Clase 12

Entropía y Equilibrio Termodinámico

• El hecho de que con el pasar del tiempo los sistemas aislados tiendan a un estado de equilibrio termodinámico corresponde al hecho de que el estado de equilibrio posee una mayor cantidad de microestados consistentes con si mismo que cualquier otro estado en el que pudiera estar el sistema.

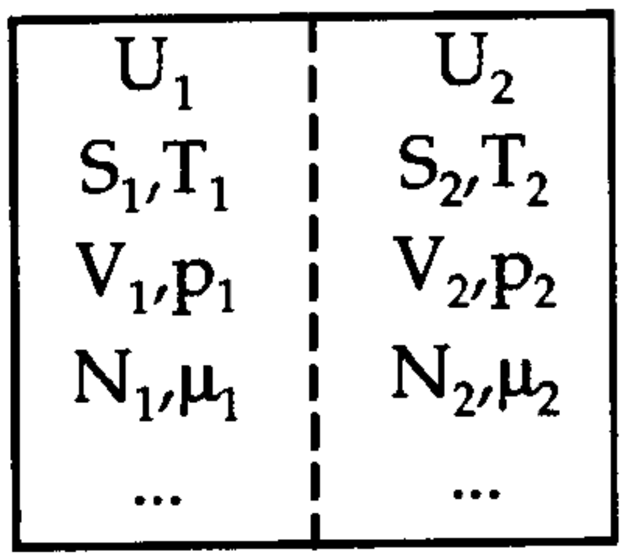
• La tendencia de los sistemas aislados a aumentar su entropía **S** (2da ley) entonces corresponde simplemente a la tendencia de dichos sistemas a acercarse a su macroestado más probable. De hecho, la entropía es una medida de el número de microestados posibles dado el macroestado de un sistema.

• Estudiemos ahora que implicancias tiene esto para el comportamiento de las variables de estado intensivas en un sistema aislado que tiende al equilibrio termodinámico.

Entropía y Equilibrio Termodinámico

• Imaginémos un sistema aislado que es dividido en dos partes por una separación imaginaria. El sistema total es caracterizado por las variables **S**, **V** y **N** y la energía total **U** depende de estas variables. El sistema está aislado y en equilibrio por lo que todas estas variables son constantes.

• Los subsistemas por otra parte pueden intercambiar calor y trabajo entre sí por lo que en principio las variables que los describen $\mathbf{S_i}$, $\mathbf{V_i}$, $\mathbf{N_i}$, $\mathbf{U_i}$ (con $\mathbf{i=\{1,2\}}$) pueden cambiar en el tiempo.



Entropía y Equilibrio Termodinámico

- Tenemos entonces que:

$$U_1 + U_2 = U = cte$$

$$S_1 + S_2 = S = cte$$

$$V_1 + V_2 = V = cte$$

$$N_1 + N_2 = N = cte$$

- Por lo tanto:

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dU_1 = -dU_2$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dS_1 = -dS_2$$

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dV_1 = -dV_2$$

$$dN = dN_1 + dN_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dN_1 = -dN_2$$

Entropía y Equilibrio Termodinámico

- Por otro lado 1ra ley nos dice que:

$$dU_1 = T_1 dS_1 - P_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 + \cdots$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 - P_2 dV_2 + \mu_2 dN_2 + \cdots$$

- Sumando tenemos que:

$$0 = dU = dU_1 + dU_2$$

$$0 = (T_1 - T_2) dS_1 - (P_1 - P_2) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1 + \cdots$$

Entropía y Equilibrio Termodinámico

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (P_1 - P_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \cdots$$

