



## *Tema 2*

# *Segundo y Tercer Principio de la Termodinámica*

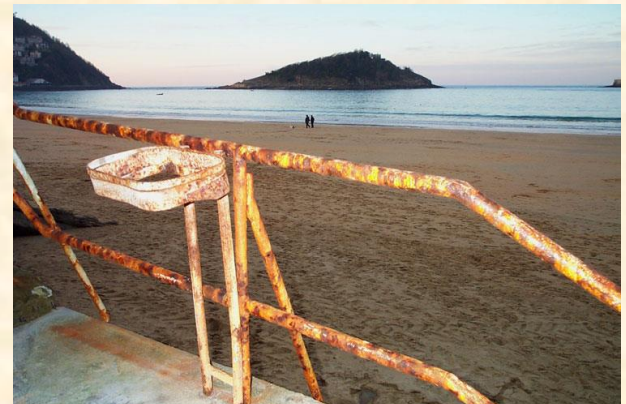
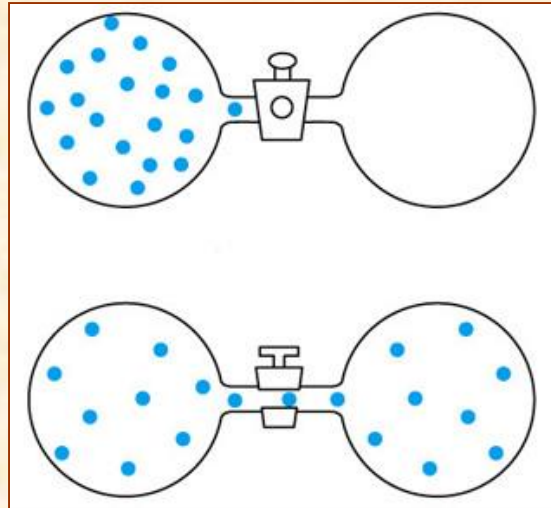




# CONTENIDO

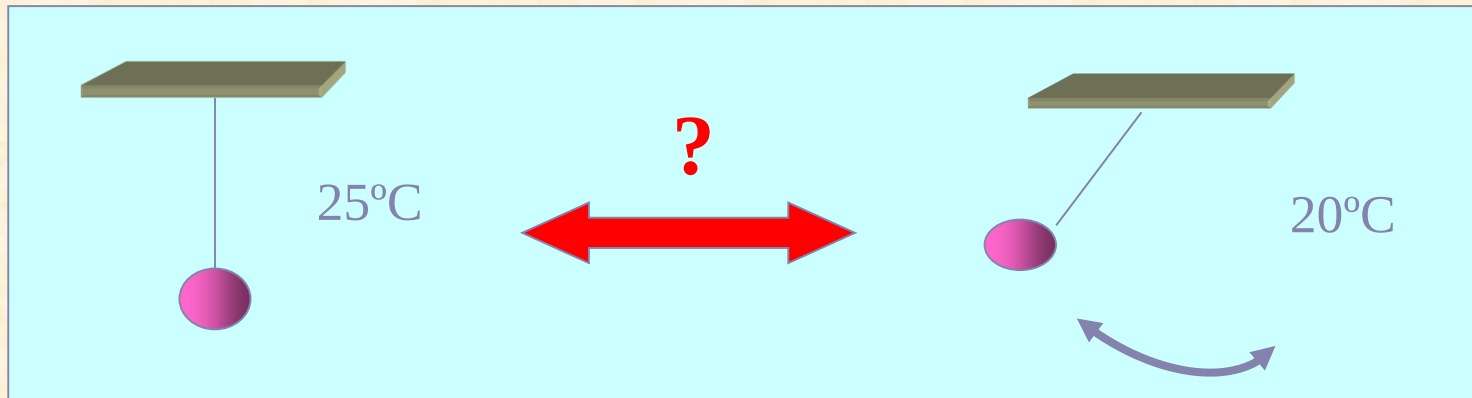
- 1.- Espontaneidad. Necesidad de una segunda ley.
  - 2.- Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía.
  - 3.- Cálculos de entropía.
  - 4.- Entropías absolutas. Tercer principio de la Termodinámica
  - 5.- Interpretación molecular de la entropía
- 

