

Tema 2

Segundo Principio de la Termodinámica

1

TEMA 2 SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

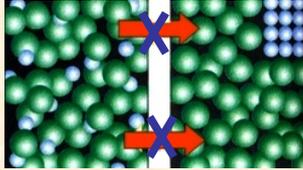
- ✓ 1. *ESPONTANEIDAD*
- ✓ 2. *SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA*
- ✓ 3. *ENTROPÍA*
- ✓ 4. *ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA*
- ✓ 5. *DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS*
- ✓ 6. *IMPORTANCIA DEL CICLO DE CARNOT*
 - *EL CICLO DE CARNOT*
 - *TEOREMA DE CARNOT*
- ✓ 7. *TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA*

2

1

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)**.

3

2

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 Claussius: $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$

4

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: $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

5

3

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. ENTROPÍA

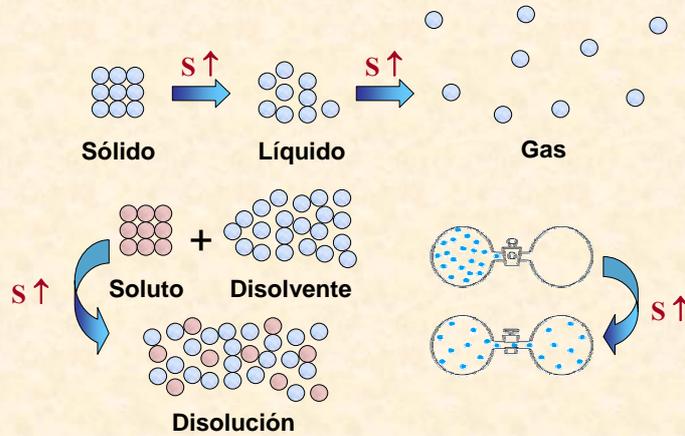
1er Principio \longrightarrow Energía interna (U)
2º Principio \longrightarrow Entropía (S)

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) $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Función de estado} \\ \bullet \text{ Propiedad extensiva} \\ \bullet \text{ Unidades: } \text{J} \times \text{K}^{-1} \end{array} \right.$

6

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?

7

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:

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

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

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

8

4

ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA

EN UN PROCESO TERMODINÁMICO REVERSIBLE

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

$$dU = \delta Q + \delta W$$

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

$$dU = TdS - PdV$$

*Ecuación
Fundamental*

9

5

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS

1. Proceso Cíclico

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

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

2. Proceso Adiabático Reversible.

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

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

10

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPIA 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 = cte

$\delta Q_{rev} = dH = n\bar{C}_p dT$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{n\bar{C}_p}{T} dT = n\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si $C_p = \text{cte}$ y no hay cambio de fase

V = cte

$\delta Q_{rev} = dU = n\bar{C}_v dT$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{n\bar{C}_v}{T} dT = n\bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si $C_v = \text{cte}$

11

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPIA 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)

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

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)

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

12

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPIA EN SISTEMAS CERRADOS

6. Gas ideal (procesos reversibles e irreversibles)

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

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \xrightarrow[\delta W_{rev} = -PdV]{dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}} = \int \frac{dU + pdV}{T} \xrightarrow[dU = \delta Q_v = C_v dT]{} = \int \frac{C_v dT + pdV}{T}$$

Si C_v es constante $\Delta S = C_v \int \frac{1}{T} dT + \int \frac{p}{T} dV$

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

$$\Delta S = C_v \int \frac{1}{T} dT + \int \frac{nR}{V} dV = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

13

6 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 Q_1 de la fuente de alta temperatura y cede un calor Q_2 a la de baja temperatura produciendo un trabajo sobre el exterior.

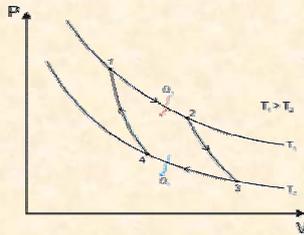
- El **rendimiento** viene definido, como en todo ciclo, por

$$\eta = \frac{W_{producido}}{Q_{absorbido}} = \frac{Q_{absorbido} - Q_{cedido}}{Q_{absorbido}} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

- 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)

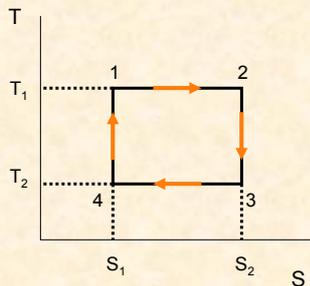
$$Q_{23} = 0 \quad U_{23} < 0 \quad U_{23} = W_{23} < 0 \quad S_{23} = 0$$

Compresión isoterma: (proceso 3 → 4)

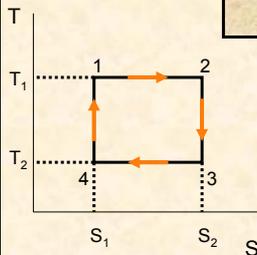
$$Q_{34} < 0 \quad U_{34} = 0 \quad W_{34} = -Q_{34} > 0 \quad S_{34} = \frac{Q_{34}}{T_2} < 0$$

Compresión adiabática: (proceso 4 → 1)

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



TEOREMA DE CARNOT



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

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**.

7

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

ENTROPIAS 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

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

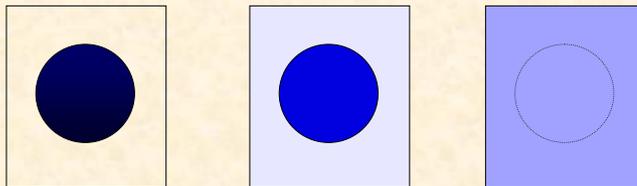
Sólo hay que medir $C_p(T)$ y realizar la integral

“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”

17

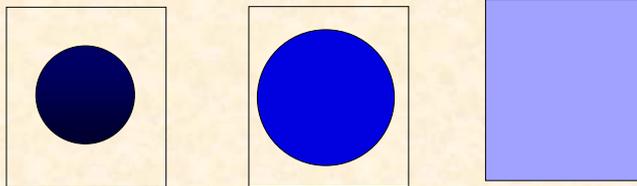
Diálisis.

En la diálisis entra agua y sale soluto del compartimiento hasta que se iguala la concentración en todas partes.



Ósmosis.

En la ósmosis entra agua al compartimiento hasta que se iguala la concentración en todas partes.



Ambos procesos son irreversibles tienen un camino diferente pero tienen los mismos estados inicial y final. Por lo tanto tienen el mismo ΔS .

Para calcular el cambio de entropía hay que **inventar un proceso reversible** que una los estados inicial y final..

18