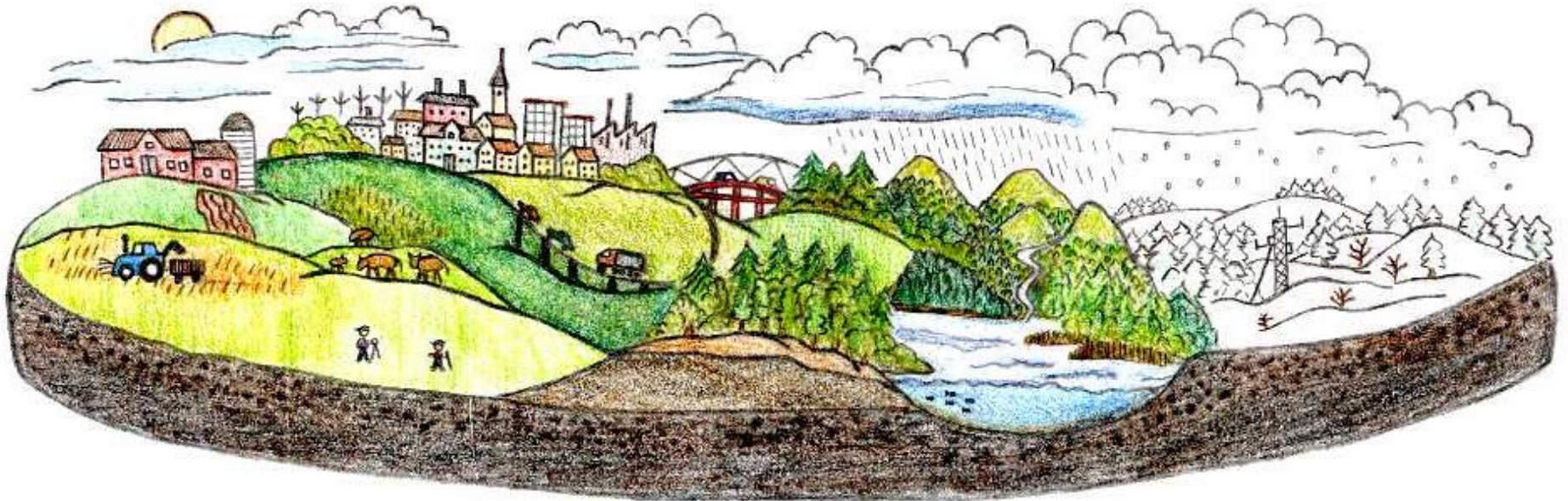


Bases Físicas del Medio Ambiente

El Segundo Principio de la Termodinámica



El Segundo Principio de la Termodinámica

- Varias formas/versiones
- No son *obviamente* relacionadas (aunque sí)
 - (A) Imposible diseñar una máquina termodinámica 100% eficaz
 - (B) Imposible calentar un objeto caliente por intercambio natural de calor con un objeto frío
 - (C) La naturaleza siempre tiende hacia el desorden
- (Por lo menos, son todas algo pesimistas)
- Nuestros retos
 - Entender las tres versiones
 - Las relaciones entre ellas



Programa

- **X. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (3h)**
- Introducción. Máquinas térmicas. Enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius del segundo principio. Procesos reversibles e irreversibles. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot. Escala termodinámica de temperaturas. Entropía. Principio del incremento de entropía. Entropía y energía utilizable. Interpretación molecular de la entropía.



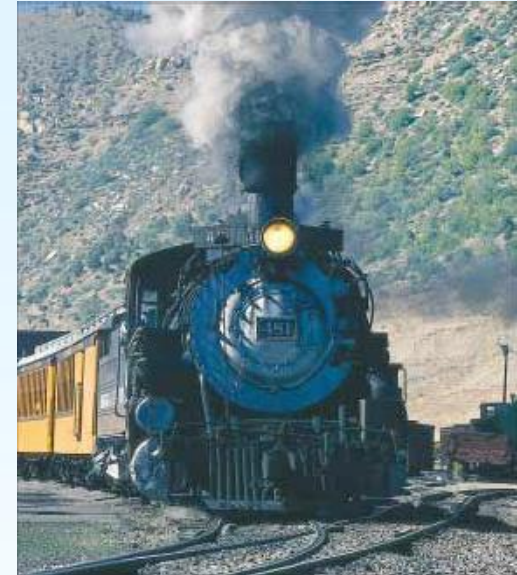
Programa

- **X. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (3h)**
- **Introducción. Máquinas térmicas. Enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius del segundo principio.** Procesos reversibles e irreversibles. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot. Escala termodinámica de temperaturas. Entropía. Principio del incremento de entropía. Entropía y energía utilizable. Interpretación molecular de la entropía.



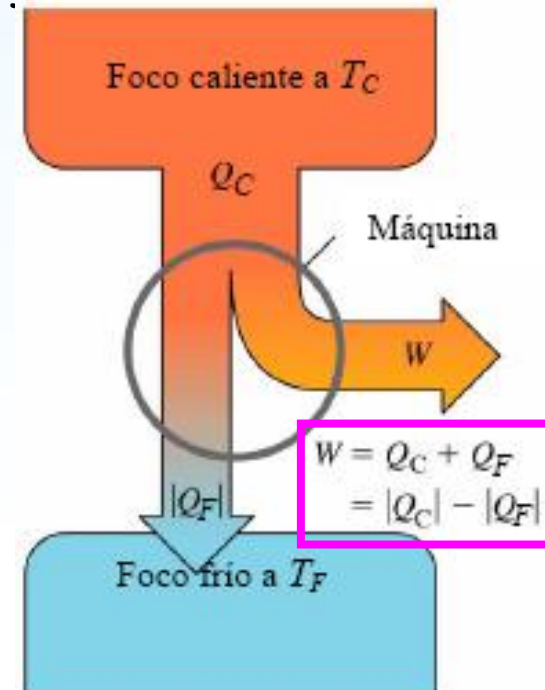
Máquinas térmicas y la 2ª ley

- La 1ª ley: intercambios entre sistema y entorno
 - Un sistema que recibe calor de su entorno
 - Puede realizar trabajo (o ganar energía interna)
- Transformación (deseable) de energía
 - Llega en forma de calor
 - Sale en forma de trabajo
- En el sentido inverso, es espontáneo
 - Energía mecánica (forma de trabajo) se convierte en calor
 - (Frenado de un coche: trabajo realizado por el rozamiento)
- Pero el calor no se puede usar directamente para realizar trabajo
 - Hay que convertir (y perder)



Máquinas térmicas y la 2ª ley

- Una máquina térmica
 - Recibe energía en forma de calor
 - Entrega una parte (nunca 100%) de la energía como trabajo
 - Cede una parte de la energía en forma de calor
 - Opera de manera cíclica
 - El trabajo se hace por una sustancia (ejm., un gas)
 - Este gas tiene $\Delta U=0$ (ciclo)
 - La 1ª Ley
- Ejemplos comunes
 - El motor de un coche (pistones)
 - Central eléctrica (turbinas)

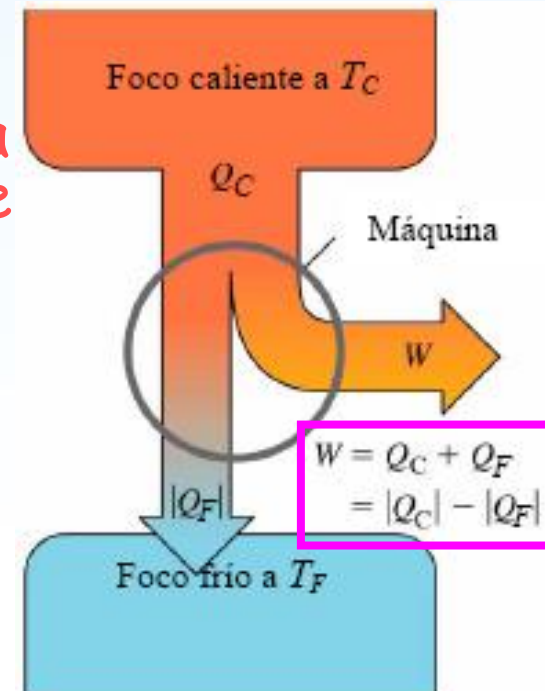


Máquinas térmicas y la 2ª ley

- Para una máquina térmica
- La eficacia térmica:
 - En general, $e < 1$ (mucho menos)
 - Ejemplos
 - Un motor de gasolina $e \sim 20\%$
 - Un motor de diesel $e \sim 35\%$
- “No existe ningún ciclo en el que se extraiga calor de un foco a temperatura constante y se convierta completamente en trabajo”. Forma Kelvin-Planck del Segundo Principio de la termodinámica

$$W = |Q_c| - |Q_f|$$

$$e = \frac{W}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$



Las Leyes de la Termodinámica (según el escritor C.P. Snow)

- 1ª : No puedes ganar (energía)
- 2ª : Ni siquiera puedes empatar (siempre se pierde algo)
- 3ª : No puedes abandonar el juego*

*fuera del propósito de esta asignatura:
la "3ª ley" o postulado de Nermst
(Walther Hermann Nernst; 1864 - 1941)
postula la imposibilidad de reducir la T de
cualquier sistema hasta 0 K siguiendo una
serie finita de etapas.

Primer premio Nobel en Química; 1920



Comparar la Termodinámica con la "Ley de Murphy"

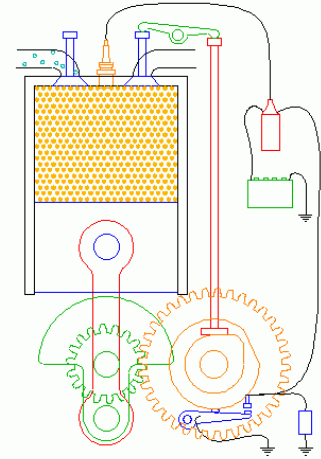
Si algo tiene la posibilidad de salir mal :
saldrá mal
en el peor momento

*Corolario de O'Toole: Murphy fue optimista

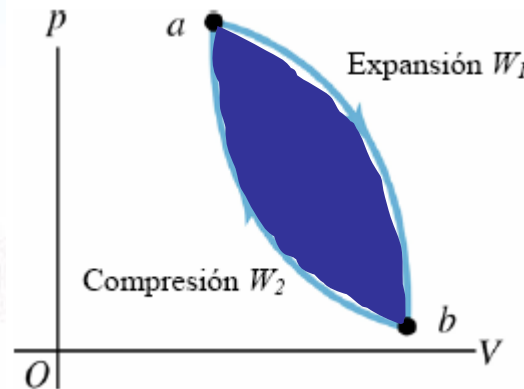
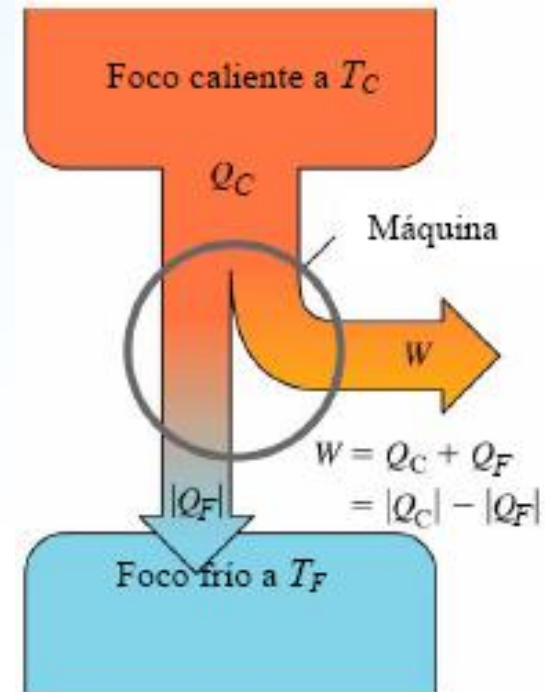


Examinamos el Ciclo de un motor de un coche

- Proceso "isotérmico": un motor no sigue calentándose
- Estado inicial (del ciclo): ($T = \text{cte.}$), V_i , P_i (comprimido)
- El gas se expande isotérmicamente ($P \downarrow$, $V \uparrow$)
 - Trabaja moviendo el pistón
 - Isotérmico: $\Delta U = 0 \rightarrow Q = W$
 - Toma calor del exterior (lugar de combustión)
- Cuando $P = P_{\text{atm}}$, cesa la expansión (ahora, a comprimirse)
- Para cumplir el ciclo (compresión)
 - Parte del trabajo ganado se usa en la compresión
 - Vuelve al estado original, por otro camino
 - Cede calor (para seguir isotérmico) al exterior
- Trabajo neto
 $W = W_1 - W_2$



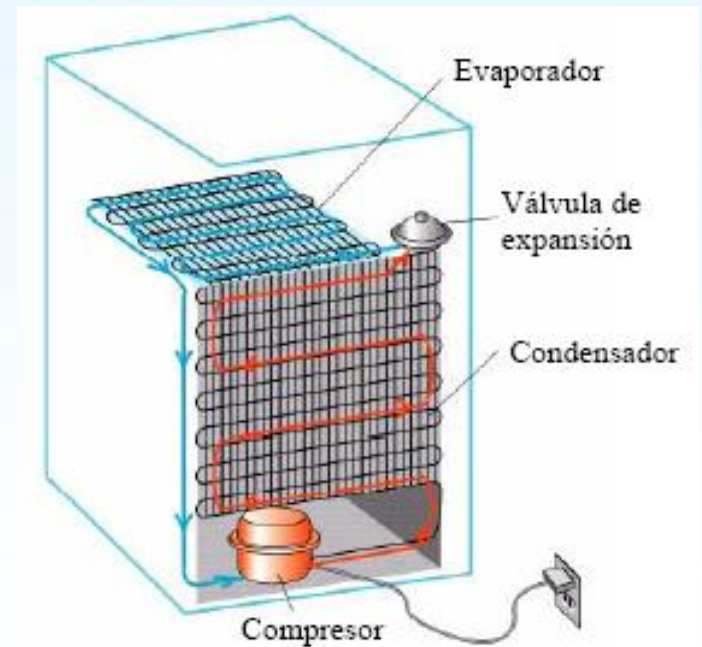
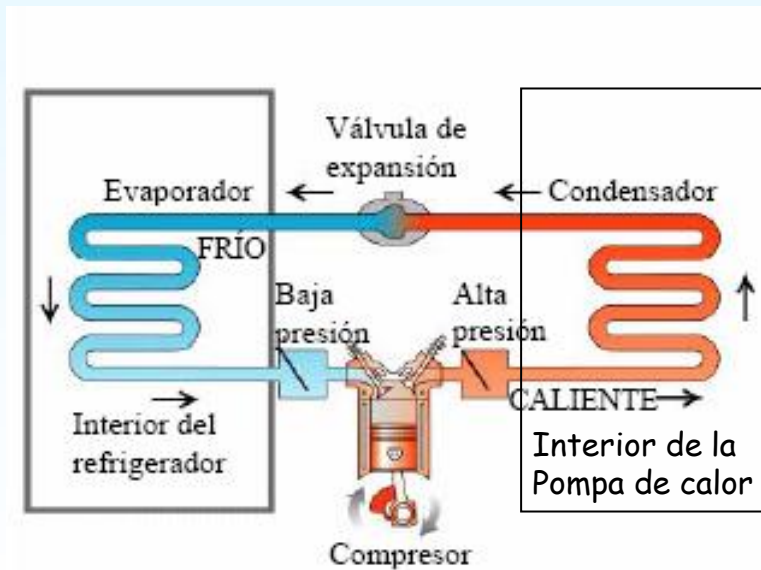
Copyright 2000, Kevaney.com



Más Máquinas Térmicas: El Frigorífico

- Cambiar la presión de un gas
 - Expansión (enfriamiento)
 - Compresión (calentamiento)
- Gestión de calor

El Freón se eligió por sus propiedades termodinámicas (no por ser un CFC)



Compresor: un motor eléctrico hace el trabajo

Programa

- X. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (3h)
- Introducción. Máquinas térmicas. Enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius del segundo principio. **Procesos reversibles e irreversibles. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot.** Escala termodinámica de temperaturas. Entropía. Principio del incremento de entropía. Entropía y energía utilizable. Interpretación molecular de la entropía.



La dirección de los intercambios

- Dejamos un té caliente en una habitación
 - Cede calor al ambiente
 - Según la 1ª Ley, podemos calcular
 - El intercambio de calor
 - La T final del té, y de la habitación
- La 1ª Ley no prohíbe que el contrario:
 - Enfriar la habitación, y
 - ¡Calentar más el té!
- Pero no sucede, porque el proceso arriba es *irreversible*

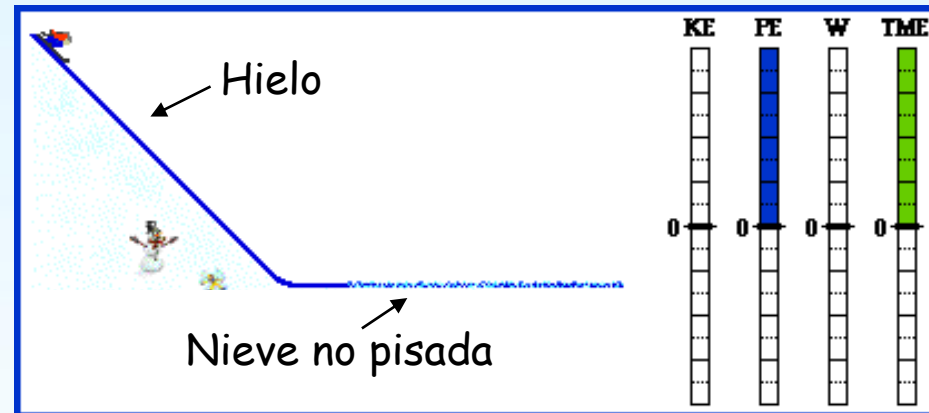


“No es posible un proceso en el que el único resultado final sea la cesión de calor debido a unas temperaturas más bajas o a otras más altas”. (Enunciado de Clausius de la 2ª ley de la termodinámica)

Otros procesos irreversibles

- Un esquiador acelera bajando una pendiente
- Una vez abajo, decelera y sube su energía interna (temperatura), debida a la fricción

Irreversible: ningún objeto se acelera a coste de su temperatura (convierte energía interna directamente en energía cinética)



- Una fuente de contaminantes (línea) se dispersa en un fluido

Irreversible: los movimientos aleatorios nunca mandan a un estado más ordenado



Un ámbito de la 2ª Ley: ¿cuales de los procesos posibles se producen espontáneamente en la naturaleza?



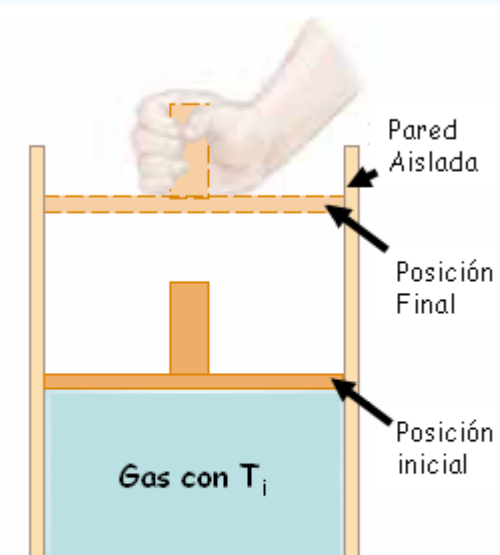
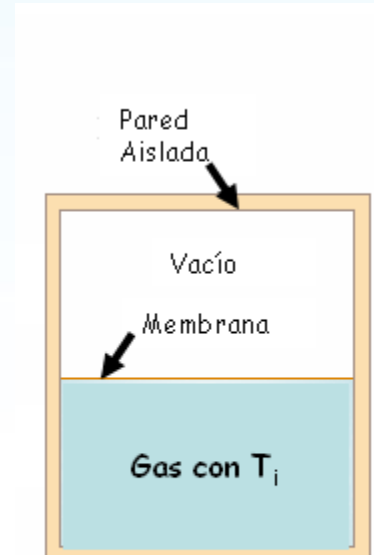
Procesos reversibles

- Numerosos criterios (equivalentes)
 - El sistema afectado puede/debe volver a su estado original por el mismo camino (en el diagrama PV)
 - El proceso debe ser cuasiestático: el sistema tiene que estar siempre en equilibrio (o en un estado infinitamente próximo al equilibrio).
 - El proceso puede invertirse haciendo cambios infinitesimales en su entorno
 - Transferencia de calor : consecuencia de una diferencia infinitesimal de temperatura entre el sistema y el entorno
 - Se cede calor reversiblemente a un sistema al ponerlo en contacto con un foco con temperatura insignificamente mayor
 - **Excluye la** transferencia por **conducción** molecular
 - Es posible invertir un movimiento cuando es llevado a cabo por pequeños cambios infinitesimales en las fuerzas externas.
 - Los procesos de disipación (**rozamiento**; turbulencia) no hacen ningún trabajo
- **iImposible!** TODOS LOS PROCESOS NATURALES (CONOZIDOS) SON IRREVERSIBLES
 - Pero algunos casi



Ejemplo de un proceso natural irreversible (Lección VIII)

- La expansión libre y adiabática de un gas
 - A: expansión espontánea (al quitar la membrana)
 - Ocupar vacío
 - Sin trabajo
 - B: Volver el gas a su volumen original requiere
 - Trabajo, ó
 - Un cambio al entorno (quitar calor)



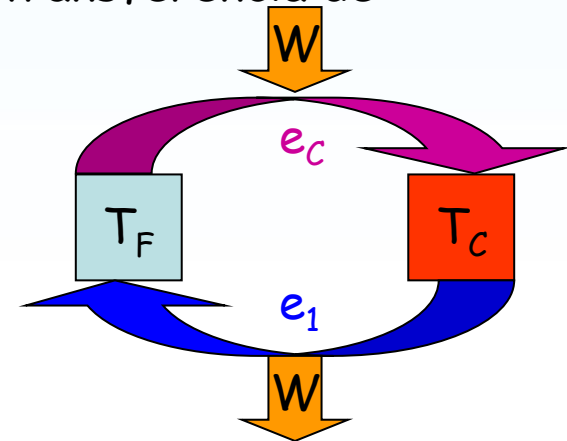
La 2ª Ley según los Ingenieros Sadi Carnot (1796-1832)

- Hizo hipótesis de la eficacia térmica de una *máquina ideal* (con procesos reversibles)
- El "Ciclo de Carnot"
 - La máxima eficacia térmica posible trabajando entre dos focos de temperaturas T_C y T_F
 - Ni siquiera llega a 100% ($e < 1$)
 - Sin embargo, ninguna máquina térmica puede superar el trabajo que se saca de un ciclo de Carnot
- Por supuesto, la máquina ideal no existe
- Sirve para poner un límite en el valor de e



Validez del Teorema de Carnot

- Imaginamos dos máquinas térmicas operando entre los mismos focos T_C y T_F
 - La **primera** produce trabajo (W) con eficacia térmica e_1
 - La **segunda** es la máquina de Carnot (con e_c) y se usa como **frigorífico**: requiere trabajo (W) para la gestión de calor
- Suponemos ahora que $e_1 > e_c$ y usamos **todo** el trabajo (W) de la **1ª máquina** para alimentar el **frigo** de Carnot
 - Para el sistema que es la combinación de las dos máquinas, no hay intercambio de trabajo con el entorno
 - Pero si $e_1 > e_c$,
 - Para la misma cantidad de trabajo, el frigo tiene que mover más calor que se usa por la máquina de calor
 - El resultado neto de las dos máquinas es una transferencia de energía desde T_F hasta T_C sin hacer trabajo
 - Violación de la 2ª ley de la termodinámica
 - Enunciado de Clausius



El Ciclo de Carnot: gas en un pistón

1→2 **Expansión** isotérmica (T_C), $\Delta U=0$

- Contacto térmico con foco T_C
- Absorbe energía Q_C y trabaja W_{12}

2→3 **Expansión** adiabática

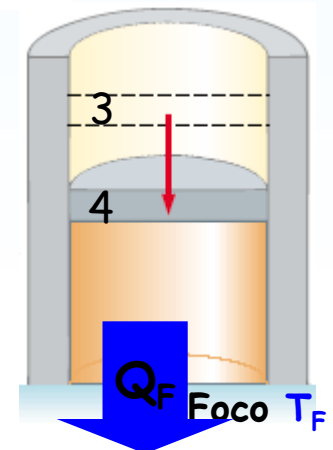
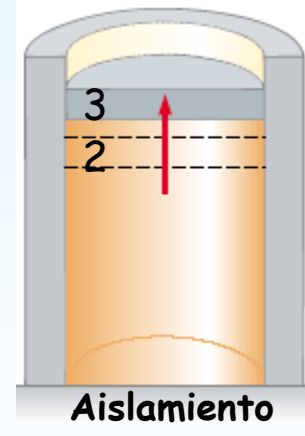
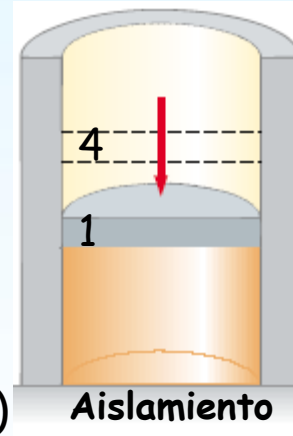
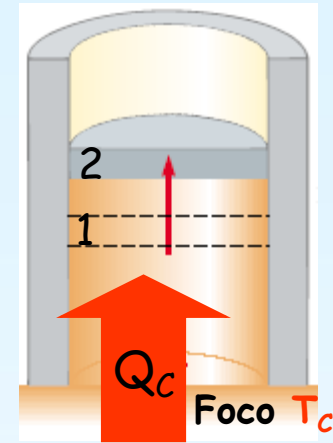
- Aislamiento ($Q=0$), trabaja W_{23}
- La temperatura cae de T_C a T_F ($-\Delta U=W_{23}$)

3→4 **Compresión** isotérmica (T_F), $\Delta U=0$

- Contacto térmico con foco T_F
- Pierde energía Q_F y recibe trabajo W_{34}
- Pierde energía Q_F y hace trabajo $-W_{34}$

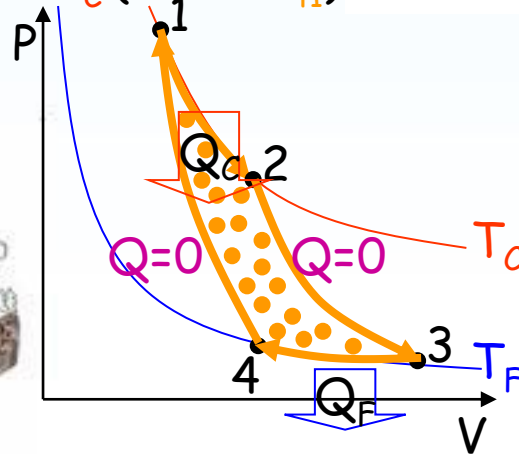
4→1 **Compresión** adiabática

- Aislamiento ($Q=0$), hace trabajo $-W_{41}$
- La temperatura sube de T_F a T_C ($\Delta U=-W_{41}$)



Trabajo realizado:

$$W = W_{12} + W_{23} - W_{34} - W_{41} = Q_C - Q_F$$



Máquina de Carnot

Eficacia térmica

- Eficacia térmica de una máquina térmica

$$W = |Q_c| - |Q_f| \quad e = \frac{W}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

- Para una máquina de Carnot, resulta que:

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}$$

- Eficacia térmica de una máquina de Carnot $e = 1 - \frac{T_f}{T_c}$
- Implicación: todos ciclos de Carnot que operan entre las mismas dos temperaturas tienen la misma eficacia



Demostrarlo
en dos etapas

Eficacia del ciclo de Carnot

1→2 **Expansión** isotérmica (T_C), $\Delta U=0$

- Contacto térmico con foco T_C
- Absorba energía Q_C y **trabaja** W_{12}

$$|Q_C| = |-W| = nRT_C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

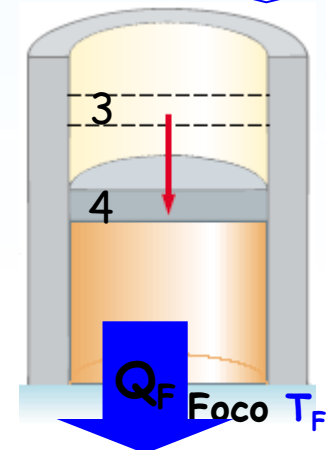
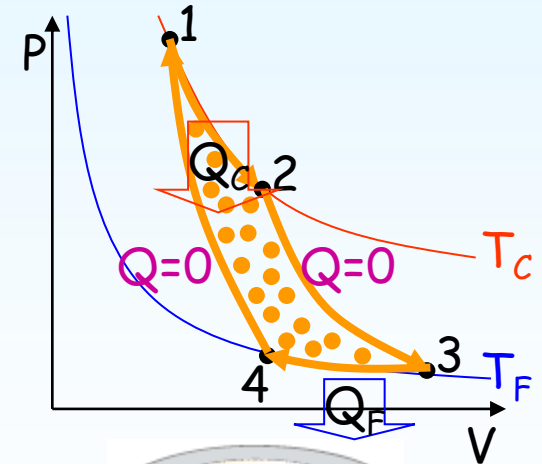
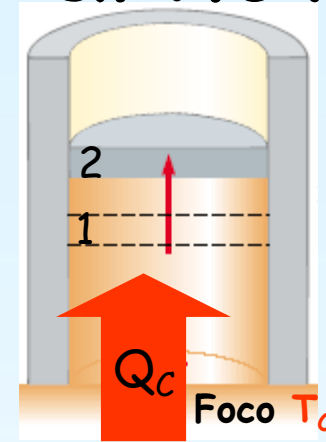
3→4 **Compresión** isotérmica (T_F), $\Delta U=0$

- Contacto térmico con foco T_F
- Pierde energía Q_F y **recibe trabajo** W_{34}
- Pierde energía Q_F y **hace trabajo** $-W_{34}$

$$|Q_F| = |-W| = nRT_F \ln \frac{V_3}{V_4}$$

• Entoces:

$$\frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F \ln(V_3/V_4)}{T_C \ln(V_2/V_1)}$$



Eficacia del ciclo de Carnot

$$\frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F \ln(V_3/V_4)}{T_C \ln(V_2/V_1)}$$

- El **numerador** y el **denominador** son iguales:

- Nos acordamos de la relación entre presión y volumen para cambios adiabáticos de presión (Lección 8, Diap. 34)

- Combinando con la ley de gases:

- Para 2 → 3: $T_C V_2^{\gamma-1} = T_F V_3^{\gamma-1}$

- Para D → A: $T_F V_4^{\gamma-1} = T_C V_1^{\gamma-1}$

- Ahora, tomamos la razón entre las dos :

$$(V_2/V_1)^{\gamma-1} = (V_3/V_4)^{\gamma-1}$$

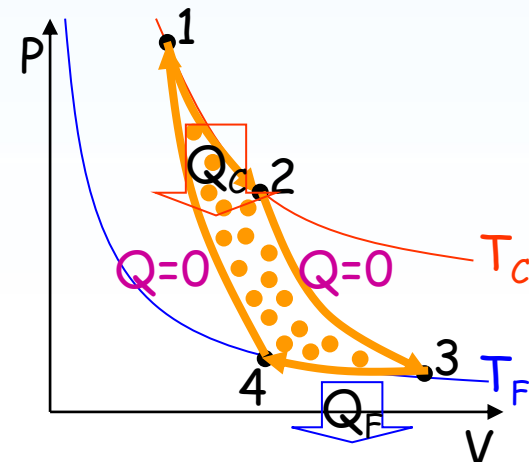
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

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

$$e_c = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$



Temperatura termodinámica

- La temperatura termodinámica (K) se define a partir del funcionamiento de una máquina reversible entre dos focos
- Todas las máquinas de Carnot que operan entre dos focos tienen la misma eficiencia
- Nos fijamos en unos valores y límites:
 - En general, aunque funciona con procesos reversibles, la máquina de Carnot dista de 100% eficacia
 - Para 100% eficacia, hace falta $T_F = 0$
 - Para $T_F < 0$
 - Más de 100% eficacia (viola la 1ª ley)
 - Implica un mínimo absoluto de la temperatura ($T=0$)

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



Resulta que no tiene conflicto con la definición a partir de la ley de gases

Programa

- **X. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (3h)**
- Introducción. Máquinas térmicas. Enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius del segundo principio. Procesos reversibles e irreversibles. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot. Escala termodinámica de temperaturas. **Entropía. Principio del incremento de entropía.** Entropía y energía utilizable. Interpretación molecular de la entropía.



Una nueva variable: la Entropía

- Una máquina térmica es cíclico
 - En el mismo punto de ciclos sucesivos, ¿qué cambia?
 - T, P, V, n, U (variables de estado) → son las mismas
 - (Incluso si existen procesos irreversibles)
 - Pero está convirtiendo calor en trabajo (quizás irreversiblemente)
 - ¿Marca alguna variable de estado la diferencia entre los procesos reversibles e irreversibles (distinguiendo el ciclo de Carnot)
 - Para un ciclo reversible (máquina de Carnot): $e_c = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$
- Parece ser la conservación de algo
 - El calor añadido partido por la temperatura
 - Una propiedad conservada durante los procesos reversibles
- Definimos la entropía,

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1})$$



La Entropía :

Una medida del Desorden

- Nos acordamos que los procesos irreversibles solo proceden en una dirección; Ejm:
 - La tasa de té calienta la habitación
 - La habitación nunca calienta la tasa de té
 - Sería un ordenamiento de la energía cinética molecular
 - La fricción convierte energía cinética en energía interna
 - Un objeto nunca se enfría y acelera
 - Sería un ordenamiento de la energía cinética
 - La difusión mezcla las concentraciones de una tinta
 - Nunca separa un fluido en colores distintos
 - Sería ordenamiento de la masa
- La naturaleza tiende hacia el desorden
- **Todos los procesos reales, aumentan la entropía neta del universo**



Otra versión del Segundo Principio de la termodinámica

Leyes Termodinámicas y Variables de Estado

Ley de la Termodinámica	Variable de Estado
Principio Cero	La Temperatura
La Primera Ley	La Energía interna
La Segunda Ley	La Entropía



La Entropía :

Porqué hablar del Universo

- Todos los procesos reales, aumentan la entropía neta del universo
- No es que la entropía de un sistema nunca pueda bajar
 - Ejm: Un niño puede poner orden en el sistema que se defina como su habitación (bajar la entropía)
 - Coste: la propia entropía del niño sube aún más
- Hay que considerar a la vez la entropía de un sistema (S_{sis}) y de su entorno (S_{ent})



$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ent}$$

$\left\{ \begin{array}{l} = 0, \text{ Reversible} \\ > 0, \text{ Irreversible} \end{array} \right.$

El 2º Principio: Coherencia entre formas

- ¿Flujo espontáneo de calor de un foco frío (T_F) a otro caliente (T_C)? imposible según el enunciado de Clausius
- Los cambios de entropía en los focos serían

- Para el foco frío
$$\Delta S_F = \frac{-Q}{T_F}$$

- Para el foco caliente
$$\Delta S_C = \frac{Q}{T_C}$$

- El cambio de entropía en el universo sería

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_F + \Delta S_C = -Q \underbrace{\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right)}_{>0} < 0$$

- También viola el 2º principio en cuanto a la entropía



La Entropía :

Un variable de estado

- El cambio de entropía por un proceso solo depende en
 - El estado inicial (S_i)
 - El estado final (S_f)
 - NO DEL CAMINO SEGUIDO (ESTADOS INTERMEDIOS)
- Cambio de entropía de un proceso irreversible:
 - Igual que lo de un proceso reversible
 - Siempre que conecta los estados (inicial-final)

• En general:

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Tenemos libertad en elegir un camino reversible para la determinación de ΔS



La Entropía :

Una variable de estado

- Tenemos libertad en elegir un camino reversible para la determinación de ΔS
- Vamos a aprovechar este principio en la determinación de los cambios de entropía para algunos ejemplos de interés
 - Procesos Reversibles (o casi)
 - Adición (reversible) de calor a un gas ideal
 - Cambios de fase
 - Procesos Irreversibles
 - Mezclar elementos de fluidos
 - Conducción Térmica
 - Expansión libre



Cambios de Entropía

Adición de calor a un gas ideal

- El gas pasa de T_i, V_i al estado final T_f, V_f
 - De manera reversible y quasi-estático

- Combinamos principios

- 1ª Ley: $dQ_{rev} = dU + dW = dU + PdV = nC_V dT + nRT \frac{dV}{V}$

- Ley de gases: $P = nRT \frac{1}{V}$

- No podemos integrar **esto** por tener dos variables (T, V); así dividimos por T y tenemos:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Confirmación matemática: S es una variable de estado (solo depende en los estados iniciales y finales).

Si el proceso reversible es cíclico ($T_i = T_f; V_i = V_f$), entonces $\Delta S = 0$.



Cambios de Entropía

Cambios de Fase

- Derritamiento de hielo por un foco con T insignificanamente superior a 0°C (reversible)

- El calor absorbido es: $Q_{rev} = mL_f$ Calor Latente de Fusión

- El cambio de entropía: $\Delta S = S_{liq} - S_{sol}$

$$\begin{aligned}
 &= \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \\
 &= \frac{1}{T} \int_i^f dQ_{rev} \\
 &= \frac{mL_f}{T_f}
 \end{aligned}$$

Un líquido está menos ordenado (tiene más entropía) que un sólido



Temperatura de Fusión

Cambios de Entropía

Procesos Irreversibles

- Por definición, determinar un ΔS en un sistema *requiere* información sobre un camino reversible
 - La entropía define un estado
 - No dependen del camino
- Para un proceso irreversible
 - Buscamos un camino reversible que conecta
 - Estado inicial
 - Estado final
- ¡Cuidado! Dos trucos
 - Q_{rev} **no es** la transferencia de calor en el proceso irreversible
 - Se usa solo para determinar el cambio de entropía (ΔS)
 - Ya sabemos: solo hay dos posibilidades para cambios en S_{uni}
 - Procesos reversibles $\Delta S = 0$
 - **Procesos irreversibles $\Delta S > 0$**

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$



Entropía de la Calorimetría

- La entropía es una magnitud aditiva

- Para un sistema con N elementos

$$S = \sum_{i=1}^N S_i$$

- Consideramos un calorímetro con

- Una 1ª masa fría con m_1, T_1, c_1

- Una 2ª masa caliente con m_2, T_2, c_2

- Calorimetría

- Despejando para T_f

$$m_1 c_1 \Delta T_1 = -m_2 c_2 \Delta T_2$$
$$m_1 c_1 (T_f - T_1) = -m_2 c_2 (T_f - T_2)$$
$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

- Irreversible

- Estados intermedios fuera de equilibrio

- ¿Qué es la T del sistema?

- Partes diferentes con T's diferentes

Nos acordamos: Tenemos libertad en elegir un camino reversible para la determinación de ΔS



Entropía de la Calorimetría

- Truco: definimos unos caminos reversibles:
 - La masa fría intercambia calor reversiblemente
 - Una serie de focos con T 's infinitesimalmente aumentando
 - Se calienta lentamente de T_1 hasta T_f
 - La masa caliente también
 - Una serie de focos con T 's infinitesimalmente bajando
 - Se enfría lentamente de T_2 hasta T_f

- Para estos cambios infinitesimales $dQ = m c dT$

$$\Delta S = \int_1 \frac{dQ}{T} + \int_2 \frac{dQ}{T} = m_1 c_1 \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + m_2 c_2 \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$= m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2}$$

>0
 <0

Se puede demostrar que $\Delta S > 0$

Empíricamente

Resolviendo para T_f

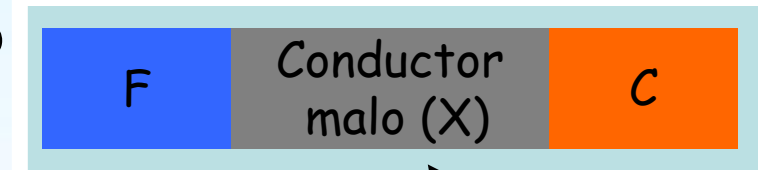
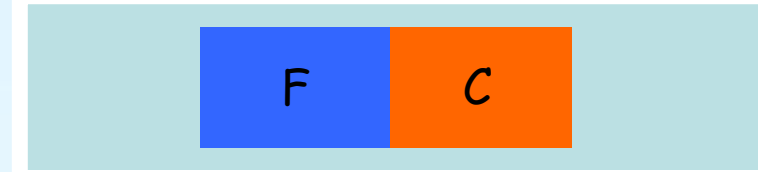
No aquí



