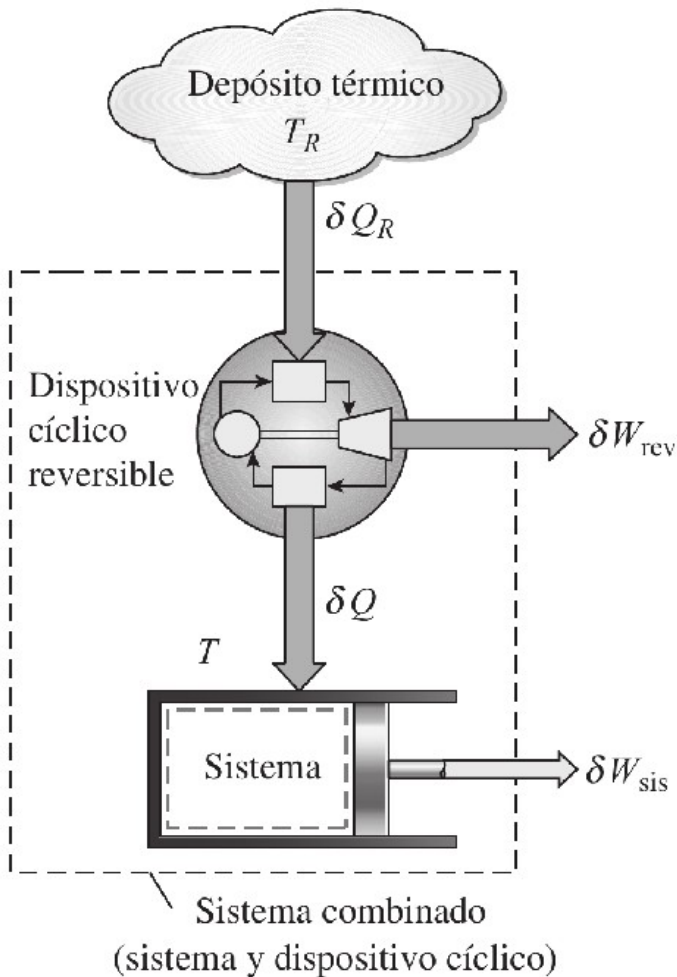
- La **desigualdad de Clausius** dicta que en un **ciclo** se cumple que

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

donde el círculo en la integral indica que la **integral** se realiza durante un **ciclo completo**.

- Esta desigualdad **se cumple** para **todo ciclo**, ya sea reversible o irreversible.
- Para resolver esta integral de forma explícita es necesario conocer cómo δQ depende de T .

Desigualdad de Clausius



- Consideremos el sistema de la figura.

- El **trabajo** del sistema combinado es

$$\delta W_C = \delta W_{\text{rev}} + \delta W_{\text{sis}} = \delta Q_R - dE_C,$$

donde dE_C es el cambio de energía del sistema combinado.

- Para el dispositivo reversible podemos utilizar la escala termodinámica

$$\frac{\delta Q_R}{\delta Q} = \frac{T_R}{T}.$$

- Entonces:

$$\delta W_C = T_R \frac{\delta Q}{T} - dE_C.$$

Desigualdad de Clausius

- Al integrar en un ciclo del sistema:

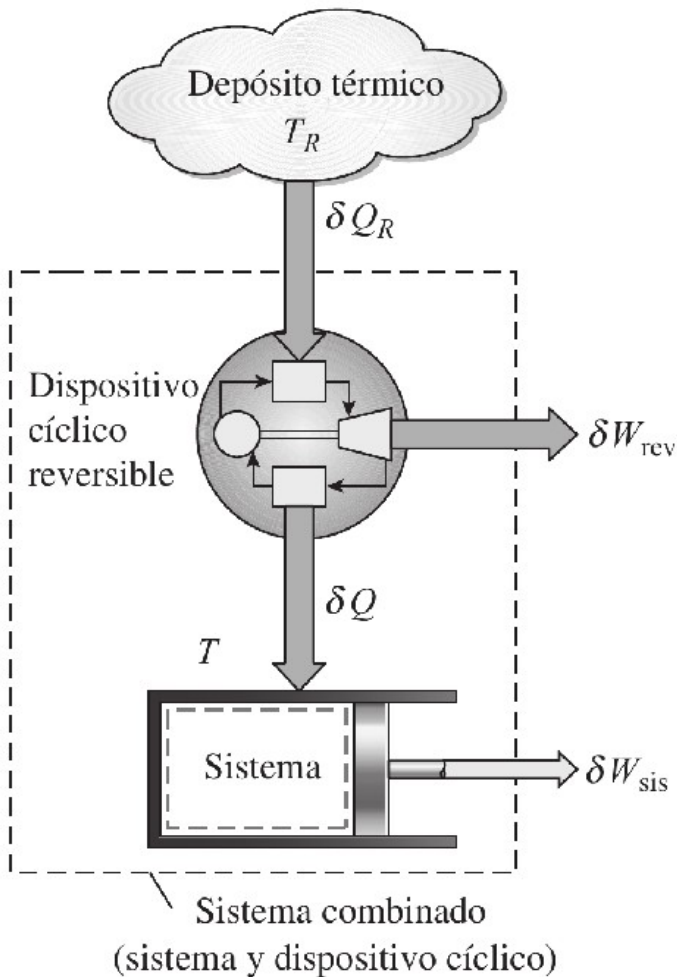
$$\oint \delta W_C = \oint T_R \frac{\delta Q}{T} - \oint dE_C$$

