

CONTENIDO

- **Introducción**
- **Desigualdad de Clausius**
- **Entropía. Procesos reversibles**
- **Entropía de un gas ideal**
- **Entropía. Procesos irreversibles**
- **Segundo principio**
- **Diagramas TS. Ciclo de Carnot**



BIBLIOGRAFÍA

TIPLER, PA. Física para la Ciencia y la Tecnología Ed Reverté, 5ª edición
Cap. 19.6-19.9

DOUGLAS C. GIANCOLI Física para Universitarios
Cap. 20.6-20.9

YUNUS A. ÇENGEL, MICHAEL A. BOLES Termodinámica Mc Graw Hill 2006
Cap. 7.1, 7.2, 7.5, 7.6



INTRODUCCIÓN

Los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius indican unos procesos específicos que no se pueden observar en la naturaleza. Para determinar todos los procesos que no se pueden realizar, hace falta un enunciado general. Éste se formula en términos de una cantidad llamada **ENTROPÍA**.

Según el **TEOREMA DE CARNOT**:

Ninguna máquina térmica que funcione entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que el que tendría una máquina reversible que operase entre esos mismos focos.

Es decir: $\varepsilon \leq \varepsilon_{\text{REV}}$

$$\text{Como } \varepsilon = \frac{W}{Q_H} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} \quad \text{y} \quad \varepsilon_{\text{REV}} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

$$1 - \frac{Q_C}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

$$-\frac{Q_C}{Q_H} \leq -\frac{T_C}{T_H}$$

$$-\frac{Q_C}{T_C} \leq -\frac{Q_H}{T_H}$$

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} \leq 0$$



DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

Si el proceso requiere más de dos focos, esta desigualdad se expresa:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Si la generalizamos a cualquier ciclo térmico

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

Que recibe el nombre de **DESIGUALDAD DE CLAUSIUS**, y es válida para todo tipos de ciclos térmicos: reversibles, irreversibles, máquinas térmicas, refrigeradores, etc.



DESIGUALDAD DE CLAUSIUS. CICLOS REVERSIBLES

Vamos a evaluar esta cantidad en el ciclo de Carnot, que es un ciclo reversible:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C}$$

Como $\varepsilon = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$ y $\varepsilon_{\text{CARNOT}} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$ Entonces $\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H} \Rightarrow \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$

Y por tanto: $\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} = 0$

Se puede generalizar a cualquier ciclo reversible (cualquier ciclo reversible se puede estudiar como la suma de ciclos de Carnot)

EN TODO CICLO REVERSIBLE $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

Definimos la **ENTROPÍA, S**, como la cantidad $dS = \frac{dQ}{T}$

De manera que: $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_{\text{REV}}}{T}$

- ΔS no depende de la trayectoria, sólo de los puntos inicial y final
- **S ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO**
- Sus unidades son J/K
- **Sólo sirve para ciclos reversibles**



ENTROPÍA. PROCESOS REVERSIBLES

$$\Delta S_A^B = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_{\text{REV}}}{T}$$

- Si $\delta Q > 0$ (el sistema absorbe calor) $\rightarrow S_B > S_A$, la entropía crece
- Si $\delta Q < 0$ (el sistema cede calor) $\rightarrow S_B < S_A$, la entropía disminuye
- Si $\delta Q = 0$ (el proceso es adiabático) $\rightarrow S_B = S_A$, la entropía permanece constante. Estos procesos se llaman **isentrópicos**

RECORDATORIO: Los procesos de transferencia de calor son reversibles cuando son ISOTERMOS

Consideramos cambio de entropía de:

- El sistema. Si un sistema está formado por diferentes componentes $\Delta S_{\text{SISTEMA}} = \sum_{i=1}^N \Delta S_i$
- El entorno
- El Universo: el sistema + el entorno

Ejemplo: Un cilindro cerrado por un émbolo tiene una mezcla de líquido y su vapor a 300 K. Durante un proceso a $p=\text{cte}$ se transfieren al líquido 750 kJ de calor, de manera que la parte líquida se vaporiza. Calcular la variación de la entropía del sistema

El sistema está formado por el líquido y el vapor

Durante el proceso de cambio de fase la temperatura permanece constante \rightarrow proceso es reversible

$$\Delta S_{\text{SISTEMA}} = \Delta S_{\text{líquido}} + \Delta S_{\text{vapor}} = \Delta S_{\text{líquido}} = \frac{750\text{kJ}}{300\text{K}} = 2.5\text{kJ/K}$$



