



TEMA 10

FORMULACIONES MATEMÁTICAS DEL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

- 1. INTRODUCCIÓN**
- 2. FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL SEGUNDO PRINCIPIO PARA PROCESOS REVERSIBLES**
- 3. FORMA ENTRÓPICA DEL PRIMER PRINCIPIO**
- 4. RELACIÓN ENTRE LAS ECUACIONES ENERGÉTICA Y TÉRMICA DE ESTADO**
- 5. FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL SEGUNDO PRINCIPIO PARA PROCESOS IRREVERSIBLES**
- 6. EVALUACIÓN DE VARIACIONES DE ENTROPÍA**
 - VARIACIONES DE ENTROPÍA EN PROCESOS DE MEZCLA DE GASES IDEALES DIFERENTES**
- 7. SIGNIFICADO FÍSICO DE LA ENTROPÍA**



REFERENCIAS

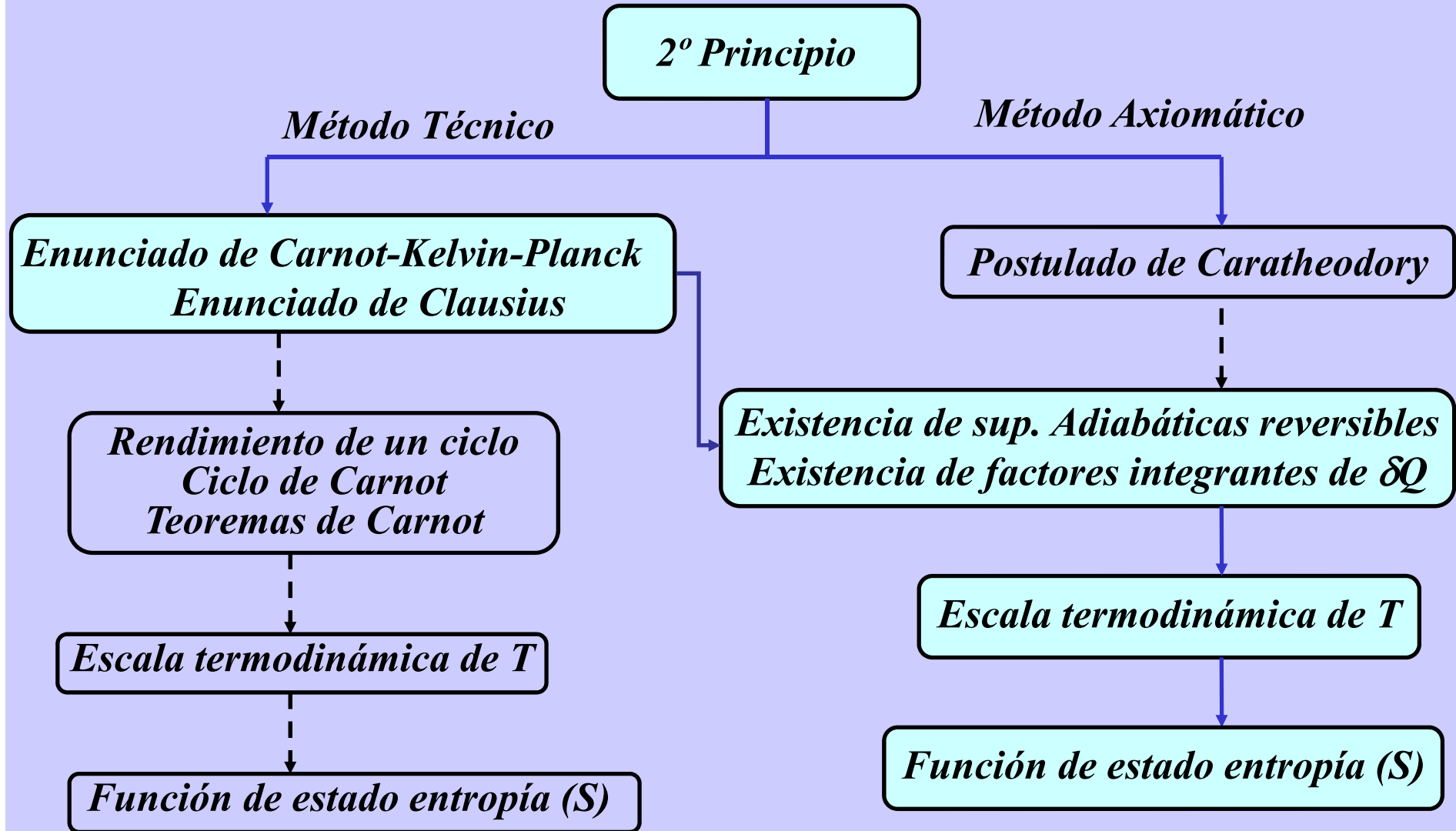
* *M.W. Zemansky y R.H. Dittman (Calor y Termodinámica):*
Capítulo 8 (Entropía)