*¿Por qué unos procesos ocurren en un sentido  
y no en el contrario?*

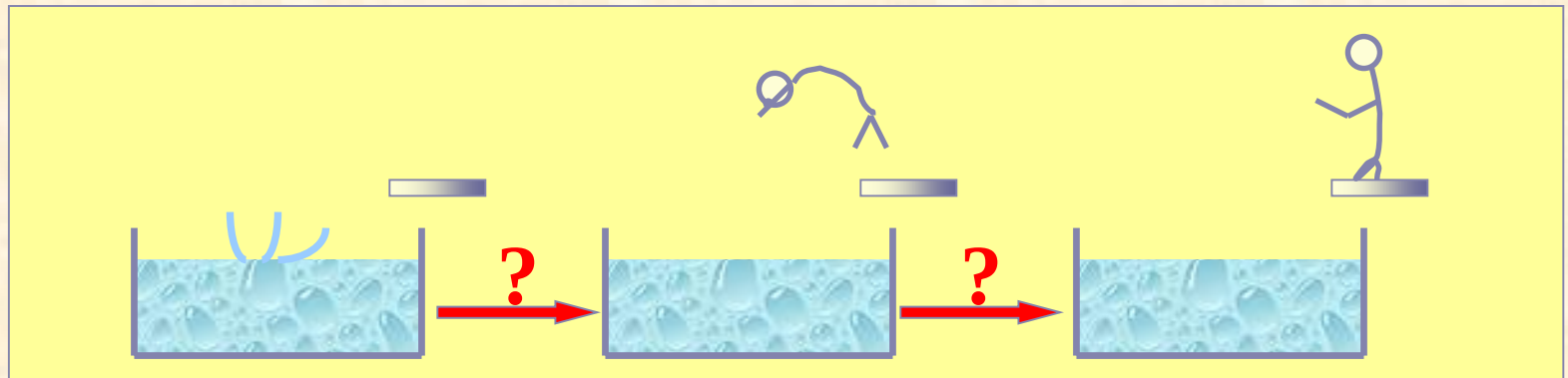


## SEGUNDO PRINCIPIO

Todo sistema aislado evoluciona en un sentido hasta alcanzar el equilibrio



El tiempo va en una dirección

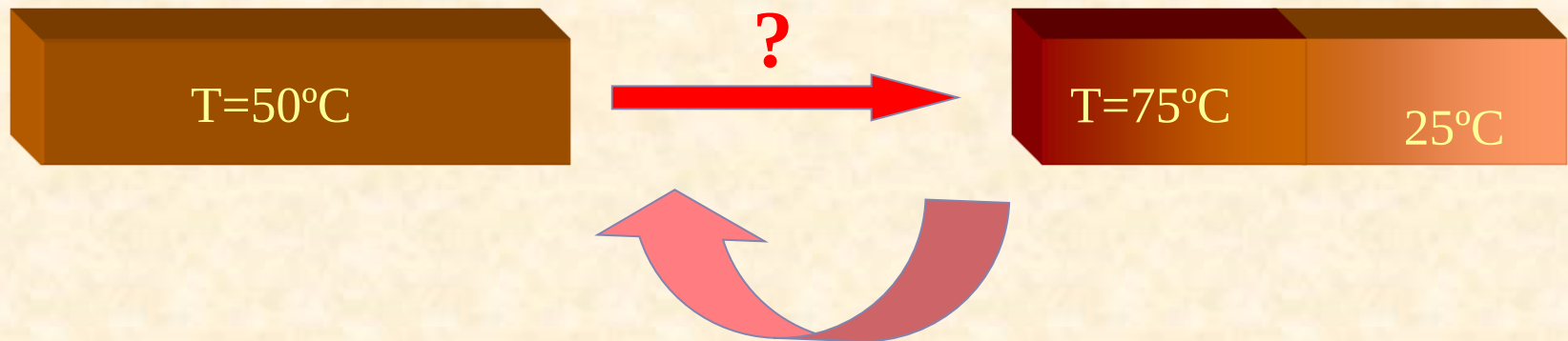


# 1 ESPONTANEIDAD. NECESIDAD DE UNA SEGUNDA LEY.

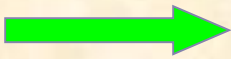
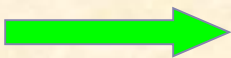
**Cambio espontáneo:** Aquél que tiende a ocurrir sin necesidad de ser impulsado por una influencia externa

