

3. Termodinámica

Contenido: Tema 03

3. Termodinámica

3.1 Principios de la termodinámica clásica, ley cero de la termodinámica

3.2 Calor, primera ley de la termodinámica

3.3 Gas ideal

3.4 Entropía, segunda ley de la termodinámica

Contenido: Tema 03

3. Termodinámica

3.1 Principios de la termodinámica clásica, ley cero de la termodinámica

3.2 Calor, primera ley de la termodinámica

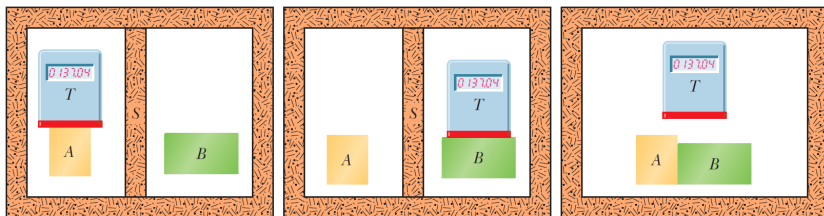
3.3 Gas ideal

3.4 Entropía, segunda ley de la termodinámica

Principios de la termodinámica clásica

Temperatura y ley cero de la termodinámica

La **temperatura** se mide en Kelvin (K) en el SI, y aunque no tiene un límite máximo, si posee un mínimo, siendo el **cero absoluto**.



Ley cero de la termodinámica

Si dos cuerpos A y B se encuentran cada uno en **equilibrio térmico** con un tercer cuerpo T , entonces A y B están en equilibrio térmico entre ellos.

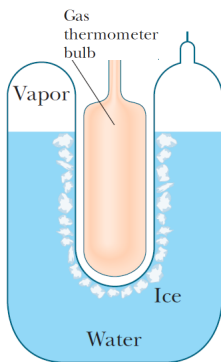
Se puede decir que cada cuerpo tiene una propiedad conocida como **temperatura**, y cuando dos cuerpos están en **equilibrio térmico**, significa que tienen la **misma** temperatura, y viceversa.

Principios de la termodinámica clásica

Temperatura y ley cero de la termodinámica

Para medir la **temperatura**, es necesario definir una escala, dentro de las unidades Kelvin, para ello se debe:

- Seleccionar un fenómeno térmico **reproducibile**.
- Asignar un valor **fijo** de temperatura.



- El fenómeno seleccionado es el **punto triple** del agua, el cual corresponde a la **coexistencia** en equilibrio térmico de las fases gaseosa (vapor), líquida, y sólida (hielo) del agua.
- El valor **asignado** de temperatura al punto triple es de 273.16 K.
- Una escala de temperatura más conocida y utilizada es la escala **Celsius**, la cual se puede obtener desde la escala **Kelvin** mediante la transformación:

$$T_C = T - 273.15 \text{ K.}$$

Principios de la termodinámica clásica

Expansión térmica

Los materiales, al estar en un ambiente en donde se incrementa la temperatura, experimentan una expansión en sus dimensiones, lo que se conoce como **expansión térmica**.

En el caso de una barra de metal, de longitud L , la cual experimenta un incremento de temperatura ΔT , su longitud se incrementa un ΔL ,

$$\Delta L = L\alpha\Delta T,$$

en donde α es el **coeficiente lineal de expansión térmica**, depende del material, y tiene unidades de $1/\text{K}$ o $1/^\circ\text{C}$.

Para el caso de expansión del **volumen**, se tiene:

$$\Delta V = V\beta\Delta T,$$

en donde β es el **coeficiente volumétrico de expansión térmica**, siendo que los coeficientes se pueden relacionar como: $\beta = 3\alpha$.

Contenido: Tema 03

3. Termodinámica

3.1 Principios de la termodinámica clásica, ley cero de la termodinámica

3.2 Calor, primera ley de la termodinámica

3.3 Gas ideal

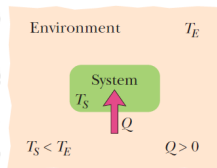
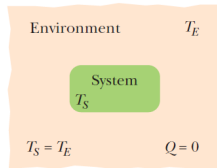
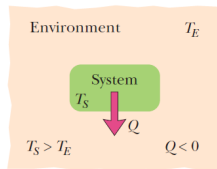
3.4 Entropía, segunda ley de la termodinámica

Calor, primera ley de la termodinámica

Temperatura y calor

En el caso de que la temperatura del **sistema** T_S y la del **entorno** T_E sean **diferentes**, y se ponen en contacto, T_S cambiará hasta que se tenga $T_S = T_E$, es decir, se llegue al **equilibrio térmico**.

- El cambio de temperatura se debe a un cambio en la **energía térmica** del sistema, debido a un **intercambio** de energía entre el sistema y el entorno.
- La energía transferida se le conoce como **calor** Q .
- $Q > 0$ cuando se le transfiere energía **al sistema** desde el entorno.
- $Q < 0$ cuando se transfiere energía **desde sistema** al entorno.



Calor, primera ley de la termodinámica

Calor y capacidad calorífica

Calor

Calor (Q) es la energía transferida entre un sistema y su entorno debido a una diferencia de **temperatura** que existe entre ambos.

