

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Unidad 3

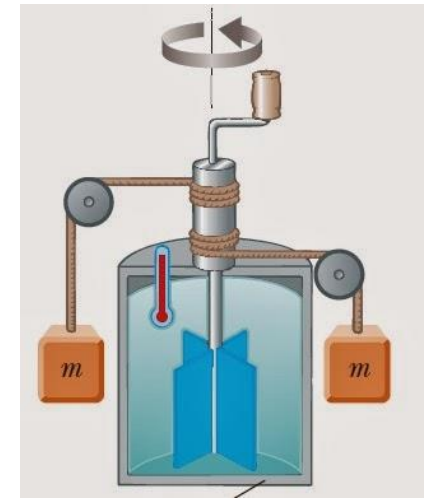
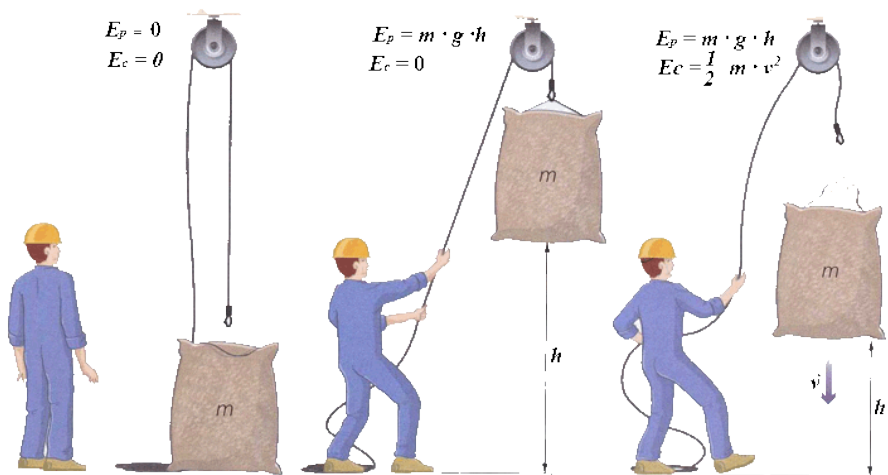
A series of horizontal lines in teal and light blue colors, located on the right side of the slide, extending from the left edge of the white area.

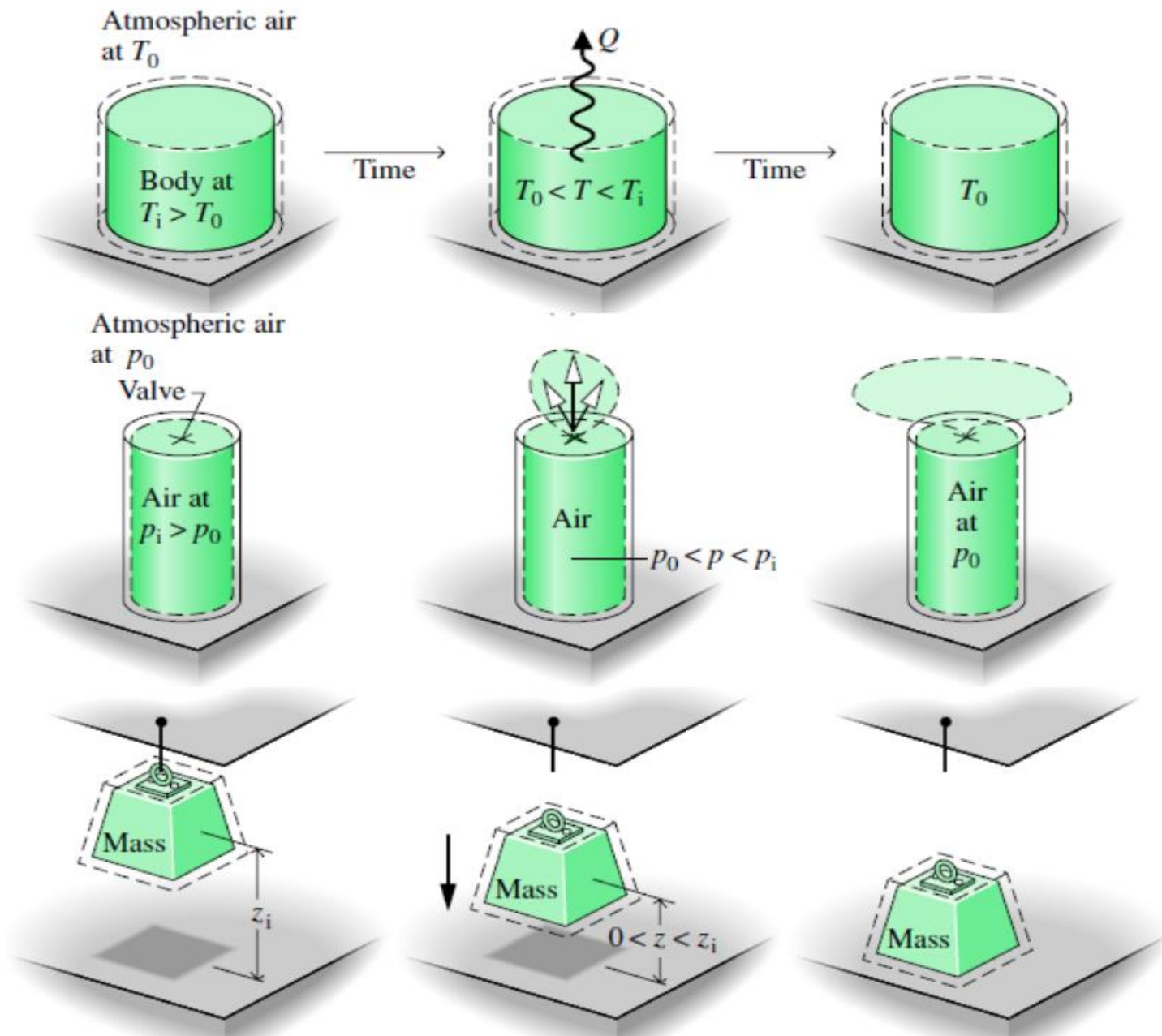
1º Ley $\Rightarrow$ Conservación de la energía