*¿Se puede explicar la direccionalidad del tiempo, con el primer principio de la Termodinámica?*

*No*



## 2 SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. ENTROPÍA.

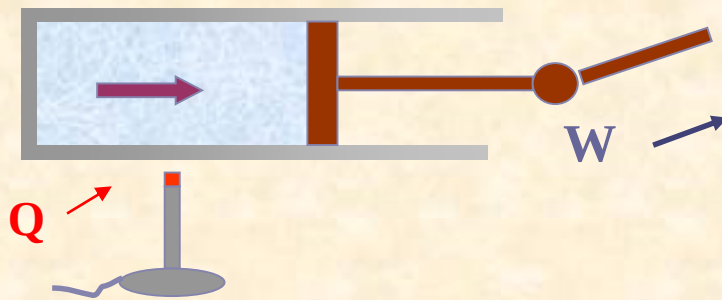
1<sup>er</sup> Principio  Energía interna (U)  
2<sup>o</sup> Principio  **Entropía (S)**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Entropía (S) 

- Función de estado
- Propiedad extensiva
- Unidades: J·K<sup>-1</sup>

# Es imposible la transformación completa de calor en trabajo en un proceso cíclico

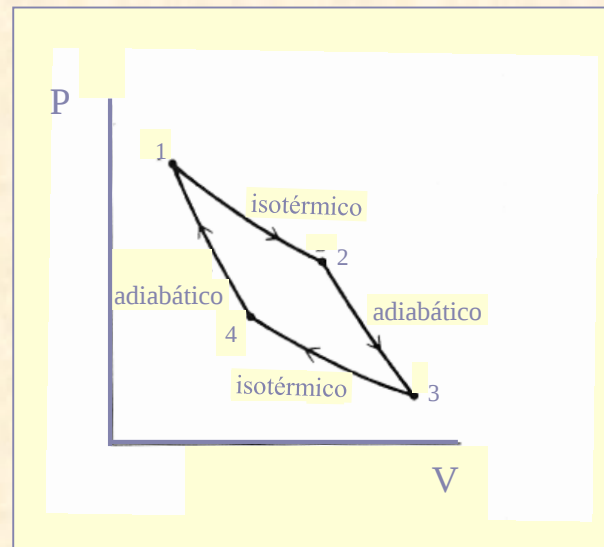
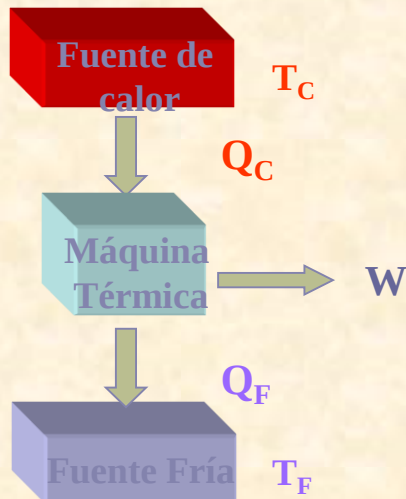


## Primer Principio

ES IMPOSIBLE GANAR A LA NATURALEZA

## Segundo Principio

ES IMPOSIBLE INCLUSO EMPATAR



$$e = \frac{\text{trabajo - producido}}{\text{energía - consumida}} = \frac{W}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C}$$

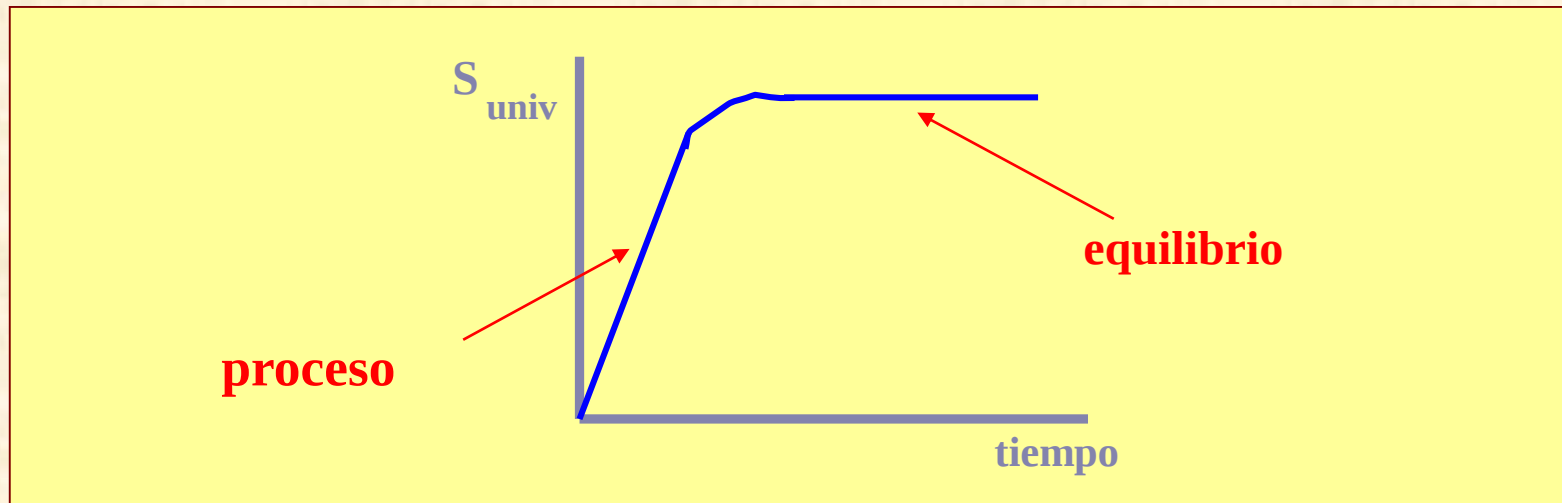
$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

$$e = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

## Segundo Principio de la Termodinámica

- Cualquier proceso que ocurre espontáneamente produce un aumento de entropía del universo*

**Criterio de espontaneidad:  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$**



## Segundo Principio de la Termodinámica

- *En todo proceso reversible, la entropía del universo permanece constante.*
- *En todo proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.*

Proceso reversible:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$$

Proceso irreversible:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$$

equilibrio

espontáneo

**desigualdad de Claussius:  $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$**



## Caso particular: Sistema aislado

Cualquier proceso deja a los alrededores sin modificación alguna

$$\Delta S_{\text{ent}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}}$$

Proceso reversible, sistema aislado:  $\Delta S_{\text{sis}} = 0$

Proceso irreversible, sistema aislado:  $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