Las unidades del calor en el SI son el **joule** (J), aunque también se usa comúnmente la **caloría** (cal), definida como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1gr de agua de 14.5°C a 15.5°C , con una conversión entre ellas dada por:

$$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J.}$$

La **capacidad calorífica** C de una sustancia es la constante de proporcionalidad entre el calor Q que absorbe o pierde y el cambio de temperatura resultante ΔT del objeto,

$$Q = C\Delta T = C(T_f - T_i),$$

siendo las unidades de C en el SI J/K, aunque también se maneja cal/ $^{\circ}\text{C}$ o cal/K.

Calor, primera ley de la termodinámica

Calor específico

El **calor específico** c es básicamente la capacidad calorífica de una sustancia por unidad de masa, de tal forma que no dependa de la cantidad que se tenga de material,

$$Q = cm\Delta T = cm(T_f - T_i),$$

con unidades dadas por $\text{J/Kg}\cdot\text{K}$ o $\text{cal/gr}\cdot^\circ\text{C}$, con una conversión dada por:

$$c = 1 \text{ cal/gr}\cdot^\circ\text{C} = 4186.8 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}.$$

En algunas ocasiones se maneja la cantidad de sustancia en términos de **moles** (mol), dado por:

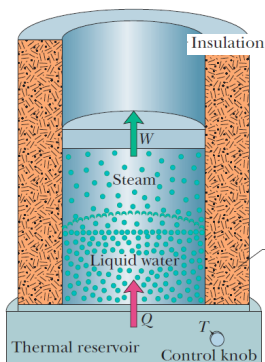
$$1 \text{ mol} = 6.02 \times 10^{23} \text{ unidades elementales},$$

de cualquier sustancia, siendo esas unidades elementales átomos o moléculas.

Calor, primera ley de la termodinámica

Proceso termodinámico: calor y trabajo

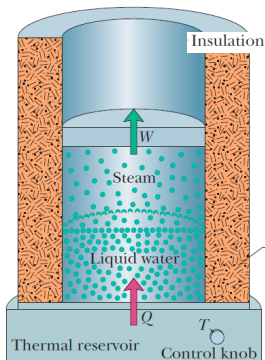
Se considera un **proceso termodinámico**, es decir, el cambio desde un **estado inicial**, caracterizado por una presión p_i , un volumen V_i , y una temperatura T_i ; hasta un **estado final** dado por p_f , V_f , y T_f .



- Se puede **transferir energía** al sistema desde un reservorio térmico ($Q > 0$), o viceversa ($Q < 0$).
- El sistema puede **hacer trabajo** al elevar el pistón ($W > 0$), o recibir trabajo al bajar ($W < 0$).
- El sistema siempre se encuentra en **equilibrio térmico** en cada uno de los momentos del proceso.

Calor, primera ley de la termodinámica

Proceso termodinámico: calor y trabajo



Considerando que el pistón se desplaza hacia arriba un elemento ds , aplicando una fuerza \mathbf{F} dada por la presión aplicada por el gas en el área del mismo, pA , se tiene para el **trabajo**:

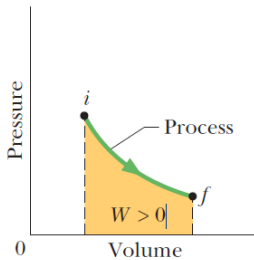
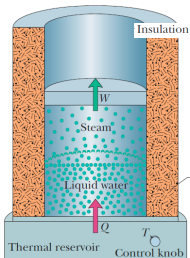
$$\begin{aligned}dW &= \mathbf{F} \cdot ds = (pA)(ds), \\ &= p(Ads) = pdV, \\ \Rightarrow W &= \int dW = \int_{V_i}^{V_f} pdV,\end{aligned}$$

siendo que la presión y la temperatura también pueden cambiar en el proceso, por lo que se debe de determinar la manera en que evolucionan.

Calor, primera ley de la termodinámica

Proceso termodinámico: calor y trabajo

Para realizar el proceso termodinámico de llevar al sistema del estado i al estado f existen diferentes maneras.



- Se **incrementa** el volumen.
- Se **reduce** la presión.
- La temperatura permanece **constante**.
- Se **absorbe** calor del ambiente: $Q > 0$.
- El gas **hace** trabajo al expandirse: $W > 0$.

Calor, primera ley de la termodinámica

Proceso termodinámico: calor y trabajo

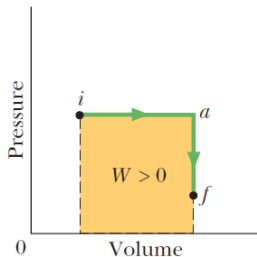
Proceso $i \rightarrow a$

- Se **incrementa** el volumen.
- La presión se mantiene **constante**.
- La temperatura se **incrementa**.
- Se **absorbe** calor del ambiente: $Q > 0$.
- El gas **hace** trabajo al expandirse: $W > 0$.

Proceso $a \rightarrow f$

- El volumen se mantiene **constante**.
- La presión se **reduce**.
- La temperatura se **reduce**.
- Se **cede** calor al ambiente: $Q < 0$.
- El gas **no hace** trabajo: $W = 0$.

Se obtiene un **trabajo** neto $W > 0$ con un intercambio de energía dado por el **calor** transferido neto Q .