Pero no restringe la dirección en la que sucede el proceso $\Rightarrow$ 2º Ley de la Termodinámica

W $\Rightarrow$ **Ep Ec Ee Q**

Q $\Leftarrow$ **W E**





No todo proceso que cumpla con la primera Ley puede ocurrir espontáneamente



2º Ley de la Termodinámica

Algunas Definiciones

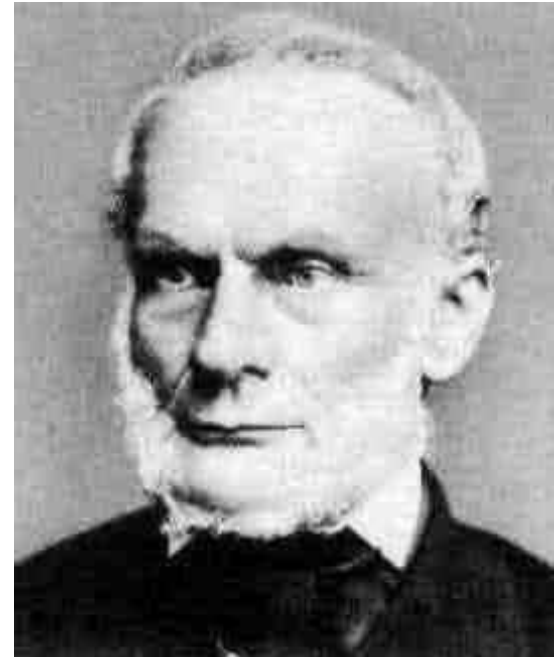
FUENTE TÉRMICA: Es una fuente o sumidero de calor de donde se puede extraer o a donde se puede ceder calor sin que su temperatura varíe. Podemos considerar que la fuente térmica tiene una capacidad calorífica grande (masa grande) respecto de la cantidad de calor cedida o recibida, de manera que su temperatura puede permanecer constante aunque intercambie calor.

MÁQUINA TÉRMICA: Dispositivo que tiene por objetivo transformar calor en trabajo mecánico. El calor proviene en general de la combustión de un material combustible. Dicho calor es absorbido por un fluido que cumple un proceso cíclico, entregando parte de la energía recibida como trabajo mecánico.

MÁQUINA FRIGORÍFICA: Dispositivo que tiene por objetivo mantener un recinto a una temperatura menor que la exterior, utilizando energía mecánica para quitar calor del recinto que quiere mantenerse a baja temperatura.

Rudolph Clausius (Gottlieb) 1822-1888

- Clausius publicó su libro *Sobre la fuerza motriz del calor*.
- En que estableció otro de los principios de la termodinámica.
- Que dice que el calor no puede fluir espontáneamente de un cuerpo frío a uno caliente. O...



“No hay ninguna transformación termodinámica cuyo único efecto sea transferir calor de un foco frío a otro caliente.”

... y las heladeras?

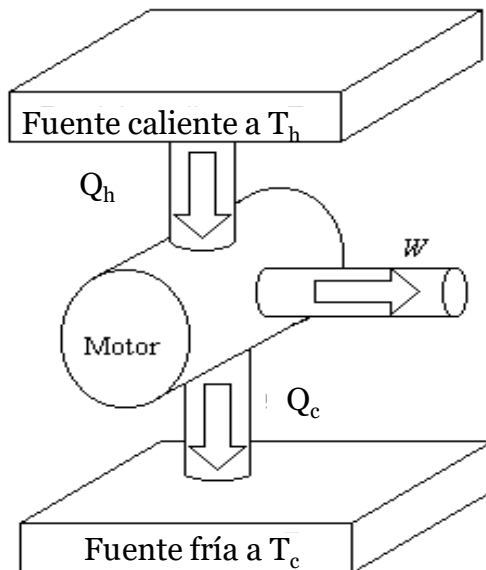


William Thomson, Lord Kelvin 1824-1907



Enunciado de Kelvin: *No hay ninguna transformación termodinámica cuyo único efecto sea extraer calor de un foco y convertirlo totalmente en trabajo.*