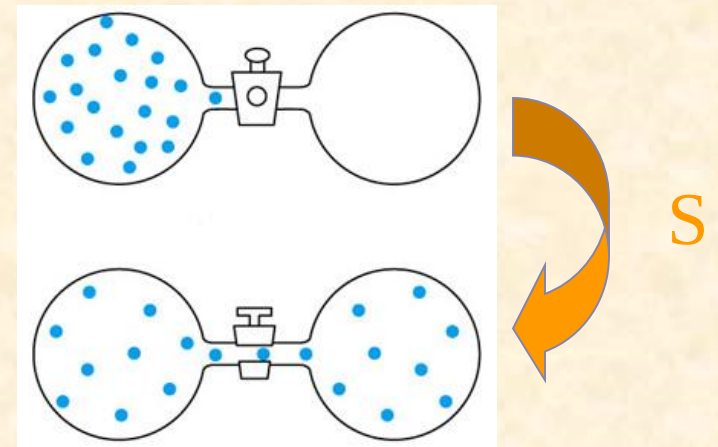
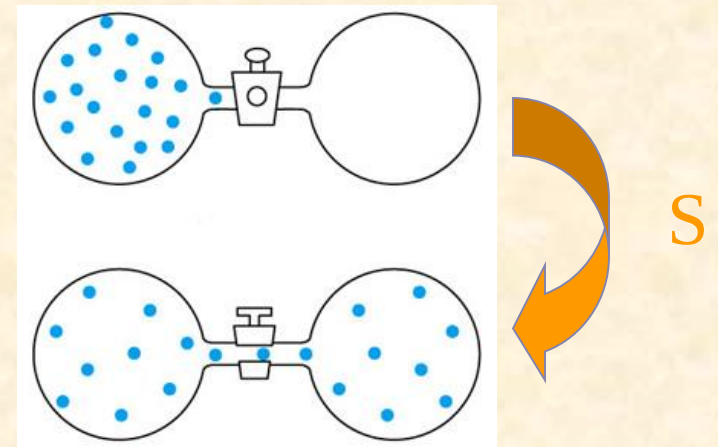
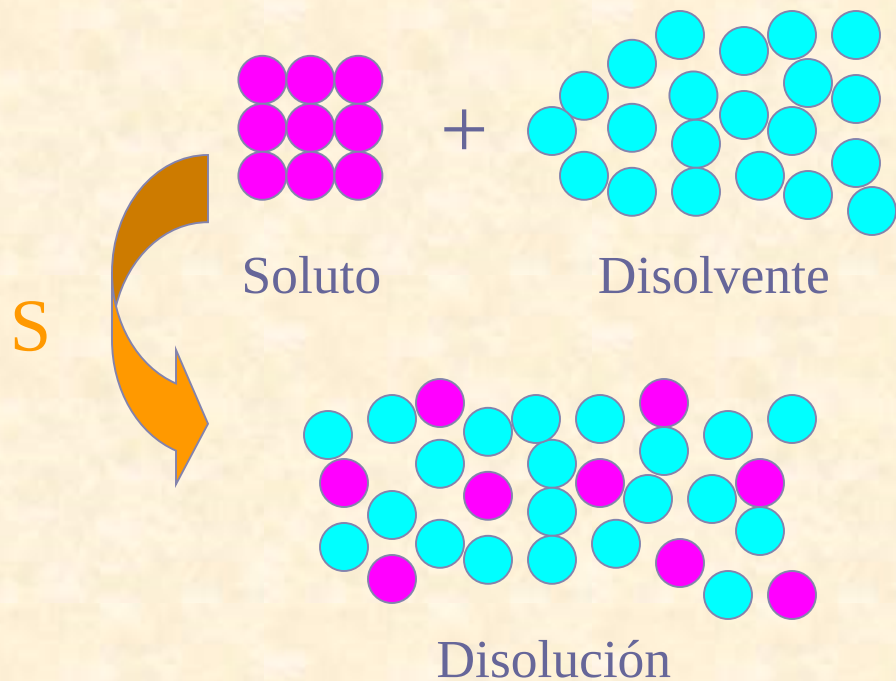
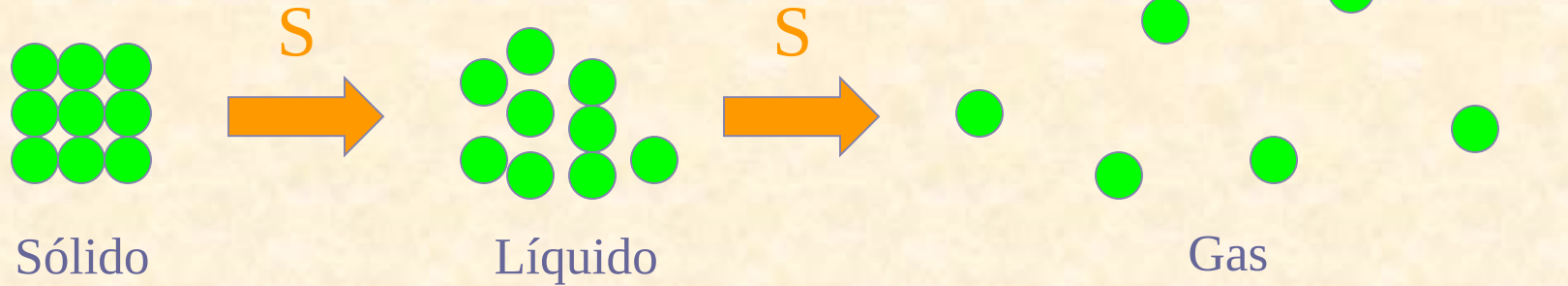
**¡Ojo!** Si no está aislado:

Hay que tener en cuenta  
la variación de entropía del sistema y la de los alrededores.

En un proceso espontáneo aumenta la S del universo.



