

Clase Auxiliar Jueves 24 de Marzo de 2008

Expresión matemática de la segunda ley:

$$dQ = TdS$$

En general esta ecuación es válida únicamente para procesos CUASIESTÁTICOS. De aquí se tiene que un *proceso adiabático cuasiestático es isoentrópico*.

Para procesos NO CUASIESTÁTICOS se diseña un proceso que conecte ambos estados (inicial y final).

PRINCIPIO DEL CRECIMIENTO DE LA ENTROPÍA

“En todo sistema adiabáticamente aislado la entropía no puede jamás decrecer”.

COROLARIOS:

1. Un sistema que ha sufrido una transformación adiabática en la que ha variado su entropía no puede ser vuelto a su estado original en forma adiabática.
2. En un sistema adiabáticamente aislado, la entropía tiende a un máximo.

En general, para dos sistemas que se encuentran independientemente en equilibrio, se tiene que:

$$S_C = S_A + S_B$$

$$\Delta S_C = \Delta S_A + \Delta S_B$$

Entropía del Universo

$$S^* = S + S^\circ \geq 0$$

Con S^* : entropía del universo

S : entropía del sistema considerado

S° : entropía de todos los cuerpos exteriores susceptibles de interactuar directa o indirectamente con él durante una transformación.

El signo = corresponde a *transformaciones reversibles*¹, en las que sistema y medio deben transformarse cuasiestáticamente y debieran por lo tanto ser reestablecidos a su forma original de manera cuasiestática.

La desigualdad corresponde a procesos irreversibles (puramente no cuasiestáticos o debidos a efectos disipativos).

Desigualdad de Clausius

¹ Límite ideal lógico donde todo frotamiento se ha reducido a cero encontrándose además en equilibrio térmico con el exterior.

De la primera ley:

$$dU = dQ - dW$$

$$dU = dQ_{rev} - dW_{rev} = dQ_{irrev} - dW_{irrev}$$

$$dQ_{irrev} = dQ_{rev} - (dW_{rev} - dW_{irrev})$$

Se tiene que $dW_{rev} > dW_{irrev}$ debido a efectos disipativos que tienen lugar durante las transformaciones. Además $dQ_{rev} = TdS$

Con todo esto

$$dQ \leq TdS$$

En los procesos irreversibles el calor transferido dQ por parte del sistema no puede ser expresado en términos de sus variables termodinámicas por lo que debe recurrirse, para su evaluación, a las transformaciones correspondientes del medio exterior.

$$\Delta S^{\circ}_{irrev} > \Delta S^{\circ}_{rev}$$

$$\Delta S^{\circ}_{irrev} = \int_1^2 - \frac{dQ_{irrev}}{T'} \quad \Delta S^{\circ}_{rev} = \int_1^2 - \frac{dQ_{rev}}{T'}$$

Entonces,

$$\int_1^2 \frac{dQ_{irrev}}{T'} < \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T'}$$

En los procesos reversibles la temperatura T del sistema es permanentemente igual a la temperatura externa T' . En los fenómenos no cuasiestáticos no se puede siquiera hablar de temperatura del sistema.

Como

$$\int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T'} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

Entonces

$$\int_1^2 \frac{dQ_{irrev}}{T'} < S_2 - S_1$$

Por otra parte

$$\int_1^2 \frac{dQ_{irrev}}{T'} - \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T'} < 0$$

y teniendo en cuenta que en un proceso reversible

$$- \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T'} = \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T'}$$

la desigualdad anterior se convierte en

$$\int_1^2 \frac{dQ_{irrev}}{T'} + \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T'} < 0$$

Finalmente se tiene que

$$\oint \frac{dQ}{T'} \leq 0$$

< ciclo parcial o totalmente irreversible

= ciclo reversible

Para el caso en que el sistema se encuentra térmicamente aislado de su medio exterior $dQ_{irrev} = 0$ y la desigualdad $\int_1^2 \frac{dQ_{irrev}}{T'} < S_2 - S_1$ muestra nuevamente $S_2 > S_1$ en procesos irreversibles, que con la nueva terminología no es otra cosa que el principio del crecimiento de la entropía.

Para *procesos reversibles*, la variación real de entropía se tiene de la integración directa de la expresión $dS = \frac{dQ}{T}$ (siendo necesario conocer S_0 u obtenerla como cte de integración)

Para *procesos irreversibles* la variación real de entropía, no se puede calcular directamente la transformación irreversible. En este caso, se busca una transformación reversible imaginaria adecuada que permita alcanzar los estados extremos dados para el sistema, llevando luego a cabo la integración correspondiente:

$$S_2 - S_1 = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

donde dQ_{rev} se refiere a la transformación reversible imaginaria elegida.