=0 por ser un ciclo

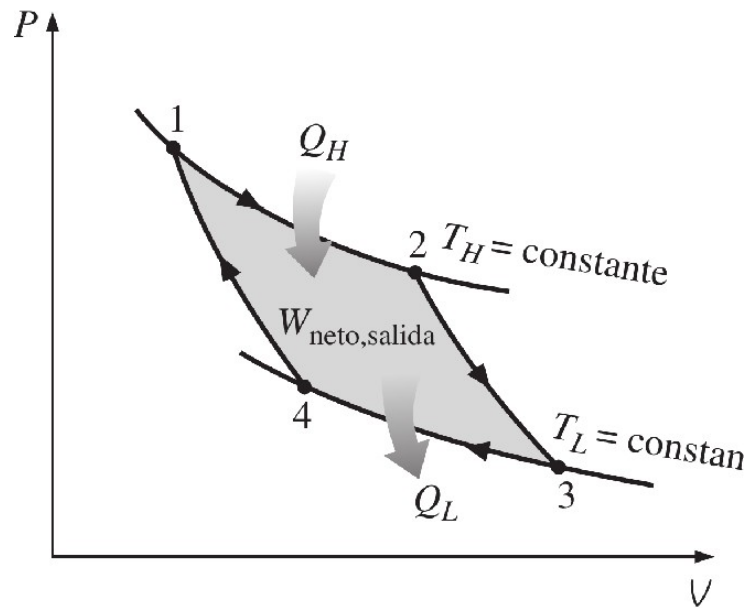
$$\longrightarrow W_C = \oint T_R \frac{\delta Q}{T}.$$

- Por el postulado de Kelvin-Planck:

$$W_C \leq 0 \longrightarrow \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.}$$



Ciclo de Carnot



- Revisemos que la desigualdad se cumple en el ciclo de Carnot:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T}$$

Isotérmico Isotérmico

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{T_H} \int_1^2 \delta Q + \frac{1}{T_L} \int_3^4 \delta Q \\ &\text{Procesos isotérmicos} \end{aligned}$$

$$= \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L}$$

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L} \rightarrow = 0 \quad \rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Ciclos reversibles

- Para **ciclos totalmente o internamente reversibles** se cumple la **igualdad de Clausius**:

$$\left(\oint \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = 0.$$

- Esto lo podemos entender al considerar en la demostración que un ciclo reversible se puede invertir, entonces:

$$W_C = 0 \quad \longrightarrow \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = 0.$$

Entropía

- La **entropía** es una **propiedad de estado** definida por

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \cdot$$

Se define tomando el camino internamente reversible.

- Es una **propiedad extensiva**.
- En el SI tiene unidades de:

$$\left[\frac{\text{J}}{\text{°K}} \right] \cdot$$

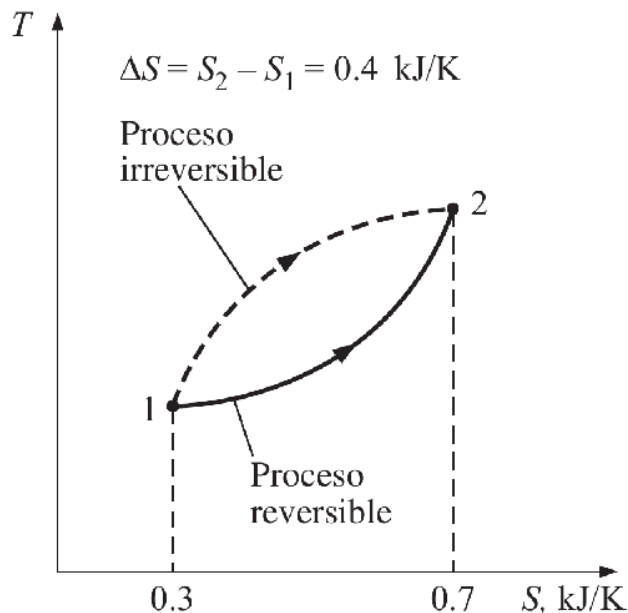
- La **entropía por unidad de masa** usualmente se denota s , volviéndose **intensiva**.

Entropía

- El **cambio de entropía** durante un **proceso** es

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} .$$

- Al igual que con la energía, *en general* sólo **nos interesan las diferencias de entropía**.



- La entropía tiene valores fijos, por tanto ΔS **no depende de la trayectoria**.

- Sin embargo, la integración

$$\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} ,$$


sí se debe realizar a lo largo de la **trayectoria internamente reversible**.

Entropía

- Notar que en un **proceso adiabático internamente reversible**:

$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = 0.$$


$\delta Q = 0$



- Mientras que en uno **isotérmico internamente reversible**:

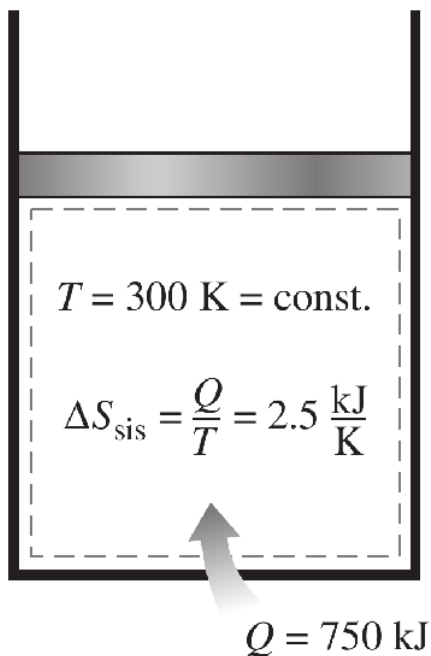
$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = \frac{Q}{T}.$$

$T = \text{cte.}$



Ejemplo 1:

- Un dispositivo compuesto por **cilindro-émbolo** contiene una **mezcla de líquido y vapor de agua** a **300 °K**. Durante un **proceso a presión constante** se transfieren al agua **750 kJ** de **calor**. Como resultado, la **parte líquida** en el cilindro se **vaporiza**. Determine el **cambio de entropía** del agua durante este proceso.