Máquinas térmicas

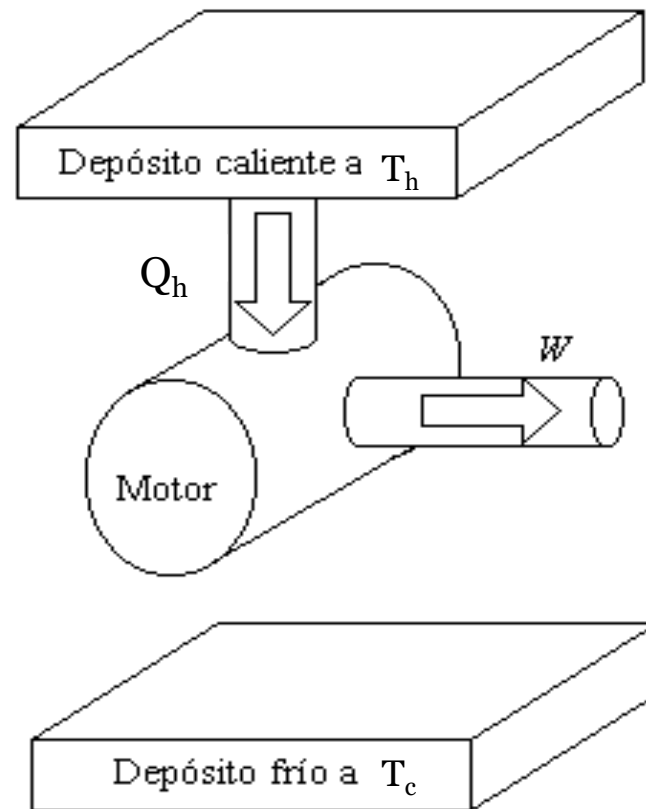


Una máquina térmica produce trabajo a partir del calor en un **proceso cíclico** durante el cual:

- 1) la energía térmica se absorbe de una fuente a alta temperatura,
- 2) la máquina realiza trabajo, y
- 3) la máquina expulsa energía térmica a una fuente de menor temperatura.

El enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica establece lo siguiente:

Es imposible construir una máquina térmica que, operando en un ciclo, no produzca otro efecto que la absorción de energía térmica de un depósito y la realización de una cantidad igual de trabajo.