* *J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica):*
Capítulo 8 (Entropía)

Capítulo 9 (Aplicaciones conjuntas de los dos principios de la Termodinámica)



1. INTRODUCCIÓN





→ De la magnitud *entropía* se sabe:

a)- Evidencia de la necesidad de su existencia

b)- Justificación matemática de su existencia

c)- Función de estado

d)- Carácter extensivo

e)- Diferencial exacta

→ Completar el desarrollo formal del *Segundo Principio*

⇒ *Entropía Termodinámica (S)*:

- *Procesos reversibles*
- *Procesos irreversibles*



2. FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL SEGUNDO PRINCIPIO PARA PROCESOS REVERSIBLES

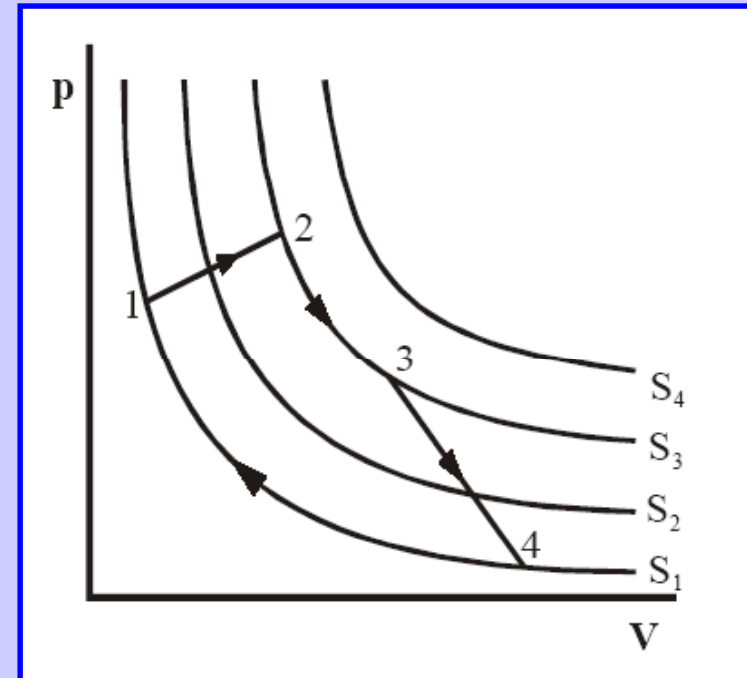
2º Principio	PROCESOS REVERSIBLES	
	Proceso Infinitesimal	Proceso Finito
	$dS = \frac{\delta Q}{T}$	$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q^{rev}}{T}$

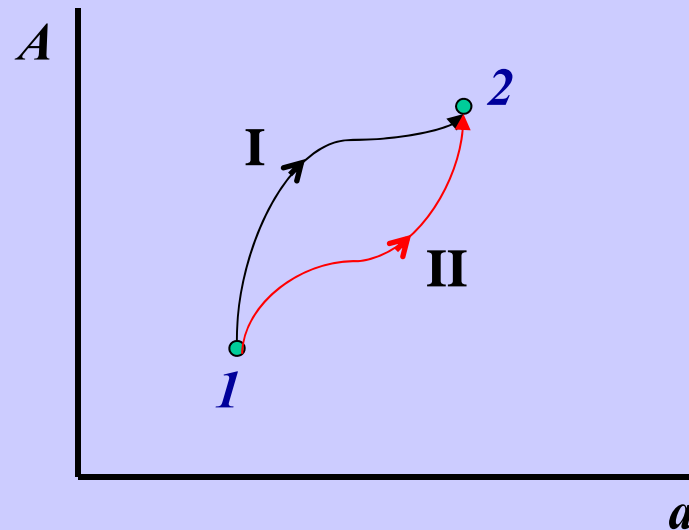
⇒ *i)- ΔS puede tener cualquier valor numérico*

ii)- Si el sistema evoluciona cíclicamente

$$\Delta S_{Ciclo} = \oint \frac{\delta Q^{rev}}{T} = 0$$

→ *Teorema de Clausius*





$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{(I)}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{(II)}}{T}$$

*iii)- En sistemas **aislados** asiento de procesos **reversibles** infinitesimales*

$$\delta Q^{rev} = 0 \Rightarrow dS = 0 \quad (S = Cte)$$

Caso del Universo:

$$\Delta S_{Uni}^{rev} = \Delta S_{Sist} + \Delta S_{Ext} = 0$$

Sistema finito aislado

\Rightarrow *Ley de conservación de la entropía en procesos reversibles*



** Un sistema realiza un ciclo reversible intercambiando calor con tres focos de temperaturas $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al primero le cede 1000 J por ciclo y al segundo 200 J por ciclo.*

¿Cuál será el intercambio de calor con el tercer foco?