PROCESOS REVERSIBLES. ENTROPÍA DE UN GAS IDEAL

El primer principio

$$dU = dQ_{\text{rev}} + dW = dQ_{\text{rev}} - pdV$$

Para un gas ideal $dU = C_V dT$ $p = \frac{nRT}{V}$

$$C_V dT = dQ_{\text{rev}} - nRT \frac{dV}{V}$$

$$C_V \frac{dT}{T} = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} - nR \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_A^B = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Da la **variación de entropía de un gas ideal** que experimenta una expansión o compresión **desde un estado inicial A de V_A y T_A a un estado final B de V_B y T_B**



DESIGUALDAD DE CLAUSIUS. CICLOS IRREVERSIBLES

Para un ciclo irreversible, se cumple:

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

Esta cantidad no es la misma si se siguen dos trayectorias irreversibles distintas entre dos estados A y B

Ejemplo: en una máquina térmica el calor absorbido por la sustancia de trabajo desde un foco a una temperatura de 440°C es de 3150 kJ, y el cedido hacia un foco a una temperatura de 20°C es de 1950 kJ. a) ¿Cuánto cambia la **entropía de la sustancia de trabajo**?

Calculamos $\oint \frac{\delta Q}{T}$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} = \frac{3150 \text{ kJ}}{(440 + 273)\text{K}} - \frac{-1950 \text{ kJ}}{(20 + 273)\text{K}}$$

$$(4418 - 6655) \text{ kJ/K} = -2237 \text{ kJ/K} \quad \text{ES IRREVERSIBLE}$$

b) Calcular la eficiencia, y la máxima que se puede obtener entre estas dos temperaturas

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_H} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} = \frac{3150 - 1950}{3150} = 0.38 \quad \varepsilon_{\text{MAX}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{20 + 273}{440 + 273} = 0.589$$



ENTROPÍA. CICLOS IRREVERSIBLES

¿CÓMO SE CALCULA ΔS EN UN PROCESO IRREVERSIBLE ENTRE LOS ESTADOS A Y B?

El procedimiento consiste en imaginarse una trayectoria reversible entre los mismos estados A y B, y calcular la variación de entropía ΔS a lo largo de ésta. El resultado es también el valor de ΔS para el proceso irreversible ya que sólo depende de los estados inicial y final.

Caso: Proceso a presión constante

Para cualquier sustancia que se calienta a presión constante desde la temperatura T_A a la T_B

$$dQ = C_p dT$$

Un proceso reversible “equivalente”: consiste en poner la sustancia en contacto con un gran nº de focos a temperaturas comprendidas entre T_A y T_B y separados entre sí un dT

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = C_p \frac{dT}{T} \quad \Delta S = \int_{T_A}^{T_B} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Ejemplo: Mezclamos 1 l de agua a 40°C con 2 l de agua a 90°C en un calorímetro. Calcular la variación de entropía del sistema y del universo



ENTROPÍA. SEGUNDO PRINCIPIO

SEGUNDO PRINCIPIO. Enunciados generales:

- La entropía de un sistema aislado nunca decrece. O permanece constante (procesos reversibles) o aumenta (irreversibles).
- Como resultado de un proceso real la entropía de un sistema + entorno aumenta.

Por tanto al evaluar la variación de entropía de un proceso sabremos si es posible o no

$$\text{PROCESO REVERSIBLE} \Leftrightarrow \Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{ENTORNO}} = 0$$

$$\text{PROCESO IRREVERSIBLE} \Leftrightarrow \Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{ENTORNO}} > 0$$

$$\text{PROCESO IMPOSIBLE} \Leftrightarrow \Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{ENTORNO}} < 0$$

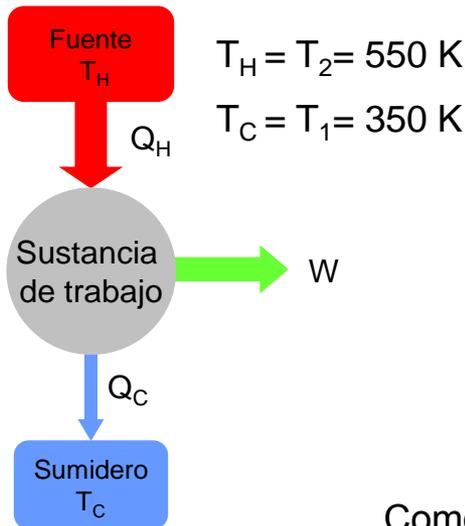
Cualquier proceso que ocurre espontáneamente produce un aumento de entropía del universo



EJEMPLO

Ejemplo: Una máquina irreversible opera entre dos focos a $T_2 = 550 \text{ K}$ y $T_1 = 350 \text{ K}$ con un rendimiento del 25%. En cada ciclo, la máquina absorbe del foco caliente un calor de 1200 J.

a) Determinar el cambio en la entropía del universo por cada ciclo de operación y determinar si el proceso es reversible, irreversible o imposible.



