

Propedeúutico Termodinámica (Clase 4)

- segunda ley de la termodinámica -

Tim Koslowski

ICN, UNAM

1º de octubre 2018

Repaso (I)

Sistema termodinámico

Un **sistema termodinámico** es una "caja negra" con ciertas macro-observables (p, V, n, \dots) que describen su estado.

- Tenemos macro-herramientas para influir el estado del sistema.
- Podemos *aislar* el sistema de su entorno. (*adiabático*.)
- Podemos ponerlo en *contacto térmico* con un otro sistema.

Equilibrio

- El sistema termodinámico aislado está en un estado de **equilibrio** cuando su macro-estado (p, V, n, \dots) ya no cambia en el tiempo.
- Dos sistemas están en equilibrio cuando los dos sistemas permanecen en sus macro-estados al ponerlos en contacto térmico.

Ley Cero

La noción que dos sistemas termodinámicos están en equilibrio es una relación de equivalencia.

Repaso (II)

La ley cero establece que existe una función $T_o(p, V, n, \dots)$ del macro-estado de un sistema que toma el mismo valor en todos los sistemas en equilibrio.

⇒ Ecuación de estado

$$T = T_o(p, V, n, \dots).$$

Primera ley (procesos adiabáticos)

Considerando procesos *adiabáticos* se encuentra que el trabajo neto realizado por el sistema solo depende del estado inicial y final, pero *no del camino*.

La primera ley establece que existe una función de energía interna $U(p, V, n, \dots) + U_o$ del sistema.

Calor es flujo de energía intena

En un proceso *no-adiabático* llamamos la diferencia entra trabajo y energía interna el calor Q :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W.$$

Repaso (III)

⇒ Transferencia de calor aumenta/disminuye la energía interna. Cambio de energía interna aumenta/disminuye la temperatura:

⇒ *Capacidad calorífica*:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{y} \quad C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p.$$

- La diferencial $dW = -p dV$ del trabajo es inexacto, es decir no existe $f(p, V)$ con $dW = \left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_p dV$.
- Como existe U , la diferencial dU es exacta
⇒ la diferencial dQ es inexacta por $dU = dW + dQ$.

Para hoy: Segunda ley ⇒ Entropía

Veremos que la temperatura (de Kelvin) es un factor integrante para la diferencial inexacta dQ ⇒ existe:

$$S(s_f) = S(s_i) + \int_{s_i}^{s_f} \frac{dQ}{T}.$$

Proceso reversible

Llamamos un proceso **reversible** cuando el proceso tiene lugar tal que al final del proceso el sistema mismo y su entorno (todo que interactúa con el sistema) recuperan su macro-estado inicial.

Los procesos que no cumplen con los requisitos de reversibilidad llamamos **irreversibles**.

Ejemplos de procesos irreversibles:

- taladrar un agujero (transformación de trabajo en calor)
- histéresis magnética (transformación de trabajo en calor)
- Expansión libre de un gas ideal al vacío
(energía interna \Rightarrow energía cinética \Rightarrow energía interna)
- Conducción de calor a lo largo de un gradiente de calor
- Mezclar dos gases/liquidos puros pero distintos
- La conversión de trabajo en calor tiene rendimiento 1.

Procesos reversibles e irreversibles (II)

Procesos irreversibles contienen:

- (1) contienen efectos disipativos y/o
- (2) no satisfacen condiciones del equilibrio

⇒ un proceso reversible es

- (1) cuasi-estático
- (2) no va junto con efectos disipativos

• en realidad no existen procesos completamente cuasi-estáticos, ni existen procesos completamente no-disipativos

⇒ la hipótesis de reversibilidad es una aproximación (muy útil) a procesos reales que satisfacen las condiciones de reversibilidad aproximadamente.

Segunda ley de la termodinámica (I)

Necesitamos dos fuentes de calor a temperaturas distintas ($T_c > T_f$) para el ciclo de Carnot. En general se encuentra:

Ciclos de motores contienen:

- (1) Proceso de absorción de calor Q_c de una fuente caliente
- (2) Proceso de cesión de calor Q_f a una fuente fría
- (3) Proceso que suministran trabajo W al exterior.