Ejemplo 1:

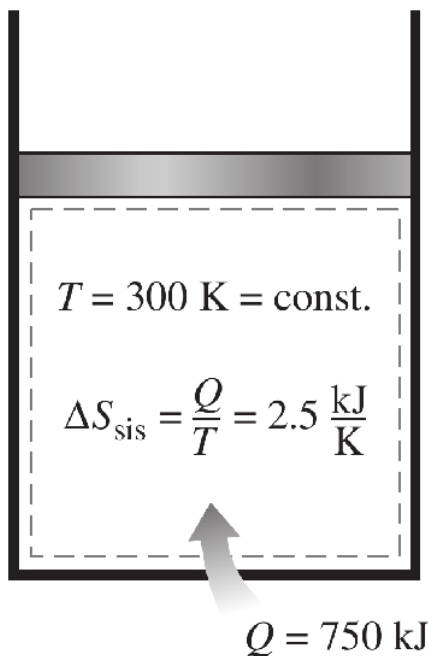
- Un dispositivo compuesto por **cilindro-émbolo** contiene una **mezcla de líquido y vapor de agua** a **300 °K**. Durante un **proceso a presión constante** se **transfieren al agua 750 kJ** de **calor**. Como resultado, la **parte líquida** en el cilindro se **vaporiza**. Determine el **cambio de entropía** del agua durante este proceso.

Como indica la figura, la temperatura es constante:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T}$$
$$= \frac{750 \text{ kJ}}{300 \text{ °K}}$$

→

$$\Delta S = 2.5 \text{ kJ/°K.}$$



Clase 22: Entropía

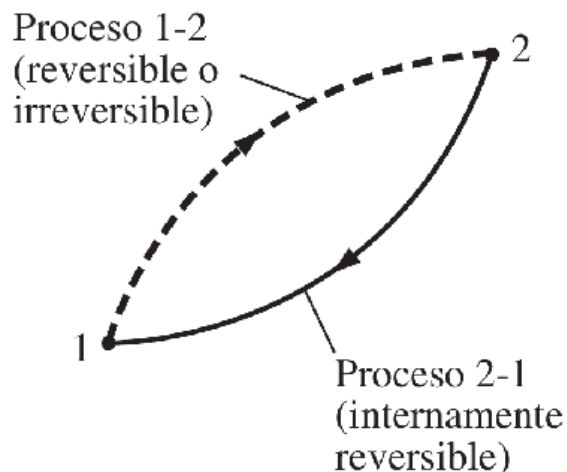
- Desigualdad de Clausius y entropía.
- **Principio de incremento de entropía.**
- Entropía en sustancias puras.
- ¿Qué es la entropía?

Principio de incremento de entropía

- Consideremos un **ciclo** conformado por un **proceso arbitrario** y **otro internamente reversible**.
- Debido a la **desigualdad de Clausius** se tiene que:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}}}_{S_1 - S_2} \leq 0.$$

- Entonces:



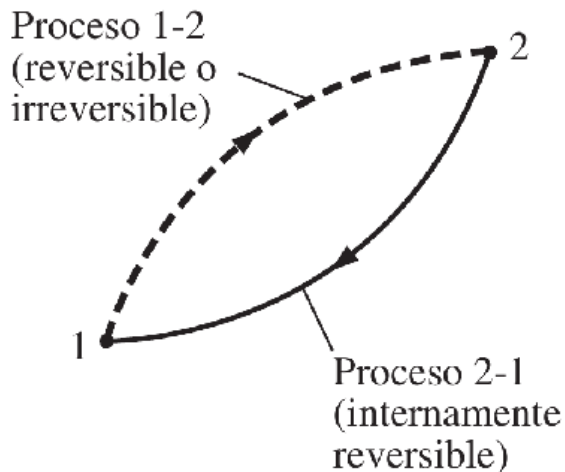
$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq S_2 - S_1.$$

Principio de incremento de entropía

- De forma diferencial:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS.$$

- Estas ecuaciones dictan que la **entropía** va **aumentando**.
- Esto se conoce como el **principio de incremento de la entropía**.



- En un proceso, la **generación de entropía** se denota S_{gen} :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}} \longrightarrow S_{\text{gen}} \geq 0.$$

- ΔS sí puede ser negativo, pero la entropía generada debe ser cero o positiva.

Principio de incremento de entropía

- **No se genera entropía en procesos reversibles:**

$$S_{\text{gen}} = 0.$$

- Se tiene que:

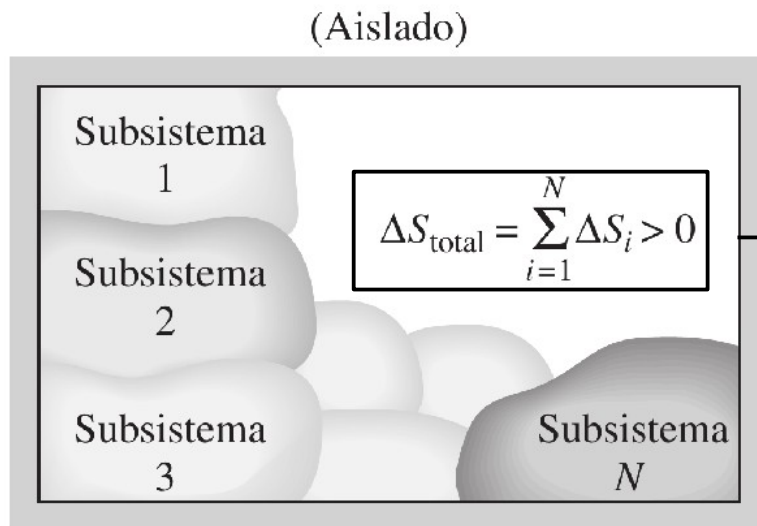
$$S_{\text{gen}} \begin{cases} < 0 & : \text{proceso irreversible} \\ = 0 & : \text{proceso reversible} \\ > 0 & : \text{proceso imposible} \end{cases} .$$

Principio de incremento de entropía

- En un **sistema aislado** $\delta Q=0$, por tanto:

$$\Delta S_{\text{aislado}} = \cancel{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} + S_{\text{gen}} \longrightarrow \Delta S_{\text{aislado}} = S_{\text{gen}} \geq 0.$$

- Recordando que la entropía es una propiedad extensiva:



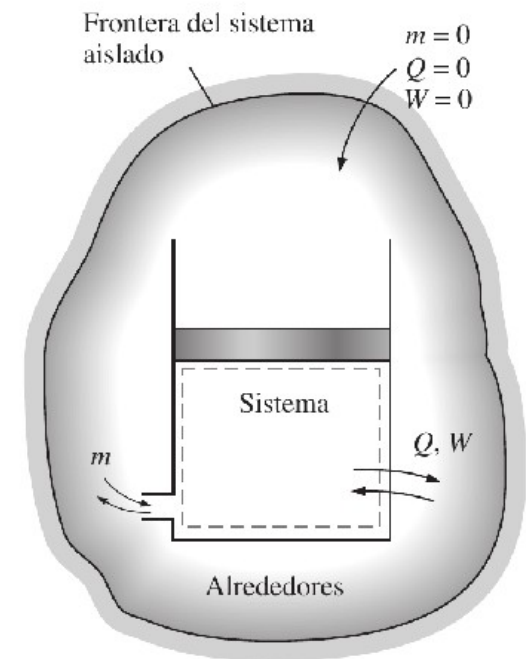
El cambio de entropía de un sistema aislado es la suma de los cambios de entropía de sus componentes, y nunca es menor que cero.

Principio de incremento de entropía

- Al considerar que un **sistema y su alrededor** forman un sistema aislado, se tiene que:

$$\Delta S_{\text{aislado}} \geq 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededor}} \geq 0$$

- Es decir, la **entropía generada** por la **transferencia de calor** se “**pierde**” en el **alrededor**.
 - La **entropía** de un **sistema** sí **puede disminuir**, pero **debe aumentar** en el **alrededor**.
 - A gran escala, **todo proceso aumenta la entropía del Universo**.



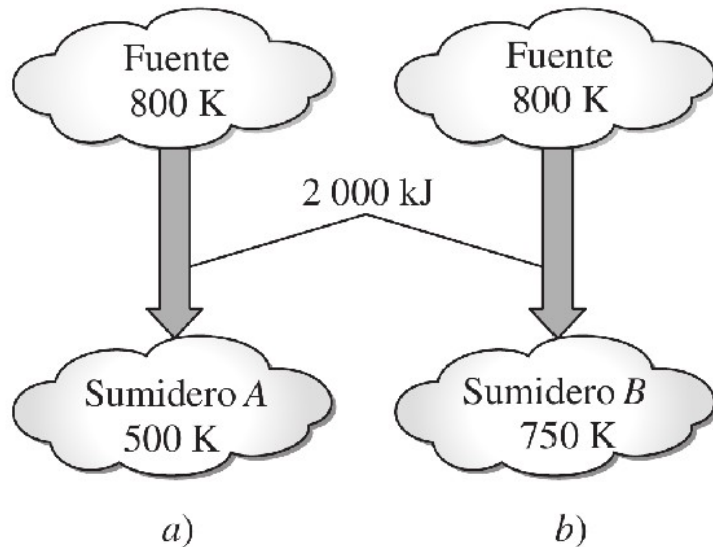
Un sistema y sus alrededores forman un sistema aislado.

Principio de incremento de entropía

- La **direccionalidad** de los procesos termodinámicos es una consecuencia del **principio de incremento de entropía**.
 - Los **procesos** siempre **buscan generar entropía**.
- Entre **más irreversibilidades**, **mayor** es la **entropía generada**.
- Es decir, para **aumentar la eficiencia** de una máquina, debemos **intentar aumentar la entropía lo menos posible**.

Ejemplo 2:

- Una **fente de calor** a **800 °K** pierde **2000 kJ** de **calor** hacia un **sumidero** a a) **500 °K** y b) **750 °K**. Determine **qué proceso** de transferencia de calor es **más irreversible**.



Ejemplo 2:

- Una **fente de calor** a **800 °K** pierde **2000 kJ** de **calor** hacia un **sumidero** a a) **500 °K** y b) **750 °K**. Determine **qué proceso** de transferencia de calor es **más irreversible**.

El cambio de entropía de la fuente:

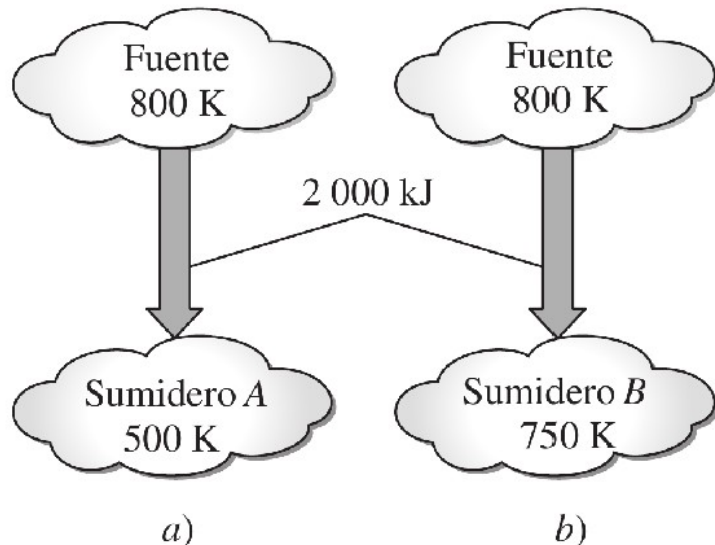
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{fuente}} &= \frac{Q_{\text{fuente}}}{T_{\text{fuente}}} \\ &= \frac{-2000 \text{ kJ}}{800 \text{ °K}} = -2.5 \text{ kJ/°K}\end{aligned}$$

El cambio de entropía del sumidero A:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sumidero},A} &= \frac{Q_{\text{sumidero},A}}{T_{\text{sumidero},A}} \\ &= \frac{-2000 \text{ kJ}}{500 \text{ °K}} = 4.0 \text{ kJ/°K}\end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned}\longrightarrow S_{\text{gen},A} &= \Delta S_{\text{fuente}} + \Delta S_{\text{sumidero},A} \\ &= 1.5 \text{ kJ/°K}\end{aligned}$$



Ejemplo 2:

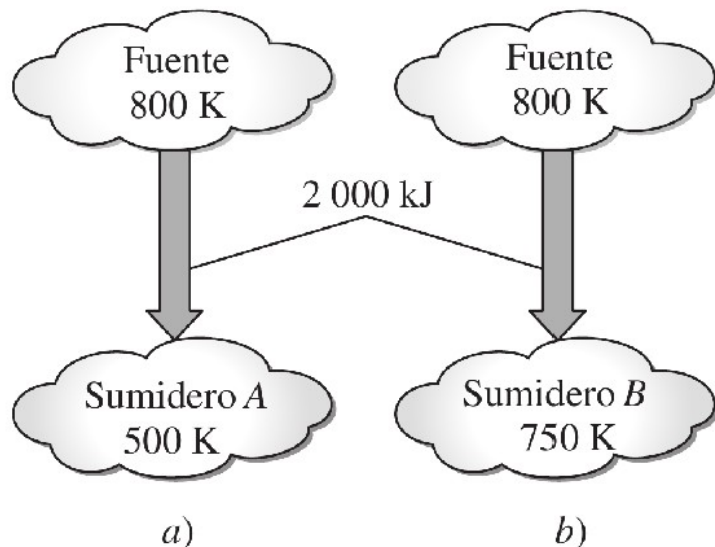
- Una fuente de calor a 800 °K pierde 2000 kJ de calor hacia un sumidero a a) 500 °K y b) 750 °K. Determine qué proceso de transferencia de calor es más irreversible.

El cambio de entropía del sumidero B:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sumidero},B} &= \frac{Q_{\text{sumidero},B}}{T_{\text{sumidero},B}} \\ &= \frac{-2000 \text{ kJ}}{750 \text{ °K}} = 2.7 \text{ kJ/°K}\end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned}\longrightarrow S_{\text{gen},B} &= \Delta S_{\text{fuente}} + \Delta S_{\text{sumidero},B} \\ &= 0.2 \text{ kJ/°K}\end{aligned}$$



$$S_{\text{gen},A} < S_{\text{gen},B} \longrightarrow$$

El proceso B es menos irreversible

Clase 22: Entropía

- Desigualdad de Clausius y entropía.
- Principio de incremento de entropía.
- **Entropía en sustancias puras.**
- ¿Qué es la entropía?

Entropía de sustancias puras

- Como hemos visto, calcular cambios de entropía en procesos adiabáticos e isotérmicos es muy sencillo.
- ¿Cómo podemos **calcular cambios de entropía** para **sustancias reales**?
- Al igual que otras propiedades de estado, la **entropía** de muchas **sustancias puras** encuentra **tabulada**.

Agua saturada. Tabla de temperaturas

Temp., T °C	Pres. sat., P_{sat} kPa	Volumen específico, m^3/kg		Energía interna, kJ/kg			Entalpía, kJ/kg			Entropía, $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$		
		Líqu. sat., v_f	Vapor sat., v_g	Líqu. sat., u_f	Evap., u_{fg}	Vapor sat., u_g	Líqu. sat., h_f	Evap., h_{fg}	Vapor sat., h_g	Líqu. sat., s_f	Evap., s_{fg}	Vapor sat., s_g
0.01	0.6117	0.001000	206.00	0.000	2374.9	2374.9	0.001	2500.9	2500.9	0.0000	9.1556	9.1556
5	0.8725	0.001000	147.03	21.019	2360.8	2381.8	21.020	2489.1	2510.1	0.0763	8.9487	9.0249
10	1.2281	0.001000	106.32	42.020	2346.6	2388.7	42.022	2477.2	2519.2	0.1511	8.7488	8.8999
15	1.7057	0.001001	77.885	62.980	2332.5	2395.5	62.982	2465.4	2528.3	0.2245	8.5559	8.7803
20	2.3392	0.001002	57.762	83.913	2318.4	2402.3	83.915	2453.5	2537.4	0.2965	8.3696	8.6661

Entropía de sustancias puras

Vapor de agua sobrecalentado

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
$P = 0.01 \text{ MPa (45.81°C)}^*$					$P = 0.05 \text{ MPa (81.32°C)}$				$P = 0.10 \text{ MPa (99.61°C)}$			
Sat. [†]	14.670	2437.2	2583.9	8.1488	3.2403	2483.2	2645.2	7.5931	1.6941	2505.6	2675.0	7.3589
50	14.867	2443.3	2592.0	8.1741								
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4489	3.4187	2511.5	2682.4	7.6953	1.6959	2506.2	2675.8	7.3611
150	19.513	2587.9	2783.0	8.6893	3.8897	2585.7	2780.2	7.9413	1.9367	2582.9	2776.6	7.6148
200	21.826	2661.4	2879.6	8.9049	4.3562	2660.0	2877.8	8.1592	2.1724	2658.2	2875.5	7.8356
250	24.136	2736.1	2977.5	9.1015	4.8206	2735.1	2976.2	8.3568	2.4062	2733.9	2974.5	8.0346
300	26.446	2812.3	3076.7	9.2827	5.2841	2811.6	3075.8	8.5387	2.6389	2810.7	3074.5	8.2172
400	31.063	2969.3	3280.0	9.6094	6.2094	2968.9	3279.3	8.8659	3.1027	2968.3	3278.6	8.5452
500	35.680	3132.9	3489.7	9.8998	7.1338	3132.6	3489.3	9.1566	3.5655	3132.2	3488.7	8.8362
600	40.296	3303.3	3706.3	10.1631	8.0577	3303.1	3706.0	9.4201	4.0279	3302.8	3705.6	9.0999
700	44.911	3480.8	3929.9	10.4056	8.9813	3480.6	3929.7	9.6626	4.4900	3480.4	3929.4	9.3424
800	49.527	3665.4	4160.6	10.6312	9.9047	3665.2	4160.4	9.8883	4.9519	3665.0	4160.2	9.5682
900	54.143	3856.9	4398.3	10.8429	10.8280	3856.8	4398.2	10.1000	5.4137	3856.7	4398.0	9.7800
1000	58.758	4055.3	4642.8	11.0429	11.7513	4055.2	4642.7	10.3000	5.8755	4055.0	4642.6	9.9800
1100	63.373	4260.0	4893.8	11.2326	12.6745	4259.9	4893.7	10.4897	6.3372	4259.8	4893.6	10.1698
1200	67.989	4470.9	5150.8	11.4132	13.5977	4470.8	5150.7	10.6704	6.7988	4470.7	5150.6	10.3504
1300	72.604	4687.4	5413.4	11.5857	14.5209	4687.3	5413.3	10.8429	7.2605	4687.2	5413.3	10.5229