Calor, primera ley de la termodinámica

Proceso termodinámico: calor y trabajo

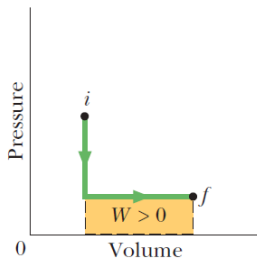
Proceso $i \rightarrow b$

- El volumen se mantiene **constante**.
- La presión se **reduce**.
- La temperatura se **reduce**.
- Se **cede** calor al ambiente: $Q < 0$.
- El gas **no hace** trabajo: $W = 0$.

Proceso $b \rightarrow f$

- Se **incrementa** el volumen.
- La presión se mantiene **constante**.
- La temperatura se **incrementa**.
- Se **absorbe** calor del ambiente: $Q > 0$.
- El gas **hace** trabajo al expandirse: $W > 0$.

Se obtiene un **trabajo** neto $W > 0$ y **calor** transferido neto Q , pero ambos **menores** que en el caso $i \rightarrow a \rightarrow f$.



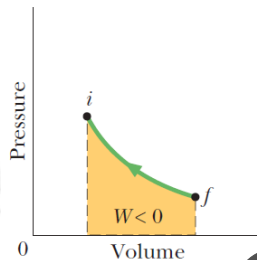
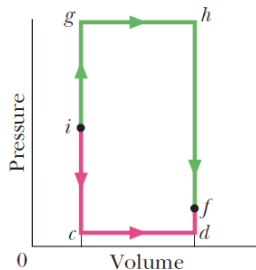
Calor, primera ley de la termodinámica

Proceso termodinámico: calor y trabajo

- El proceso termodinámico $i \rightarrow f$ se puede realizar de muchas maneras **diferentes**.
- Se puede o no tener transferencia de **calor**.
- El calor y el trabajo tienen **diferentes valores** para diferentes **camino**s.
- Q y W son cantidades que **dependen de la trayectoria**.

Proceso $f \rightarrow i$

- El volumen se **reduce**.
- La presión se **incrementa**.
- La temperatura se mantiene **constante**.
- Se **cede** calor al ambiente: $Q < 0$.
- El gas **recibe** trabajo al experimentar una compresión: $W < 0$.

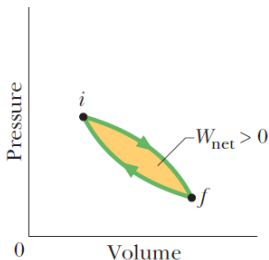


Calor, primera ley de la termodinámica

Proceso termodinámico, primera ley de la termodinámica

Proceso cíclico $i \rightarrow f \rightarrow i$

- El proceso $i \rightarrow f \rightarrow i$ se le conoce como **ciclo termodinámico**.
- El **trabajo neto** W_{net} es la suma del trabajo **positivo** ($W_{i \rightarrow f} > 0$) y trabajo **negativo** ($W_{i \rightarrow f} < 0$).
- El trabajo neto será **positivo**: $W_{net} > 0$.



A pesar de que tanto el trabajo como el calor dependen del **proceso** para ir del punto i al punto f , la cantidad $Q - W$ es **independiente** del proceso, la cual está relacionada con la **energía interna**.

Primera ley de la termodinámica

La **energía interna** de un sistema se **incrementa** si se añade energía en forma de calor Q , y **disminuye** si se pierde energía en forma de trabajo realizado W : $dE_{int} = dQ - dW$.

Calor, primera ley de la termodinámica

Primera ley de la termodinámica: casos especiales

Proceso adiabático

- **No** existe transferencia de energía como **calor** entre el sistema y su ambiente: $Q = 0$.
- Se tiene de la primera ley: $\Delta E_{int} = -W$.

Proceso cíclico

- El punto inicial es el mismo que el punto final, con lo cual **no** hay cambio en la **energía interna**: $\Delta E_{int} = 0$.
- Se tiene de la primera ley: $Q = W$.

Proceso isocórico

- El volumen del sistema se mantiene **constante**, por tanto no se realiza **trabajo**: $W = 0$.
- Se tiene de la primera ley: $\Delta E_{int} = Q$.

Expansión libre

- Es un proceso **adiabático** que además **no** realiza **trabajo**: $Q = W = 0$.
- Se tiene de la primera ley: $\Delta E_{int} = 0$.

3. Termodinámica

3.1 Principios de la termodinámica clásica, ley cero de la termodinámica

3.2 Calor, primera ley de la termodinámica

3.3 Gas ideal

3.4 Entropía, segunda ley de la termodinámica

Gas ideal

Número de Avogadro

Para comparar el **tamaño** de dos sustancias, en términos del número de átomos o moléculas que contienen se utiliza el **mol**.

Mol

Un **mol** es el número de átomos en una muestra de 12 gr. de C-12.