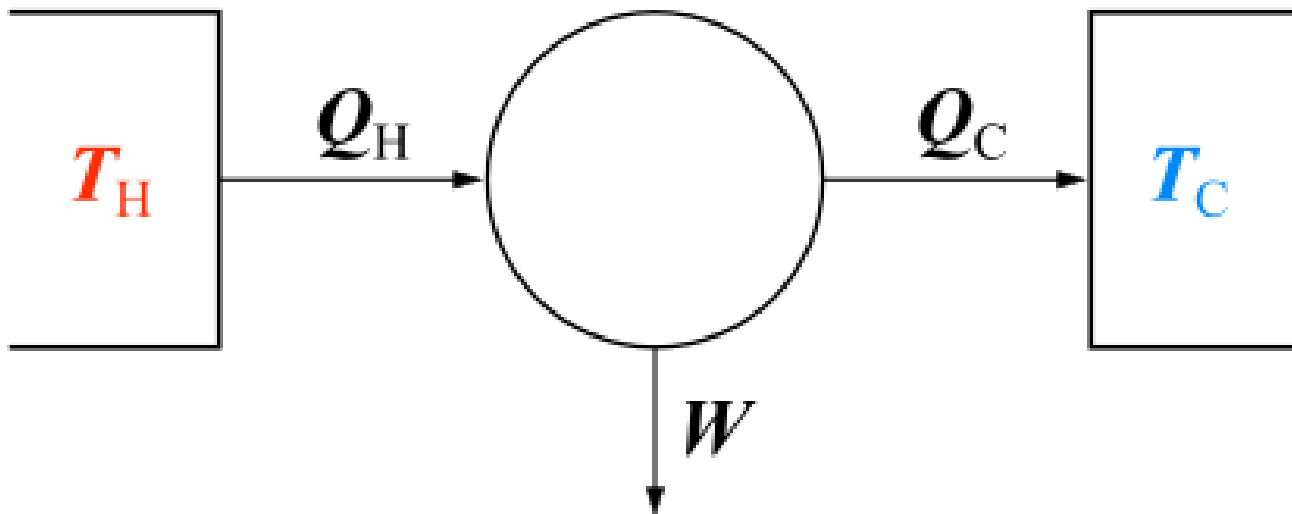
En general: Siempre necesitamos cesión de calor en un ciclo.

⇒ Enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley:

Enunciado de Kelvin-Planck:

No es posible un ciclo cuyo resultado es unicamente la absorción de calor de una fuente y la conversión de este calor en trabajo.

Representación gráfica



Segunda ley de la termodinámica (II)

Podemos usar el ciclo de Carnot en reverso: Suministrando trabajo podemos enfriar la fuente fría. En general se encuentra:

Ciclos de refrigeradores contienen:

- (1) Proceso de cesión de calor Q_c a una fuente caliente
- (2) Proceso de adsorción de calor Q_f de una fuente fría
- (3) Proceso que suministran trabajo W al sistema.