$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta H = \dot{Q} + \dot{W}$$

$$Q = -W$$

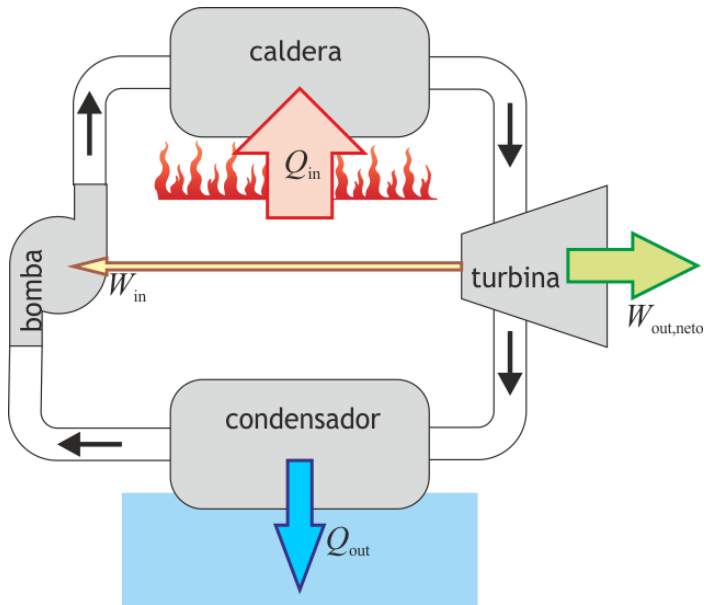
$$|Q| = |W|$$

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

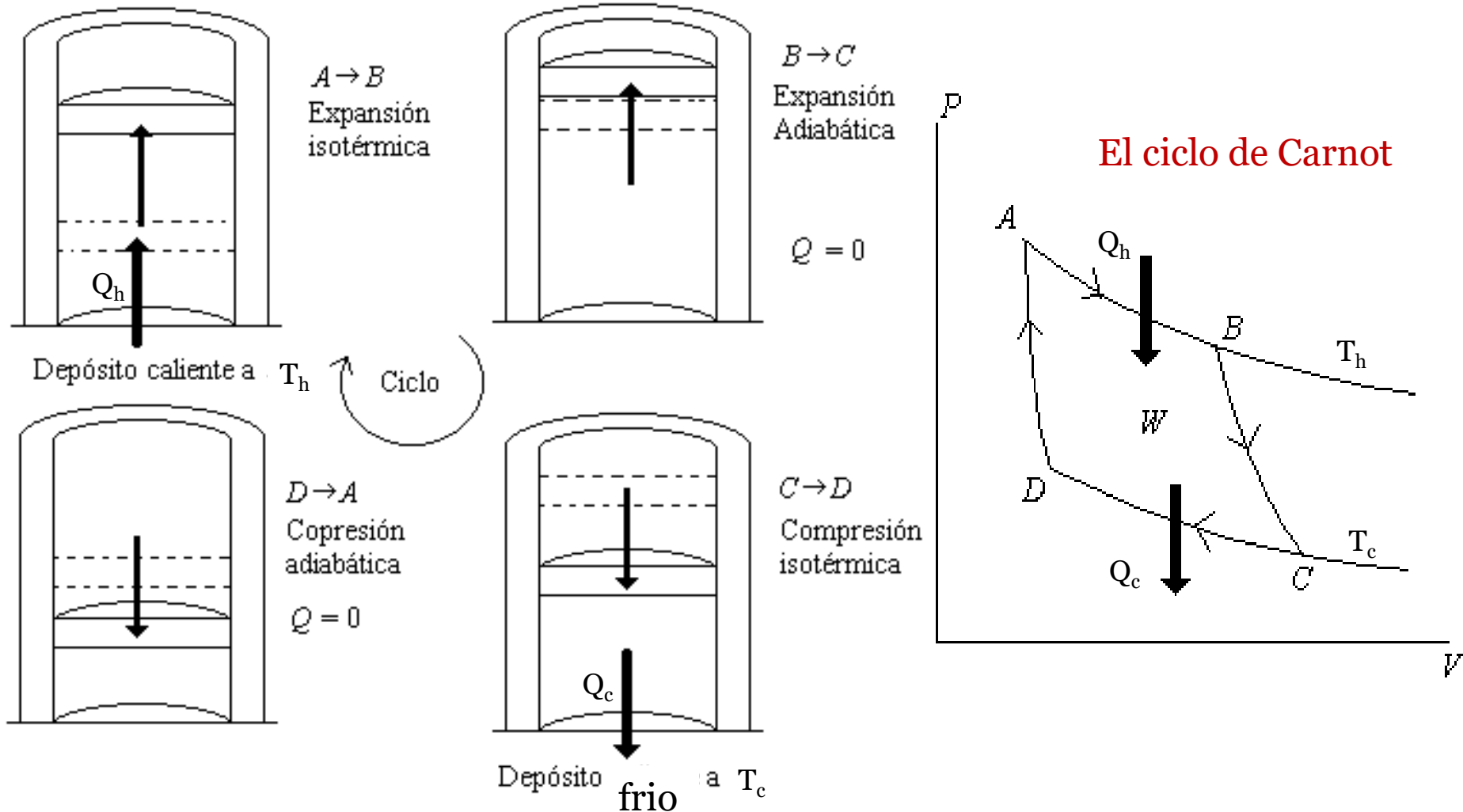
$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_H|}$$

$$\eta \equiv \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|}$$

$$\eta \equiv 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

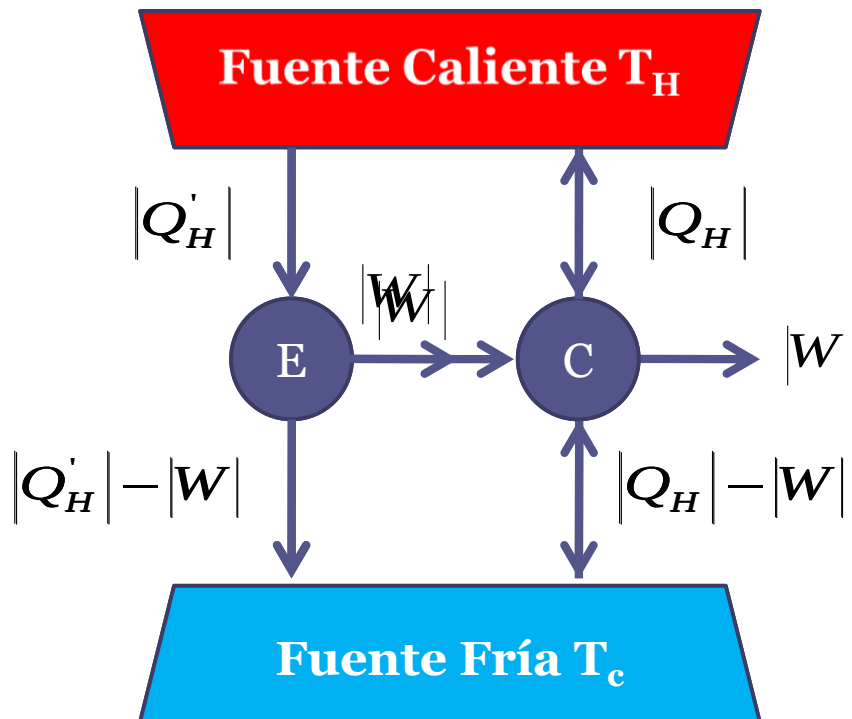


La máquina de Carnot



El **teorema de Carnot** puede enunciarse como sigue:

Ninguna máquina térmica real que opera entre dos depósitos térmicos puede ser más eficiente que una máquina de Carnot operando entre los mismos dos depósitos.



$$\frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|}$$

$$|Q'_H| < |Q_H|$$

Calor extraído de fuente fría

$$|Q_H| - |W| - (|Q'_H| - |W|) = |Q_H| - |Q'_H|$$

Calor absorbido por la fuente caliente

$$|Q_H| - |Q'_H|$$

GAS IDEAL

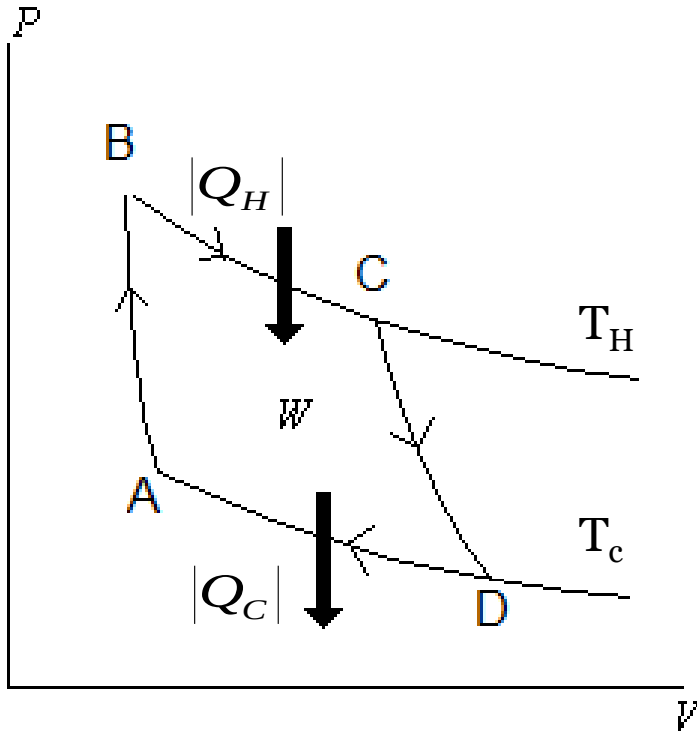
Isotérmicas

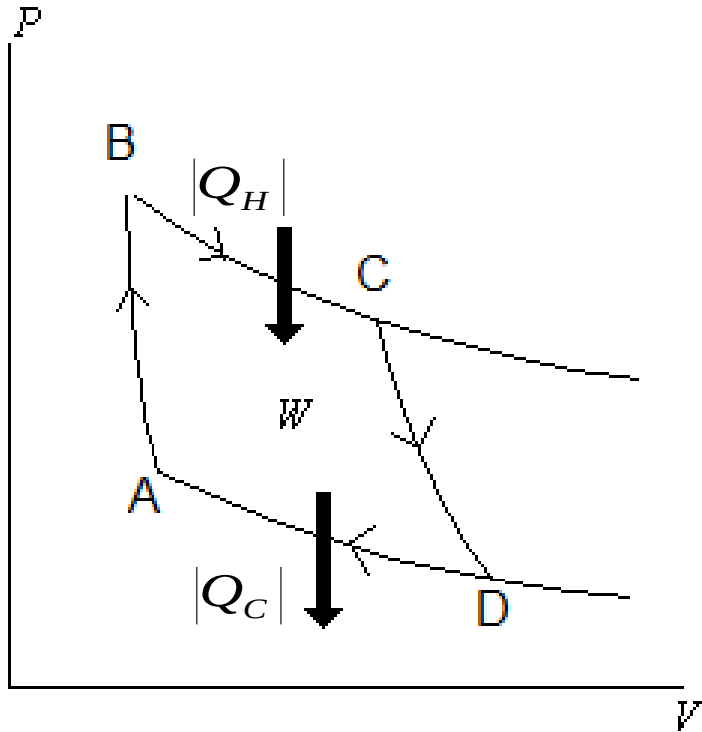
$$Q = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$|Q_H| = RT_H \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right)$$

$$|Q_C| = RT_C \ln \left(\frac{V_D}{V_A} \right)$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{RT_H \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right)}{RT_C \ln \left(\frac{V_D}{V_A} \right)}$$





$$C_v dT = dQ + dW$$

Adiabáticas $C_v dT = -\frac{RT}{V} dV$

$$\int \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = \int -\frac{dV}{V}$$

A $\rightarrow$ B $\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = -\ln \frac{V_b}{V_a} = \ln \frac{V_a}{V_b}$

C $\rightarrow$ D $\int_{T_H}^{T_C} \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = -\ln \frac{V_d}{V_c}$

