

Capítulo 5. Segundo Principio Entropía

Segundo Principio

Entropía

Cálculo de variaciones de Entropía en
procesos reversibles.

Segundo Principio

Supongamos que un trozo de metal caliente se coloca en un recipiente aislado que contiene agua fría. Se transferirá calor del metal al agua y se llegará a un equilibrio térmico en alguna temperatura intermedia.

En un sistema térmicamente aislado, la energía total del sistema es constante.

Pregunta: ¿Podría haberse transferido calor del agua fría al metal caliente, en vez de al revés?

Este proceso no sucedería naturalmente, pero si así fuera, la energía total del sistema se mantendría constante y este proceso inverso “imposible” no violaría la conservación de la energía.

Primer Principio:

En todo proceso termodinámico la energía se conserva. Este principio no establece restricciones acerca de las direcciones de los flujos de energía.

Segundo Principio

Indica cuándo un proceso puede ocurrir y cuándo no, aunque se siga cumpliendo el Primer Principio.

Se define una nueva función de estado, llamada **entropía** (S), que permitirá caracterizar en qué sentido tienen lugar los procesos termodinámicos.

Entropía (S): Es una función del estado del sistema únicamente (al igual que la U).

Proceso por el cual la energía pierde su capacidad de generar trabajo útil o se transforma en otra energía que es menos aprovechable.

Se define una propiedad S de un sistema cuyo valor depende sólo del estado del sistema y cuya diferencial dS es:

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

En cualquier proceso cíclico,

$$\oint dS = 0$$

Otra propiedad de una diferencial exacta, es que su integral, entre dos estados cualesquiera de equilibrio es la misma para todas las trayectorias entre dichos estados

$$\int_a^b dS = S_b - S_a$$

S: Entropía del sistema. Es una propiedad extensiva.

Unidad

S: J/K

Entropía específica (s): Entropía por mol o por unidad de masa

$$s = \frac{S}{n} \quad \text{o} \quad s = \frac{S}{m}$$

Cálculo de Variaciones de Entropía en Procesos Reversibles

i) Proceso adiabático:

$d'Q_r = 0 \rightarrow dS = 0$. La entropía de un sistema es constante en los procesos adiabáticos reversibles. Tales procesos se denominan **isoentrópicos**.

ii) Proceso Isotérmico

$T = \text{Cte}$. La variación de entropía de un sistema en un proceso reversible isotérmico finito es,

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T} \int_a^b d'Q_r = \frac{Q_r}{T}$$

Un ejemplo común de proceso isotérmico reversible es un cambio de fase a $P = \text{Cte}$. durante el cual también permanece constante la T .

Variación de entropía específica:

$$S_2 - S_1 = \frac{l}{T}$$

Donde l : Calor de transformación

En muchos procesos la absorción o cesión reversible de calor va acompañada de un cambio de temperatura y la determinación de la correspondiente variación de entropía requiere calcular la integral: $\int \frac{d'Q_r}{T}$

i) Si el proceso se produce a volumen constante, por ejemplo, y no hay cambio de fase, el flujo de calor $d'q = c_v dT$

$$(s_2 - s_1)_v = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T}$$

ii) Si el proceso se verifica a presión constante, el flujo de calor $d'q = c_p dT$

$$(s_2 - s_1)_P = \int_{T_1}^{T_2} c_P \frac{dT}{T}$$

Se debe conocer c_v o c_p en función de T. En un intervalo de T dentro del cual pueden considerarse constantes c_v y c_p .

$$(s_2 - s_1)_v = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$(s_2 - s_1)_P = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

.

Variación de Entropía en un Proceso reversible de un gas ideal

Consideremos que el proceso lleva un gas ideal desde un estado *i* hasta un estado final *f*.

Primer Principio

$$d'Q = dU + d'W$$

Proceso reversible: $d'W = PdV$

Gas ideal

$$dU = nc_v dT \quad y \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$d'Q = dU + d'W$$

$$d'Q = nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV \quad \text{Dividiendo cada término de esta expresión por T, se obtiene:}$$

$$\frac{d'Q}{T} = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Suponiendo $c_v = cte$, integramos la ecuación anterior desde el estado inicial i hasta el estado final f , se obtiene:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{d'Q}{T} = nc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Nota: ΔS Solo depende de los estados inicial y final y es independiente de la trayectoria reversible.