



Tema 2

Segundo y Tercer Principio de la Termodinámica



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



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

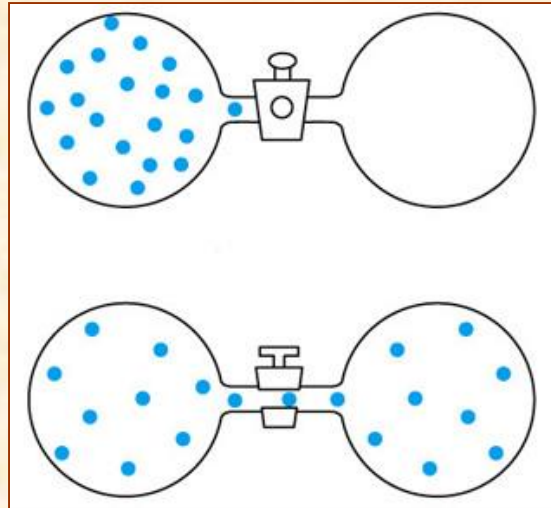


Cartagena99

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

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



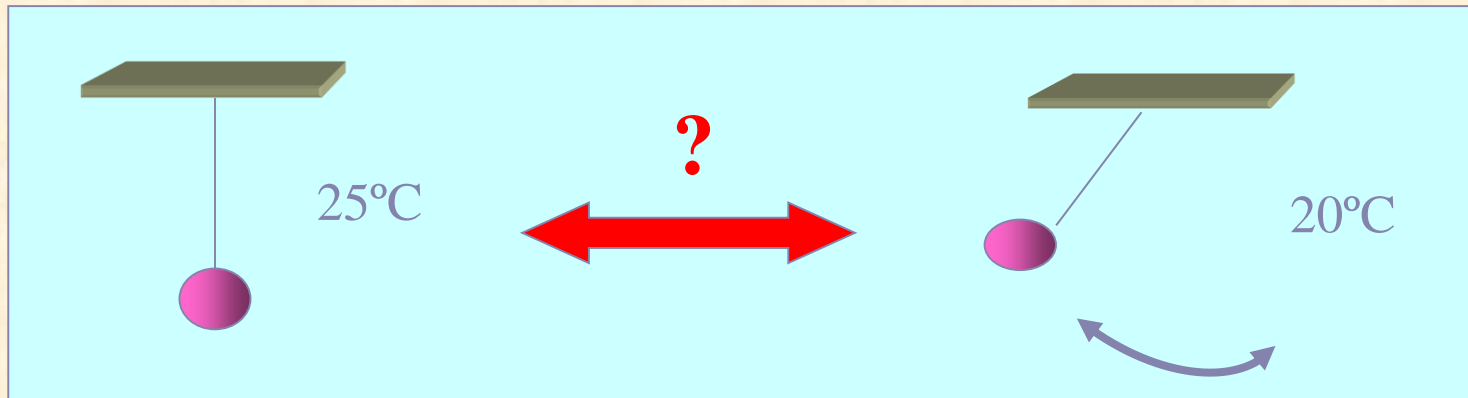
Cartagena99

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

SEGUNDO PRINCIPIO

Todo sistema aislado evoluciona en un sentido hasta alcanzar el equilibrio



El tiempo va en una dirección

Cartagena99

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

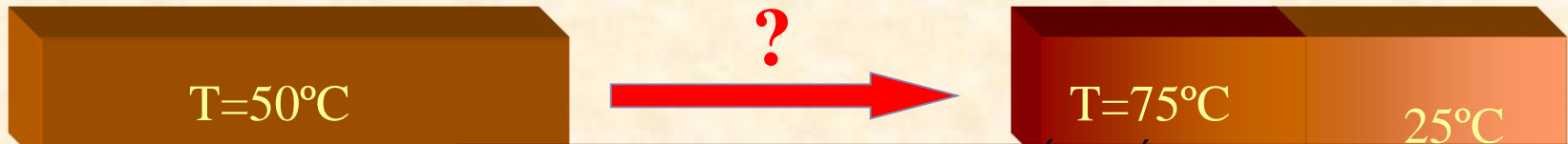
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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



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

2 SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. ENTROPÍA.

1^{er} Principio → Energía interna (U)
2^o Principio → Entropía (S)

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

• Función de estado

Cartagena99

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

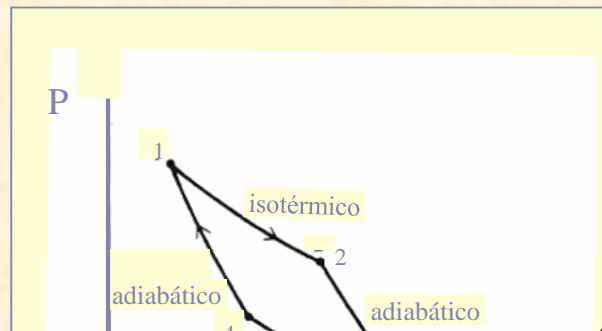
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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



$$e = \frac{\text{trabajo - producido}}{\text{energía - consumida}} = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}$$

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{Q_c}{T} + \frac{Q_f}{T} = 0$$

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

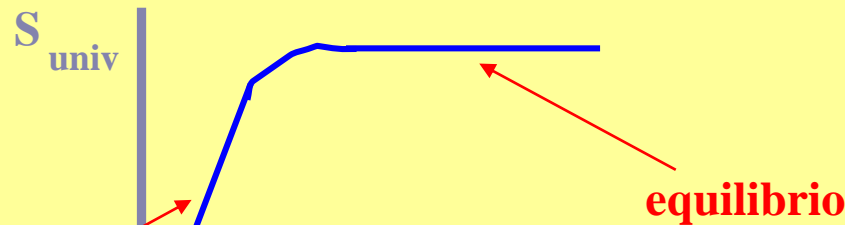
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Segundo Principio de la Termodinámica

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

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



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

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:

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

espontáneo

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

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:

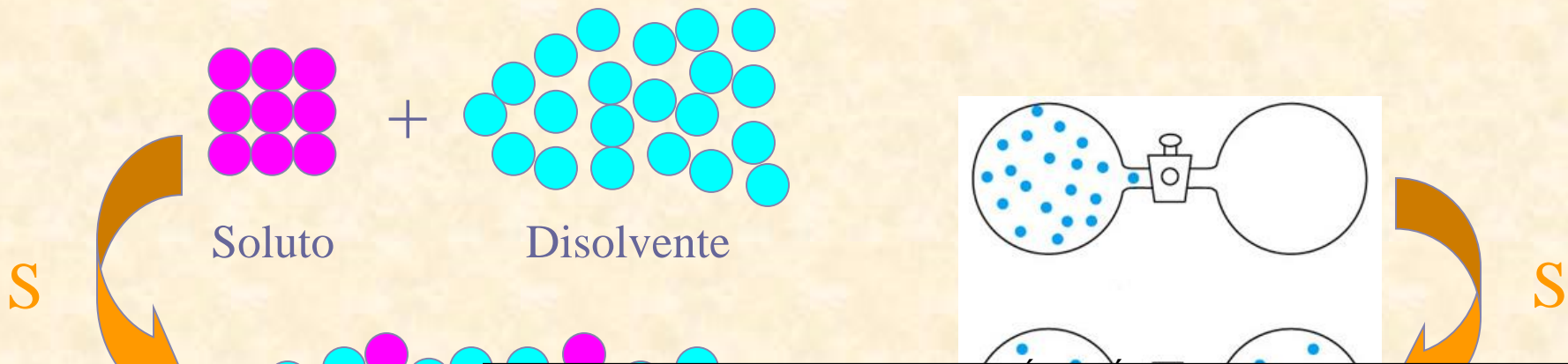
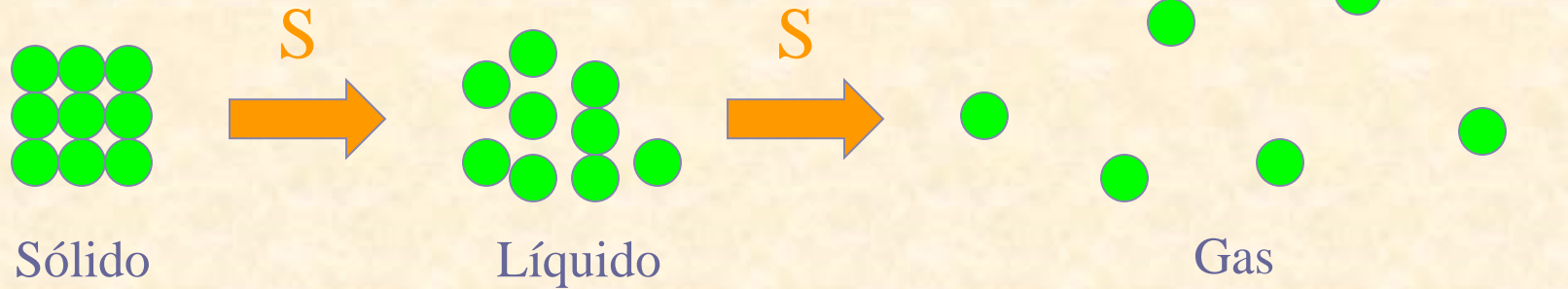
Hay que tener en cuenta

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

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



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

Dilución

*¿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

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

3 CÁLCULOS DE VARIACIÓN DE ENTROPÍA.

3.1. Proceso Cíclico.

Sistemas cerrados

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

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

3.2. Proceso Adiabático Reversible.

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

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

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.

$P = \text{cte}$

$dq_{\text{rev}} = dH = n\bar{C}_p dT$

[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

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

$V = \text{cte}$

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

Cartagena99

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) $\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} > 0$

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

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

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

$$P/T = nR/V$$

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

4 ENTROPÍAS ABSOLUTAS. 3^{er} 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

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

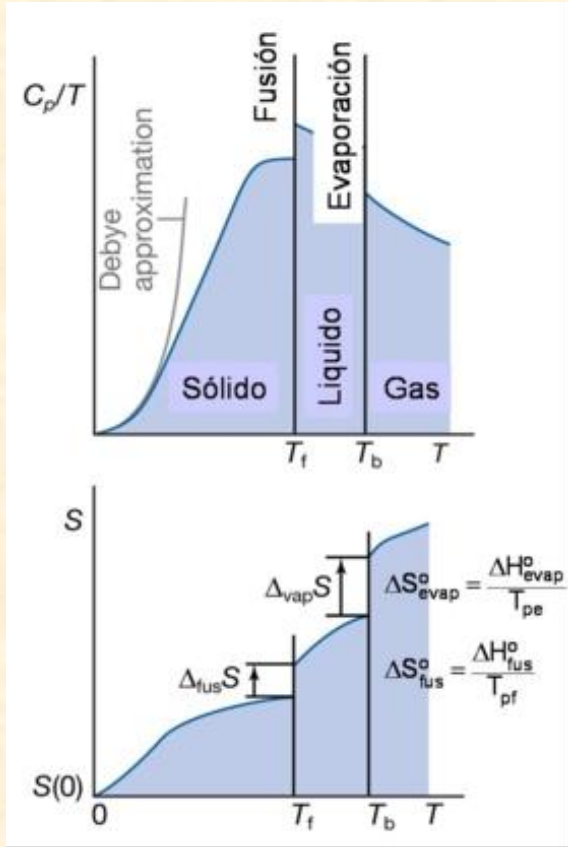
Proporciona un origen de entropías
Podemos tabular entropías absolutas

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

tiene 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 $P=1\text{bar}$

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

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

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

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

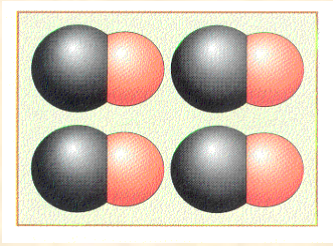
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

* Orden exacto de los naipes

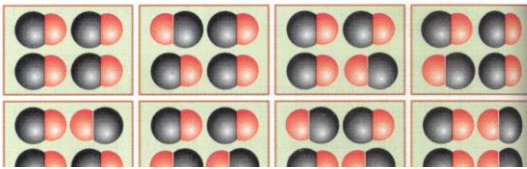
Cartagena99

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

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

$$S = k \ln w$$

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

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

gas