** Demuestre que la entropía del universo podría disminuir si el enunciado de Clausius del segundo principio no fuese cierto.*

** Pruébese igualmente que si el enunciado de Kelvin-Planck fuera falso, la entropía del universo también podría disminuir.*



3. FORMA ENTRÓPICA DEL PRIMER PRINCIPIO

iv)- Forma entrópica del 1^{er} Principio para procesos reversibles:

$$dU = TdS + \sum_i A_i da_i$$

Ecuación fundamental de la Termodinámica en forma diferencial

Tratándose de un sistema complejo:

$$dU = TdS - PdV + \tau dl + \sigma dA + \epsilon dq + BdM + \dots$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,l,A,q,M,\dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,l,A,q,M,\dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{S,V,A,q,M,\dots} dl + \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,l,q,M,\dots} dA + \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{S,V,l,A,M,\dots} dq$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,l,A,q,M,\dots} = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,l,A,q,M,\dots} = -P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{S,V,l,A,q,\dots} = B$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,l,q,M,\dots} = \sigma$$



4. RELACIÓN ENTRE LAS ECUACIONES ENERGÉTICA Y TÉRMICA DE ESTADO

v)- *Relación Puente* “Relación entre las ecuaciones energética y térmica”

Para un sistema simple:

$$dS = \frac{dU - A da}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T - A \right] da$$

Relación de Schwartz:

$$\frac{\partial}{\partial a} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T - A \right] \right\}_a$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial a \partial T} \right)_{a,T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T - A \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial a} \right)_{T,a} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_a$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T - A = -T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_a$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T,a_j} - A_i = -T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T} \right)_{a_i}$$



⇒ *Deducción de la ecuación energética de estado:*

* *Gas ideal:* $pV = nRT$

* *Gas cuyo comportamiento es gobernado por la ecuación de Van der Waals:*

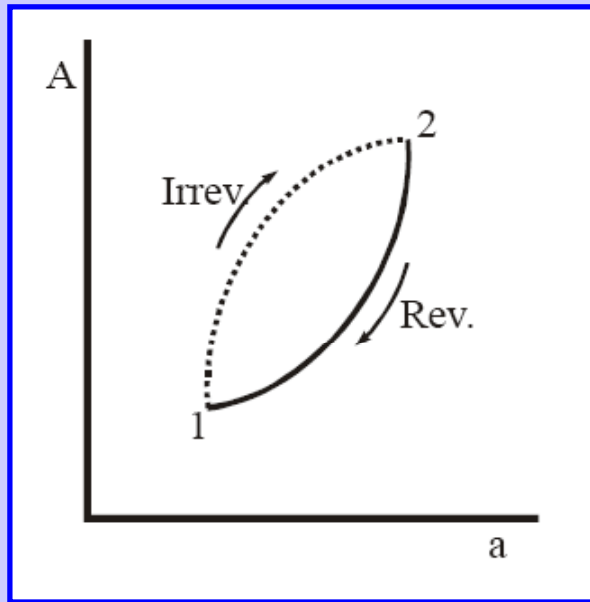
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

⇒ *Relación de Mayer*

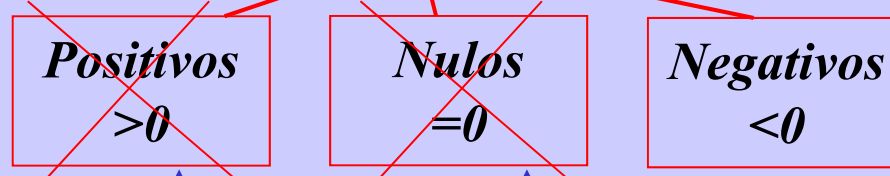
$$c_{p,m} - c_{v,m} = R$$



5. FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL 2º PRINCIPIO PARA PROCESOS IRREVERSIBLES



$$\delta Q^{irre} - \delta Q^{rev} = -\delta W^{irrev} + \delta W^{rev}$$



Viola el 2º Principio

Contra la definición de un proceso irreversible

$$\Rightarrow \begin{aligned} \delta Q^{irrev} &< \delta Q^{rev} = TdS \\ \delta W^{irrev} &> \delta W^{rev} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dS > \frac{\delta Q^{irrev}}{T}$$

Formulación del 2º principio para procesos irreversibles

2º Principio	PROCESOS IRREVERSIBLES	
	Proceso Infinitesimal	Proceso Finito
	$dS > \frac{\delta Q^{irrev}}{T}$	$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q^{irrev}}{T}$



