

ENTROPIA Y 2° PRINCIPIO

Hertz, Schottky

En la naturaleza, los procesos tienen una dirección.
 Sin embargo, la dirección que no se da no contradice ningún principio físico \Rightarrow debemos introducir un nuevo principio, algo que me hable de irreversibilidad.

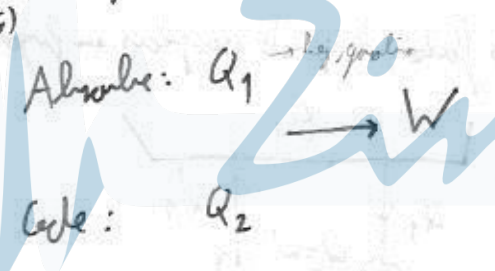
Las leyes de la física son invariantes a \uparrow tiempo

Vayamos al experimento: si frotas dos pedras, todo el trabajo se transforma en calor.
 Ahora, veamos el proceso inverso: ¿se puede el calor transformarse indefiniadamente en trabajo?

P.ej; una expansión con paredes diatérmicas genera trabajo, que sale del calor que coge del entorno

Para rigorosizar esto, usamos el término cíclico. El ejemplo no es cíclico, cuando se expande del todo ya no se puede hacer más trabajo.
 \Downarrow
 máquina térmica

Las máquinas térmicas siempre tienen que ceder calor a un foco frío: (sig. todo el tiempo)
 (hecho: el calor fuera del cuerpo calentado al frío)



Zimatek

Definimos así el rendimiento:

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_1} \right| = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \left| \frac{Q_2}{Q_1} \right|$$

al máximo, la potencia neta es igual al cero $\Rightarrow \Delta U = 0!!!$

La máquina más eficiente es aquella con $Q_2 = 0 \Leftrightarrow \eta = 1$ (todo el calor se convierte en trabajo)
 Ya venos que es imposible

Abstracción y enunciados:

2° principio de la termodinámica: no se puede construir un dispositivo de funcionamiento cíclico (máquina térmica) que transforme el calor íntegramente en trabajo. \rightarrow Enunciado de Kelvin-Planck

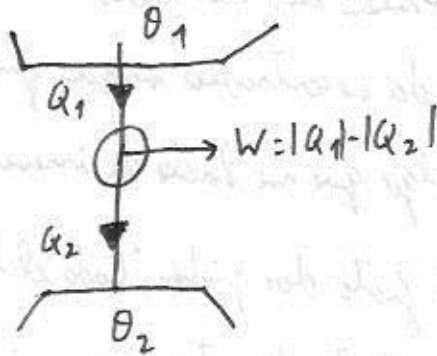
no se puede construir un dispositivo de funcionamiento cíclico cuyo único efecto sea sacar calor de un foco frío a uno caliente. \rightarrow Enunciado de Clausius

\Downarrow a trabajo externo

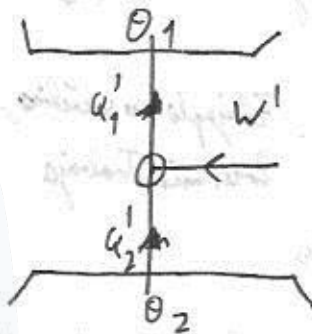
demostramos que son equivalentes. Por ello, demostramos $\neg A \Leftrightarrow \neg B$:

Sean dos focos térmicos:

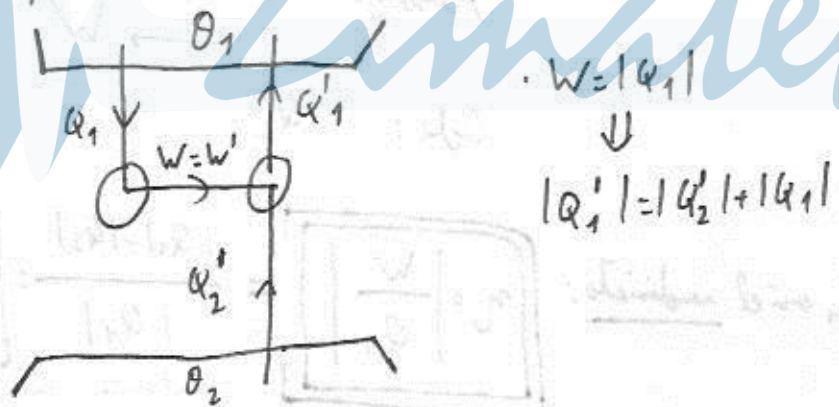
Máquina Térmica:



Frigorífico:

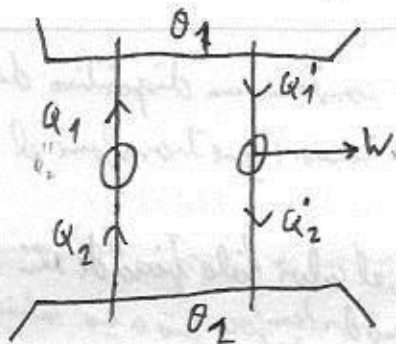


• Si el enunciado de Kelvin es falso, le queda acoplado un frigorífico:



y consigo pasar calor del foco frío al foco caliente sin hacer trabajo!!!

• Si el enunciado de Clausius es falso; le acoplo una máquina térmica:




Si hago $|Q_2| = |Q'_2|$, e conjunto no he extraído/cedido calor al foco 2 \Rightarrow le quedo trabajo sin ceder calor!!!

W = |Q_1| - |Q_2|
 = |Q_1| - |Q'_2|
 = Trabajo del calor

Esto nos induce de forma inmediata a hablar de irreversibilidad: no puedo volver al estado inicial de forma espontánea. (sin interacción con el resto del universo)

En la naturaleza, los procesos ocurren por falta de equilibrio, sea este equilibrio:

- a) Mecánicos \rightarrow ej. el gas con el pistón; irreversible espontáneamente \rightarrow el gas se expande a: 
- b) Térmico
- c) Químico

es que el universo recibe calor de los cuerpos, los procesos espontáneos a trabajo

haciendo ejemplos análogos, vemos que la irreversibilidad es consecuencia del segundo principio.

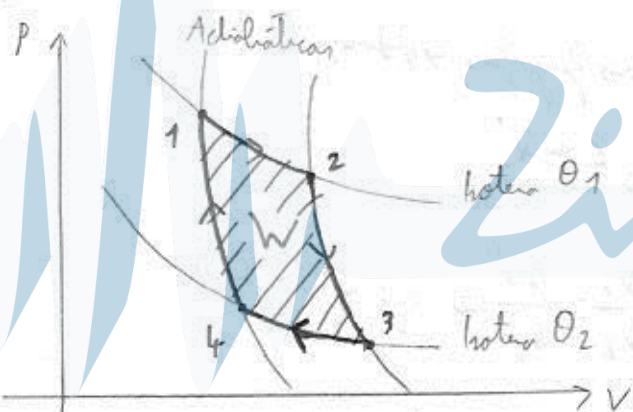
(Otro ejemplo: el rozamiento disipa calor, así que aumenta procesos de rozamiento transformando calor a trabajo)

Los procesos reversibles pasan por sucesivas relaciones de equilibrio separadas infinitesimalmente (o algo ideal).

Estudiamos un ciclo que da mucho juego:

CICLO DE CARNOT

Sea un gas:



(Ray dibujar de región del ciclo a libro de texto)

es reversible (trabaja en figuritas de Carnot) \Rightarrow reversibilidad

\hookrightarrow dada la misma los factores solo todo lo que

Al ir de 1 a 2 se absorbe un calor del foco $\theta_1 \rightarrow Q_1$

De 2 a 3, al ser adiabática, $Q=0$

De 3 a 4, cede un calor Q_2 al foco frío θ_2

De 4 a 1, $Q=0$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}$$

Como ya vimos, $W = - \int P dV \Rightarrow$ el trabajo es el área. (Solo el detalle del signo)

Vemos una propiedad preciosa: η es independiente de la sustancia que realiza el ciclo

Consideramos dos máquinas de Carnot con materiales diferentes:

	Máquina 1	Máquina 2
Absorbe	Q_1	Q_1'
Cede	Q_2	Q_2'
Trabajo	$W = Q_1 - Q_2 $	$W' = Q_1' - Q_2' $
Rendimiento	η	η'

- Al ser reversible, hago funcionar a la máquina 2 como frigorífico. Trabajo cierto n' de ciclos en ηn ,

siempre podré: $n Q_1 = n' Q_1'$ (rendido el 1.º p.º.)