FUENTE: "FÍSICA TÉRMICA" PATRICIO MARTENS.

Problema 1

Calcular la variación de Entropía de:

- Un proceso Isocórico
- Una fuente Calórica²
- Una expansión libre adiabática de un gas ideal
- El enfriamiento de una masa de gas ideal desde T_1 hasta T_2 (temperatura de una fuente)

Solución:

- a) Proceso Isocórico $\rightarrow V = \text{constante}$

Para procesos cuasiestáticos se cumple que: $dQ = TdS$ (1)

En este caso

$$dQ = dU + PdV$$

Pero $dV = 0 \rightarrow dQ = dU$

$$U(T, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Sabemos que $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$. Además, como el proceso es isocórico, tenemos

que:

$$dQ = C_V dT$$

Reemplazando en (1) y desarrollando, se tiene finalmente que

$$\Delta S = \int_1^2 C_V \frac{dT}{T}$$

- b) Fuente Calórica.

Nuevamente, para procesos cuasiestáticos se cumple que: $dQ = TdS$

Una fuente calórica absorbe o entrega calor a temperatura constante T_0 . El sistema interactúa con la fuente, luego $Q_{fuente} = -Q_{sistema}$.

Entonces,

$$(\Delta S)_{fuente} = \frac{-Q_{sistema}}{T_0}$$

- c) La expansión libre adiabática de un gas ideal es un proceso no cuasiestático, por lo que hay que escoger algún proceso cuasiestático que permita alcanzar ambos

² Se denomina como una fuente calórica a un sistema de una capacidad calórica tal que la transferencia de cualquier Q no altere su temperatura T_0 .

estados (inicial y final). Esto puede hacerse debido a que la Entropía es una función de estado (depende únicamente de los puntos inicial y final).

Paredes adiabáticas $\rightarrow \Delta Q = 0$

No trabajo entre sistema y medio $\rightarrow \Delta W = 0$

Esto implica que $\Delta U = 0$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Elegimos un proceso isotérmico en que la temperatura es la temperatura inicial (que es igual a la temperatura final) de esta forma se tiene que $\Delta U = 0$ pues $\Delta U = C_v \Delta T$.

$$dQ = dU + PdV$$

Tenemos que $dU = 0$ y además de $PV = nRT$ se tiene que $P = \frac{nRT}{V}$

Reemplazando:

$$dQ = nRT \frac{dV}{V}$$

Finalmente, en (1) y desarrollando

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

En cuanto a la variación de entropía del universo en este proceso, dado que está aislado del sistema exterior $\Delta S^o = 0$. Por lo tanto

$$\Delta S^* = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

d) Se tiene una masa de gas ideal a temperatura T_1 y a volumen constante en contacto con una fuente fría (T_2). Este es un proceso irreversible pues el calor no puede pasar desde la fuente fría hacia la masa de gas ideal que está a mayor temperatura. Para calcular la variación de entropía del universo, calculamos:

a) Variación de entropía de la fuente. (calculado en la parte b) de esta pregunta $Q = C_v(T_2 - T_1)$ calor cedido por el gas a la fuente

$$(\Delta S)_{fuente} = - \frac{C_v(T_2 - T_1)}{T_2}$$

b) Variación de entropía del gas (proceso no cuasiestático)

El proceso alternativo utilizado es una serie de fuentes a temperaturas crecientes. La diferencia entre el gas y las fuentes será infinitesimal (proceso cuasiestático).

$$\Delta S = \int \frac{Q_{rev}}{T} = \int \frac{C_V dT}{T}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Luego,

$$\Delta S^* = \frac{-C_V(T_2 - T_1)}{T_2} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Problema 2

Considere un neumático de V_0 que funciona a una presión P_0 , y estando a T_0 se revienta. Considerando que el aire externo está a P_{ext} y T_{ext} , se desea calcular la variación de entropía del aire que estaba en el neumático y de los alrededores debido a la explosión.

Para poder resolver este complejo problema se inventa un proceso equivalente con transferencia de calor que lleve al aire del neumático a la misma presión y temperatura finales mediante una disminución de presión a volumen constante y una posterior expansión del neumático a presión constante.

Solución:

Consideramos el aire como gas ideal.

Condición inicial: $P_0 V_0 = nRT_0$

Condición final: $P_{ext} V_2 = nRT_2$

Tenemos dos procesos, uno a V cte y otro a P cte. De aquí,

Condición intermedia: $P_{ext} V_{int} = nRT_{int}$

a) Proceso a V cte.

Proceso cuasiestático: $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$

En un proceso a V cte. para un gas ideal, se tiene que $dQ_1 = C_V dT$

Entonces

$$\Delta S_1 = \int_{T_0}^{T_{int}} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_{int}}{T_0}$$

b) Proceso a P cte.

En un proceso a P cte. para un gas ideal, se tiene que $dQ_2 = C_p dT$

Entonces

$$\Delta S_2 = \int_{T_{\text{int}}}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_{\text{int}}}$$

o también $dQ_2 = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV$

$$\Delta S_2 = \int_{T_{\text{int}}}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_{\text{int}}}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_2}{T_{\text{int}}} + nR \ln \frac{V_2}{V_{\text{int}}}$$

Luego,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \ln \frac{T_{\text{int}}}{T_0} + C_P \ln \frac{T_2}{T_{\text{int}}}$$

o

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \ln \frac{T_2}{T_0} + nR \ln \frac{V_2}{V_{\text{int}}}$$

En los alrededores:

$$\Delta S^{\circ} = - \frac{(Q_1 + Q_2)}{T_2} = - \frac{C_V(T_{\text{int}} - T_0)}{T_2} - \frac{C_P(T_2 - T_{\text{int}})}{T_2}$$

Problema 3

Determinar la variación de entropía de un gas ideal que se expande adiabática e irreversiblemente contra una presión externa constante P_0 hasta que ambas presiones se equilibran.

Hint 1: Asuma que la entropía depende de la presión y de la temperatura.

Hint 2: Demuestre que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Solución:

Primero, demostremos el Hint 2 calculando $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ y $- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ y viendo que efectivamente ambos resultados son iguales:

$$H = U + PV$$

$$dH = (dU + PdV) + VdP$$

$$dQ = dH - VdP$$

$$dQ = TdS = dH - VdP$$

$$TdS = C_p dT - VdP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\frac{V}{T} = -\frac{nRT}{P} \cdot \frac{1}{T} = -\frac{nR}{P} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Ahora,

$$\text{Sea } S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

De la segunda indicación $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ y como $V = \frac{nRT}{P}$ entonces:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\frac{nR}{P}$$

Para encontrar $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ desarrollamos dS por definición y usamos la condición de gas ideal.

Para procesos adiabáticos reversibles, $dQ = TdS$

$$dQ = dU + PdV$$

$$dQ = dH - VdP - PdV + PdV$$

$$dQ = dH - VdP$$

Para gas ideal, se tiene que $dH = C_p dT$

Entonces

$$dQ = C_p dT - VdP$$

Usando que $dQ = TdS$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

Para un proceso a P cte

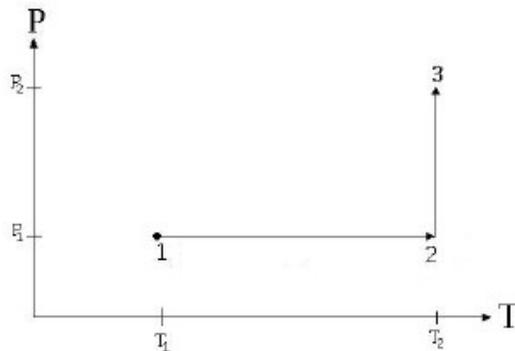
$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{C_p}{T}$$

Reemplazando en la ecuación original

$$dS = -\frac{nR}{P}dP + \frac{C_p}{T}dT$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

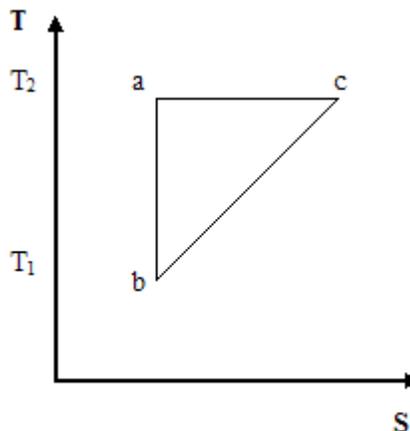
El proceso se dividió entre uno a P constante y otro a T constante por lo que gráficamente queda:



Problema 4

Un gas ideal realiza de manera reversible el ciclo abca de la figura. Se conocen las temperaturas T_1 y T_2 con $T_1 < T_2$.

- Calcule ΔH y ΔS del ciclo.
- ¿Qué signo tienen los calores intercambiados por el sistema en procesos ab, bc y ca? Y diga cuáles son cedidos o absorbidos por el gas.
- Expresa el cociente de W_{neto} (trabajo realizado por o sobre el gas en el ciclo) y el calor cedido por el gas al ambiente en función de T_1 y T_2 .



