

Clase 5.3

Segundo Principio de la Termodinámica

Principio de Aumento de Entropía

“En todo proceso que tenga lugar en un sistema aislado, la entropía del sistema o aumenta o permanece constante”.

$$\Delta S_{\text{aislado}} \geq 0$$

Universo = Sistema + medio

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} \geq 0 \text{ “Principio de aumento de entropía”}$$

- En todo proceso reversible, la entropía del universo permanece constante ($\Delta S_U = 0$).
- En todo proceso irreversible, la entropía del universo aumenta ($\Delta S_U > 0$).

Variaciones de Entropía en Procesos Irreversibles

En un proceso reversible

$$dS \equiv \frac{d'Q_r}{T}$$

S: Depende sólo del estado del sistema.

$S_2 - S_1$: Es la misma, cualquiera que sea la naturaleza del proceso que siga el sistema para pasar de un estado a otro.

Si se necesita determinar la variación de entropía que experimenta un sistema en un proceso irreversible, basta idear cualquier proceso reversible entre los estados extremos del proceso irreversible.

Entropía en la transferencia de Calor Irreversible

Una sustancia de masa m_1 , calor específico c_1 y temperatura inicial T_1 , se pone en contacto térmico con una segunda sustancia de masa m_2 , calor específico c_2 y temperatura inicial T_2 , con $T_2 > T_1$. Las dos sustancias están contenidas en una caja aislante de tal manera que no se pierde calor hacia el ambiente. Se permite que el sistema alcance el equilibrio térmico y se quiere calcular el cambio o variación de entropía del sistema y del Universo.

Desarrollo:

Variación de entropía del sistema

$$\Delta S_{sistema} = \Delta S_{m_1} + \Delta S_{m_2}$$

$$\Delta S_{sist} = \int_{T_1}^{T_e} \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^{T_e} \frac{dQ_2}{T}$$

Donde T_e : Temperatura de equilibrio del sistema. Se calcula sabiendo que:

$$Q_{1(absorbe)} = -Q_{2(cede)}$$

Para cada sustancia $Q = mc\Delta T$ y $dQ = mcdT$

$m_1 c_1 (T_e - T_1) = -m_2 c_2 (T_e - T_2)$. De aquí se obtiene T_e .

$$\Delta S_{sist} = \int_{T_1}^{T_e} \frac{m_1 c_1 dT}{T} + \int_{T_2}^{T_e} \frac{m_2 c_2 dT}{T}$$

Si c_1 y c_2 se pueden considera constantes, se tiene:

$$\Delta S_{sist} = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_e}{T_1}\right) + m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_e}{T_2}\right)$$

Variación de entropía del medio

$$\Delta S_{medio} = 0 \quad (\text{No hay pérdidas de calor en el recipiente})$$

La variación de entropía del universo.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{medio} = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_e}{T_1}\right) + m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_e}{T_2}\right)$$

Nota: Uno de los términos es positivo y el otro negativo, pero el término positivo siempre es mayor que el término negativo, dando un ΔS_{univ} positivo \rightarrow La entropía siempre aumenta en los procesos irreversibles.

Diagrama Temperatura-Entropía (T-S)

Entropía (S): Propiedad del sistema.

Podemos definir el estado del Sistema en función de S y otra variable. Sea T esa otra variable

Punto en diagrama T-S → Estado de Equilibrio

Curva → Proceso Reversible

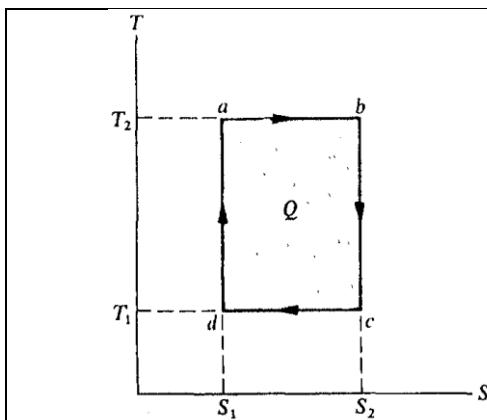


Figura: Diagrama de Temperatura entropía en un Ciclo de Carnot

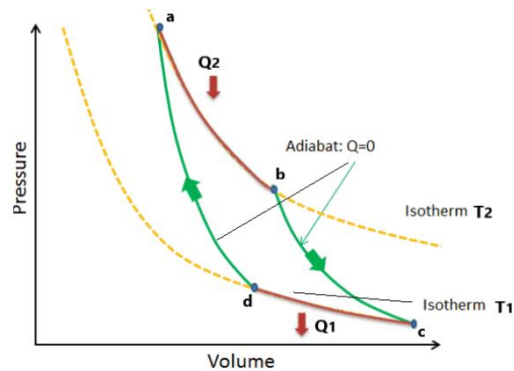


Figura: Diagrama P-V para un Ciclo de Carnot

El área bajo la curva que representa cualquier proceso reversible en un diagrama T-S es:

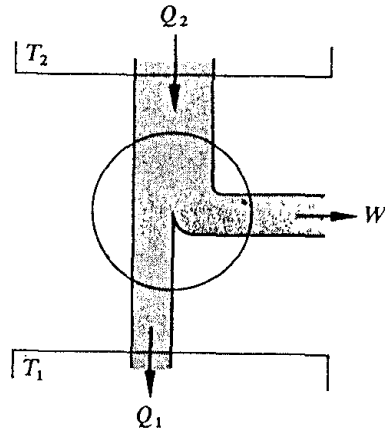
$$\int_i^f T dS = \int_i^f d'Q_r = Q_r$$

El área bajo la curva representa el flujo de calor, de la misma forma que el área bajo una curva en un diagrama P-V representa trabajo.

El área encerrada por la gráfica de un proceso cíclico reversible corresponde al flujo neto de calor absorbido por el sistema en el proceso.

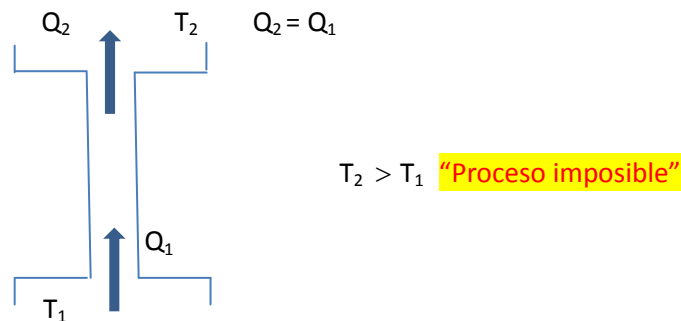
Enunciado de Clausius y Kelvin-Planck del Segundo Principio

Recordemos Diagrama Máquina Térmica



Clausius:

“Es imposible construir una máquina cíclica, que no tenga otro efecto que transferir calor continuamente de un cuerpo hacia otro que se encuentre a una temperatura más elevada”.



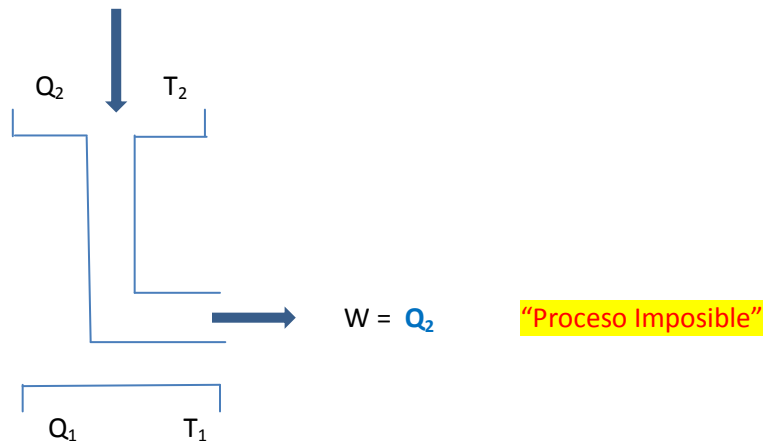
El calor no puede fluir espontáneamente de un objeto frío a otro caliente. Este enunciado de la segunda ley establece la dirección del flujo de calor entre dos objetos a diferentes temperaturas. El calor sólo fluirá del cuerpo más frío al más caliente si se hace trabajo sobre el sistema.

Ninguna máquina operando entre dos fuentes a temperaturas determinadas puede tener un rendimiento térmico (η), superior al de una máquina de Carnot que opera entre el mismo par de fuentes.

Kelvin-Planck:

“No es posible ningún proceso cuyo único resultado sea la absorción de un flujo de calor Q de una fuente a una única temperatura y la producción de un trabajo W , igual en magnitud a Q .”