Entropía de sustancias puras

- Recordar que para una **mezcla** saturada se tiene que:

$$s = s_f + x s_{fg}. \quad x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}}$$

- Para **líquidos comprimidos** podemos **aproximar** su **entropía** a la de un **líquido saturado** a la **misma temperatura**

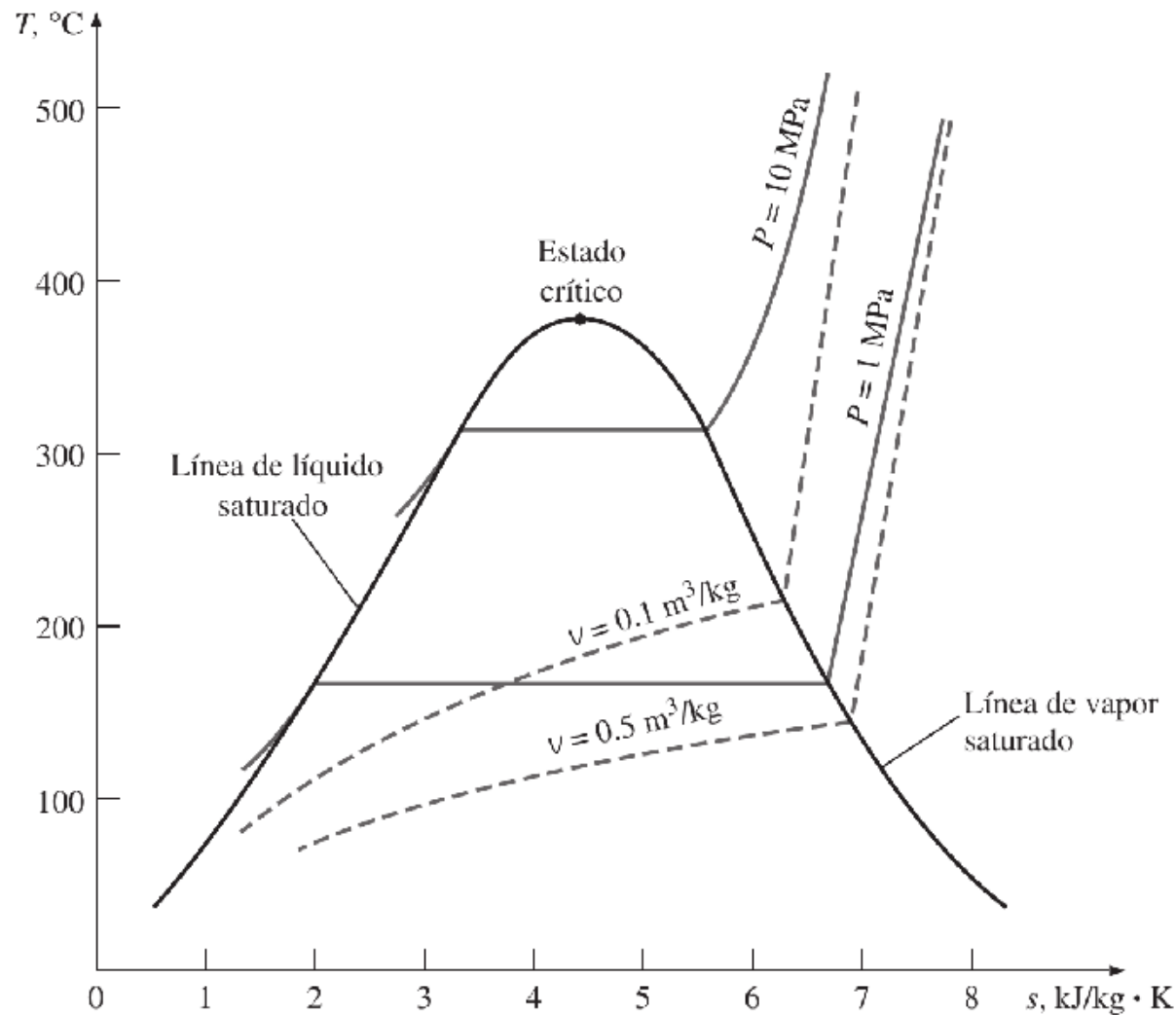
$$s_{\text{compr.},T} = s_{\text{sat.},T}.$$

- Notar que las **tablas** dan **entropía por unidad de masa**. Entonces, un **cambio de entropía** es:

$$\Delta S = m(s_2 - s_1).$$

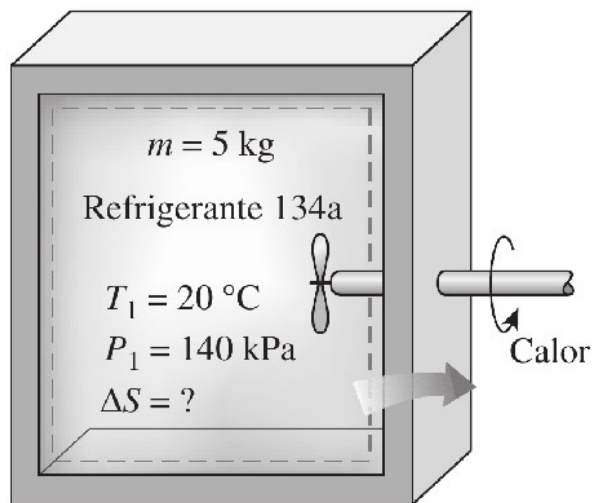
Diagramas $T-s$

- Al examinar los efectos de la **2^{da} Ley** y los cambios de entropía, usualmente se realizan **diagramas $T-s$** :



Ejemplo 3:

- Un **recipiente rígido** contiene **5 kg** de **refrigerante 134a** a **20 °C** y **140 kPa**, la sustancia se **enfría** mientras es **agitada** hasta que su **presión disminuye a 100 kPa**. Determine el **cambio de entropía** del refrigerante durante este proceso.