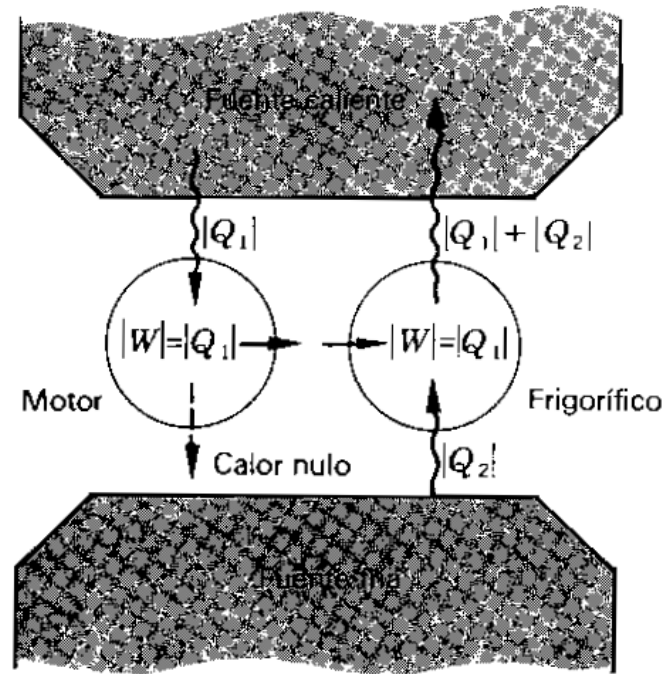
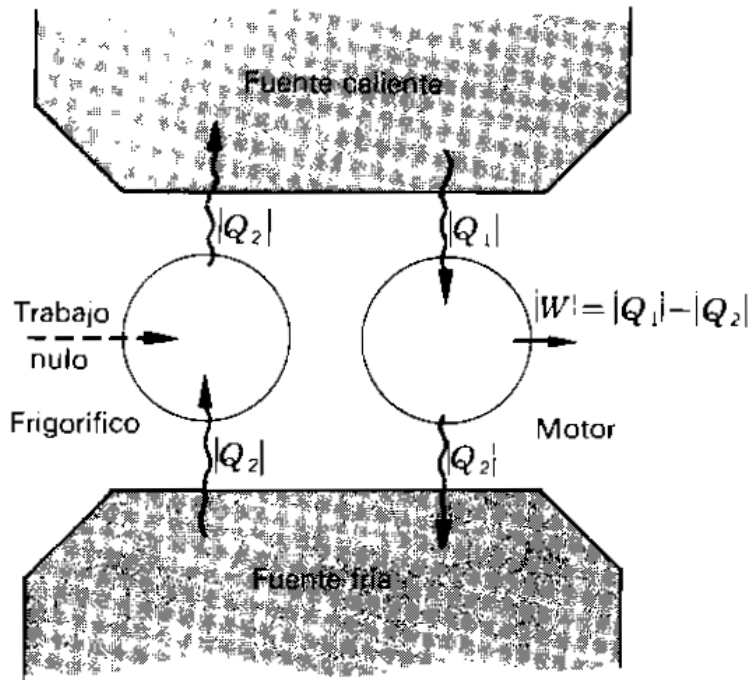
En general: Siempre necesitamos trabajo en un ciclo de refrigeración.

⇒ Enunciado de Clausius de la segunda ley:

Enunciado de Clausius:

No es posible un ciclo cuyo resultado es unicamente la transferencia de calor de una cuerpo frío a un cuerpo caliente.

Equivalencia de los enunciados



Superficies adiabáticas (I)

- por la primera ley tenemos:

$$\delta Q = dU - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - p \right] dV.$$

\Rightarrow en un proceso adiabático: $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - p \right] dV = 0.$

Por eso tenemos $\left(\frac{dT}{dV} \right)_{ad.} = \frac{p - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}.$

Usando $U(T, V)$ y la ecuación de estado $p(T, V)$ obtenemos:

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_{ad.} = f(T, V).$$

\Rightarrow existe una función $s(T, V)$ tal que las curvas $s(T, V) = s_o \Rightarrow T_{s_o}(V)$ satisfacen $T'(V) = f(T(V), V).$

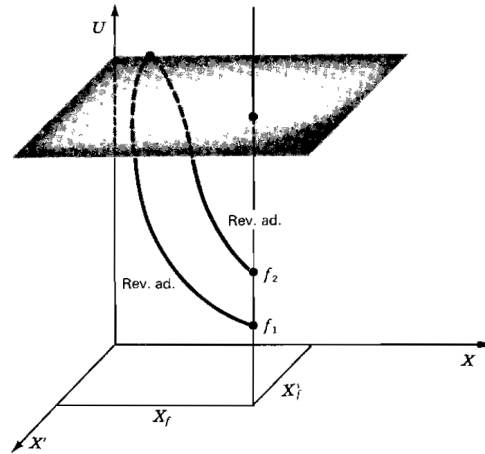
- Las curvas $s(T, V) = s_o$ representan procesos adiabáticos reversibles.

Superficies adiabáticas (II)

Consideremos un sistema con $\delta Q = dU - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 - \dots$

(es decir con más que una fuerza generalizada y más que un desplazamiento generalizado)

Usando las ecuaciones de estado eliminamos (p_1, p_2, \dots) .