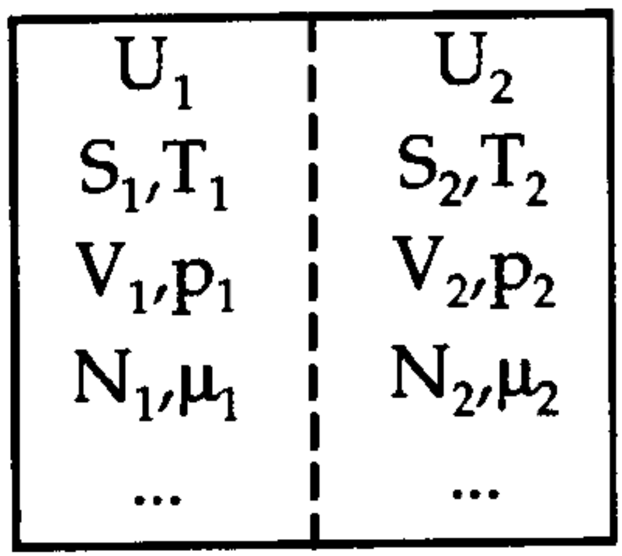
• Como **dS_1**, **dV_1**, **dN_1**, etc. pueden tener valores distintos a cero, esta ecuación implica que una condición necesaria para que el sistema esté en equilibrio termodinámico es que:

$$\boxed{T_1 = T_2}\ ,\ \boxed{P_1 = P_2}\ ,\ \boxed{\mu_1 = \mu_2}\ ,\ \cdots$$

Equilibrio Térmico

Equilibrio Mecánico

Equilibrio Químico



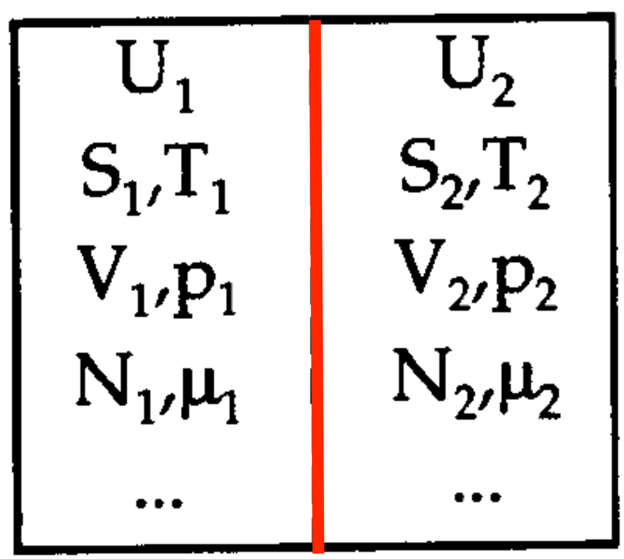
Entropía y Equilibrio Termodinámico

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (P_1 - P_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \cdots$$

- Si la pared fuera sólida y no dejara que cambie el volúmen o el número de partículas (**dV_1=0** y **dN_1=0**) no necesariamente se cumple que haya equilibrio químico y mecánico, pero siempre se cumple que haya equilibrio térmico.

$$\boxed{T_1 = T_2}\ ,\ \cancel{\boxed{P_1 = P_2}}\ ,\ \cancel{\boxed{\mu_1 = \mu_2}}\ ,\ \cdots$$

Equilibrio Térmico
~~Equilibrio Mecánico~~
~~Equilibrio Químico~~



Entropía y Equilibrio Termodinámico

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (P_1 - P_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \cdots$$

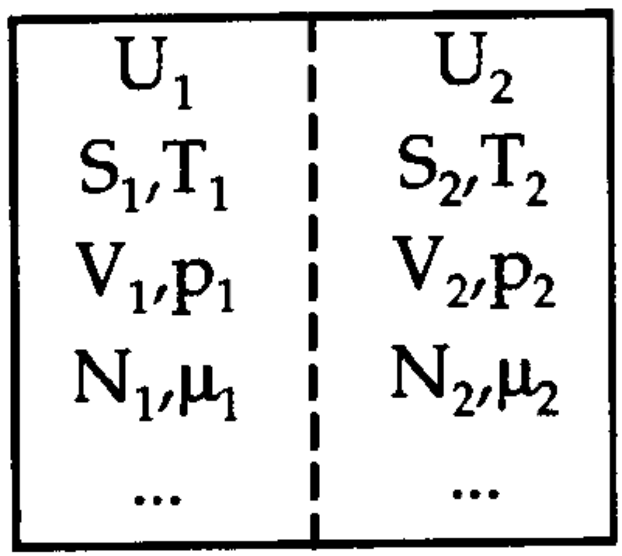
- Si el sistema parte fuera de equilibrio los tiempos de relajación pueden ser distintos para distintas variables intensivas. Por lo general primero se alcanza equilibrio mecánico, luego equilibrio termal, y luego equilibrio químico.