$$\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{ENTORNO}}$$

$$\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{SUST}} + \Delta S_{\text{FOCO CALIENTE}} + \Delta S_{\text{FOCO FRÍO}}$$

$$\Delta S_{\text{SUST}} = 0 \quad \text{porque sufre un proceso cíclico}$$

$$\Delta S_{\text{FOCO CALIENTE}} = \frac{-|Q_H|}{T_H} = \frac{-1200}{550} = -2.18 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{FOCO FRÍO}} = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

Como: $\varepsilon = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 0.25 \quad 1 - \frac{|Q_C|}{|1200|} = 0.25 \quad |Q_C| = 900 \text{ J}$

$$\Delta S_{\text{FOCO FRÍO}} = \frac{900}{350} = 2.57 \text{ J/K}$$

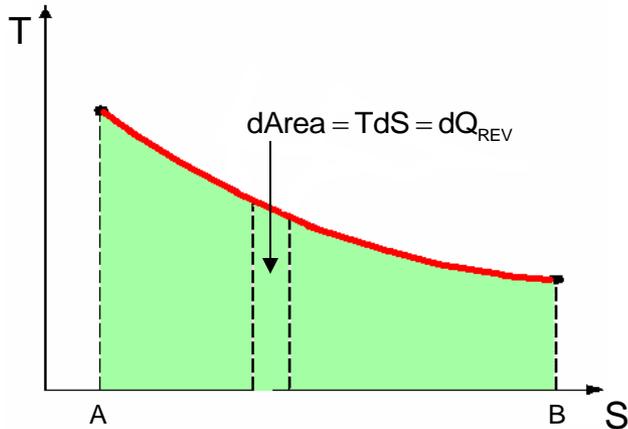
$$\Delta S_{\text{SUST}} = 0$$

IRREVERSIBLE



DIAGRAMAS T-S

Muy útiles para analizar el segundo principio en los procesos



$$dQ_{\text{REV}} = TdS$$

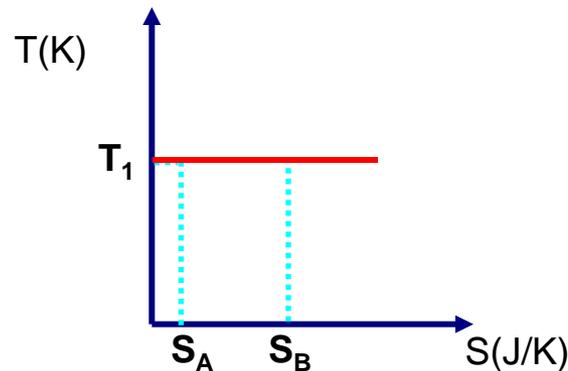
$$Q_{\text{REV}} = \int_A^B dQ_{\text{REV}} = \int_A^B TdS$$

El área bajo la curva del PROCESO REVERSIBLE en un diagrama T-S representa el calor transferido durante el proceso

El área bajo la curva del PROCESO IRREVERSIBLE en un diagrama T-S no tiene ningún significado

