

# TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

## Tema 6 - LA ENTROPÍA

Concepto de entropía. Teorema de Clausius. El principio de Carathéodory. Entropía de un gas ideal. Diagramas  $TS$ . Variaciones de entropía en procesos reversibles e irreversibles. Enunciado general del Segundo Principio de la termodinámica. Entropía y desorden.

### BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Zemansky, Capítulo 8.

The logo for Cartagena99 features the text 'Cartagena99' in a stylized, green, serif font. The '99' is significantly larger and more prominent than the 'Cartagena' part. Below the text is a horizontal orange and yellow gradient bar.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Teorema de Clausius

1ª Ley TD:

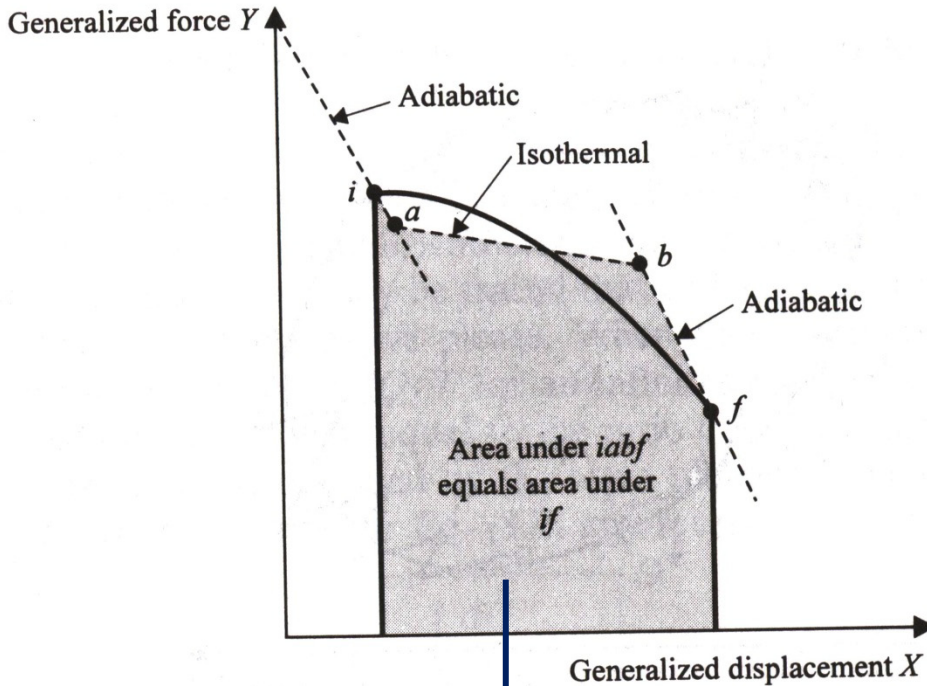
$$Q_{if} = U_f - U_i - W_{if}$$

$$Q_{iabf} = U_f - U_i - W_{iabf}$$

$$\Rightarrow Q_{if} = Q_{iabf}$$

$ia$  y  $bf$  adiabáticos  $\Rightarrow Q_{if} = Q_{ab}$

$$W_{if} = W_{iabf}$$



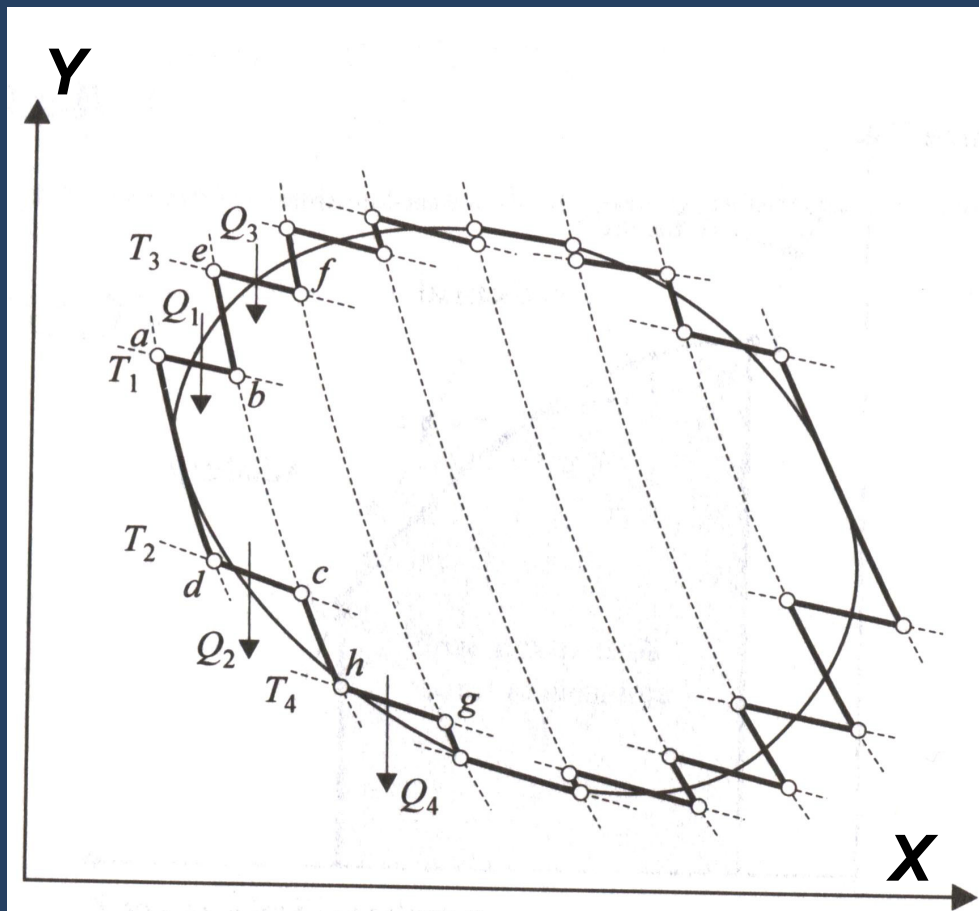
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Teorema de Clausius



