

Tema 2

Segundo Principio de la Termodinámica

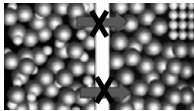
TEMA 2

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

- ✓ ESPONTANEIDAD
- ✓ SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA
- ✓ ENTROPÍA
- ✓ ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA
- ✓ DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS
- ✓ IMPORTANCIA DEL CICLO DE CARNOT
 - EL CICLO DE CARNOT
 - TEOREMA DE CARNOT
- ✓ TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

ESPONTANEIDAD

¿Por qué unos procesos ocurren en un sentido y no en el contrario?



Cambio espontáneo: Aquél que tiende a ocurrir sin necesidad de ser impulsado por una influencia externa.

De la experiencia se deduce que el tiempo va en una dirección y que todo sistema aislado evoluciona en un sentido hasta alcanzar el equilibrio.

La función de estado cuya variación en un proceso determina en qué sentido tiene lugar, es la **entropía (S)**.

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

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

Criterio de espontaneidad: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

• En todo proceso reversible, la entropía del universo permanece constante.

• En todo proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.

Proceso reversible: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$	⇒	EQUILIBRIO
Proceso irreversible: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$	⇒	ESPONTÁNEO

Desigualdad de Clausius: $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$

CASO PARTICULAR: SISTEMA AISLADO

"Los sistemas aislados al evolucionar, tienden a desordenarse, nunca a ordenarse".



$$\Delta S_{\text{ent}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}}$$

Proceso reversible, sistema aislado: $\Delta S_{\text{sis}} = 0$

Proceso irreversible, sistema aislado: $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

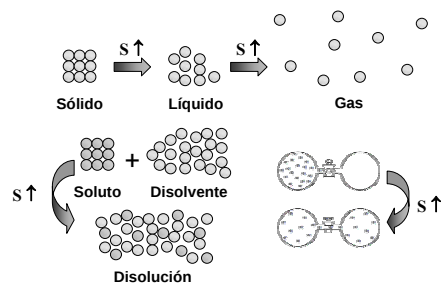
SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. ENTROPÍA

1er Principio	⇒	Energía interna (U)
2º Principio	⇒	Entropía (S)

La entropía mide el grado de desorden o de orden del sistema y depende únicamente de los estados inicial y final de dicho sistema.

Entropía (S)	{	- Función de estado - Propiedad extensiva - Unidades: $\text{J} \times \text{K}^{-1}$
--------------	---	--

La entropía puede considerarse como una medida de la probabilidad (desorden)



¿Cómo es que el agua a menos de 0°C congela espontáneamente?
¿Acaso no disminuye la entropía?

Definición macroscópica de Entropía

Si se añade una pequeña cantidad de calor δQ a una temperatura T (en Kelvin) durante un proceso termodinámico el cambio de la entropía del sistema está dado por:

$$dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T} \quad \text{Proceso termodinámico reversible}$$

$$dS > \frac{\partial Q_{irrev}}{T} \quad \text{Proceso termodinámico irreversible}$$

Unidades ; $\frac{\Delta Q}{T} = \frac{\text{Julios}}{\text{Kelvin}} ; \frac{\text{Calorias}}{\text{Kelvin}}$

ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA

EN UN PROCESO TERMODINÁMICO REVERSIBLE

$$dq_{rev} = T dS \quad \text{a } T = \text{cte}$$

$$dU = dq + dw$$

$$dw_{rev} = -P dV \quad \text{a } P = \text{cte}$$

$$dU = TdS - PdV$$

Ecuación Fundamental

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS

1. Proceso Cíclico

$$\Delta S = S_1 - S_1 = \int dS = \int \frac{\partial Q_{rev}}{T} = 0$$

En un proceso cíclico el estado final es el inicial, con independencia de si es reversible o irreversible.

2. Proceso Adiabático Reversible.

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{\partial Q_{rev}}{T} = 0$$

En un proceso adiabático reversible $\partial Q_{rev} = 0$, luego $\Delta S = 0$

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS

3. Proceso Isotérmico reversible

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{\partial Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int \partial Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

4. Proceso Isobárico o Isocórico reversible.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q_{rev}}{T}$$

$P = \text{cte} \rightarrow \partial Q_{rev} = dH = n\bar{C}_p dT \rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{n\bar{C}_p dT}{T} = n\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
 Si $\bar{C}_p = \text{cte}$ y no hay cambio de fase

$V = \text{cte} \rightarrow \partial Q_{rev} = dU = n\bar{C}_v dT \rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{n\bar{C}_v dT}{T} = n\bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1}$
 Si $\bar{C}_v = \text{cte}$

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS

5. Cambio de fase [T y P constantes]

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{\partial Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int \partial Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Fusión (paso de sólido a líquido)

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} > 0 \quad (\text{porque } \Delta H_f \text{ y } T_f > 0) \Rightarrow S_{liq} > S_{sol}$$