El **número de Avogadro**, N_A , nos indica cuántos átomos o moléculas hay en un **mol** de una sustancia dada:

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

donde el **número de moles** n en una subs. es igual a la razón del número de moléculas N entre el núm. de moléculas N_A en un mol:

$$n = N/N_A,$$

lo cual también se puede determinar desde la masa de la subs. M_{sub} y la **masa molar** M (la masa de un mol) o la **masa molecular** m ,

$$n = \frac{M_{sub}}{M} = \frac{M_{sub}}{mN_A}.$$

Gas ideal

Gas ideal

De observaciones experimentales se tiene una relación **universal** de las variables termodinámicas de gases a **bajas densidades**, conocida como la **ley del gas ideal**:

$$pV = nRT,$$

siendo R la **constante del gas**,

$$R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

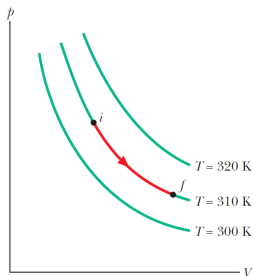
La ecuación del gas ideal también se puede expresar en términos del número de moléculas N ,

$$pV = NkT,$$
$$\forall k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K},$$

siendo k la **constante de Boltzmann**, observándose: $nR = Nk$.

Gas ideal

Trabajo realizado por un gas ideal



Considerando la expansión de un **gas ideal**, desde V_i hasta V_f , manteniendo la **temperatura constante**, es decir, una expansión **isotérmica**, se tiene:

$$pV = nRT,$$
$$\Rightarrow p = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{cte.}}{V}.$$

Calculando el trabajo de un **proceso isotérmico**:

$$W = \int_i^f p dV = \int_i^f \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Para el caso cuando se tiene **volumen cte.** o **presión cte.**,

$$\text{Volumen cte.} \Rightarrow W = 0,$$

$$\text{Presión cte.} \Rightarrow W = p(V_f - V_i) = p\Delta V.$$

Gas ideal

Calor específico de un gas ideal: energía interna

Considerando un gas ideal **monoatómico**, se asume que su **energía interna**, E_{int} , es la suma de las energías cinética de cada uno de sus átomos, teniendo en promedio por átomo:

$$K_{prom} = \frac{3}{2}kT.$$

Considerando una muestra de $N = nN_A$ átomos, la energía interna de la muestra del gas ideal sería:

$$E_{int} = NK_{prom} = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT,$$

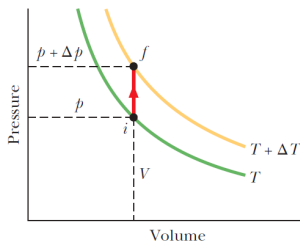
observando que la energía interna de un gas ideal **depende** exclusivamente de la **temperatura**.

Gas ideal

Calor específico de un gas ideal: volumen constante

Se consideran n moles de un gas ideal, a una presión p y temperatura T confinado en un contenedor de **volumen constante** V .

- Estado **inicial**: p, T .
- Estado **final**: $p + \Delta p, T + \Delta T$, lo cual se logra por **adición** de calor al sistema.



El **calor** que se añade se relaciona con el incremento de temperatura como:

$$Q = nC_V\Delta T,$$

siendo C_V el **calor específico a volumen constante**, el cual se relaciona con la energía interna:

$$\begin{aligned}\Delta E_{int} &= Q - W = nC_V\Delta T \quad \forall \quad W = 0, \\ \Rightarrow \quad C_V &= \frac{\Delta E_{int}}{n\Delta T} = \frac{3}{2}R \quad \forall \quad \Delta E_{int} = \frac{3}{2}nR\Delta T.\end{aligned}$$

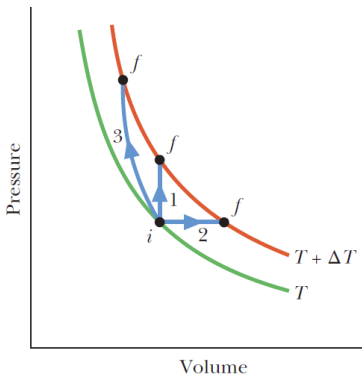
Gas ideal

Calor específico de un gas ideal: volumen constante

El resultado anterior

$$\Delta E_{int} = nC_V \Delta T,$$

indica que un cambio en la **energía interna** de un gas ideal depende solamente del cambio de **temperatura**, independientemente del tipo de proceso que produzca ese cambio.



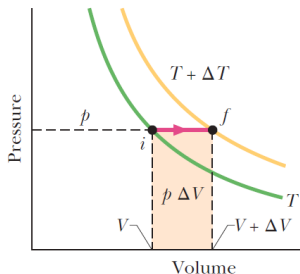
- El proceso 1 es a **volumen constante**.
- El proceso 2 es a **presión constante**.
- El proceso 3 es **sin intercambio de calor**.

En los tres casos, al darse el mismo cambio de ΔT en la temperatura, el cambio en la energía interna ΔE_{int} es el mismo.

Gas ideal

Calor específico de un gas ideal: presión constante

- Se realiza un proceso a **presión constante**.
- Estado **inicial**: V, T .
- Estado **final**: $V + \Delta V, T + \Delta T$, lo cual se logra por **adición** de calor al sistema.



El **calor** que se añade se relaciona con el incremento de temperatura como sigue, mientras que también se obtiene **trabajo**:

$$Q = nC_p\Delta T \quad \& \quad W = p\Delta V = nR\Delta T \quad \forall \quad pV = nRT,$$

siendo C_p el **calor específico a presión constante**, el cual se relaciona con C_V de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Delta E_{int} &= Q - W = nC_p\Delta T - nR\Delta T, \\ \Rightarrow nC_V\Delta T &= nC_p\Delta T - nR\Delta T \quad \therefore C_p = C_V + R. \end{aligned}$$

Gas ideal

Expansión adiabática de un gas ideal

Un **proceso adiabático** ocurre cuando no hay transferencia de calor, $Q = 0$, existiendo una **expansión** de volumen, mientras que la temperatura y presión **cambian**.