Porción  $abcd$  es un ciclo de Carnot:

Porción  $efgh$  es otro ciclo de Carnot:

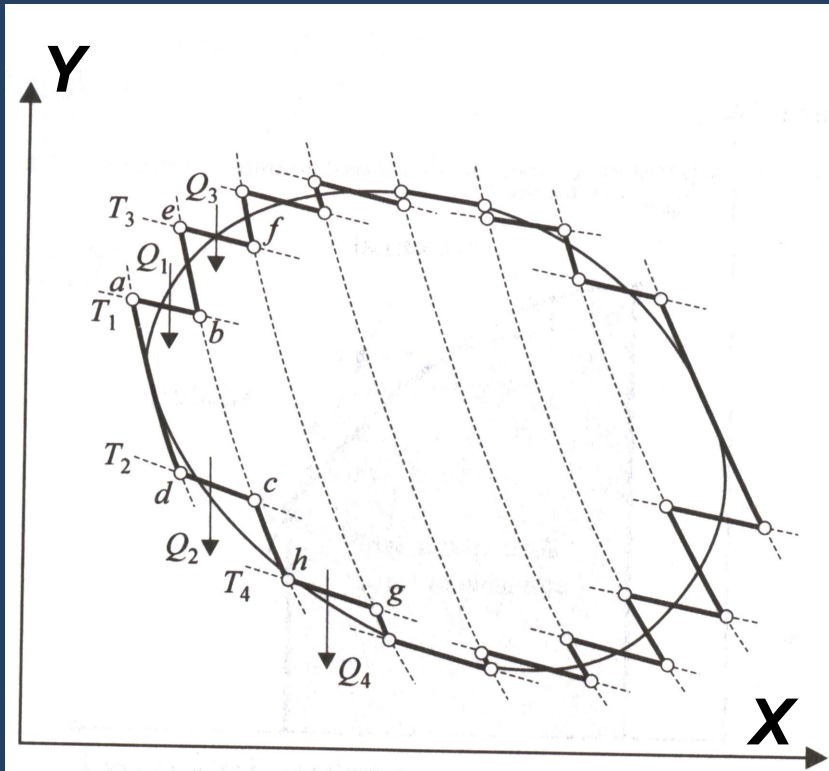
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Teorema de Clausius



$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \dots = 0$$

$$\Rightarrow \sum_j \frac{Q_j}{T_j} = 0$$

En el límite de infinitas adiabáticas y procesos isotérmicos infinitesimales:

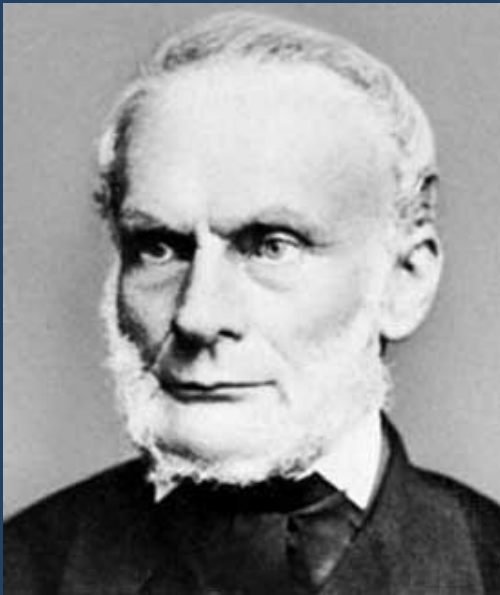
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