$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_d}{V_c}$

$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c}$

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c}$$

$$\frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a}$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{RT_H \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right)}{RT_C \ln \left(\frac{V_D}{V_A} \right)}$$

$$\boxed{\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}}$$

$$\eta \equiv 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

**Eficiencia del
ciclo de Carnot**

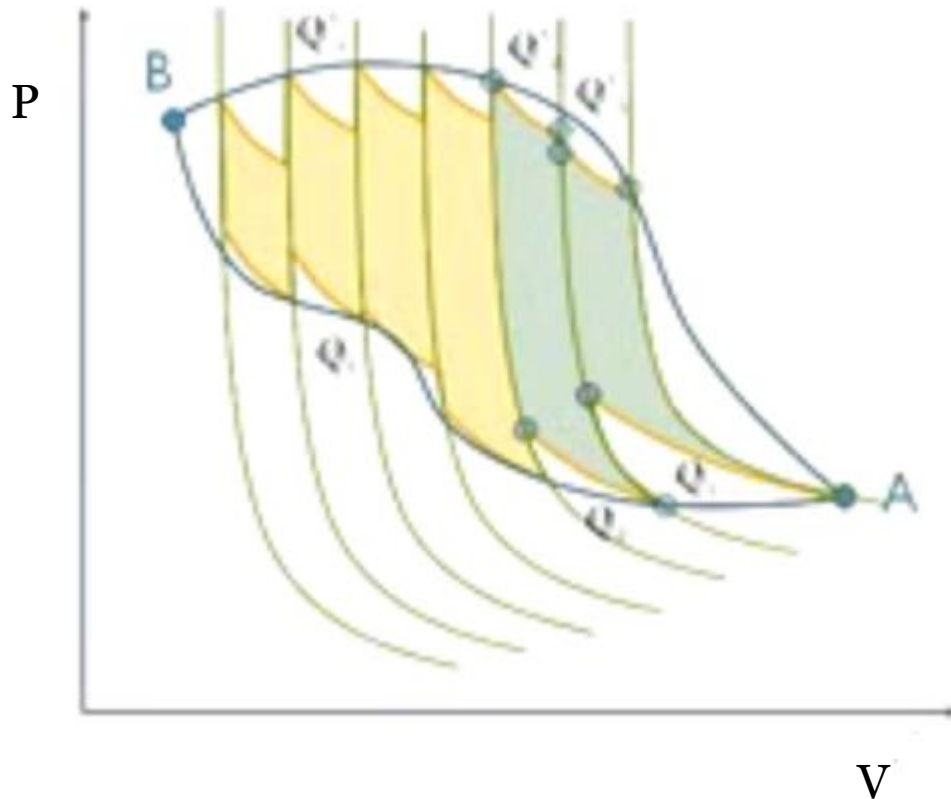
$$\eta \equiv 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

ENTROPÍA

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

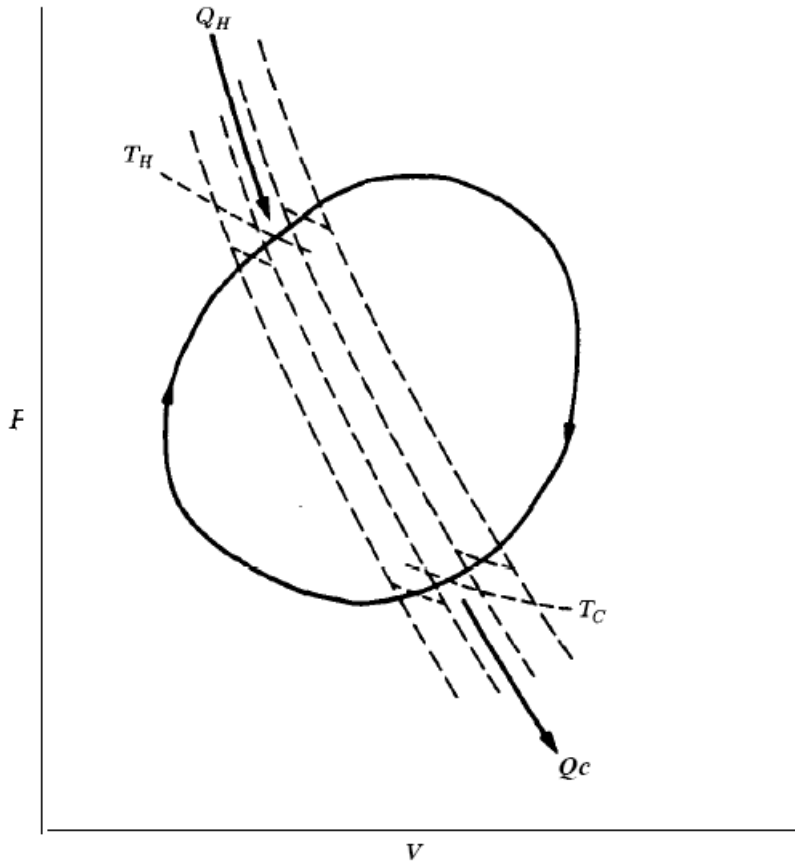
$$\frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_C}{T_C}$$

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$



$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

$$\sum_{n=1}^n \left(\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \right) = 0$$



$$\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} = 0$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} \right) = 0$$

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

ENTROPÍA

Función de estado

$$dS^t = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Si $dQ_{rev} = 0$, $dS = 0$ isoentrópico

1. **Proceso cíclico.** Como S es una función de estado, $\Delta S = 0$ en todo proceso cíclico.
2. **Proceso adiabático reversible.** En este caso, $dq_{\text{rev}} = 0$; por tanto,

$$\underline{\Delta S = 0} \quad \text{proceso adiabático reversible} \quad (3.23)$$

Dos de las cuatro etapas de un ciclo de Carnot son procesos adiabáticos reversibles.