El foco caliente no se altera. Así, para no contradecir el 2º principio, no podré convertir el calor íntegramente en trabajo:

$$n Q_2 \geq n' Q_2' \rightarrow \text{no puedo absorber calor, delo cede}$$

- Haciendo funcionar a la máquina 1 como frigorífico, se deduce:

$$n Q_2 \leq n' Q_2'$$

- Así: $\begin{cases} n Q_1 = n' Q_1' \\ n Q_2 = n' Q_2' \end{cases} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1'}{Q_2'} \Rightarrow \eta = \eta' \text{ (C.Q.D.)}$

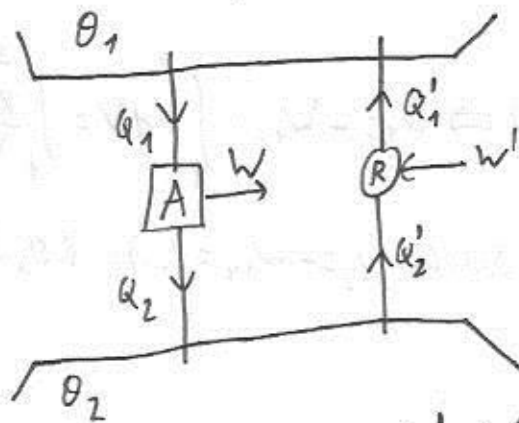
Es decir, el rendimiento, al no depender de la sustancia, sólo puede depender de las temperaturas

de los focos: $\boxed{\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)}$ \rightarrow esto se puntúa por nocionalidad de temperatura

Es más, el rendimiento de la máquina de Carnot es máximo (considero solo los reversibles, que los irreversibles, al poder ser más, más malos)

¡¡¡¡¡

Sea una máquina cualquiera A y una de Carnot R, que las funciones como frías:



Hago $Q'_1 = Q_1$ (invertiendo)

Por tanto, el foco caliente ni se atusa $\Rightarrow Q'_2 \leq Q_2$

$$\left. \begin{aligned} \eta_A &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \\ \eta_R &= 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\eta_R \geq \eta_A}$$

Esta máquina nos ayuda a definir una escala de temperaturas:

Sean 3 focos a $\theta_1, \theta_2, \theta_3$. Si hago una máquina de Carnot a funciones quito:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_2, \theta_3)$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_1, \theta_3)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_2} &= f(\theta_1, \theta_2) \\ \frac{Q_2}{Q_3} &= f(\theta_2, \theta_3) \end{aligned} \right\} \frac{Q_1}{Q_3} = \frac{f(\theta_1, \theta_2) \cdot f(\theta_2, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)} = f(\theta_1, \theta_2)!!!$$

Entonces, θ_3 se debe simplificar: $f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_2)}$

Así, defino una escala: $\boxed{T = C \cdot \psi(\theta)}$, con una referencia fija. Eligiendo el punto triple $\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{T_1}{T_2}$

del agua: $\boxed{T = 273.16 \frac{Q}{Q_3}}$, una escala absoluta que no depende de la

substancia. \rightarrow Pongo a un foco agua en punto triple y do los otros.

concretamente, veamos el gas ideal:

$\cdot E_{1 \rightarrow 2}$, θ_4 de. $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q_1 = -W_{12} = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{R\theta_1}{V} dV = R\theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\cdot E_{3 \rightarrow 4}$, de nuevo θ_4 de. $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q_2 = -W_{34} = (\dots) = R\theta_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$

Ani, $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \frac{\ln \frac{V_2/V_1}{V_4/V_3}}$ → Veron que vale esto

$\cdot 2 \rightarrow 3$ es adiabatica: $P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$; $\frac{R\theta!!!}{P_2 V_2} V_2^{\gamma-1} = \frac{R\theta_3}{P_3 V_3} V_3^{\gamma-1}$

$\cdot 4 \rightarrow 1$ " " : $P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma$; $\frac{R\theta_4}{P_4 V_4} V_4^{\gamma-1} = \frac{R\theta_1}{P_1 V_1} V_1^{\gamma-1}$

Dividiendo: $\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{P_3 V_3}{P_4 V_4} \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$

Ani, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

Es decir, $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow$ la escala absoluta de temperatura coincide con la de los gases ideales.