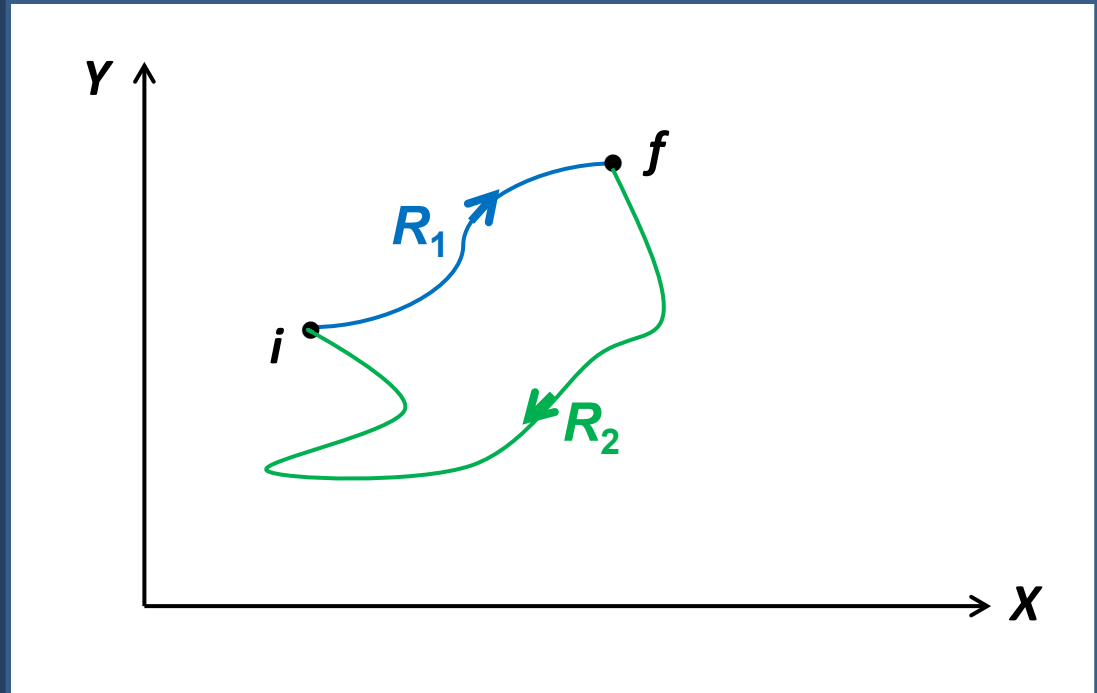
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# ENTROPÍA (έντροπία)



Rudolf Clausius (1865)



$$\oint_{R_1 R_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow$$

$$\int_{(R_1)}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{(R_2)}^i \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_{(R_1)}^f \frac{\delta Q}{T} - \int_{(R_2)}^f \frac{\delta Q}{T}$$

Cartagena99

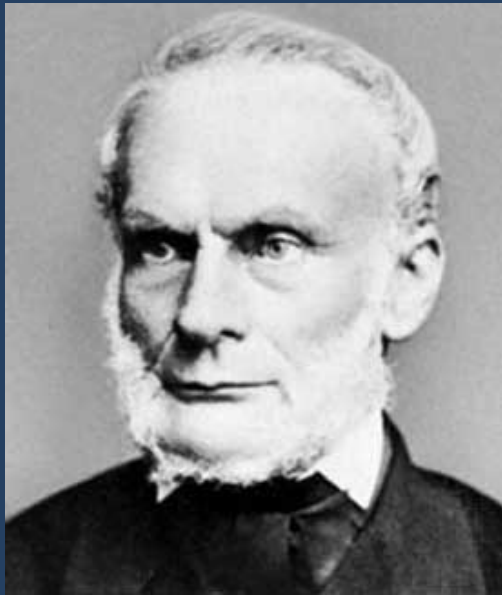
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

estado *i* al *f*.

# La ENTROPÍA



Rudolf Clausius (1865)

→ Existe una FUNCIÓN de ESTADO llamada ENTROPÍA (=“evolución” o “transformación”) que se define como :

$$S_f - S_i =_{(R)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

ó para cambios infinitesimalmente pequeños :

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

[1/T es un “factor integrante” que convierte la diferencial inexacta  $\delta Q$  en exacta  $dS$  ]

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Principio de Carathéodory (1909)

Si un sistema se encuentra en equilibrio térmico, SIEMPRE existen otros estados próximos a él que NO pueden alcanzarse mediante **procesos adiabáticos**.

TEOREMA DE CARATHÉODORY: En el entorno de cualquier punto arbitrario  $P_0$  existen puntos que NO son accesibles desde  $P_0$  a través de curvas dadas por la ecuación

$$A(x, y, z)dx + B(x, y, x)dy + C(x, y, z)dz = 0$$

si y solo si la ecuación es integrable.