Cambios de Entropía

Conducción Térmica

- Dos focos en contacto térmico
 - T_C (caliente) y T_F (frío)
 - Aislados del resto del universo
- Cambiamos esta transferencia Q irreversible por otro reversible:
 - Suponemos un elemento intermedio (X) que conduce muy mal el calor
 - Su T varía desde T_C a T_F
 - Conduce lentamente el calor
 - Su estado no varía durante el proceso
 - En este caso, $Q = Q_{rev}$
 - Cambios de entropía
 - $\Delta S_F = +Q / T_F$
 - $\Delta S_C = -Q / T_C$



Parte del camino,
no del sistema,



$$\Delta S_{neta} = \frac{Q}{T_F} - \frac{Q}{T_C}$$

La conducción térmica aumenta la entropía neta ($\Delta S > 0$)



Cambios de Entropía

Expansión Libre

- Expansión libre y adiabática de un **gas ideal**

- Ocupar vacío sin trabajo ($W=0$)
- Sin intercambio de calor ($Q=0$); irreversible
 - Pero necesitamos Q_{rev}
- Utilizamos la **1ª Ley**: $\Delta U = 0$
 - No hay energía de enlace en juego
 - $\Delta T = 0 \rightarrow T_f = T_i$ (isotérmico)
- Truco: elegir un proceso reversible:
 - Expansión isotérmica ($Q = W$)
 - Absorbe calor de un foco
 - Trabaja contra un pistón

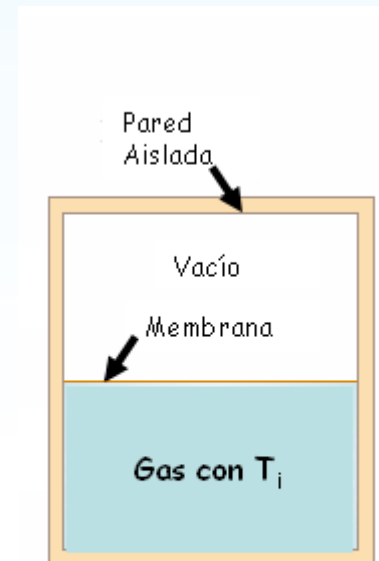
$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dQ_{rev}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$Q_{rev} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$



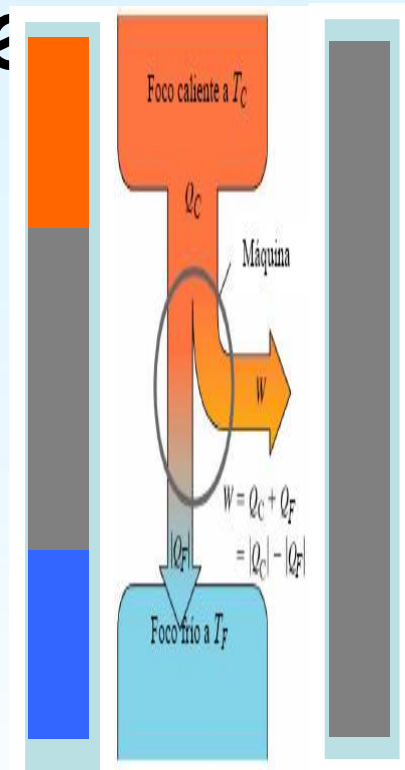
Programa

- X. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (3h)
- Introducción. Máquinas térmicas. Enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius del segundo principio. Procesos reversibles e irreversibles. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot. Escala termodinámica de temperaturas. Entropía. Principio del incremento de entropía. Entropía y energía utilizable. Interpretación molecular de la entropía.



Entropía: una medida de Energía (no) Utilizable

- Estado inicial: baja entropía
 - Capacidad de trabajar
- Estado final: entropía más alta
 - Ya no puede trabajar
- Más entropía \rightarrow menos energía utilizable
- ¿Implicaciones universales?
 - Llegará el universo a un valor máximo de S ?
 - Un estado de desorden perfecto
 - A veces se habla de la muerte calorífico del universo



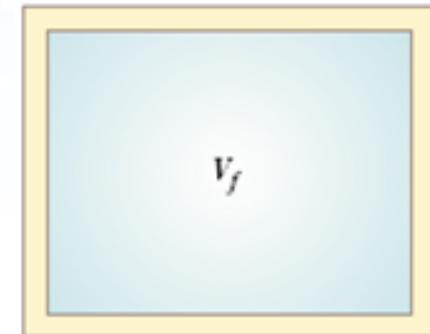
Entropía en la Escala microscópica

- Análisis estadística de movimientos moleculares
 - Teoría cinética de los gases
 - Las moléculas de gas como partículas con movimiento aleatorio
 - Cada molécula ocupa un volumen microscópico (V_m)
 - Vamos a considerar un volumen inicial (V_i) del gas ideal
 - Consideramos la probabilidad
 - una molécula en una ubicación concreta: $u_i = \frac{V_m}{V_i}$
 - (Un valor MUY pequeño)
 - Si permitimos la expansión libre del gas ideal

- Probabilidad de ubicarla: $u_i = \frac{V_m}{V_f}$



(a)



(b)

Más desorden ($\Delta S > 0$): no sabemos dónde encontrar las cosas



Conceptos/Ecuaciones a Dominar

- Máquinas Térmicas

- Eficacia térmica

$$e = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

- Segundo Principio de la Termodinámica

- Forma Kelvin-Planck ($e < 100\%$)
- Enunciado de Clausius
- Procesos Reversibles e Irreversibles

- Rozamiento
- Conducción

- Ciclo de Carnot

$$e = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

- Entropía

- Significación como *variable de estado*
- Procesos Reversibles ($\Delta S_{\text{uni}} = 0$)
- Procesos Irreversibles ($\Delta S_{\text{uni}} > 0$)
- Desorden y Energía (no) Utilizable

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$



Fin