$$\boxed{T_1 = T_2}\,,\ \boxed{P_1 = P_2}\,,\ \boxed{\mu_1 = \mu_2}\,,\ \cdots$$

Equilibrio Térmico

Equilibrio Mecánico

Equilibrio Químico



Equilibrio Global vs. Equilibrio Local (LTE)

• Cuando un sistema está sometido a un potencial externo que afecta su energía interna, el sistema puede estar en equilibrio termodinámico pero las variables intensivas pueden tener distintos valores en distintos subvolumenes del sistema. Este es el caso por ejemplo en la atmósfera, donde la presión es función de la altura.

• En estos casos se puede hacer una aproximación de Equilibrio Termodinámico Local (LTE) en la cual se divide el sistema en partes lo suficientemente pequeñas como para que las variables intensivas puedan ser consideradas constantes dentro de cada parte, pero lo suficientemente grandes como para que cada parte contenga un número suficiente de partículas de modo que la aproximación macroscópica termodinámica sea valida para cada parte.

• Esto nos permite aplicar las leyes de la termodinámica y las ecuaciones de estado a cada parte por separado, considerando los flujos de calor, trabajo, partículas, etc. entre las distintas partes del sistema.

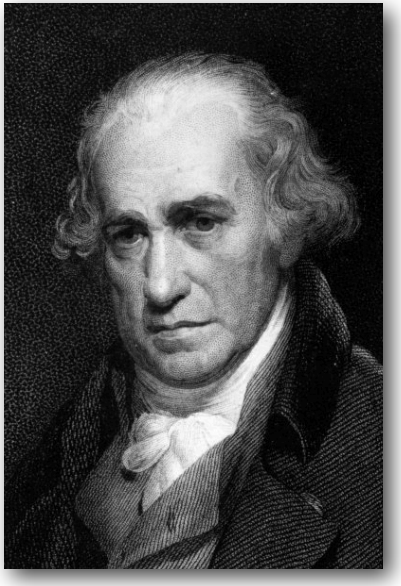
Motores Termodinámicos y Máquinas

- Históricamente ha sido un desafío muy grande el generar grandes cantidades de trabajo. Durante milenios se uso trabajo animal y humano para todo tipo de actividades. Los animales somos motores termodinámicos ineficientes que transformamos energía potencial química (alimentos+oxígeno) en trabajo.

- El desarrollo de máquinas para transformar energía potencial gravitacional en trabajo (e.g. molinos de agua) permitió la generación de grandes cantidades de trabajo, pero el trabajo solo podía producirse cerca de cursos de agua.

- Es relativamente facil generar grandes cantidades de calor a partir de reacciones químicas (e.g. combustión), nucleares (e.g. radioactividad), o simplemente utilizando fuentes naturales como el sol o calor de origen geotérmico. Para transformar ese calor en trabajo es necesario usar un "motor termodinámico".

Motores Termodinámicos y Máquinas



- La revolución industrial del siglo XIX fue impulsada principalmente por la invención del motor a vapor de rotación continua de James Watt en 1781.

- La civilización moderna se basa en el desarrollo de nuevos y más eficientes motores termodinámicos, como el motor diesel a combustión interna, las turbinas generadoras de electricidad en plantas termoeléctricas y nucleares, y las células fotovoltaicas (paneles solares)

- El mundo como lo conocemos depende de nuestra capacidad de transformar calor en trabajo.

Motores Termodinámicos y Máquinas

• Hemos visto que si un proceso lleva a un sistema de un estado a otro de manera reversible el trabajo es menor y la transferencia de calor mayor (recordar convención de signos) que si el proceso se hace de forma irreversible.

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -PdV$$

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS$$

• En un motor el sistema que hace el trabajo es sometido a un proceso cíclico, por lo que se cumple que:

$$\oint dU = 0$$

• Y como la 1ra ley se cumple sin importar si los procesos son reversibles o irreversible, tenemos que

$$\Delta U = 0 = \Delta Q_{rev} + \Delta W_{rev} = \Delta Q_{irr} + \Delta W_{irr}$$

Motores Termodinámicos y Máquinas

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -PdV$$

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS$$

$$\Delta U = 0 = \Delta Q_{rev} + \Delta W_{rev} = \Delta Q_{irr} + \Delta W_{irr}$$

• Esto implica que una máquina en la cual un sistema genera trabajo (**ΔW<0**), generará un trabajo mayor si el ciclo al cual se somete el sistema es reversible que si es irreversible. Por otro lado si se trata de una máquina que consume trabajo (**ΔW>0**), si el ciclo es reversible el sistema consumirá una cantidad menor de trabajo que si es irreversible.

• La eficiencia de un motor se maximiza para ciclos reversibles. En la realidad no existen los ciclos perfectamente reversibles porque serían infinítamente lentos, pero el ideal es acercarse lo más posible a uno.

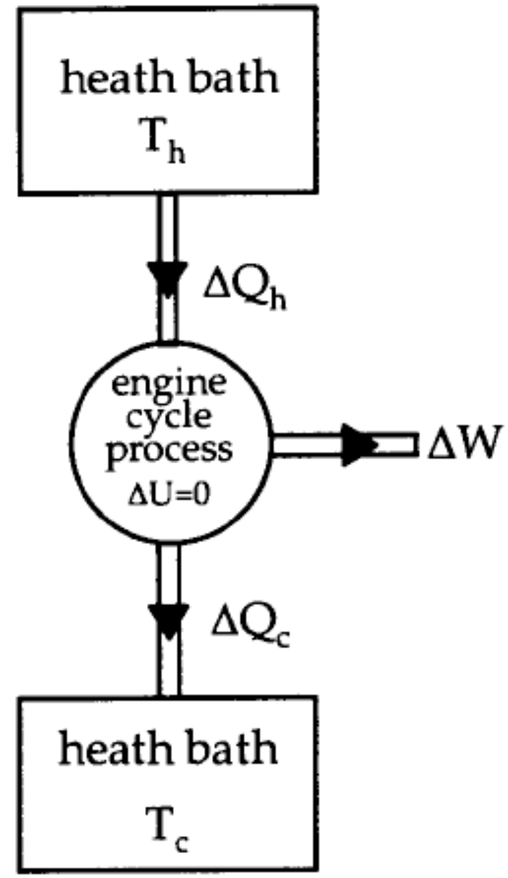
Eficiencia de un Motor Termodinámico

• Todo motor termodinámico posee tres componentes generales:

- Una fuente o reserva de calor (**$T=T_h$**) de donde se extrae la energía.

- El motor mismo en el cual un sistema es sometido a un ciclo durante el cual se transforma parte del calor absorbido en trabajo.

- Un sistema de enfriamiento (**$T=T_c<T_h$**) en donde eliminar el calor que no pudo ser convertido en trabajo.



• Un motor siempre funciona entre dos reservas térmicas. No existen motores que simplemente enfríen una reserva y generen trabajo. Este enfriamiento espontáneo de la reserva violaría la 2da ley de la termodinámica.

Eficiencia de un Motor Termodinámico

- La 1ra ley de la termodinámica nos dice que:

$$0 = \Delta Q_h + \Delta Q_c + \Delta W$$

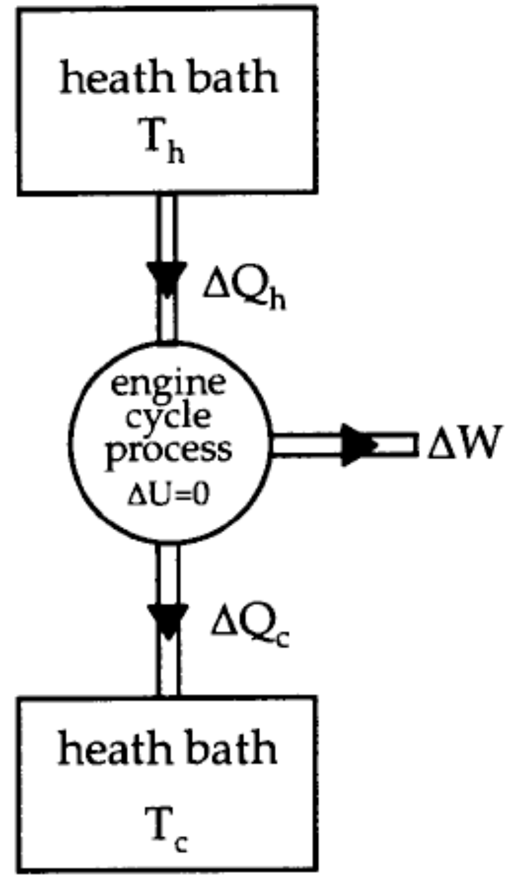
- La eficiencia se define como la cantidad de trabajo generado dividida por el calor absorbido:

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h}$$

- Como **ΔW<0** entonces tenemos que:

$$\eta_{irr} < \eta_{rev} = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_h} = \frac{\Delta Q_h + \Delta Q_c}{\Delta Q_h}$$

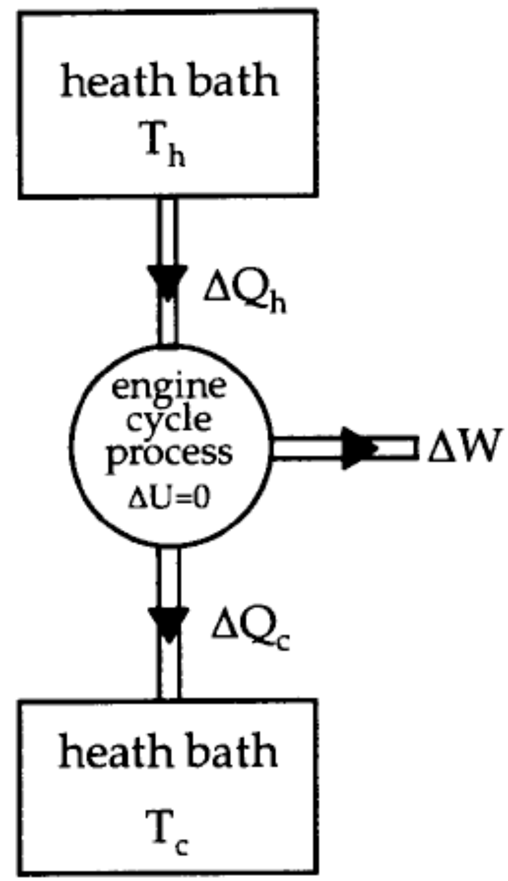
- Esto se cumple para un motor termodinámico arbitrario.



Eficiencia de un Motor Termodinámico

- Cuando estudiamos el ciclo de Carnot vimos que

$$\frac{\Delta Q_h}{T_h} + \frac{\Delta Q_c}{T_c} = 0$$



implicaba que la eficiencia era:

$$\boxed{\eta_{rev} = \frac{\Delta Q_h + \Delta Q_c}{\Delta Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}}$$

- Ahora que hemos definido la entropía podemos generalizar este resultado a todo motor termodinámico, (aunque siga un ciclo distinto al de Carnot). Tenemos que

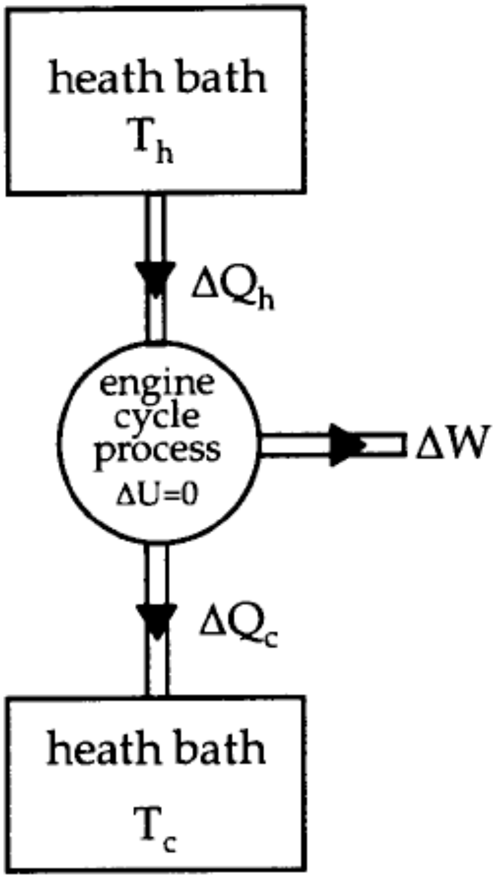
$$\delta Q_h = T_h dS \quad ; \quad \delta Q_c = -T_c dS$$