\*N.B.: Se dice que una ecuación es integrable si existen funciones  $\lambda(x,y,z)$  y  $F(x,y,z)$  tales que

The logo for Cartagena99 features the text 'Cartagena99' in a stylized, green, serif font. The '99' is significantly larger and more prominent than the 'Cartagena' part. Below the text is a horizontal orange and yellow gradient bar.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## Principio de Carathéodory (1909)

$$\delta Q_R = A dx + B dy + C dz$$

(por ejemplo:  $\delta Q_R = C_V \cdot dT + P \cdot dV - \mu_0 H \cdot dM$ )

Para procesos ADIABÁTICOS y REVERSIBLES:

$$\delta Q_R = A dx + B dy + C dz = 0$$

Aplicando el Teorema de Carathéodory, vemos que su enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica es posible si y solo si  $\delta Q_R$  es integrable

$$\delta Q_R = A dx + B dy + C dz = \lambda dF \equiv T dS$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



# Entropía de un gas ideal

$$PV = nRT$$

$$\delta Q = C_p dT - V dP$$

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

$$* (T_0, P_0) \rightarrow (T, P)$$

$$\frac{\delta Q_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP \quad \longrightarrow \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - nR \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Entropía de un gas ideal

$$PV = nRT$$

$$\delta Q = C_p dT - V dP$$

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

$$* (T_0, V_0) \rightarrow (T, V)$$

$$\frac{\delta Q_R}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \longrightarrow \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_v \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Diagramas TS

$$\delta W = Y \cdot dX (= -P \cdot dV = \mu_0 H \cdot dM = \dots)$$

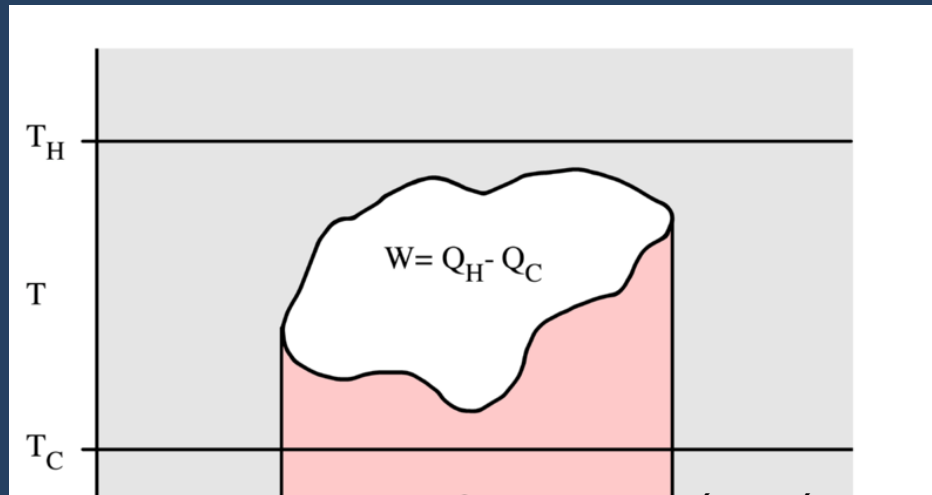


$$W = \int_i^f Y \cdot dX$$

$$\delta Q_R = T \cdot dS$$



$$Q_R = \int_i^f T \cdot dS$$



Cartagena99

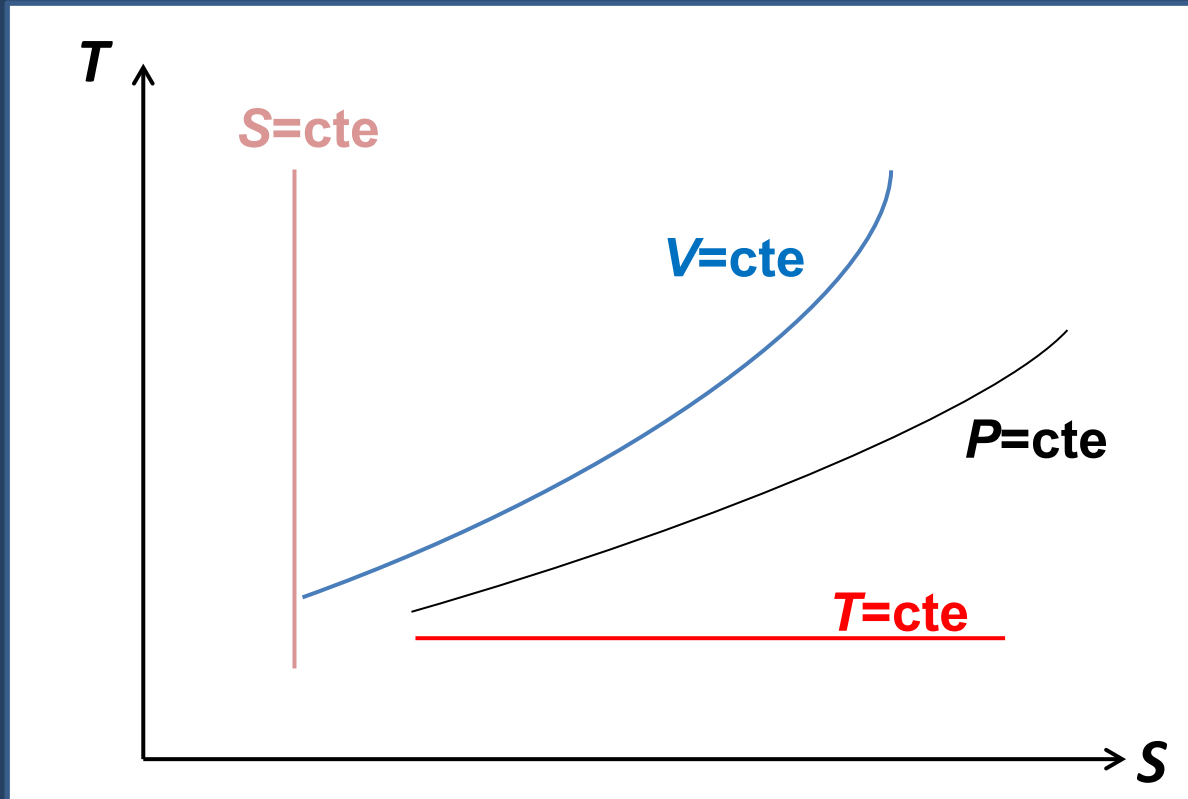
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