La entropía puede considerarse como una medida de la probabilidad (desorden)





*¿Cómo es que el agua a menos de 0°C congela espontáneamente?  
¿Acaso no disminuye la entropía?*

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$$



$< 0$



$> 0$



# 3 CÁLCULOS DE VARIACIÓN DE ENTROPÍA.

## *Sistemas cerrados*

### 3.1. Proceso Cíclico.

$$\Delta S = S_1 - S_1 = \int dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0$$

*En un proceso cíclico el estado final es el inicial, con independencia de si es reversible o irreversible.*

### 3.2. Proceso Adiabático Reversible.

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0$$

*En un proceso adiabático reversible  $dq_{\text{rev}}=0$ , luego  $\Delta S=0$ .*

*En un proceso adiabático irreversible  $dq_{\text{rev}}=???$*

### 3.3. Proceso Isotérmico Reversible.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

### 3.4. Procesos Isobáricos o Isocóricos Reversibles.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$P = \text{cte}$   
 $dq_{\text{rev}} = dH = n\bar{C}_p dT$   
[Tema 1]

$$\Delta S = \int \frac{n\bar{C}_p}{T} dT =$$
$$= n\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si  $C_p = \text{cte}$  y no hay cambio de fase

$V = \text{cte}$   
 $dq_{\text{rev}} = dU = n\bar{C}_v dT$   
[Tema 1]

$$\Delta S = \int \frac{n\bar{C}_v}{T} dT =$$
$$= n\bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si  $C_v = \text{cte}$

### 3.5. Cambio de Fase, [(T, P) = constantes].

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{cf}} = \frac{\Delta H_{\text{cf}}}{T_{\text{cf}}}$$

Fusión (sólido  $\longrightarrow$  líquido)  $\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} > 0$

$S_{\text{líq}} > S_{\text{sol}} ; \Delta S_{\text{fus}} = S_{\text{líq}} - S_{\text{sol}} > 0$

Evaporación (líquido  $\longrightarrow$  gas)  $\Delta H_{\text{vap}} > 0$  luego  $\Delta S_{\text{vap}} > 0$

Sublimación (sólido  $\longrightarrow$  gas)  $\Delta H_{\text{sub}} > 0$  luego  $\Delta S_{\text{sub}} > 0$

### 3.6. Cambio de Estado (Reversible o Irreversible) de un Gas Ideal

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad \text{Función de estado}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \xrightarrow[\substack{dU = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}} \\ dw_{\text{rev}} = -PdV}]{=} \int \frac{dU + PdV}{T} \xrightarrow[\substack{dU = dq_V = C_V dT}]{=} \int \frac{C_V dT + PdV}{T}$$

Si  $C_V$  es constante

$$\Delta S = C_V \int \frac{dT}{T} + \int \frac{P}{T} dV$$

al ser la sustancia es un Gas Ideal  $P/T = nR/V$

$$\Delta S = C_V \int \frac{dT}{T} + \int \frac{nR}{V} dV = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# 4 ENTROPÍAS ABSOLUTAS.

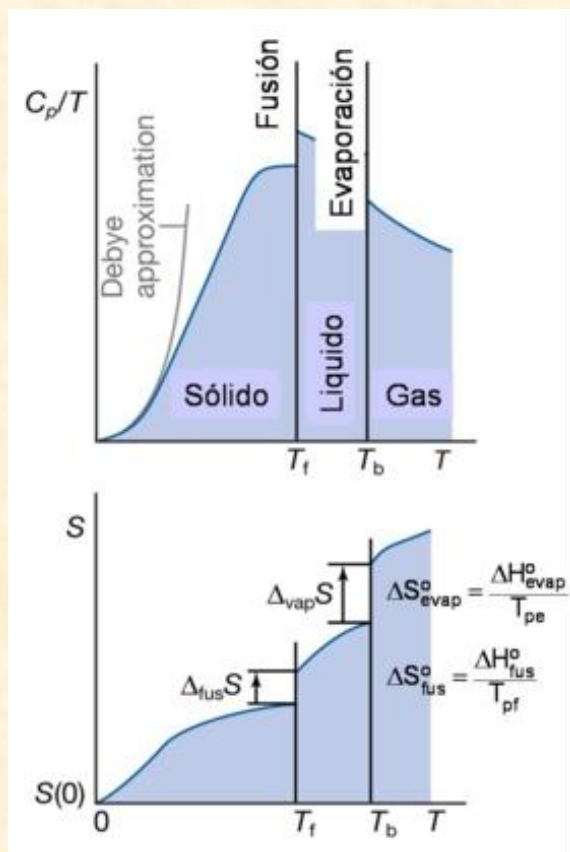
## 3<sup>er</sup> PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