- Se transfiere calor al sistema solamente en el paso $f_1 \rightarrow f_2$.
- \Rightarrow El proceso imaginario contradice el enunciado de Kelvin-Planck.
- \Rightarrow Los procesos reversibles adiabáticos están contenidos en superficies $s(T, V_1, V_2, \dots) = s_0$ de una función $s(T, V_1, V_2, \dots)$.

Factor integrante para δQ

Eliminando T usamos (s, V_1, V_2, \dots) para describir el estado.

Usando $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{V_1, V_2} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V_1}\right)_{s, V_2} dV_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial V_2}\right)_{V_1, s} dV_2$ obtenemos:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{V_1, V_2} ds + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V_1}\right)_{s, V_2} - p_1 \right] dV_1 + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V_2}\right)_{V_1, s} - p_2 \right] dV_2.$$

• en un proceso adiabático reversible $\delta Q = 0$ y $ds = 0$.

\Rightarrow obtenemos $\left(\frac{\partial U}{\partial V_1}\right)_{s, V_2} = p_1$ y $\left(\frac{\partial U}{\partial V_2}\right)_{s, V_1} = p_2$.

Así encontramos el factor integrante $\mu := \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{V_1, V_2}$ para δQ :

Factor integrante

$$ds = \frac{\delta Q}{\mu}.$$

Estructura del factor integrante

Consideremos un sistema compuesto en equilibrio ($T_1 = T = T_2$) y transferencia de calor $\delta Q = \mu ds$ al sistema compuesto:

- $ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial s_1} ds_1 + \frac{\partial s}{\partial s_2} ds_2 + \frac{\partial s}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial s}{\partial V_2} dV_2$
- $\mu ds = \delta Q = dQ_1 + \delta Q_2 = \mu_1 ds_1 + \mu_2 ds_2 \Rightarrow ds = \frac{\mu_1}{\mu} ds_1 + \frac{\mu_2}{\mu} ds_2.$

Comparando las expresiones de la diferencial ds obtenemos:

$$s = f(s_1, s_2), \text{ entonces: } \frac{\mu_1}{\mu} = \frac{\partial s}{\partial s_1} \text{ y } \frac{\mu_2}{\mu} = \frac{\partial s}{\partial s_2}.$$

Como δQ es inexacta obtenemos

$$\mu = \mu(T, s_1, s_2), \mu_1 = \mu_1(T, s_1) \text{ y } \mu_2 = \mu_2(T, s_2).$$

Pero, como las razones son independientes de T obtenemos:

$$\mu = f(T) \tilde{\mu}(s_1, s_2), \mu_1 = f(T) \tilde{\mu}_1(s_1) \text{ y } \mu_2 = f(T) \tilde{\mu}_2(s_2).$$

Así encontramos la estructura general de la diferencial δQ :

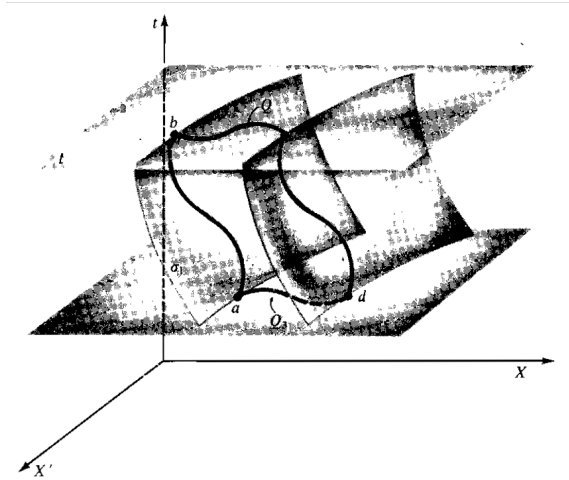
Estructura de la diferencial

$$\delta Q = f(T) d(S(s)) = f(T) S'(s) ds = f(T) \tilde{\mu}(s) ds.$$

Veremos que S es la entropía.