Es igual, $T = T_0 \frac{Q}{Q_0}$. La temperatura más baja posible es si $Q=0 \Rightarrow T=0K$.

↓
Adiabatic
↓
En el caso absoluto la
isoterma es una adiabatica

Es más, ahí $\eta = 1$, lo que parece prohibido llegar ahí!!!

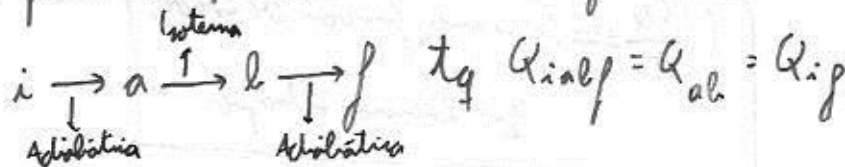
• Nota que en un ciclo de Carnot, $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta$

ENTROPIA

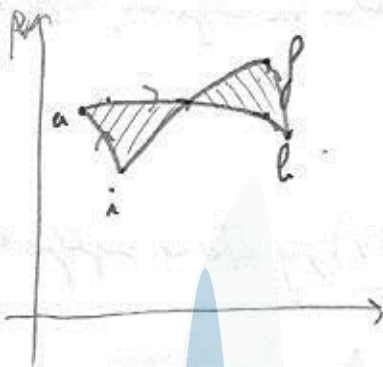
En un ciclo de Carnot, $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (con los signos invertidos) $\Rightarrow \boxed{\sum \frac{Q}{T} = 0}$

Me gustaría extender esto a todo lo reversible:

Teorema 1: para todo proceso reversible $i \rightarrow f$, puedo construir un proceso



Gráficamente:



Como ΔU no depende del camino:

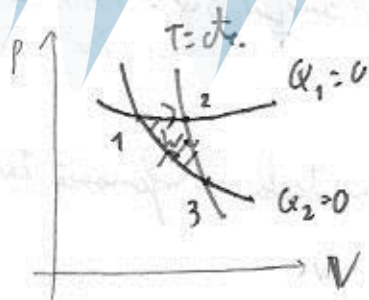
$$Q_{i \rightarrow f} - W_{i \rightarrow f} = Q_{i \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow f} - W_{i \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow f}$$

y luego el proceso para que las áreas rodeadas y en los trabajos sean iguales $\Rightarrow Q_{i \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow f} = Q_{i \rightarrow f} = Q_{a \rightarrow b}$

$i \rightarrow a$ y $b \rightarrow f$ son adiabáticas $\Rightarrow Q=0$

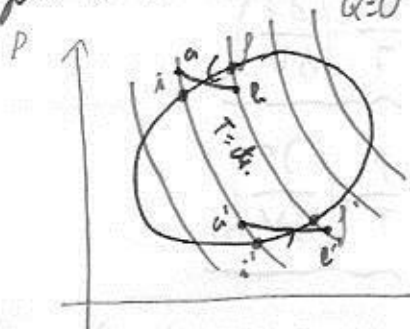
Teorema 2: dos adiabáticas nunca se cortan.

Red. al absurdo: esto me interesa:



$W \neq 0$. Ahora, $Q_{12} = 0 = Q_{13} \Rightarrow$ he conectado calorímetro a trabajo \Rightarrow Absurdo.

Veremos: sea un ciclo reversible que "nace" con adiabáticas (se que no se cortan)



$$Q_{a \rightarrow b} = Q_{i \rightarrow f} = Q_{i \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow f}$$


$$Q_{a' \rightarrow b'} = Q_{i' \rightarrow f'} = Q_{i' \rightarrow a' \rightarrow b' \rightarrow f'}$$

Ahora, $a \rightarrow a'$ y $b \rightarrow b'$ $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ adiabáticas (aa' y bb')} \\ 2 \text{ isothermas (ab y a'b')} \end{array} \right.$

\Downarrow
Es un ciclo de Carnot!!