donde **dS** es el cambio en la entropía del sistema debido a la absorción de calor. Por lo que la expresión es válida para cualquier ciclo reversible.

¿Como es que dS≠0 si el sistema está siempre en equilibrio?

Eficiencia de un Motor Termodinámico

$$\boxed{\eta_{rev} = \frac{\Delta Q_h + \Delta Q_c}{\Delta Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}}$$



• Por lo tanto todo motor termodinámico funciona de forma más eficiente si la diferencia de temperaturas (**T_h-T_c**) es mayor, y solo se puede alcanzar un 100% de eficiencia si **T_c=0 K**.

• Es importante destacar que esta ecuación se debe cumplir para TODO motor termodinámico, independiente del material que componga el sistema que hace el trabajo, el diseño del motor, o el ciclo que siga el sistema. Si ese no fuera el caso y existiesen dos ciclos con eficiencias distintas trabajando entre fuentes y depósitos de calor a las mismas temperaturas, entonces podríamos violar la 2da ley de la termodinámica.

Eficiencia de un Motor Termodinámico

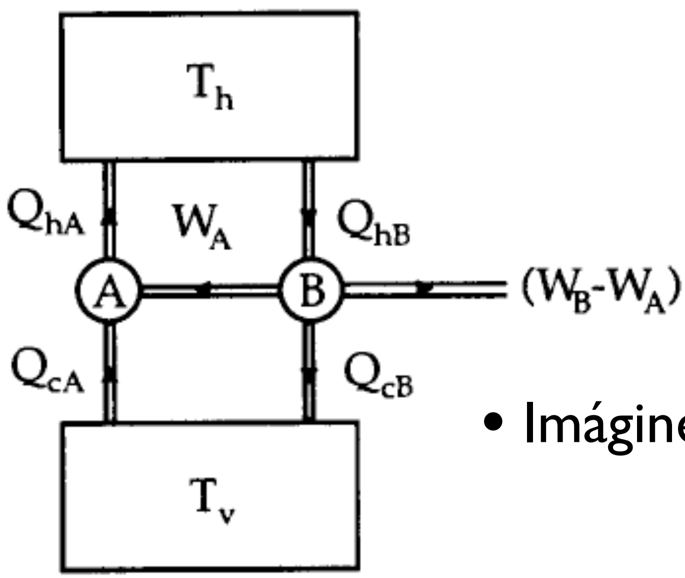
• Si tuviéramos dos motores **A** y **B** trabajando reversiblemente entre dos reservas con temperaturas $\mathbf{T_h}$ y $\mathbf{T_c}$ y tuviéramos que $\boldsymbol{\eta_B > \eta_A}$ podríamos invertir el modo de operación de **A**, y operarlo usando el trabajo generado por **B** para transferir calor desde la reserva fría a la caliente tal como muestra la figura. Para los valores absolutos de los trabajos y calores involucrados tendríamos:

$$W_A = \eta_A Q_{hA}$$

$$W_B = \eta_B Q_{hB}$$

$$Q_{cA} = Q_{hA} - W_A$$

$$Q_{cB} = Q_{hB} - W_B$$



• Imáginemos que ajustamos los motores de modo que

$$Q_{hA} = Q_{hB} = Q_h$$

• En ese caso $\mathbf{W_B > W_A}$ y el sistema completo genera un trabajo total $\mathbf{W_B - W_A}$.