⇒ **i)-** ΔS puede tener cualquier valor numérico

ii)- Desigualdad de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q^{irrev}}{T} < \Delta S_{Ciclo} = 0$$

iii)- En sistemas **aislados** asiento de procesos **irreversibles** ⇒ $\delta Q^{irrev}=0$

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q^{irrev}}{T} = 0 \Rightarrow S_2 > S_1$$

La entropía crece en sistemas aislados que evolucionan irreversiblemente

Ejemplo: Caso del Universo

$$\Delta S_{Uni}^{irrev} = \Delta S_{Sist} + \Delta S_{Ext} > 0$$

Sistema finito aislado

“Ley de crecimiento de entropía en procesos irreversibles”

⇒ **Formulación del 2º Principio:**

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

iv)- Forma entrópica del Primer Principio. **“Ecuación de Gibbs”**

$$dU \leq TdS + \sum_i A_i da_i$$



6. EVALUACIÓN DE VARIACIONES DE ENTROPÍA

a) *Cálculo de variaciones de entropía en procesos reversibles e irreversibles*

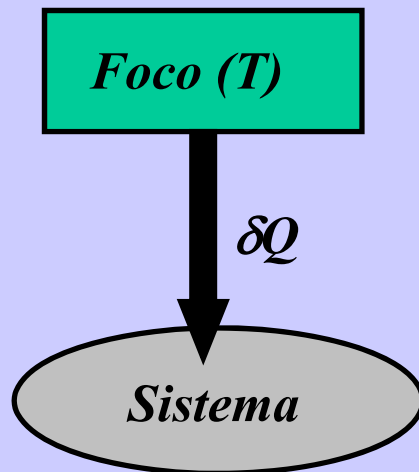
- *Proceso reversible:*

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

- *Proceso irreversible: Imaginar proceso reversible cualquiera*

$$\Rightarrow \Delta S_{sist} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} (\text{Rev})$$

b) *Cálculo de variaciones de entropía producidas por flujos de calor entre un foco y un sistema*



$$dS(\text{Foco}) = -\frac{|\delta Q|}{T}$$

$$dS(\text{Sistema}) = \frac{|\delta Q|}{T}$$



c) Cálculo de variaciones de entropía en gases ideales

n moles de un gas ideal efectúan un proceso reversible entre un estado (1) y otro final (2). La cantidad de calor intercambiada →

$$\delta Q = n C_{V,m} dT + p dV$$

$$\delta Q = n C_{p,m} dT - V dp$$

$$\delta Q = \frac{C_{V,m}}{R} V dp + \frac{C_{p,m}}{R} p dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = n C_{V,m} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = n C_{p,m} \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = n C_{V,m} \frac{dp}{p} + n C_{p,m} \frac{dV}{V}$$

⇒ Integrando →

$$S_2 - S_1 = n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$S_2 - S_1 = n C_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

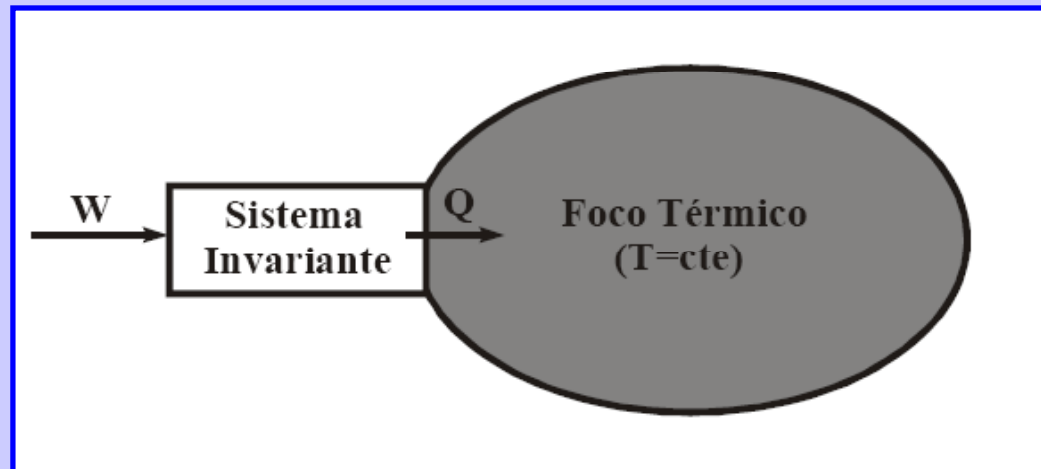
$$S_2 - S_1 = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$



d) Variaciones de entropía en diversos procesos irreversibles

** Procesos que presentan irreversibilidad mecánica externa*

i)- Disipación isotérmica de trabajo a través de un sistema aumentando la energía interna de un foco térmico

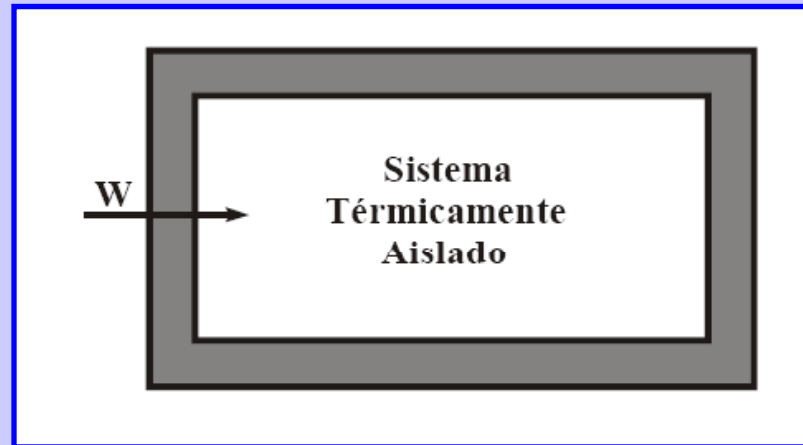


Disipación isotérmica de trabajo

$$\Delta S_{Sist} = 0$$
$$\Delta S_{Foco} = \frac{|Q|}{T} = \frac{|W|}{T} > 0$$
$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{Sist} + \Delta S_{Foco}$$



ii)- Disipación adiabática de trabajo que se convierte en energía interna de un sistema cuya temperatura se incrementa a presión constante



Disipación adiabática de trabajo

$$\Delta S_{sist} = (\text{rev}) \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} = (\text{rev}) \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) > 0$$

Suponiendo C_p constante

$$\rightarrow \Delta S_{Univ} = \Delta S_{Sist}$$



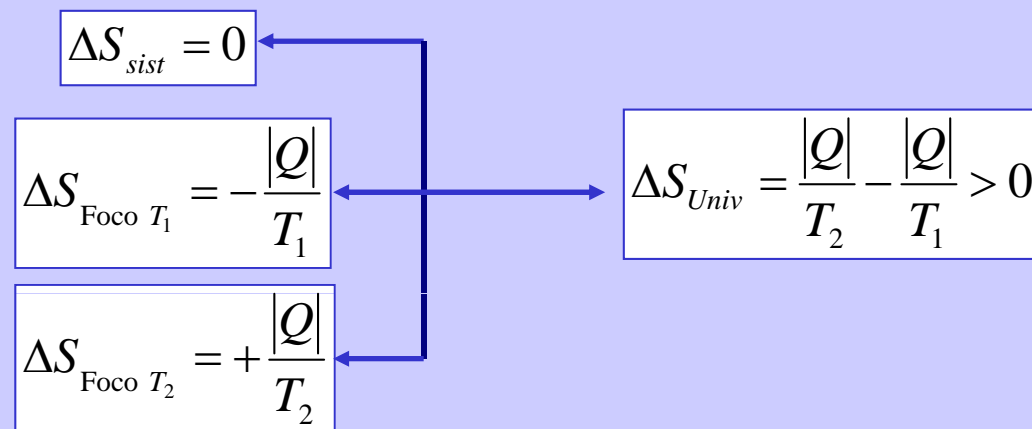
*** Procesos que presentan irreversibilidad mecánica interna**

- **Expansión libre de un gas ideal que pasa de un estado inicial (V_i, T) hasta otro final (V_f, T)**

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{Sist} = (\text{rev}) \int_{V_i}^{V_f} \frac{\delta Q}{T} = (\text{rev}) \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} = (\text{rev}) \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

*** Procesos que presentan irreversibilidad térmica**

- **Flujo de calor Q desde un foco caliente a T_1 a través de un sistema hasta un foco frío a T_2 ($T_2 < T_1$)**





Variación de entropía del universo debida a procesos naturales

Tipo de irreversibilidad	Procesos irreversibles	Variación de entropía del sistema ($\Delta S_{sistema}$)	Variación de entropía del entorno local ($\Delta S_{ent.}$)	Variación de entropía del universo ($\Delta S_{Universo}$)
Irreversibilidad mecánica externa	Disipación isotérmica de trabajo a través de un sistema aumentando la energía interna de una fuente	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
	Disipación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema cuya temperatura se incrementa a presión constante	$C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$	0	$C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$
Irreversibilidad mecánica interna	Expansión libre de un gas ideal	$nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$	0	$nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
Irreversibilidad térmica externa	Transferencia de calor a través de un medio, desde una fuente caliente a una fría	0	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$