Solución:

a) ΔH y ΔS son nulas en el ciclo, pues son funciones de estado y dependen sólo de los estados inicial y final, que en este caso corresponden al mismo punto.

b) Dado que todos los procesos son reversible, el calor se puede determinar como:
 $\delta q_{rev} = TdS$

Al igual que en un diagrama PV el W es la integral bajo la curva, en un diagrama TS, la integral bajo la curva corresponde al calor.

Proceso ab: La variación de entropía es nula, luego, el calor involucrado en el proceso también es nulo.

Proceso bc: La variación de entropía es positiva, luego, el calor involucrado en el proceso es positivo. CALOR ABSORBIDO POR EL GAS. (Se puede decir que cuando aumenta la entropía, aumenta el desorden de las moléculas. En este caso, al recibir calor, las moléculas de gas aumentan su energía cinética por lo que se desordenan, aumentando la entropía).

Proceso ca: La variación de entropía es negativa, luego, el calor involucrado en el proceso es negativo. CALOR CEDIDO POR EL GAS. (En este caso las moléculas del gas, al ceder calor, disminuyen su energía cinética, disminuye el desorden, disminuye la entropía).

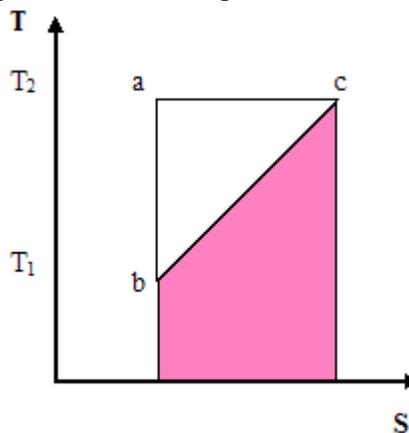
c) Utilizando la primera ley: $\Delta U = Q + W$ y que $\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T}$, se tiene que:

Proceso ab:

- $Q_{ab} = 0$ pues, del gráfico, $\Delta S = 0$
- $W_{ab} = C_V(T_1 - T_2)$ (pues $\Delta U = C_V\Delta T = W$)

Proceso bc:

- Del gráfico, sabiendo que el calor corresponde al área bajo la curva:

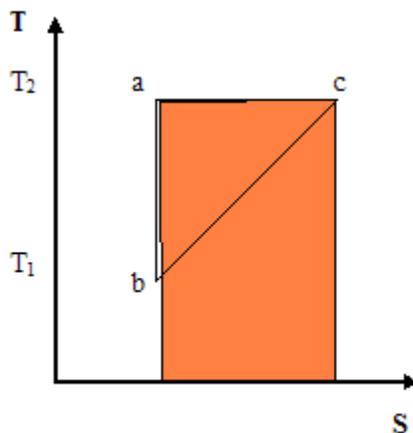


$$Q_{bc} = T_1(S_c - S_b) + \frac{(T_2 - T_1)(S_c - S_b)}{2} \quad \text{Calor absorbido por el gas}$$

- $W_{bc} = \Delta U_{bc} - Q_{bc} = C_V(T_2 - T_1) - T_1(S_c - S_b) - \frac{(T_2 - T_1)(S_c - S_b)}{2}$

Proceso ca:

- Del gráfico:



- $Q_{ca} = T_2(S_a - S_c) = T_2(S_b - S_c)$ *Calor cedido por el gas*
- $W_{ca} = \Delta U_{ca} - Q_{ca} = -Q_{ca} = T_2(S_c - S_b)$

Luego,

$$\begin{aligned} W_{neto} &= W_{ab} + W_{bc} + W_{ca} = C_V(T_1 - T_2) + C_V(T_2 - T_1) - T_1(S_c - S_b) - \frac{(T_2 - T_1)(S_c - S_b)}{2} + T_2(S_c - S_b) \\ &= T_2(S_c - S_b) - \frac{T_2(S_c - S_b)}{2} - T_1(S_c - S_b) + \frac{T_1(S_c - S_b)}{2} \\ W_{neto} &= \frac{(T_2 - T_1)(S_c - S_b)}{2} \end{aligned}$$

Con ello:

$$\frac{W_{neto}}{Q_{cedido}} = \frac{(T_2 - T_1)(S_c - S_b)}{2} \times \frac{1}{T_2(S_b - S_c)} = \frac{T_1 - T_2}{2T_2}$$