ENTROPÍA

# Diagramas TS



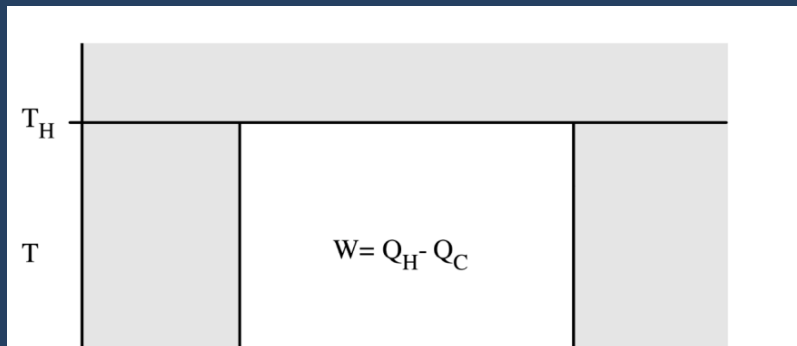
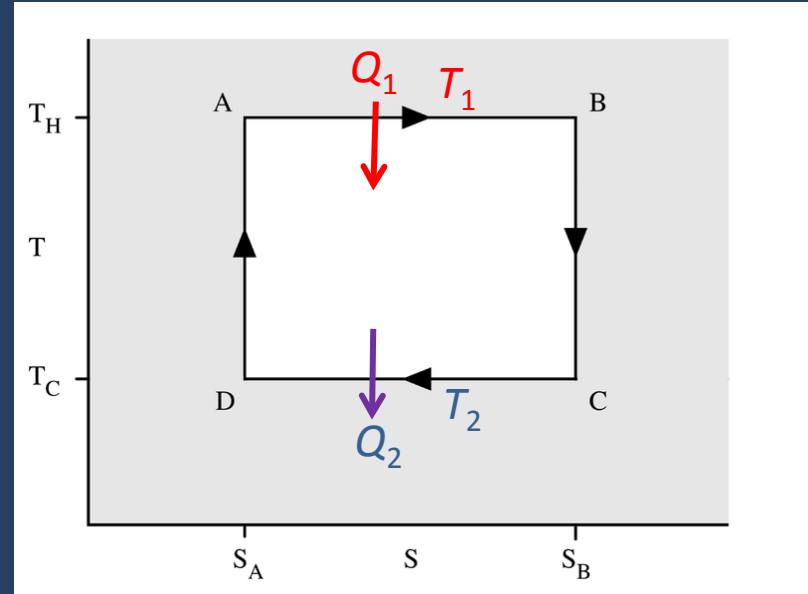
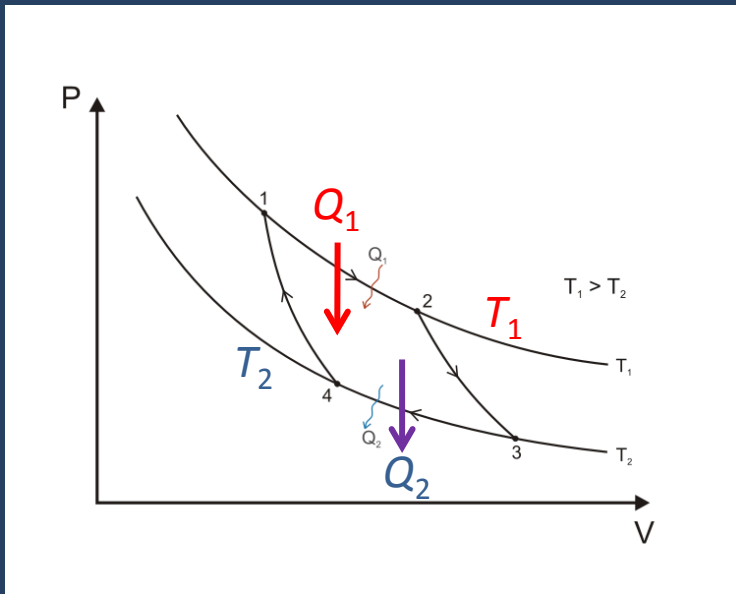
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Diagramas TS : Ciclo de Carnot



$$\left| \frac{Q_f}{T_f} \right|$$



CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
 ---  
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

$S_A$        $S$        $S_B$

# VARIACIÓN TOTAL de ENTROPÍA

Para procesos  
**REVERSIBLES:**

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$



$$S_f - S_i =_{(R)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

Para procesos  
**IRREVERSIBLES:**

$$dS \neq \frac{\delta Q_I}{T}$$



$$S_f - S_i =_{(R)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad !$$

(calculado a través de un camino reversible alternativo entre los mismos

**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Procesos irreversibles

¡Prácticamente todos los procesos naturales son irreversibles!