- Expansión de un gas ideal

** Un mol de gas ideal se expandiona, en contacto con un foco térmico a 27°C , desde 20 a 40 l. Considérese dos formas de realizarse la expansión:*

a)- Forma reversible, reduciendo lentamente la presión hasta alcanzar el valor final $P=P_{ext}$

b)- Disminuyendo bruscamente hasta su valor final (P_{ext})

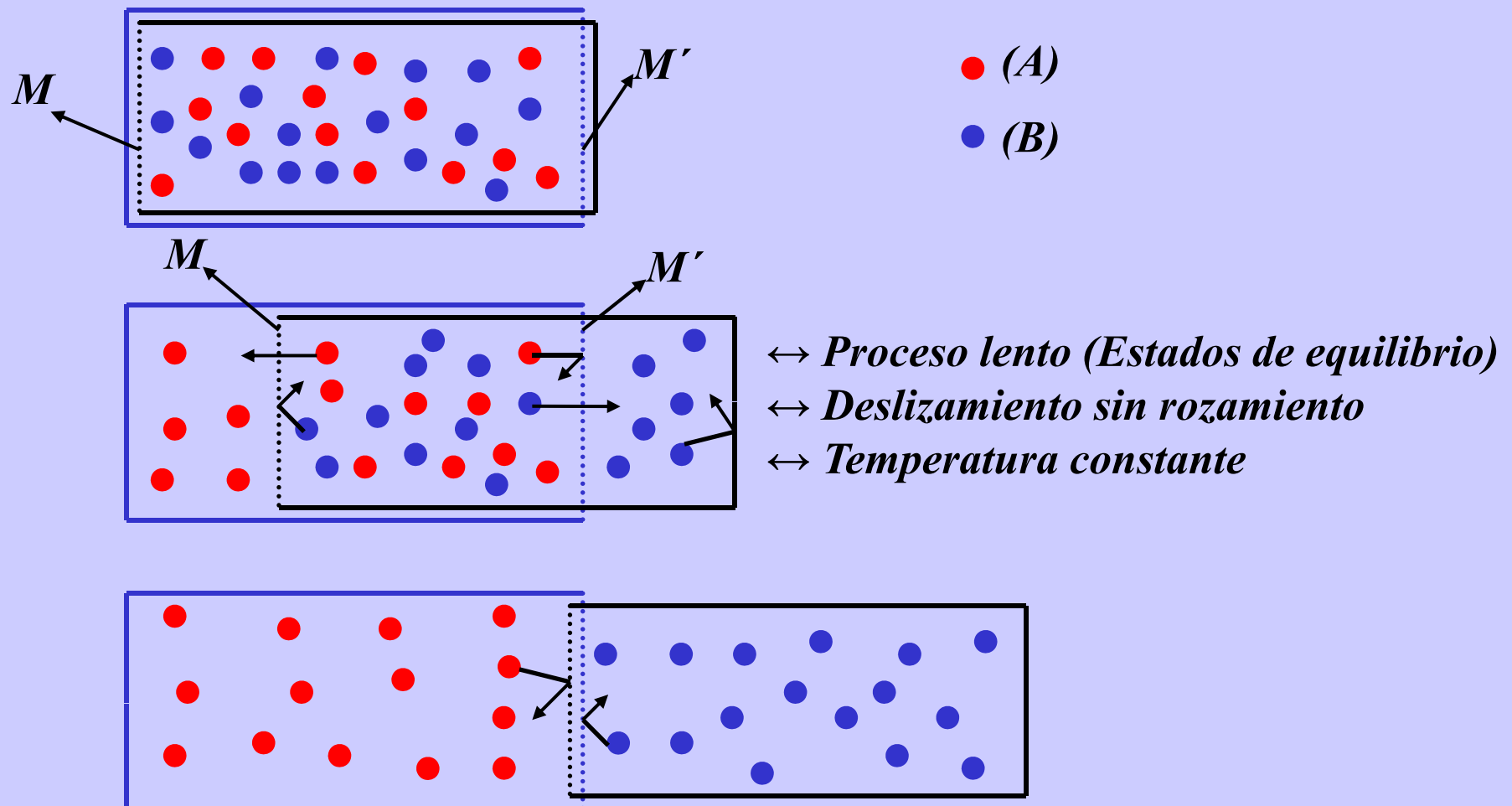
Calcule, en cada caso, Q , W , ΔU y ΔS para el gas, el foco y el sistema total (gas + foco), considerando que este último se encuentra adiabáticamente aislado.



e) Variaciones de entropía en procesos de mezcla de gases ideales diferentes

* Mezcla reversible e isoterma de gases ideales

→ *Estudio del proceso inverso: Separación de dos gases ideales por vía reversible e isoterma*