Vaporización (paso de líquido a gas)

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v} > 0 \quad (\text{porque } \Delta H_v \text{ y } T_v > 0) \Rightarrow S_{gas} > S_{liq}$$

Sublimación (paso de sólido a gas)

$$\Delta S_s = \frac{\Delta H_s}{T_s} > 0 \quad (\text{porque } \Delta H_s \text{ y } T_s > 0) \Rightarrow S_{gas} > S_{sol}$$

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS

6. Gas ideal (procesos reversibles e irreversibles)

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad \text{Función de estado}$$

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int \frac{dU + PdV}{T} = \int \frac{C_v dT + PdV}{T} = \int \frac{C_v dT}{T} + \int \frac{PdV}{T}$$

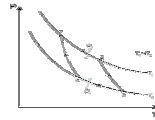
$$\text{Si } C_v \text{ es constante } \Delta S = C_v \int \frac{dT}{T} + \int \frac{PdV}{T}$$

$$\text{Como es un Gas Ideal } \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\Delta S = C_v \int \frac{dT}{T} + \int \frac{nR}{V} dV = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

IMPORTANCIA DEL CICLO DE CARNOT

- El ciclo de Carnot es un ciclo termodinámico ideal reversible entre dos fuentes de temperatura, en el cual el rendimiento es máximo. (Sadi Carnot, 1824)
- Consiste en dos transformaciones isotermas y dos transformaciones adiabáticas

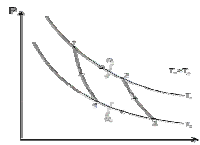


Una máquina térmica que realiza este ciclo se denomina máquina de Carnot. Trabaja absorbiendo una cantidad de calor Q1 de la fuente de alta temperatura y cede un calor Q2 a la de baja temperatura produciendo un trabajo sobre el exterior.

- El rendimiento viene definido, como en todo ciclo, por
$$\eta = \frac{W_{producido}}{Q_{absorbido}} = \frac{Q_{absorbido} - Q_{cedido}}{Q_{absorbido}} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$
- y es mayor que cualquier máquina que funcione cíclicamente entre las mismas fuentes de temperatura.

Es el ciclo más eficiente que existe en una máquina térmica

EL CICLO DE CARNOT



Expansión isoterma: (proceso 1 → 2)

$$Q_{12} > 0 \quad U_{12} = 0 \quad W_{12} = -Q_{12} < 0 \quad S_{12} = \frac{Q_{12}}{T_1} > 0$$

Expansión adiabática: (proceso 2 → 3)

$$Q_{23} = 0 \quad U_{23} < 0 \quad W_{23} = U_{23} < 0 \quad S_{23} = 0$$

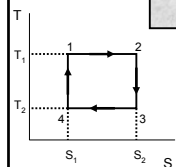
Compresión isoterma: (proceso 3 → 4)

$$Q_{34} < 0 \quad U_{34} = 0 \quad W_{34} = -Q_{34} > 0 \quad S_{34} = \frac{Q_{34}}{T_2} < 0$$

Compresión adiabática: (proceso 4 → 1)

$$Q_{41} = 0 \quad U_{41} > 0 \quad W_{41} = U_{41} > 0 \quad S_{41} = 0$$

TEOREMA DE CARNOT



$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_1 = \int T_1 dS = T_1 \Delta S \\ Q_2 = - \int T_2 dS = -T_2 \Delta S \end{array} \right. \quad \eta = 1 - \frac{T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Eficiencia de Carnot

"El rendimiento máximo de todas las máquinas térmicas que operan entre dos fuentes corresponde a la máquina reversible, el cual sólo depende de las temperaturas de las fuentes". **Teorema de Carnot**

Es imposible construir una máquina térmica de rendimiento 100% (Es imposible transformar todo el calor en trabajo, siempre existen pérdidas -porque la entropía del universo se tiene que incrementar-) **Segundo principio de la termodinámica**

Como todos los procesos que tienen lugar en el ciclo ideal son reversibles, el ciclo puede invertirse. Entonces la máquina absorbe calor de la fuente fría y cede calor a la fuente caliente, teniendo que suministrar trabajo a la máquina. Si el objetivo de esta máquina es extraer calor de la fuente fría se denomina **máquina frigorífica**, y si es aportar calor a la fuente caliente **bomba de calor**.

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

ENTROPÍAS ABSOLUTAS

La entropía de un elemento puro en su forma condensada estable (sólido o líquido) es cero cuando la temperatura tiende a cero y la presión es de 1 bar

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = 0$$

- El tercer principio proporciona un origen de entropías
- Permite calcular y tabular la entropía absoluta de las distintas sustancias

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Sólo hay que medir $C_p(T)$ y realizar la integral

"En cualquier proceso isotérmico que implique sustancias puras, cada una en equilibrio interno, la variación de entropía tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero"