

Unidad Temática 5

TERMODINÁMICA



3^{ra} CLASE

TEMARIO

2^{do} Principio de la Termodinámica

- Enunciados
- Procesos espontáneos
- Entropía
 - Condiciones de reversibilidad e irreversibilidad

Segundo Principio de la Termodinámica

*Permite predecir si una reacción se producirá y hasta qué punto.
Trata sobre la **dirección** de los procesos naturales.*

Concepto de Procesos espontáneos

Veamos un *ejemplo físico*: si una barra metálica se calienta en uno de sus extremos se produce una transferencia de calor desde este extremo más caliente hacia el extremo frío. Siendo $T_2 > T_1$ (T = temperatura):

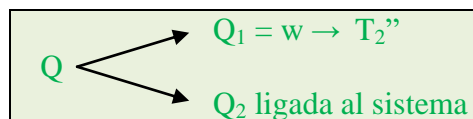
$$\boxed{\begin{array}{c} \text{Flujo de } \Phi \\ T_2 \rightarrow T_1 \end{array}} \quad \text{hasta que} \quad \boxed{T'_2 = T'_1}$$

*El calor siempre fluye desde la mayor T a la menor T
Nunca lo hace espontáneamente a la inversa*

Se produce una **transferencia de calor**. Es un **proceso espontáneo** que **cesa cuando se igualan las temperaturas** de ambos extremos, que ahora serán diferentes de las originales.

Si se quiere volver al estado inicial hay que sacarle calor a T'_1 en una cantidad Q . Para eso se adosa al sistema una máquina térmica. Así, **una fracción de calor Q_1 va a transformarse en w mecánico pero parte del calor se pierde en el sistema**. La fracción que se transformó en trabajo (w) dará T''_2 , que no va a ser igual a T_2 porque parte se perdió.

$$\boxed{T''_2 \leftarrow T'_1}$$



Es imposible transformar todo el calor del que se dispone en una cantidad equivalente de trabajo mecánico. Hay una fracción que queda ligada al sistema. No existe máquina térmica que produzca 100% de rendimiento.

La E calórica nunca puede transformarse naturalmente en otro tipo de energía en forma total, siempre pierde un poco.

Se observa la Irreversibilidad de este proceso. Siempre $Q > Q_1$ pues no todo el calor puede convertirse en trabajo.

Enunciados del 2^{do} Principio de la Termodinámica

El 2^{do} Principio de la Termodinámica puede ser enunciado de diferentes maneras:

✚ “El calor no puede convertirse totalmente en una cantidad equivalente de trabajo sin producir cambios en algunas partes del sistema”.

✚ “Todos los procesos espontáneos, es decir, los que se producen naturalmente, sin interferencia externa, son irreversibles”.

El 2^{do} principio trata pues de la *irreversibilidad de los procesos espontáneos*.

No hay contradicción con el 1^{er} Principio porque éste trata sobre procesos reversibles.

Concepto de Entropía (S)

Existe, entonces, una cierta fracción de *energía que no está disponible* para realizar trabajo (energía ligada) y que puede ser expresada como *Entropía* de un sistema (S).

La entropía es una medida de la energía total del sistema *que no está disponible* y que está unida a la materia como movimiento térmico de átomos y disposición en *desorden* de los mismos.

Procesos reversibles: son procesos **en equilibrio**

1) **Proceso reversible e isotérmico** (a T cte.), como son los cambios de estado de la materia en términos infinitesimales se tiene:

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

Se mide en *cal/mol K*

en términos finitos

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

Es la cantidad de calor que se requiere para producir orden o desorden a una determinada T , por lo tanto para cada T se necesitará una cantidad diferente de calor.

Observar la diferencia con la capacidad calorífica que considera un cambio de T

*Recordemos que en un proceso isotérmico $\Delta E = 0$ y, además, $\Delta E = Q_v \Rightarrow \Delta S$ a V cte. es igual a 0.

El sistema toma calor de las inmediaciones y lo transforma en trabajo y la T permanece constante ($\Delta E = 0$ por lo tanto $Q = w$).