Considerando que el volumen se **incrementa** un dV en el proceso:

$$\begin{aligned}dE_{int} &= Q - W, \\nC_V dT &= -pdV \quad \forall \quad Q = 0, \\ \therefore ndT &= -(p/C_V)dV.\end{aligned}$$

Por otro lado, la ec. del gas ideal:

$$\begin{aligned}pV &= nRT, \\ \Rightarrow \frac{pdV + Vdp}{C_p - C_V} &= ndT,\end{aligned}$$

en donde se ha usado la relación $C_p - C_V = R$.

Comparando ambos resultados y ordenando términos:

$$\frac{dp}{p} + \left(\frac{C_p}{C_V}\right) \frac{dV}{V} = 0,$$

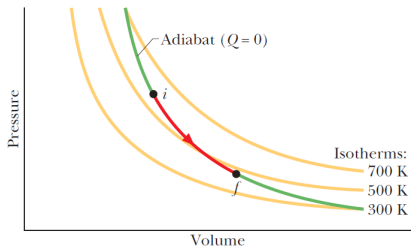
integrando la ecuación anterior, y definiendo $\gamma = C_p/C_V$:

$$\begin{aligned}\ln p + \gamma \ln V &= \text{cte.}, \\ \Rightarrow pV^\gamma &= \text{cte.}\end{aligned}$$

Gas ideal

Expansión adiabática de un gas ideal

La relación de un **proceso adiabático** ocurre a lo largo de una línea conocida como **adiábata**,



Para describir el proceso en términos de V y T , se usa la ecuación del gas ideal, $pV = nRT$:

$$pV^\gamma = \text{cte.},$$

$$\Rightarrow \left(\frac{nRT}{V} \right) V^\gamma = \text{cte.},$$
$$TV^{\gamma-1} = \text{cte.}$$

Cuando el gas transita de un estado **inicial** i a uno **final** f , las relaciones anteriores se pueden expresar como:

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma,$$
$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}.$$

Gas ideal

Expansión libre de un gas ideal

La **expansión libre** de un gas cumple con las condiciones siguientes:

- Es un proceso **adiabático**, $Q = 0$.
- No ejerce o recibe **trabajo**, $W = 0$.
- No experimenta cambios en la **energía interna**, $\Delta E_{int} = 0$.

Debido a que ΔE_{int} no cambia, entonces tampoco lo hace la **temperatura**, por lo cual, se tiene para una expansión libre:

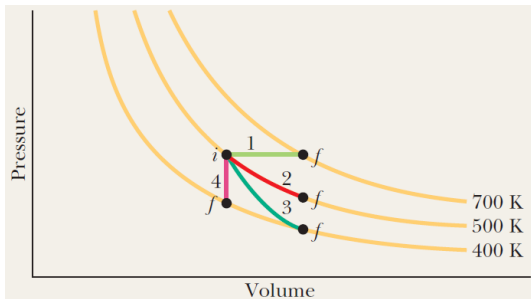
$$T_i = T_f.$$

Si de manera adicional se considera que es un **gas ideal**:

$$\begin{aligned} pV &= nRT = \text{cte.}, \\ \Rightarrow p_i V_i &= p_f V_f. \end{aligned}$$

Gas ideal

Resumen de procesos



Camino	Cantidad cte.	Proceso	Resultados
1	p	Isobárico	$Q = nC_P\Delta T; W = p\Delta V$
2	T	Isotérmico	$Q = W = nRT \ln(V_f/V_i); \Delta E_{int} = 0$
3	$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}$	Adiabático	$Q = 0; W = -\Delta E_{int}$
4	V	Isocórico	$Q = \Delta E_{int} = nC_V\Delta T; W = 0$

En donde para todos los casos se mantiene:

$$\Delta E_{int} = Q - W \quad \& \quad \Delta E_{int} = nC_V\Delta T.$$

Contenido: Tema 03

3. Termodinámica

- 3.1 Principios de la termodinámica clásica, ley cero de la termodinámica
- 3.2 Calor, primera ley de la termodinámica
- 3.3 Gas ideal
- 3.4 Entropía, segunda ley de la termodinámica

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Procesos irreversibles y entropía

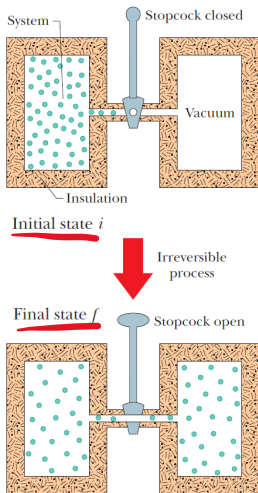
Postulado de entropía

Si un proceso **irreversible** ocurre en un sistema **cerrado**, la entropía S del sistema siempre se incrementa, nunca decrece.