3. **Cambio de fase reversible a T y P constantes.** A T constante, (3.21) da lo siguiente:

$$\underline{\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}} \quad (3.24)$$

q_{rev} es el calor latente de la transición. Al ser P constante, $q_{\text{rev}} = q_p = \Delta H$ [Ec. (2.46)]; por consiguiente,

$$\underline{\Delta S = \frac{\Delta H}{T}} \quad \text{cambio de fase reversible a } T \text{ y } P \text{ constante} \quad (3.25)$$

4. **Proceso isotérmico reversible.** T es constante y $\Delta S = \int_1^2 T^{-1} dq_{\text{rev}} = T^{-1} \int_1^2 dq_{\text{rev}} = q_{\text{rev}}/T$. Por tanto,

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T \quad \text{proceso isotérmico reversible} \quad (3.27)$$

Los ejemplos incluyen un cambio de fase reversible (caso 3 en esta lista) y dos de las cuatro etapas del ciclo de Carnot.

5. **Cambio de estado reversible de un gas ideal.** De la primera ley y la Sección 2.8, tenemos para un proceso reversible en un gas perfecto:

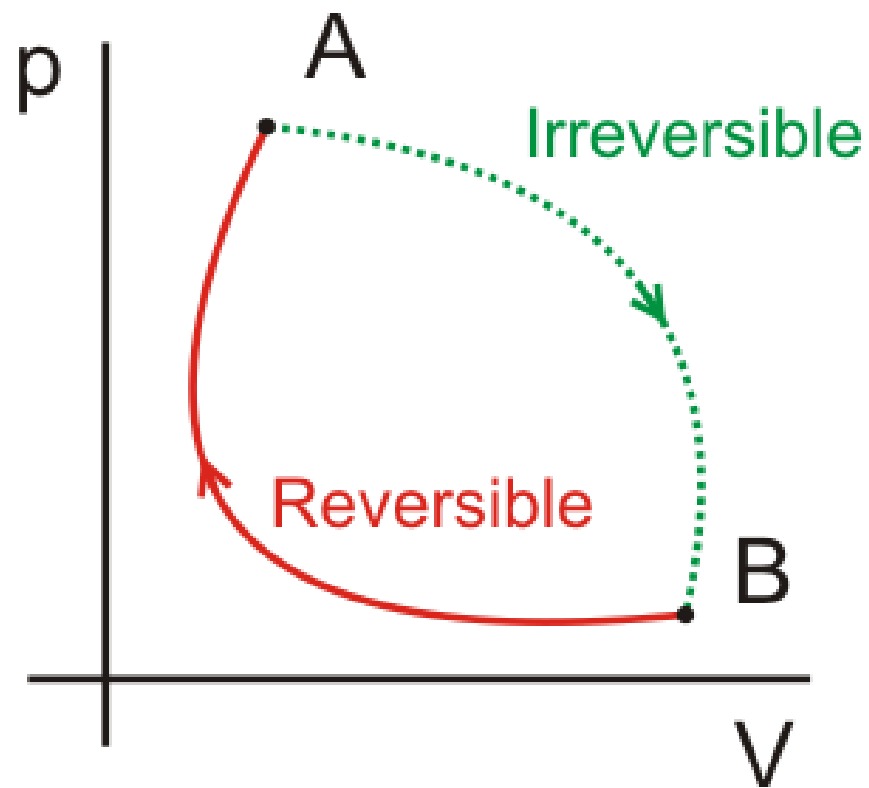
$$dq_{\text{rev}} = dU - dw_{\text{rev}} = C_V dT + P dV = C_V dT + nRT dV/V \quad (3.28)$$

$$dS = dq_{\text{rev}}/T = C_V dT/T + nR dV/V$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_V(T) \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{gas ideal} \quad (3.29)$$

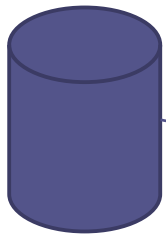
$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_o}^T \frac{C_p^{gi}}{R} \frac{dT}{T} - \ln \frac{P}{P_o}$$