En la operación de toda máquina térmica existe la extracción de una cantidad de calor de una fuente a alta temperatura y la producción de un trabajo. Este no es el único resultado del proceso, pues siempre se entrega parte del calor a una fuente a menor temperatura.



Esto es **NO** es posible: ~~$W = Q_2$~~

Variaciones de Entropía en diversos procesos

a) Variación de entropía en una expansión isoterma de un gas ideal

En este proceso, una cantidad de energía Q se transfiere en forma de calor desde la fuente o foco térmico al gas.

Sabemos que $\Delta U = 0$, para un proceso isotérmico de un gas ideal.

$$Q = W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Variación de entropía del gas

$$\Delta S_{gas} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Esta ΔS_{gas} es positiva ($V_2 > V_1$)

$$\Delta S_{gas} = \frac{+Q}{T}$$

Variación de entropía de la fuente o foco térmico

En este caso, la cantidad de calor que cede o libera el Foco a la temperatura T es la misma, entonces la variación de entropía del foco es:

$$\Delta S_{foco} = \frac{-Q}{T}$$

Variación de entropía total o neta

$\Delta S_{universo} = \Delta S_u = \Delta S_{gas} + \Delta S_{foco}$; Recordar: Universo= Sistema+Medio (entorno o alrededores)

$$\Delta S_u = \frac{+Q}{T} + \frac{-Q}{T} = 0$$

En un proceso reversible, la variación de entropía del Universo es nula ($\Delta S_u = 0$)

b) Variación de entropía en una expansión libre de un gas ideal

La expansión libre de un gas ideal es un proceso irreversible.

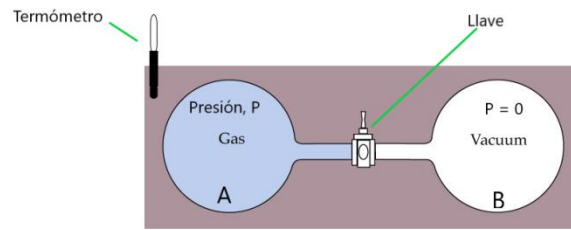


Fig.: Cuando se abre la válvula (llave), el gas se expande rápidamente hacia el depósito que está evacuado (vacío).

No se realiza W sobre el gas y el sistema está térmicamente aislado y no se transfiere calor. En la expansión libre de un gas ideal, las temperaturas inicial y final son las mismas.

Nota: Uno podría suponer que no hay ΔS del gas, ya que no hay transferencia de calor. Este razonamiento es falso porque este proceso NO es reversible.

Sabemos que: “ ΔS del sistema para cualquier proceso depende únicamente de los estados inicial y final del sistema”

Entonces, ΔS en la expansión libre = ΔS que experimenta el gas en un proceso isotérmico.

$$\Delta S_{gas} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \text{ y } \Delta S_{medio} = 0 \text{ (Térmicamente aislado del medio)}$$

Variación de entropía del Universo

$$\Delta S_u = \Delta S_{gas} + \Delta S_{medio}$$

$$\Delta S_u = \Delta S_{gas} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) ; \quad (V_2 > V_1)$$

ΔS_u es positiva

En un proceso irreversible, la entropía del Universo aumenta.

En Resumen

Variación de entropía del Universo

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}}$$

La ΔS_u aumenta o permanece constante, pero nunca disminuye.

Segundo principio Termodinámica

“ En cualquier proceso, la entropía del universo aumenta (si el proceso es irreversible) o permanece constante (si el proceso es reversible)”

Variación de entropía del universo y “trabajo perdido”

S: Una medida de energía NO utilizable.

En un proceso irreversible, una cantidad de energía igual a $T\Delta S_u$ resulta inútil para producir trabajo.

Denominamos “Trabajo perdido” a la energía que resulta inútil para producir trabajo.

$$W_{\text{perdido}} = T\Delta S_u$$

En esta expresión,

ΔS_u : es la Variación de entropía del universo y

T : Es la temperatura del foco o fuente más frío disponible.

Ejemplo: Determine el “Trabajo perdido” en la expansión libre de un gas ideal.

Desarrollo:

En la expansión libre de un gas ideal

$$\Delta S_u = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$W_{\text{perdido}} = T\Delta S_u = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Nota: Este valor es la cantidad de W , que se podría haber realizado, si el gas experimentara una expansión cuasiestática e isotérmica desde V_1 hasta V_2 .