- La entropía **no** obedece ninguna ley de conservación.
- El **cambio en entropía**, ΔS , se puede definir de dos maneras:
 - En términos de la **temperatura** del sistema y la energía que gane o pierda en forma de **calor**.
 - Contando las **diferentes maneras** en la cual los átomos o moléculas que forman el sistema se pueden ordenar.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Cambio en entropía



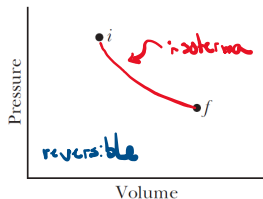
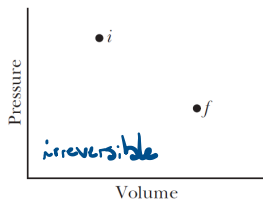
- El gas se encuentra en un estado de **equilibrio termodinámico inicial i** .
- Al abrir la compuerta, el gas comienza a llenar el contenedor vacío mediante un proceso de expansión libre **irreversible**.
- Finalmente, se llega a un estado de **equilibrio termodinámico final f** .
- Se define el **cambio en entropía** $S_f - S_i$ de un sistema como:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}.$$

- ΔS tiene el **mismo** signo que Q , y sus unidades en el SI son J/K.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Cambio en entropía



- No es posible definir una relación entre T y Q para calcular ΔS , ya que se trata de un proceso **irreversible**.
- La **entropía** es una **variable de estado**, es decir, solo depende de los estados inicial y final, y no del proceso que se elija para transitar entre ellos.
- Para la **expansión libre** de un gas ideal, se tiene que $T_i = T_f$.
- Por tanto, se puede reemplazar el **proceso irreversible** por uno **proceso isotérmico** para obtener ΔS ,

$$\Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f dQ.$$

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Cambio en entropía

Debido a que $\int dQ = Q$ representa el calor absorbido o cedido por el sistema durante el proceso isotérmico, entonces se obtiene:

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f dQ,$$

$$\therefore \Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T},$$

es decir, para obtener el **cambio en entropía** de un proceso **irreversible**, basta reemplazarlo por un proceso **reversible** que conecte a los estados inicial y final, y calcular ΔS en ese proceso.

Obteniendo ΔS para el caso de un **gas ideal**, con $pV = nRT$:

$$dE_{int} = dQ - dW,$$

$$\Rightarrow dQ = nC_V dT + pdV,$$

$$\frac{dQ}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = nC_V \int_i^f \frac{dT}{T} + \dots$$

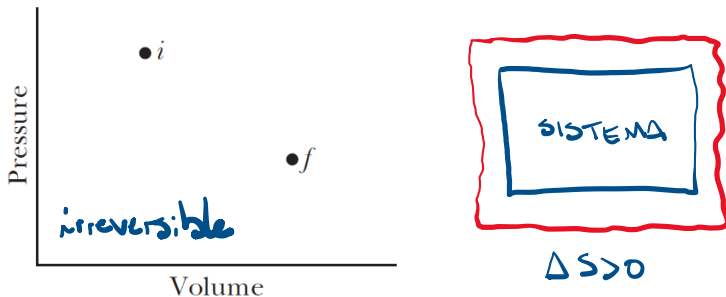
$$\dots + nR \int_i^f \frac{dV}{V},$$

$$\Delta S = S_f - S_i,$$

$$\therefore \Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Entropía, segunda ley de la termodinámica

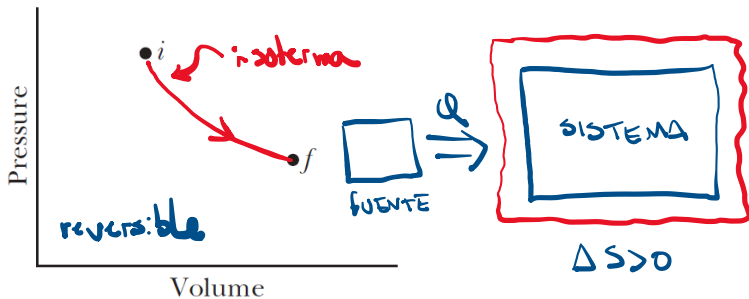
Segunda ley de la termodinámica



- Proceso **irreversible**.
- Sistema **cerrado**.
- **Incremento** de la entropía: $\Delta S = S_f - S_i > 0$.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Segunda ley de la termodinámica

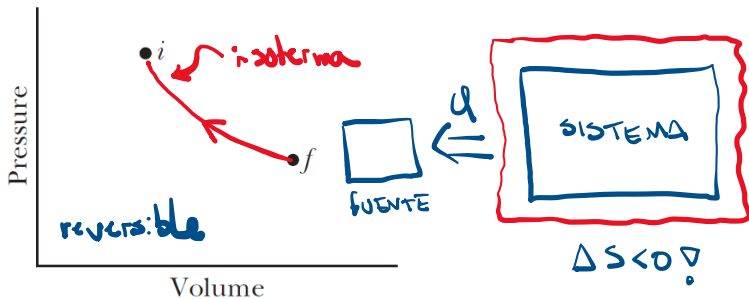


- **Expansión libre** $\Rightarrow T = \text{cte.} \Rightarrow$ proceso **isotérmico**.
- Se añade **calor** al sistema: $Q > 0$.
- Proceso **reversible**.
- **Incremento** de la entropía:

$$\Delta S = S_f - S_i = +\frac{|Q|}{T} > 0.$$

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Segunda ley de la termodinámica