Entropía. Reversibilidad e Irreversibilidad

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent}$$

Proceso reversible



dQrev

$$dS_{univ} = dS_{sist} + dS_{ent}$$

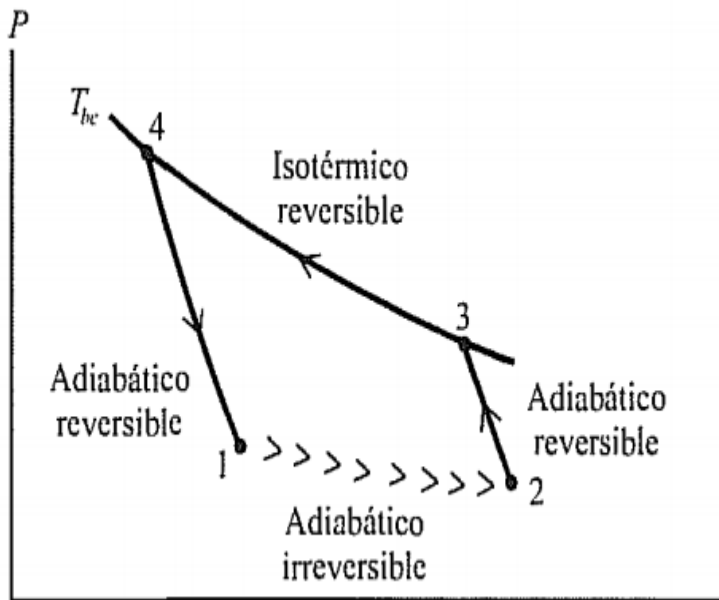
$$dS_{univ} = \frac{dQ_{rev}}{T_{sist}} + \frac{-dQ_{rev}}{T_{ent}}$$

$$dS_{univ} = \frac{dQ_{rev}}{T_{sist}} + \frac{-dQ_{rev}}{T_{sist}} = 0$$

$$\Delta S_{univ} = 0$$

reversible

Proceso irreversible



$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T_{bc}} \int_3^4 dq_{\text{rev}} = \frac{q_{3 \rightarrow 4}}{T_{bc}}$$

$$0 = \oint dS_{\text{sist}} = (S_2 - S_1) + (S_3 - S_2) + (S_4 - S_3) + (S_1 - S_4)$$

$$\oint dS_{\text{sist}} = (S_2 - S_1) + 0 + \frac{q_{3 \rightarrow 4}}{T_{bc}} + 0 = 0$$

$$(S_2 - S_1) = \frac{-q_{3 \rightarrow 4}}{T_{bc}}$$

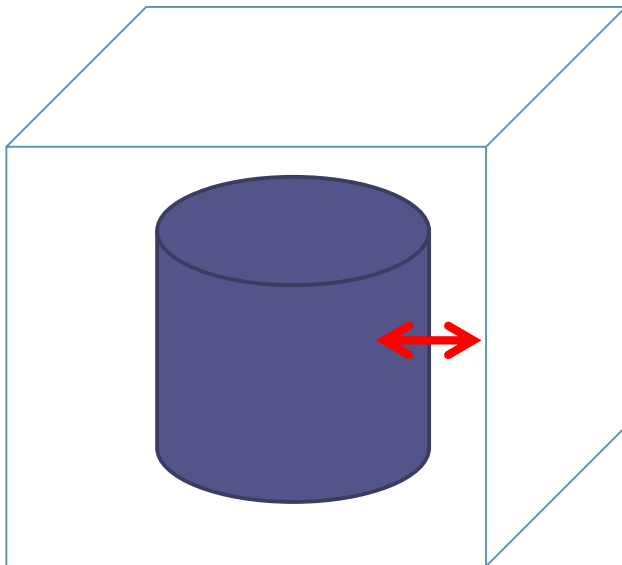
$$\oint dU = 0 = \oint (dq + dw) = q_{3 \rightarrow 4} + w$$

$$q_{3 \rightarrow 4} \leq 0.$$

$$S_2 - S_1 = -q_{3 \rightarrow 4}/T_{bc} \geq 0$$

$\Delta S_{\text{sist}} > 0$ proceso adiabático irreversible, sistema cerrado

$\Delta S_{\text{sist}} > 0$ proceso irreversible, sistema aislado



$$\Delta S_{\text{sist+ent}} \equiv \Delta S_{\text{univ}} > 0$$

$\Delta S_{\text{univ}} > 0$ proceso irreversible

$$\Delta S_{total} \geq 0$$

Este enunciado matemático de la segunda ley afirma que cualquier proceso sigue su curso en una dirección tal que el cambio en la entropía total asociado con éste, es positivo; el valor límite de cero se alcanza únicamente para un proceso reversible. No es posible un proceso para el cual la entropía total disminuya.

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0 \quad \text{proceso irreversible}$$

Esta condición se expresa matemáticamente como:

$$dS^t = \frac{dQ}{T} + S_{\text{gen}}$$

donde Q representa el calor intercambiado en el proceso irreversible y S_{gen} es la entropía generada por la irreversibilidad del proceso.

En un proceso reversible $S_{\text{gen}} = 0$ En un proceso irreversible $S_{\text{gen}} > 0$

Si un sistema intercambia materia con los alrededores (sistema abierto), su entropía puede incrementar o disminuir por efecto de la entropía contenida en las corrientes materiales que ingresan o salen del sistema.

El balance general de entropía de un sistema abierto debe incluir, entonces, la entropía de c/u de las $\dot{m}_i$ corrientes materiales que ingresan ($\dot{m}_i > 0$) o salen ($\dot{m}_i < 0$) del sistema:

$$\frac{dS^t}{dt} = \sum_i \dot{m}_i S_i + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{gen}}$$