Es decir, su modo, $\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$. Y, llevándolo todo al límite:

Así, para todo proceso reversible $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

Antes, como $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ 

$$\Downarrow \rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{R_1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{R_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{R_1} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{R_2} \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \int_{R_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{R_2} \frac{\delta Q}{T}$$

$\int_i^f \frac{\delta Q}{T}$ no depende de la trayectoria, sólo de i y f

$$\Downarrow$$

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \equiv S_f - S_i \text{ es una función de estado, que llamamos entropía}$$

Para procesos reversibles, $dS = \frac{\delta Q}{T}$ Factor integrando. Esto se puede deducir sin razones, todo matemáticamente

(Carathéodory)

Es decir, $\delta Q = T dS$ (expresión que sucede a $\delta W = -P dV$); y esto me simplifica el 1º ppto:

$$dU = T dS - P dV \rightarrow \text{identidad termodinámica}$$

ya tengo todo en función de diferenciales exactas y funciones de estado!!

Notea que aun en procesos irreversibles, esto es cierto (aunque $\delta Q = T dS$ sólo en procesos reversibles) (por eso U, T, S, P, V puntos de estado)

Integrando: $U = U(S, V)$, que, como ya vemos, contiene toda la información termodinámica.

\Downarrow
Ecuación fundamental

De pronto, ya se ve:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

O si $S = S(U, V)$:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

(se ve tl. inmediatamente de las anteriores)

Lo mismo se puede hacer si tengo varias componentes: $U = U(S, V, \underbrace{N_1, \dots, N_C}_{\text{n.º de roles (o mas, lo que prefiera)}}) \Rightarrow \mu_K = \left(\frac{\partial U}{\partial N_K} \right)_{S, V, \dots}$ def. \rightarrow potencial químico

o general:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_c dN_c$$

→ si bello
trabajo químico

Y, si hay campos externos, la identidad termodinámica cambia:

$$dU = TdS - PdV + \underbrace{\sigma dA}_{W_{ext}} + \underbrace{EdP}_{W_{el}} + \underbrace{\mu_0 HdM}_{W_{mag}} + \underbrace{\sum_k \mu_k dN_k}_{W_{qu}} + \dots$$

o, convenientemente:

$$dU = TdS + \sum_i \underbrace{P_i dx_i}_{\text{variables externas}}$$

→ variables internas

ya en formulación entropía:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{P_i}{T} dx_i$$

Zimatek

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Handwritten text in the upper middle section of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text on the right side of the page.

Handwritten text enclosed in a rectangular box.

Handwritten text on the right side of the page.

Handwritten text enclosed in a rectangular box.

Zimatek



MACS SOBRE S

- Por un camino reversible, $\delta Q_R = T dS$. Aunque en un proceso irreversible, $\delta Q_2 \neq T dS$ (las cosas no están definidas, no son continuas...), la entropía sigue estando definida!!!

• Hallar S:

$$dU = T dS - P dV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right] + \frac{P}{T} dV =$$

$$= C_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

Las propiedades de los estados

- Nótese que la termodinámica nos da S salvo una cte.

Considerar

• Como $U = U(T) \Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$

Ahora, $P \cdot V = nRT : dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$

Integro: $S - S_0 = \int_0^1 C_v \frac{dT}{T} + \int_0^1 nR \frac{dV}{V}$

• Si C_v es cte., $S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$. O, si no todo a la cte.:

$$S = S_0 + C_v \ln T + nR \ln V$$

en, es:

• Extensiva lineal: se ve en $S - S_0 + C_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$

• $S = S(T, V)$ o $S(T, P)$ o $S(P, V)$

dejeando de la ecuación de estado:

$$S - S_0 = C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} \rightarrow T \text{ y } P \text{ más de modo}$$

En un proceso isobárico (P cte.):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$\Delta S_{P_{cte.}} = C_p \ln \frac{T}{T_0}$$

si es isotérmico (T cte.):

$$\Delta S_{T_{cte.}} = \frac{Q}{T}$$

si es adiabático:

$$\Delta S_{adiab.} = 0$$

Notas que hasta ahora siempre se supuso reversibilidad.