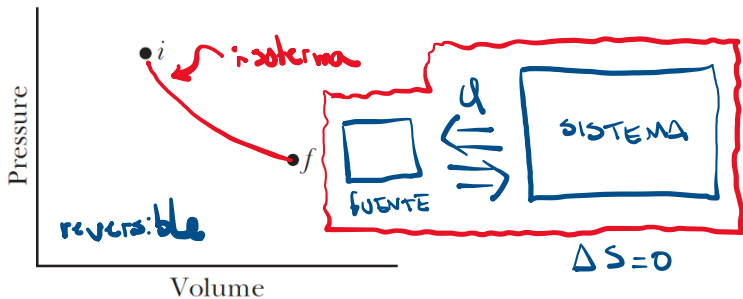


- **Expansión libre** $\Rightarrow T = \text{cte.} \Rightarrow$ proceso **isotérmico**.
- Se extrae **calor** al sistema: $Q < 0$.
- Proceso **reversible**.
- **Reducción** de la entropía:

$$\Delta S = S_f - S_i = -\frac{|Q|}{T} < 0 \quad !!!$$

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Segunda ley de la termodinámica



- **Expansión libre** $\Rightarrow T = \text{cte.} \Rightarrow$ proceso **isotérmico**.
- Sistema **cerrado**.
- Sus partes comparten **calor** entre ellos: fuente y sistema.
- Proceso **reversible**.
- **Cambio cero** de la entropía:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{fuen}} = +\frac{|Q|}{T} - \frac{|Q|}{T} = 0.$$

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Segunda ley de la termodinámica

Postulado modificado de entropía

Si un proceso ocurre en un sistema **cerrado**, la entropía S del sistema se **incrementa** para un proceso **irreversible**, y se mantiene **constante** para un proceso **reversible**, nunca decrece.

El postulado modificado de la entropía permite establecer la **segunda ley de la termodinámica**:

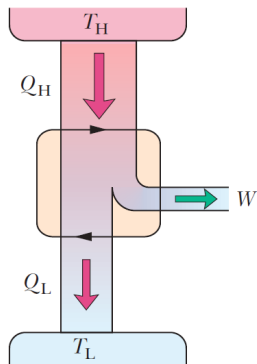
$$\Delta S \geq 0,$$

en donde:

- Proceso **irreversible**: $\Delta S > 0$.
- Proceso **reversible**: $\Delta S = 0$.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Máquinas de calor

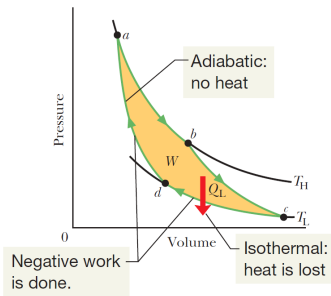
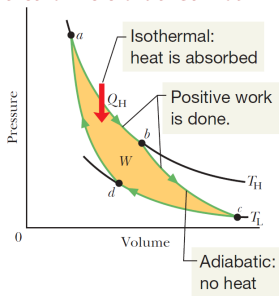


En las **máquinas de calor** se extrae **calor** del ambiente, y se transforma en **trabajo** lo cual, de manera general, funciona siguiendo el siguiente proceso:

- **Absorbe** calor $|Q_H|$ de un reservorio, a una temperatura **constante** T_H .
- **Realiza** trabajo W .
- **Emite** calor $|Q_L|$ hacia un reservorio, a una temperatura **constante** T_L .
- Siendo la relación de temperaturas: $T_L < T_H$.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Máquinas de calor: ciclo de Carnot

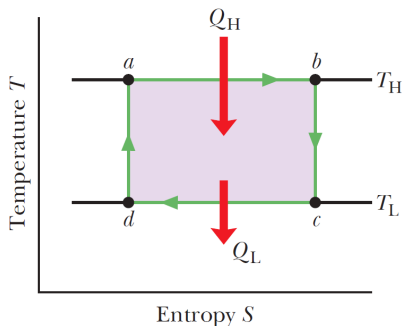


El **ciclo de Carnot** consiste de los siguientes procesos:

- $a \rightarrow b$: expansión **isotérmica** a T_H , que **absorbe** calor $|Q_H|$.
- $b \rightarrow c$: expansión **adiabática** ($Q = 0$).
- Ambas expansiones **generan/hacen** trabajo: $W > 0$.
- $c \rightarrow d$: compresión **isotérmica** a T_L , que **emite** calor $|Q_L|$.
- $d \rightarrow a$: compresión **adiabática** ($Q = 0$).
- Ambas compresiones **reciben** trabajo: $W < 0$.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Máquinas de calor: ciclo de Carnot



- $a \rightarrow b$: se **absorbe** calor $|Q_H|$ a T_H constante $\Rightarrow \Delta S_H$ **augmenta**.
- $c \rightarrow d$: se **emite** calor $|Q_L|$ a T_L constante $\Rightarrow \Delta S_L$ **decrece**.
- $b \rightarrow c$ & $d \rightarrow a$: son procesos **adiabáticos**, por tanto $\Delta S = 0$ en ambos.