PROCESO ISOTERMO, $T = \text{constante}$

$$Q_{\text{REV}} = T \int_A^B dS = T \Delta S_A^B$$

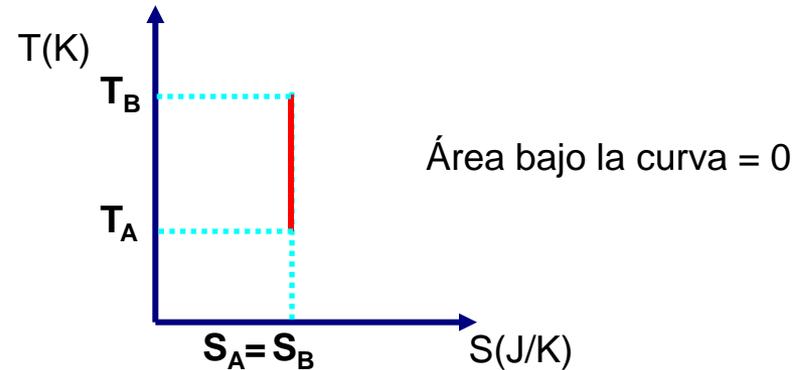


DIAGRAMAS T-S

PROCESO ISENTRÓPICO, $\Delta S = 0$

$$Q_{\text{REV}} = \int_A^B T dS = 0$$

Es un proceso adiabático



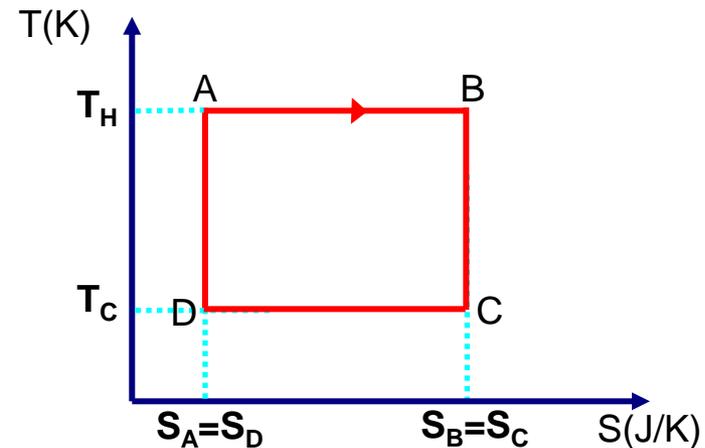
CICLO DE CARNOT

A \rightarrow B Expansión Isotérmica. $T = T_H$

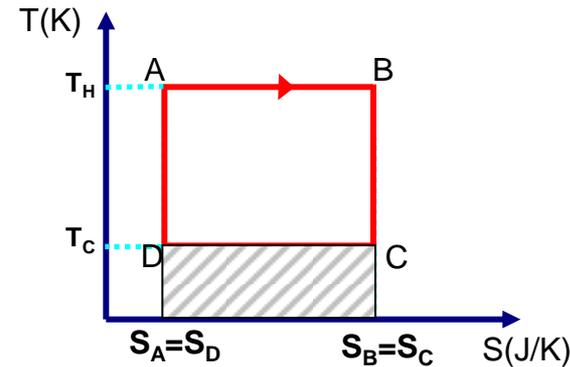
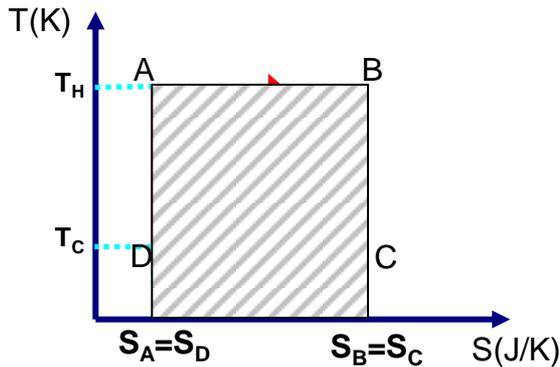
B \rightarrow C Expansión Adiabática. $Q=0$

C \rightarrow D Compresión Isotérmica. $T = T_C$

D \rightarrow A Compresión Adiabática. $Q=0$

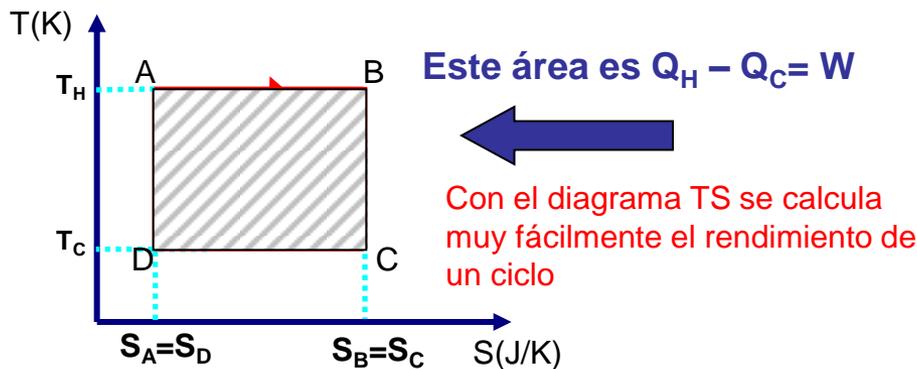


CICLO DE CARNOT



Área bajo la curva AB representa el calor absorbido Q_H

Área bajo la curva CD representa el calor cedido Q_C



$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{foco frío}} + \Delta S_{\text{foco caliente}}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 0; \quad \Delta S_{\text{foco frío}} = \frac{Q_C}{T_C}; \quad \Delta S_{\text{foco caliente}} = \frac{-Q_H}{T_H}$$

$$\text{Como } \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_C}{T_C} \quad \Delta S_{\text{foco frío}} + \Delta S_{\text{foco caliente}} = 0$$

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



INTERPRETACIÓN DE LA ENTROPÍA

La entropía se puede considerar como una medida del desorden de un sistema

- Cuanto más desorden más entropía
- Cuanta más entropía más desorden

Los sistemas evolucionan hacia un estado de mayor desorden o entropía

La entropía del universo aumenta

El desorden es menor en una sustancia en estado sólido, y mayor en estado vapor. Lo mismo pasa con su entropía

Tercera ley de la termodinámica: la entropía de una sustancia pura a la temperatura de 0 K es cero.