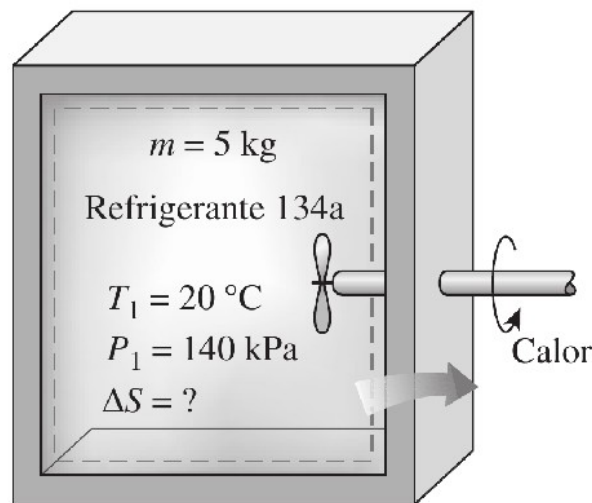
Ejemplo 3:

- Un **recipiente rígido** contiene **5 kg** de refrigerante **134a** a **20 °C** y **140 kPa**, la sustancia se **enfía** mientras es **agitada** hasta que su **presión disminuye a 100 kPa**. Determine el **cambio de entropía** del refrigerante durante este proceso.

En el **estado inicial** ($P_1=140$ kPa, $T_1=20$ °C), de las tablas se tiene que:

$$s_1 = 1.0624 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$$

$$\nu_1 = 0.16544 \text{ m}^3/\text{kg}$$



El volumen permanece constante, entonces:

$$\nu_2 = \nu_1 = 0.16544 \text{ m}^3/\text{kg}$$

En el **estado final** ($P_2=100$ kPa), de las tablas se puede encontrar que:

$$\nu_f = 0.0007259 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\nu_g = 0.19254 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\longrightarrow \nu_f < \nu_2 < \nu_g$$

Por tanto, se tiene una mezcla saturada. La calidad:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\nu_2 - \nu_f}{\nu_g} = \frac{0.16544 - 0.0007259}{0.19254 - 0.0007259} \\ &= 0.859 \end{aligned}$$

Ejemplo 3:

- Un **recipiente rígido** contiene **5 kg** de **refrigerante 134a** a **20 °C** y **140 kPa**, la sustancia se **enfía** mientras es **agitada** hasta que su **presión disminuye a 100 kPa**. Determine el **cambio de entropía** del refrigerante durante este proceso.

Nuevamente utilizando las tablas ($P_2=100$ kPa):

$$s_f = 0.07188 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}}$$

$$s_{fg} = 0.87995 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}}$$

Entonces, la entropía en el estado final es:

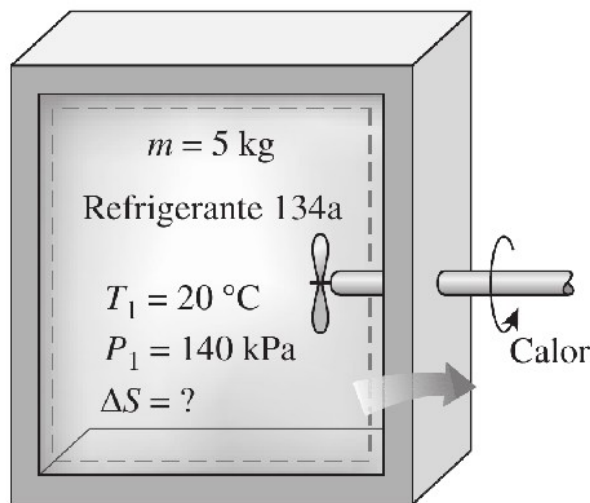
$$s = 0.8278 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}}$$

El cambio de entropía:

$$\Delta S = m(s_2 - s_1) \longrightarrow \Delta S = -1.173 \text{ kJ}/^\circ\text{K}$$

$m = 5 \text{ kg}$

- Recordar que ΔS sí puede ser negativo.

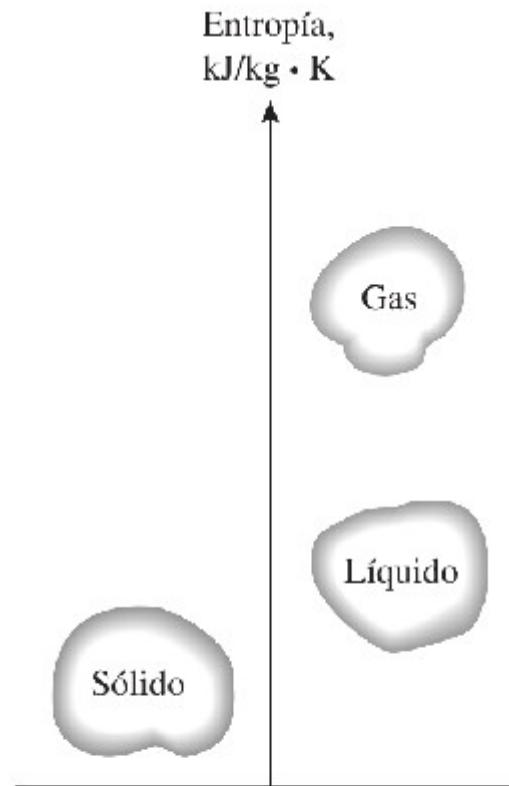


Clase 22: Entropía

- Desigualdad de Clausius y entropía.
- Principio de incremento de entropía.
- Entropía en sustancias puras.
- **¿Qué es la entropía?**

¿Qué es la entropía?