Calculando el **cambio en entropía**,

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L},$$
$$\therefore \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L} \quad \forall \quad |Q_H| > |Q_L|.$$

en donde $\Delta S = 0$ por ser una función de estado en un ciclo completo

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Máquinas de calor: ciclo de Carnot

El **trabajo** neto del ciclo de Carnot se puede calcular utilizando la primera ley de la termodinámica:

$$\begin{aligned}\Delta E_{int} &= Q - W, \\ \Rightarrow W &= |Q_H| - |Q_L| \quad \forall \quad \Delta E_{int} = 0 \text{ para un ciclo.}\end{aligned}$$

Calculando ahora la **eficiencia térmica** de la máquina, definida como el trabajo realizado por ciclo dividido entre el calor absorbido por ciclo:

$$\epsilon = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|},$$

para el caso del **ciclo de Carnot**, se tiene para la eficiencia:

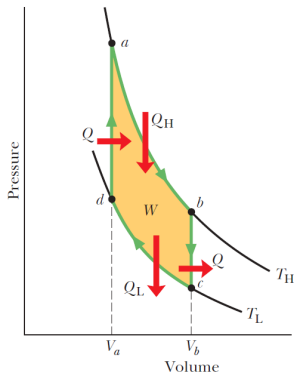
$$\epsilon_C = 1 - \frac{|T_L|}{|T_H|} \quad \forall \quad \frac{|Q_H|}{|T_H|} = \frac{|Q_L|}{|T_L|},$$

demostrando que la eficiencia térmica será siempre menor al 100%, ya que $T_H > T_L$.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Máquinas de calor: ciclo de Stirling

El **ciclo de Stirling** consiste en los siguientes pasos:

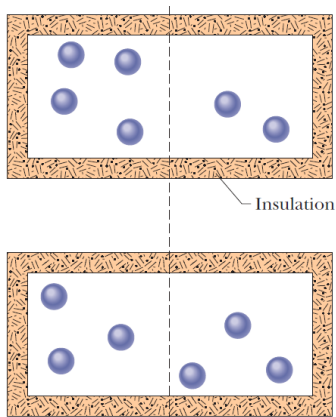


- $a \rightarrow b$: expansión **isotérmica** a T_H , que **absorbe** calor $|Q_H|$ y **genera** trabajo: $W > 0$.
- $b \rightarrow c$: proceso **isocórico** ($\Delta V = 0$) que **emite** calor $|Q|$ para poder **reducir** la temperatura.
- $c \rightarrow d$: compresión **isotérmica** a T_L , que **emite** calor $|Q_L|$ y **recibe** trabajo: $W < 0$.

- $d \rightarrow a$: proceso **isocórico** ($\Delta V = 0$) que **absorbe** calor $|Q|$ para poder **aumentar** la temperatura.
- La **eficiencia** de un ciclo de Stirling es **menor** que la correspondiente de un ciclo de Carnot.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Enfoque estadístico de la entropía



- Se considera una caja dividida en dos partes **iguales**.
- Contiene N partículas **indistinguibles**.
- Cada partícula tiene la misma **probabilidad** de estar en cualquiera de las dos mitades.
- Cada configuración de número de partículas por mitad, n_1 y n_2 , se le conoce como **microestado**.

En donde el número de microestados viene dado por:

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!}$$

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Enfoque estadístico de la entropía

Configuración	n_1	n_2	Multiplicidad W	Probabilidad
I	6	0	$6!/(6! \cdot 0!) = 1$	$1/64 = 0.016$
II	5	1	$6!/(5! \cdot 1!) = 6$	$6/64 = 0.094$
III	4	2	$6!/(4! \cdot 2!) = 15$	$15/64 = 0.234$
IV	3	3	$6!/(3! \cdot 3!) = 20$	$20/64 = 0.313$
V	2	4	$6!/(2! \cdot 4!) = 15$	$15/64 = 0.234$
VI	1	5	$6!/(1! \cdot 5!) = 6$	$6/64 = 0.094$
VII	0	6	$6!/(0! \cdot 6!) = 1$	$1/64 = 0.016$

- La premisa básica de la mecánica estadística es que todos los **microestados son equiprobables**.
- Cada configuración tiene diferente número de microestados, por tanto las **configuraciones no son equiprobables**.
- La configuración **más probable** es aquella en la cual las partículas están equitativamente distribuidas, lo que se espera al llegar al **equilibrio térmico**.

Entropía, segunda ley de la termodinámica

Enfoque estadístico de la entropía

- La relación entre la **entropía** de una configuración del sistema y la multiplicidad W de esa configuración viene dada por la **ecuación de Boltzmann**,

$$S = k \ln W.$$

- Se utiliza la **aproximación de Stirling** para el cálculo del logaritmo:

$$\ln N! \approx N \ln N - N.$$

Conf.	n_1	n_2	Multiplicidad W	Probabilidad	Entropía (10^{-23} J/K)
I	6	0	$6!/(6! \cdot 0!) = 1$	$1/64 = 0.016$	0.00
II	5	1	$6!/(5! \cdot 1!) = 6$	$6/64 = 0.094$	2.47
III	4	2	$6!/(4! \cdot 2!) = 15$	$15/64 = 0.234$	3.74
IV	3	3	$6!/(3! \cdot 3!) = 20$	$20/64 = 0.313$	4.13
V	2	4	$6!/(2! \cdot 4!) = 15$	$15/64 = 0.234$	3.74
VI	1	5	$6!/(1! \cdot 5!) = 6$	$6/64 = 0.094$	2.47
VII	0	6	$6!/(0! \cdot 6!) = 1$	$1/64 = 0.016$	0.00