\Rightarrow Ley de Joule de gases ideales: $dU = 0 \rightarrow \delta Q = \delta W$

$$\Rightarrow \delta W = 0 \rightarrow \delta Q = 0$$

$$\Rightarrow dS = 0 \text{ (Teorema de Gibbs)}$$

$$S_{\text{mezcla rev. isoterma}} = S_A(V_A + V_B, T, p_A) + S_B(V_A + V_B, T, p_B)$$

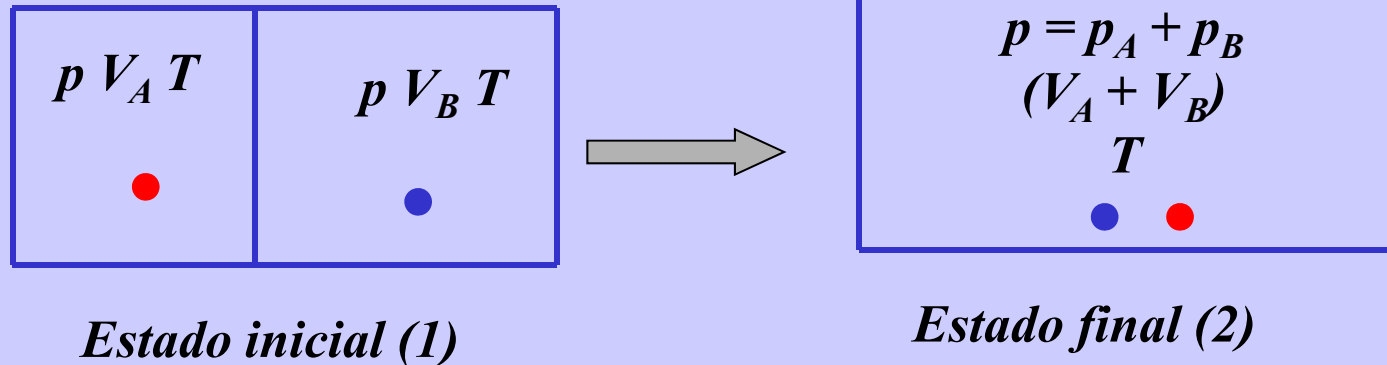
“La entropía total de una mezcla de gases ideales inertes es igual a la suma de las entropías que cada uno de los gases poseería si se encontrase solo ocupando el mismo volumen que la mezcla a la misma temperatura y a su presión parcial en la mezcla”

\leftrightarrow ¡Paradoja de Gibbs!



*** Mezcla irreversible, isóbara e isoterma de gases ideales**

→ *Mezcla de dos gases ideales que están a la misma presión (p) y temperatura (T) y ocupan sendos volúmenes V_A y V_B*



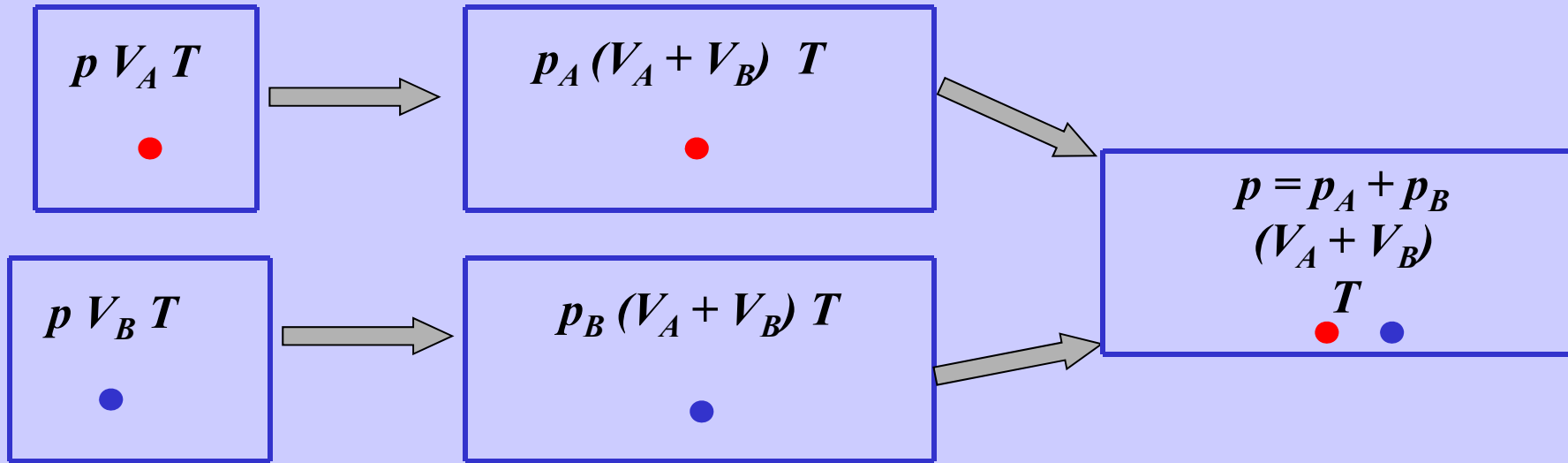
- *Entropía del sistema global en el estado inicial:* $S_1 = S_{1A}(V_A, T, p) + S_{1B}(V_B, T, p)$