Tipos  
de  
IRREVERSIBILIDAD

- Irreversibilidad MECÁNICA (externa/interna)
- Irreversibilidad TÉRMICA (externa/interna)
- Irreversibilidad QUÍMICA

$$S_f - S_i \neq_{(I)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

pero...

$$S_f - S_i =_{(R)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad !$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Procesos irreversibles

Tipo de irreversibilidad	Proceso irreversible	$\Delta S_{\text{sistema}}$	$\Delta S_{\text{entorno}}$	$\Delta S_{\text{universo}}$
Irreversibilidad mecánica externa	Disipación isoterma de trabajo por un sistema en energía interna de un foco térmico	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
Irreversibilidad mecánica externa	Disipación adiabática de trabajo en un sistema que aumenta su energía interna	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	0	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$
Irreversibilidad mecánica interna	Expansión libre de un gas ideal	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
Irreversibilidad térmica externa	Transferencia de calor de un foco caliente a uno frío a través de un medio conductor	0	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$

**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



# Teorema de Clausius: enunciado general

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint dS = 0 \quad \longleftrightarrow \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

(Teorema de Clausius – parte reversible)

Para procesos  
**IRREVERSIBLES:**

$$\oint_I \frac{\delta Q}{T} < 0$$

## Teorema de Clausius

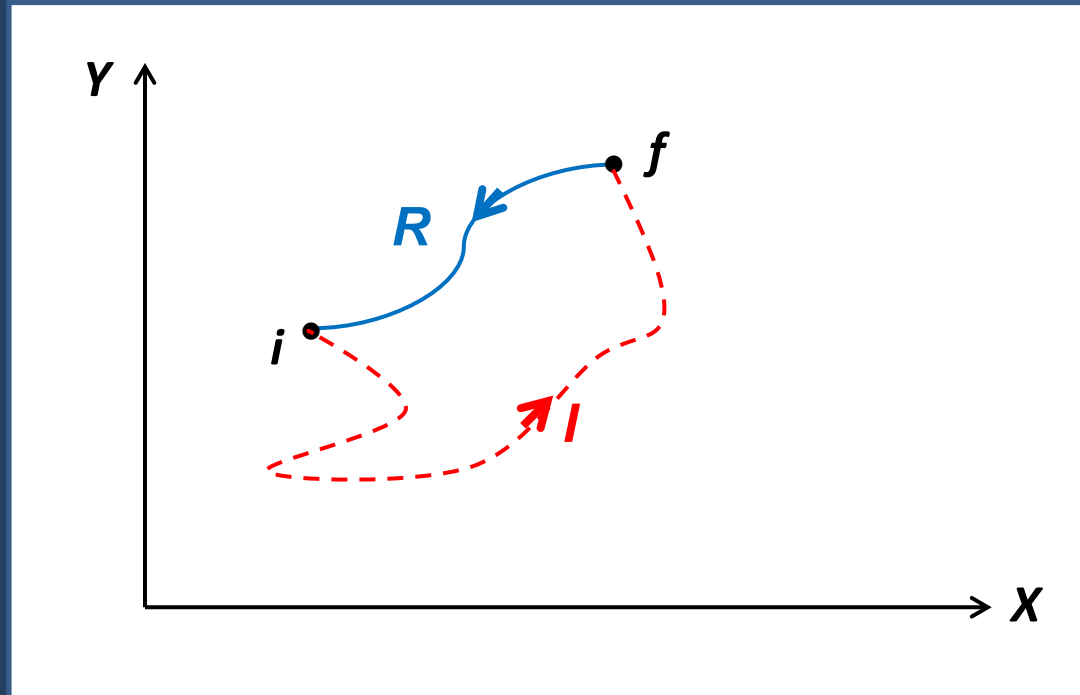
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Variación de entropía en procesos irreversibles



$$\oint dS = 0 \Rightarrow$$

$$\int_{(I)}^f dS + \int_{(R)}^i dS = 0$$

$$\int_{(I)}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{(R)}^i dS < 0$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Teorema de Clausius: RESUMEN

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$= 0$ , procesos reversibles  
 $< 0$ , procesos irreversibles