La entropía de un elemento puro en su forma condensada estable (sólido o líquido) es cero cuando la temperatura tiende a cero y la presión es de 1 bar

$$S_{m,0K}^{\circ} = \lim_{T \rightarrow 0K} S_{m,0K}^{\circ} = 0$$

Proporciona un origen de entropías  
Podemos tabular entropías absolutas

*“En cualquier proceso isotérmico que implique sustancias puras, cada una en equilibrio interno, la variación de entropía tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero”*



*El Tercer Principio permite conocer la entropía de cualquier sustancia en el límite de 0 K (imaginando una reacción química, a  $P=1\text{bar}$ , entre elementos a  $T=0\text{K}$ , se obtendría cualquier compuesto a  $T=0\text{K}$ , y  $P=1\text{bar}$  y su  $S$  sería 0 J/K).*

*manteniendo  $P=1\text{bar}$*

$$\Delta S = S(T) - S(0\text{K}) = \int_{0\text{K}}^T dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = S_2$$

$$\Delta S = S(T) - S(0\text{K}) = \int_{0\text{K}}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{P,\text{sol}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^T \frac{C_{P,\text{liq}}(T)}{T} dT = S_2$$

# 4 INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENTROPÍA.

Un sistema puede describirse de dos formas:

- \* **Macroscópicamente** (P, V, T)
- \* **Microscópicamente** (posición y velocidad de cada átomo)

Con un estado macroscópico hay muchos estados microscópicos compatibles.

La entropía es una medida del número de estados microscópicos asociados con un estado macroscópico determinado.



**Estado macroscópico:**

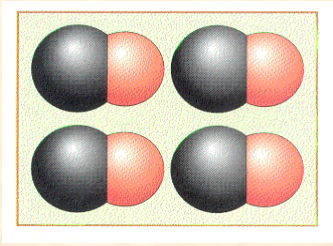
- \* Ordenado
- \* Desordenado

**Estado microscópico:**

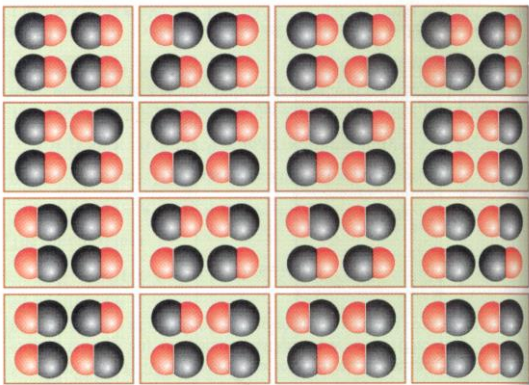
- \* Orden exacto de los naipes

Un sistema desordenado es más probable que uno ordenado porque tiene más estados microscópicos disponibles.

La entropía tiene una tendencia natural a aumentar dado que corresponde al cambio de condiciones de baja probabilidad a estados de probabilidad mayor.



El Tercer Principio de la Termodinámica implica que si fuera posible alcanzar el “cero absoluto” de temperatura, la materia estaría totalmente “ordenada”. En el “cero absoluto de temperatura”, sólo hay una posible disposición de las moléculas,  $S^{\circ}(0K) = 0 \text{ J/K}$ .



Al aumentar  $T$ , las moléculas, y los átomos que las constituyen adquieren una cierta movilidad, con lo que pueden adoptar varias orientaciones con la misma energía. Son posibles por tanto más “microestados”.

$$S = k \ln w$$

# Entropía en Química

*De forma muy aproximada y general, se puede decir que*



En igualdad de condiciones (P,T), las S de los gases son mayores que las de los líquidos y estas a su vez mayores que las de los sólidos (recordad la idea de “mayor probabilidad, mayor desorden)



Sustancias con moléculas de tamaño y estructura similar tienen entropías parecidas, a igual (P,T)



En reacciones químicas que impliquen sólo gases, líquidos puros y sólidos puros, la  $\Delta S^\circ$  del sistema dependerá en general de la variación del número de moles de gas (si  $n_{\text{gas}}$  aumenta  $\Delta S^\circ > 0$ , si  $n_{\text{gas}}$  disminuye  $\Delta S^\circ < 0$ )