*y a $P = \text{cte.}$ $Q_p = \Delta H \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{p, \text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$

Siendo $\Delta H_{\text{reacción}}$, $\Delta H_{\text{formación}}$, $\Delta H_{\text{vaporización}}$, $\Delta H_{\text{sublimación}}$, etc., de acuerdo al proceso de que se trate.

Por lo tanto a $P = \text{cte.}$, en un proceso reversible:

$$\Delta H = T \Delta S \quad \text{o} \quad dH = T dS$$

La **entropía** (S) es una **función de estado** semejante a H y E , y como ellas es una **propiedad extensiva**. Recordemos que también T , V y P son funciones de estado. Además varía con el sistema cristalino de cada especie mineral. Ej.: $S_{\text{tridimita}} > S_{\text{cristobalita}} > S_{\text{cuarzo}}$. Lo mismo sucede para $C_{\text{grafito}} > C_{\text{diamante}}$.

2) Proceso adiabático: $Q = 0$ por lo tanto $dS = 0$ ó $\Delta S = 0$, es un **proceso isoentrópico**.

3) Proceso en el que el aumento de entropía está acompañado de un incremento de T :

Sabiendo que $Q_p = \Delta H = C_p dT$

$$dS = \frac{\delta q_p}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

y que $Q_v = \Delta E = C_v dT$

$$dS = \frac{\delta q_v}{T} = C_v \frac{dT}{T}$$

Por lo tanto:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}$$

De acuerdo a las características de C surgen diferentes casos:

*Si **C es independiente de la T**:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S \Big|_{S_1}^{S_2} = C_p \ln T \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{a presión constante}$$

o

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{a volumen constante}$$

En general:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 C \log \frac{T_2}{T_1}$$

*Si **C cambia con la T**, como vimos en el 1^{er} Principio de la Termodinámica, se debe aplicar alguna ecuación empírica del tipo de la siguiente serie numérica:

$$C = a + bT + cT^2 + \dots$$

Considerando que:

$$1) \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (\text{ecuación de Kirchhoff})$$

$$2) \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

4) Cambio de Temperatura y de Volumen

$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{CdT}{T}$$

Deducción:

$$\delta q_p = dE + pdV$$

porque

$$\delta q_p = dH = dE + pdV$$

además

$$dE = C_v dT$$

y para 1 mol: $p = R/T \times V$

$$\delta q_p = C_v dT + RT \frac{dV}{V}$$

Por definición: $dS = \frac{\delta q}{T}$

Por lo tanto:

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

Integrando:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Significa que *se puede calcular la entropía del sistema a una T dada conociendo la entropía a otra T y el calor específico a V cte.* Ej.: conociendo S a 25°C:

$$S_T = S_{298K} + C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En **todo proceso en equilibrio** (recordando que $Q_p = \Delta H$) como por ejemplo el cambio de estado líquido \leftrightarrow vapor: $H_v - H_l = \Delta H > 0$ (hay que entregarle calor para que la reacción se produzca) pero $S_v > S_l \Rightarrow \Delta S > 0$ (está más desordenado al estado vapor), así, **la Termodinámica concluye que:**

$$\Delta H = T \Delta S \text{ (en el equilibrio)} \Rightarrow Q_{rev} = T \Delta S$$

En todo **proceso reversible** se cumple que:

$$Q_{rev} = T \Delta S \Rightarrow dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

En tanto que se demuestra que en todo **proceso irreversible** se cumple que:

$$Q_{irrev} < T \Delta S \Rightarrow dS > \frac{dq_{irrev}}{T}$$

En general se tiene:

$$Q < T\Delta S \text{ Irreversible } \Rightarrow \text{Espontáneo}$$

$$Q = T\Delta S \text{ Reversible}$$

Ejemplo:



a 298K y 1 at.

Jadeíta Albíta

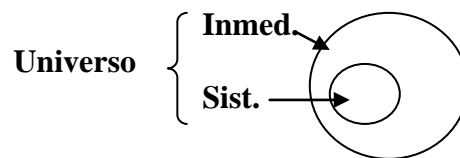
$Q = 0,6 \text{ Kcal/mol}$

$T \Delta S = 2,5 \text{ Kcal/mol}$

Como $Q < T \Delta S$ el proceso es espontáneo de izquierda a derecha.