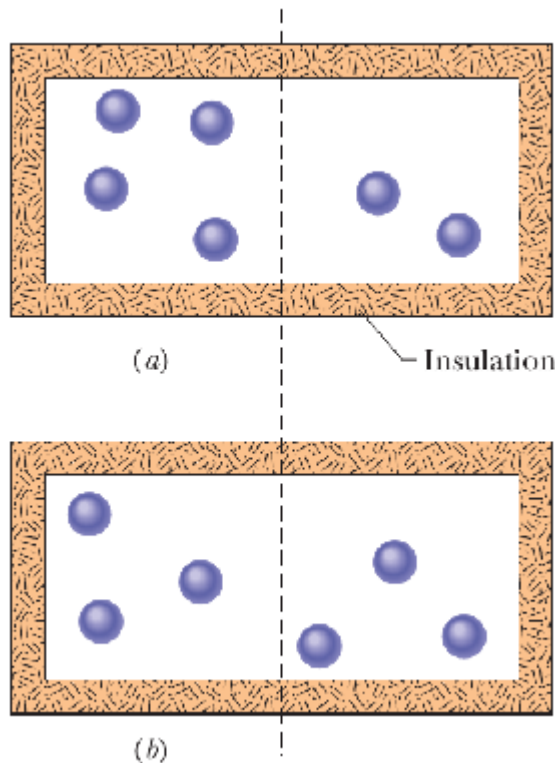
- **Microscópicamente**, la entropía es una medida de **desorden**.



El nivel de desorden molecular (entropía) de una sustancia aumenta cuando ésta se funde o evapora.

Descripción microscópica de la entropía

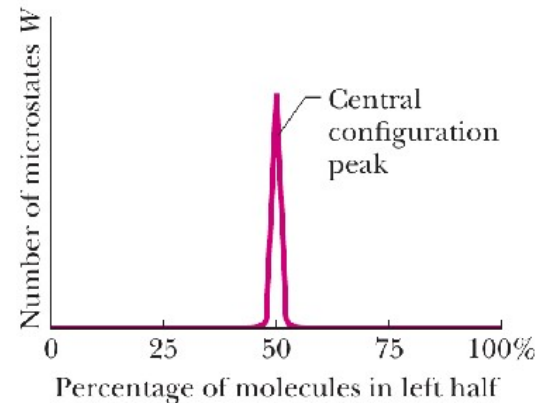
- El desorden tiene que ver con la **cantidad de estados microscópicos** (microestados) que conforman un estado macroscópico.



En una caja aislada con seis moléculas, cada molécula tiene la misma probabilidad de estar en la mitad izquierda o derecha de la caja.

Six Molecules in a Box

Configuration			Multiplicity W (number of microstates)	Calculation of W (Eq. 20-20)	Entropy 10^{-23} J/K (Eq. 20-21)
Label	n_1	n_2			
I	6	0	1	$6!/(6! 0!) = 1$	0
II	5	1	6	$6!/(5! 1!) = 6$	2.47
III	4	2	15	$6!/(4! 2!) = 15$	3.74
IV	3	3	20	$6!/(3! 3!) = 20$	4.13
V	2	4	15	$6!/(2! 4!) = 15$	3.74
VI	1	5	6	$6!/(1! 5!) = 6$	2.47
VII	0	6	1	$6!/(0! 6!) = 1$	0
			Total = 64		



Número de microestados para un gran número de partículas.

Descripción microscópica de la entropía

- La **física estadística** dicta que la **entropía** de un sistema está dada por:

$$S = k_B \log \Omega, \quad \longleftarrow \text{Fórmula de Boltzmann}$$

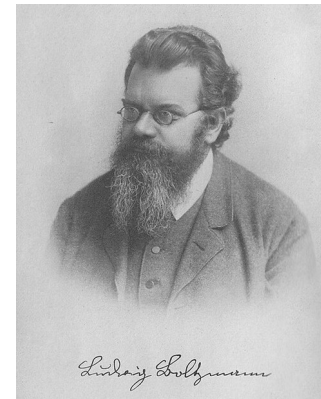
k_B : constante de Boltzmann

donde Ω es el **número de microestados**.

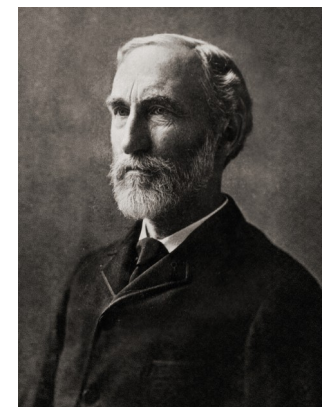
- También se puede escribir como

$$S = -k_B \sum_i p_i \log p_i, \quad \longleftarrow \text{Fórmula de Gibbs}$$

donde p_i es la probabilidad de observar el estado i .



L. Boltzmann (1844 - 1903)



J. Gibbs (1839 - 1903)

3^{ra} Ley de la Termodinámica

La **entropía** de una **sustancia** pura cristalina a una **temperatura absoluta de cero** es **cero**.

- Existen **distintas formulaciones**.
- Esencialmente **define el cero absoluto y la entropía absoluta**.
- Nos dice que es **imposible alcanzar el cero absoluto** en un **número finito de pasos**.

Entropía en otros campos

- El **nombre** y definición de **entropía** se **utiliza** en **otros campos** como medida de **desorden** o **incerteza**.
- Por ejemplo, en **teoría de la información** se define la **entropía de Shannon**:

$$H(x) = - \sum_x p(x) \log p(x),$$

que cuantifica la cantidad de información.

- En **información cuántica**, esta expresión se generaliza a la **entropía de von Neumann**

$$S = - \sum_i \eta_i \log \eta_i,$$

que permite cuantificar el **entrelazamiento cuántico**.

Conclusiones

- Revisamos la **desigualdad de Clausius**.
- Definimos la **entropía**.
- Vimos el **principio de incremento de entropía**.
- Revisamos la **entropía de sustancias puras**.
- Próxima clase:
 - Procesos isentrópicos.
 - Relaciones Tds .