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

procesos reversibles

$$dS > \frac{\delta Q_I}{T}$$

procesos irreversibles

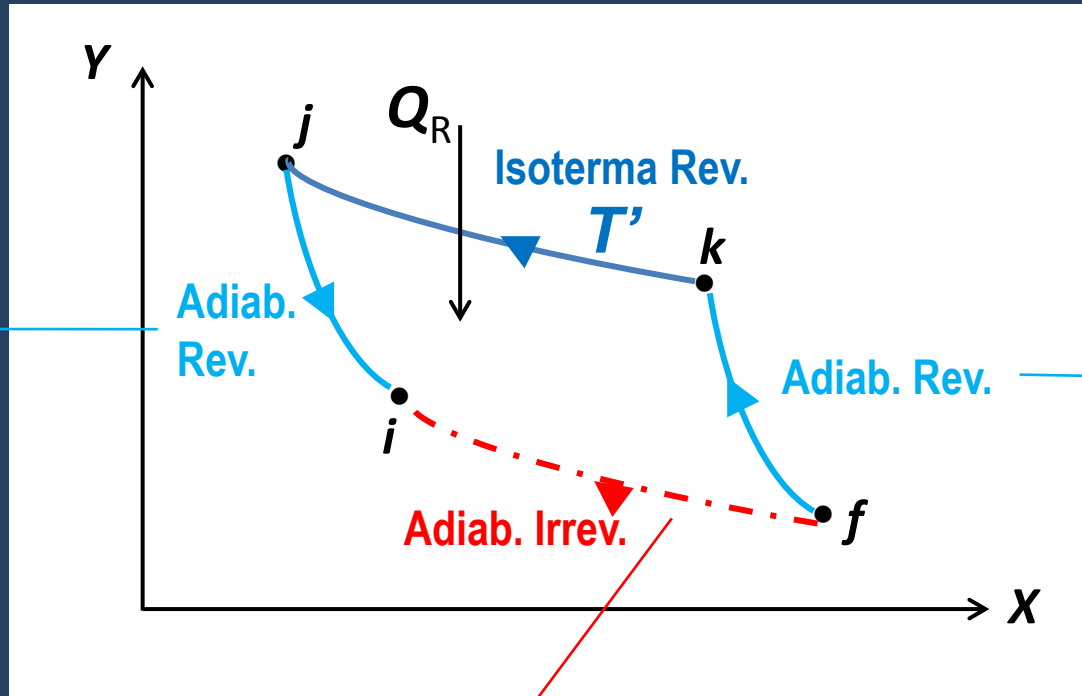
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## 2ª Ley de la termodinámica: Principio de entropía creciente



$$S_i = S_j$$

$$S_f = S_k$$

$$\Delta S_{irr} = S_f - S_i$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

violando la 2ª Ley de la TD)

## 2ª Ley de la termodinámica: Principio de entropía creciente

$$\Rightarrow Q_R \leq 0 \quad \Rightarrow \quad Q_R = T'(S_j - S_k) \leq 0$$

$$\Rightarrow \quad T'(S_k - S_j) \geq 0$$

$$S_i = S_j$$

$$S_f = S_k$$



$$T'(S_f - S_i) \geq 0$$

$$\Delta S_{irr} = S_f - S_i \quad \Rightarrow \quad T' \Delta S_{irr} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{irr} \geq 0$$

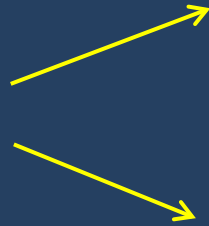
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

irr

## 2ª Ley de la termodinámica: Principio de entropía creciente

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$



$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

procesos reversibles

$$dS > \frac{\delta Q_I}{T}$$

procesos irreversibles

$$(S_f - S_i) \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

En un sistema completamente aislado  $\delta Q=0$

$$(S_f - S_i)_{\text{aislado}} \geq 0$$

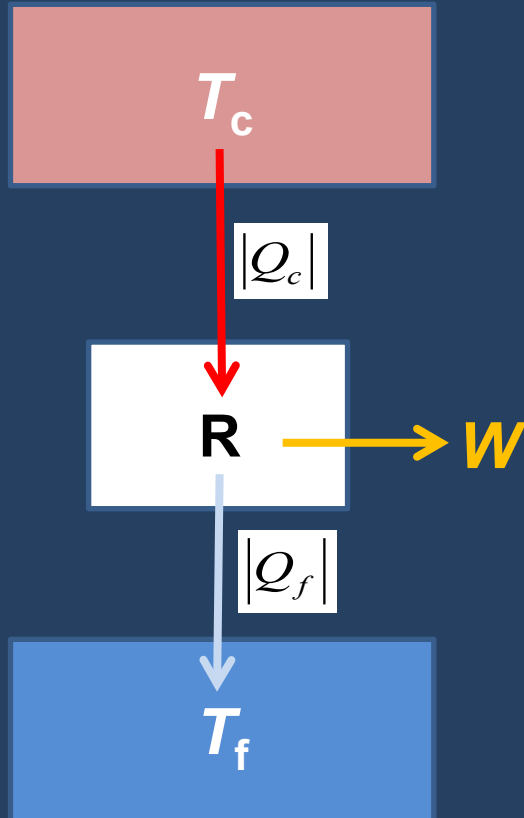
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