- *Estado final (Teorema de Gibbs):* $S_2 = S_{2A}(V_A + V_B, T, p_A) + S_{2B}(V_A + V_B, T, p_B)$

- *¿ Cálculo de $S_2 - S_1$?*



→ *Proceso reversible del estado inicial (1) al estado final (2)*



1° Expansión reversible isotérmica de ambos gases:

$$\Delta S_1 = -n_A R \ln \frac{p_A}{p} - n_B R \ln \frac{p_B}{p}$$

↔ n_A y n_B número de moles de ambos gases

2° Mezcla de ambos gases de forma reversible e isoterma: $\Delta S_2 = 0$

$$\Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_A R \ln \frac{p_A}{p} - n_B R \ln \frac{p_B}{p}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{mezcla irrev. isóbara isoterma}} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B = -R \sum_i n_i \ln x_i$$



7. SIGNIFICADO FÍSICO DE LA ENTROPÍA

** Entropía y desorden*

- *Clausius (1865)*
- *+7 años Boltzmann introdujo la función entropía desde un punto de vista molecular*



*Rudolf Julius Emanuel Clausius
(1822-1888)*

↔ *Estado macroscópico: Concurso de unas pocas variables de estado constantes*

↔ *Estado microscópico: Enorme cantidad de posibles distribuciones espaciales de las partículas en todo el volumen del sistema*

- *Cada distribución compatible con el estado macroscópico = microestado*

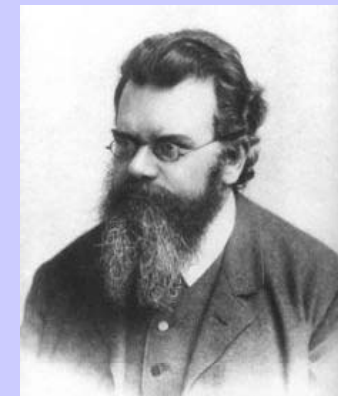
- *Probabilidad termodinámica (W) = número de posibles microestados*

→ *Boltzmann (Entropía Termodinámica):* $\Rightarrow S = k \ln W$

k : constante de Boltzmann $R/N_a = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

→ *Si sólo existe un solo microestado: $S = 0$ (Orden total)*

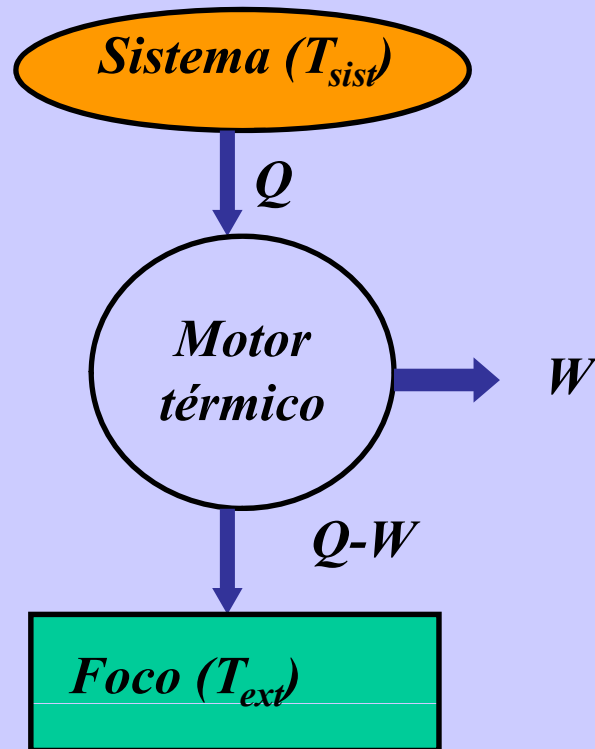
→ *Relación entre la entropía y el concepto de orden o desorden*



*Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)*



* Entropía y energía no utilizable



$$W_{\max} = Q - T_{ext} (S_2 - S_1)_{sist}$$

Q : Cantidad extraída de energía del sistema

$(S_2 - S_1)_{sist}$: Variación de entropía experimentada por el sistema

→ Existe una parte de energía cedida en forma de calor por el sistema que no es utilizable:

$$T_{ext} (S_2 - S_1)_{sist}$$