Escala de temperatura de Kelvin

Consideremos el proceso:



El calor transferido en los procesos isotérmicos es:

$$Q = f(T) \int_{s_1}^{s_2} \tilde{\mu}(s) ds \text{ y } Q_3 = f(T_3) \int_{s_1}^{s_2} \tilde{\mu}(s) ds.$$

Definición de temperatura τ de Kelvin:

$$\frac{\tau}{\tau_3} := \frac{Q}{Q_3} = \frac{f(T)}{f(T_3)}$$

Escala y unidad de Kelvin

⇒ Cuando usamos la escala de temperatura dada por la escala de Kelvin $T = \tau$, entonces

$$f(T) = T.$$

- Considerando isotermas y adiabáticas de un gas ideal, puede demostrar que la escala de temperatura del gas ideal es compatible con la escala de Kelvin.
- La unidad de Kelvin se defina tal que

$$T(\text{punto triple del agua}) = 273.16K.$$

Usando la escala de Kelvin:

$$dQ = T dS.$$

Entropía

Usando $dQ = T dS$ definimos

Entropía

La función obtenida por integrar en procesos reversibles

$$dS = \frac{dQ_{revers.}}{T}$$

se llama entropía.

$$\Rightarrow S(f) = S_o + \int_i^f \frac{dQ_{revers.}}{T}$$

Para procesos reversibles obtenemos el teorema de Clausius:

Teorema de Clausius

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} = 0$$

para todo ciclo reversible γ .

Entropía de un gas ideal

Usando $dQ_r = C_p dT - V dp$ obtenemos:

$$dS = \frac{dQ_r}{dT} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}.$$

$$\Rightarrow S = C_p \ln \frac{T}{T_o} - nR \ln \frac{p}{p_o} + \text{const.}$$

Usando al otro lado $dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$, se obtiene

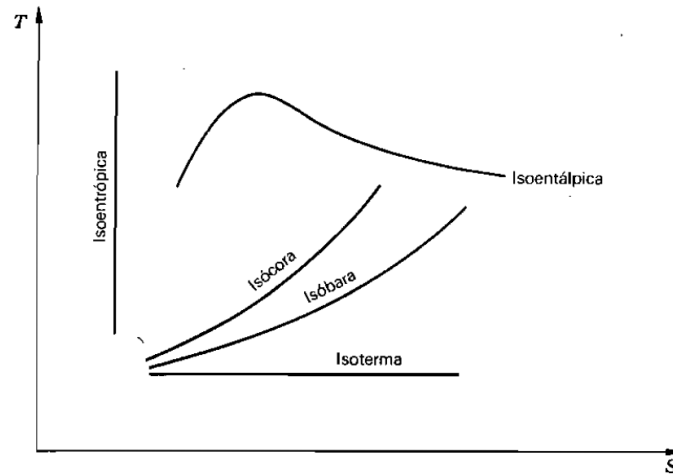
$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + nR \ln(V) + S_o$$

y suponiendo C_V constante:

$$S = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + S_o.$$

Diagrama $T - S$

Para el estudio de procesos reversibles es útil el uso del diagrama $T - S$



porque $Q_r = \int_i^f t dS$ es la integral a lo largo de la curva.

- isóbara: $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$
- isócora $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$.
- un proceso adiabático es un proceso isentrópico

Entropía y reversibilidad e irreversibilidad

- la entropía permanece constante en un proceso adiabático y reversible
- en un proceso isotérmico y reversible tenemos $dS = \frac{dQ}{T}$

⇒ por la primera ley obtenemos que la fuente pierda la misma cantidad de entropía que el sistema aumenta

$$\frac{dS_s}{T} = -\frac{dS_f}{T}.$$

Usando la misma convención de signos que ya usamos para la transferencia de calor.

⇒ **La entropía del "mundo" permanece constante en procesos reversibles.**

Entropía e irreversibilidad

- consideremos la conducción de calor de una fuente caliente a una fuente fría a través de un sistema:

- $\Delta S_s = 0$, $\Delta S_{fc} = -\frac{Q}{T_c}$, $\Delta S_{ff} = \frac{Q}{T_f}$

El efecto neto es:

$$\Delta S = \Delta S_s + \Delta S_{fc} + \Delta S_{ff} = \frac{Q}{T_f} - \frac{Q}{T_c} > 0.$$

- en general: la entropía del "mundo" se aumenta en procesos irreversibles.
 - Como todos procesos reales son irreversibles: la segunda ley de la termodinámica implica que la entropía del mundo sigue creciendo.
- ⇒ No existen maquinas de movimiento perpétuo de segundo tipo.