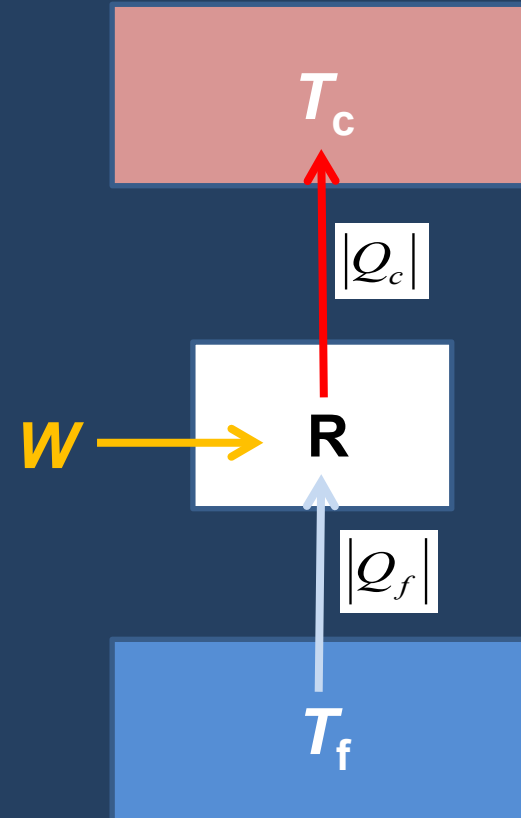
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## Motor térmico de CARNOT



## Frigorífico de CARNOT



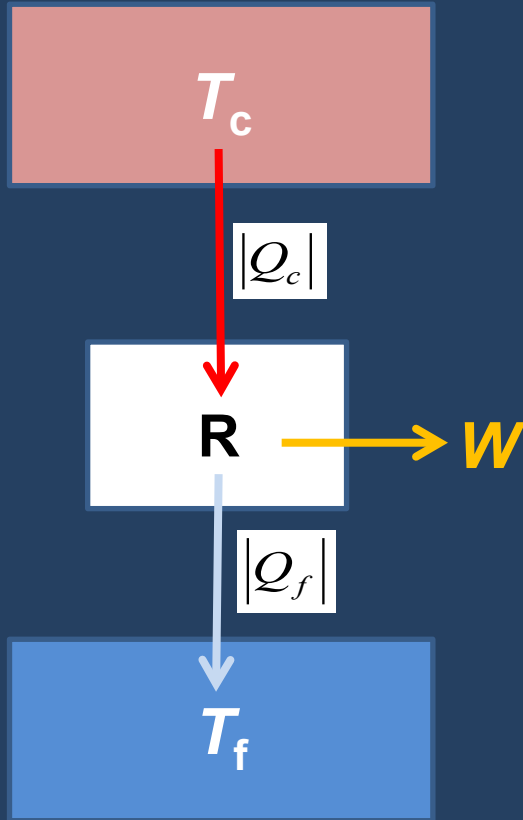
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Motor térmico de CARNOT



$$\Delta S_{universo} = \Delta S_f + \Delta S_c = \frac{|Q_f|}{T_f} - \frac{|Q_c|}{T_c}$$

Principio de entropía creciente

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

$$\frac{|Q_c| - W}{T_f} - \frac{|Q_c|}{T_c} \geq 0$$

$$\frac{W}{T_f} \leq \frac{|Q_c|}{T_f} - \frac{|Q_c|}{T_c} = |Q_c| \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right)$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



# Entropía creciente ↔ “Degradación” de la energía

Procesos **reversibles** (tipo ciclos de Carnot) :

$$\eta_R = \eta_{\max} , W_R = W_{\max} \dots \Leftrightarrow \underline{\Delta S = 0}$$

Procesos **irreversibles** :

$$\eta_I < \eta_{\max} , W_I < W_{\max} \dots \Leftrightarrow \underline{\Delta S > 0}$$

Se puede decir que la *energía utilizable* que se “degrada” en un proceso **irreversible** es precisamente

The logo for Cartagena99, featuring the text 'Cartagena99' in a stylized font with a blue and orange gradient background.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## Principio de entropía creciente ↔ la flecha del tiempo

El Universo, en su conjunto, conserva la ENERGÍA pero aumenta irreversiblemente su ENTROPÍA (¡en la dirección de la “*flecha del tiempo*”!)

Según Stephen Hawking, existen 3 “*flechas del tiempo*”:

-La *flecha termodinámica* o entrópica.

-La *flecha psicológica* o sentido del tiempo en el que recordamos el pasado y no el futuro.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## Entropía y desorden

**ENTROPÍA** ( ἔντροπία ) = EVOLUCIÓN

Al introducir la hipótesis molecular de la materia y la mecánica estadística, la **ENTROPÍA** de un sistema se asociará a su “grado de desorden” → **Ecuación de Boltzmann** :

$$(S_2 - S_1) = k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

El principio de **entropía creciente** en el Universo implica pues una *tendencia al desorden (realmente a estados más probables)* en el Universo.

Entropía de Gibbs:

$$S = -k_B \sum p_i \ln p_i$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70