Transformación de un gas ideal

Consideremos lo que sucede en el Universo. Recordemos que:



$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{inmediaciones}}$$

Veamos 2 procesos posibles:

1) Expansión reversible e isotérmica (en equilibrio y a $T = \text{cte.}$)

$$\Delta E = 0 \Rightarrow Q = W$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{inmediaciones}}$$

$$\Delta S_{\text{inm}} = -\frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} \qquad \Delta S_s = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 0$$

En una expansión reversible el gas absorbe una cantidad de q_{rev} , por lo tanto, el cambio de entropía del gas es $\Delta S_s = q_{\text{rev}}/T$. El medio ambiente, un termostato a la temperatura T cede calor de magnitud $\Delta S_{\text{inm}} = -q_{\text{rev}}/T$, por lo tanto $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{inmediaciones}} = 0$

“En todo proceso reversible e isotérmico la variación de entropía total del sistema e inmediaciones es cero”.

2) Expansión irreversible e isotérmica (espontánea y a $T = \text{cte.}$)

$$\Delta E = 0 \Rightarrow Q = w$$

$$\text{a T cte. } \Delta E_{\text{inm}} = 0 \quad Q_{\text{inm}} = 0 \quad w_{\text{inm}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{inm.}} = 0 \quad \Delta S_{\text{sist}} > 0 \quad \text{pues aumenta el volumen}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$

Supongamos que la expansión se produce con una fuerza externa igual a 0 $\Rightarrow w = 0$, y $\Delta E = 0$ porque es un proceso isotérmico entonces $q = \Delta E + w = 0$, por lo tanto **el medio ambiente no cede calor**, lo que significa que el $\Delta S_{\text{inm}} = 0 \Rightarrow$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{inmediaciones}} = \Delta S_{\text{sist}} + 0 = \Delta S_{\text{sist}}$$

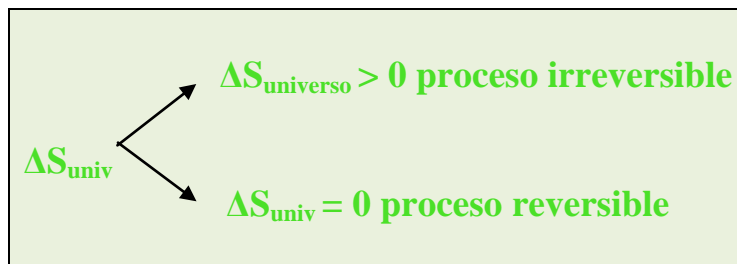
y
$$\Delta S_{\text{sistema}} > \frac{Q_{\text{irrev}}}{T} = \frac{w}{T} = \frac{pdV}{T} = \frac{RT}{T} \frac{dV}{V} \text{ (para 1 mol), integrando:}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (\text{para } n \text{ moles})$$

El ΔS_{sist} *no depende del calor* ($Q = 0$) sino de cambios de la configuración del sistema, por ejemplo: un volumen en expansión.

“En todo proceso irreversible e isotérmico la variación de la entropía total es mayor que cero.”

En resumen se tiene:



➤ **La entropía S es una función de estado.**

- **En un proceso reversible la entropía del universo es constante.**
- **En un proceso irreversible (espontáneo) la entropía del universo aumenta.**

Significado físico de la entropía

Una característica de los **procesos espontáneos** (irreversibles) es que están acompañados por **aumento del “desorden” o “caos” del universo**.

Ejemplo de ello son los procesos de fusión y vaporización de sólidos cristalinos. Además, como hemos visto,

todo proceso espontáneo viene acompañado de un aumento de la entropía del sistema y sus inmediaciones, o sea, un aumento de la entropía del universo.

Se ve cuando un espejo se hace añicos o cuando un rompecabezas está desordenado y no se ordenan espontáneamente.

El sistema puede ordenarse, por ejemplo, en una condensación o en una cristalización pero lo hará a expensas del entorno y ΔS_{univ} sigue siendo > 0 .

En conclusión:

1^{er} Principio: $dE = \delta q - \delta w$
2^{do} Principio: $dE = TdS - \delta w$

-----*