Zimatek

ENTROPIA EN PROCESOS IRREVERSIBLES

para ser un aislado, o realidad aislada $\Delta S_{\text{universo}}$
 ↑ aislado

• Encerros a estudio que le ocurre a la entropía del universo, $\Delta S_T = \Delta S_{\text{sist.}} + \Delta S_{\text{atomo}}$,
 en procesos reversibles.

↓
 Todo lo que
 interacciona con el
 sist.

P.ej., para recibir a Tcte.:

$$\Delta S_{\text{sist.}} = \frac{Q}{T_0}$$

$$\Delta S_{\text{proc}} = \frac{-Q}{T_0}$$

↓
 calorías
 de calorímetro

Esto es general, $\Delta S_T = 0$ para procesos reversibles.

(Ser, de hecho, la definición de proceso reversible)
 En un proceso reversible, con interacción infinitesimal de calor a Tcte. los estados
 ellos $\Delta S_T = 0 \Rightarrow \Delta S_T = 0$
 Los estados igual que reversible, $\delta W = P_{\text{ext}} dV = P dV$

• Para procesos irreversibles, la cosa es más divertida. Encerros por ejemplo (luego lo vamos seeing).

P.ej., expansión irreversible del gas perfecto, aislado: → irreversibilidad por falta de equilibrio sucesivo



esto es el experimento de Joule → Tcte.

al ser aislado, $\Delta S_T = \Delta S_{\text{sist.}} = S_f - S_i$. Ahora, ¿cómo calculo esto? Al ser irreversible,

durante el proceso, la cosa no estaba a equilibrio ⇒ nada está definido!!!

como S es función de estado, me invento un proceso reversible: $\Delta S_T = S_f - S_i = ?$
 $\Delta S_R = S_f - S_i$, calculable!!!

como un isoterma, que es fácil para la ecuación con i y f del isoterma:
 o $(V = V(T))$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta U - W}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int P dV = \frac{RT_0}{T_0} \int \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_f}{V_i} > 0, \text{ para } V_f > V_i$$

estoy en
 estado reversible,
 $W = \int P dV$

$\Delta S_T > 0$

¿por qué $\Delta S \neq 0$ irreversible? porque estoy intentando con reversibilidad la evolución de este sistema. En un proceso reversible, el estado del universo evoluciona de forma diferente para que $\Delta S = 0$, pero aquí solo se interesa de para este sistema, ya no me importa luego del resto.
 P.ej., pág. 75

P.ej., Transferencia de calor: falta de equilibrio térmico entre focos



$$\Delta S_{re} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

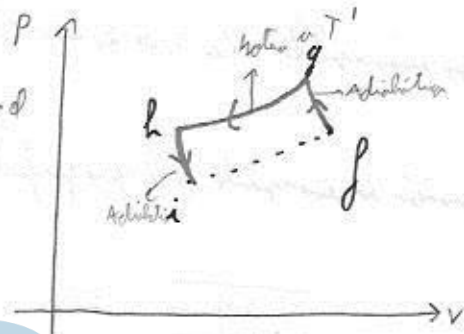
↳ esto por transferir infinitesimalmente a T2.

(p.e. $T_1 > T_2$)

Parece que para todos los procesos irreversibles $\Delta S > 0$. Demostremos:

para si que si hay ΔT , $\Delta S > 0$ (por 2º pp.): por el 2º pp. al estar aislado, Q no debe salir al fin y al cabo

Proceso adiabático irreversible: → (hay fricción adiabático que el universo)



Es adiabático reversible, $\Delta S = 0$

$$\Delta S = S_g - S_i = S_g - S_h$$

Ahora, en el sistema, $Q = T' \Delta S'$

$$= T' (S_g - S_h) = T' (-\Delta S)$$

Esto es un ciclo con $W \neq 0$ y calor total $Q \Rightarrow Q \leq 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$

↓
Ho de Kelvin-Planck

↳ si hay reversibilidad

Sistema compuesto: en total, $S_T = S_1 + S_2 + \dots$ y con el argumento de antes, $\Delta S \geq 0$

Con esto hemos acabado la introducción a la Termodinámica. Como dijo Clausius en 1865,

"Die Energie der Welt ist konstant, die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu".

El aumento de entropía lo que hace es "degradar la energía" (exergía)

$0 < \Delta S$