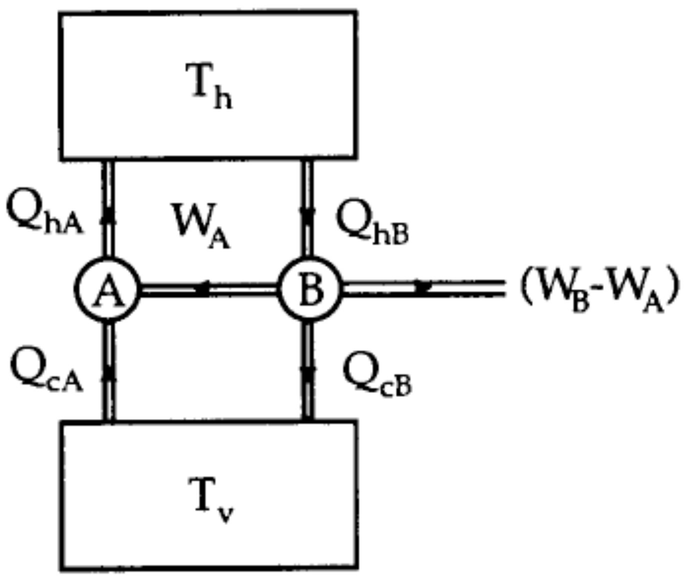
Eficiencia de un Motor Termodinámico

$$Q_{hA} = Q_{hB} = Q_h$$

• En ese caso la reserva caliente se mantiene a temperatura constante y como $\boldsymbol{\eta_B > \eta_A}$ tenemos que:

$$Q_{cA} = (1 - \eta_A)Q_h > Q_{cB} = (1 - \eta_B)Q_h$$

$$W_B - W_A = (\eta_B - \eta_A)Q_h$$



• Como el flujo neto de energía a la reserva caliente es cero, ésta puede ser eliminada, o podemos considerarla parte de la máquina.

•Hemos creado una máquina que efectivamente remueve calor desde la reserva fría y genera trabajo. Esta máquina no viola la 1ra ley pero si viola la 2da ley. Si la pongo en una pieza, la pieza se va a enfriar espontáneamente mediante la generación de trabajo.

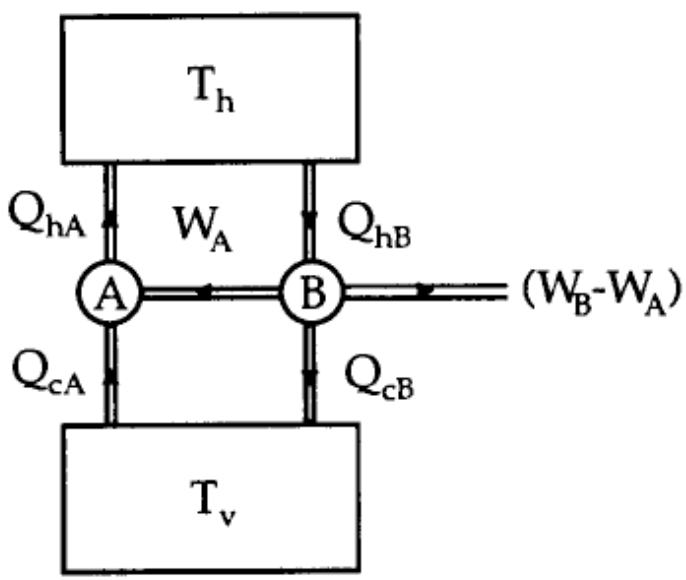
Eficiencia de un Motor Termodinámico

- La única forma de no violar la segunda ley es que:

$$Q_{cB} - Q_{cA} = W_B - W_A = (\eta_B - \eta_A)Q_h = 0$$

- Por lo tanto se debe cumplir que:

$$\boxed{\eta_B = \eta_A = \frac{T_h - T_c}{T_h}}$$



- Se ha tratado en vano de diseñar una de estas máquinas que respetan la 1ra ley pero violan la segunda y todo intento ha sido infructuoso.

- Esto demuestra también que la eficiencia del ciclo de Carnot es la eficiencia máxima que puede tener cualquier otro ciclo si es que es realizado de manera reversible.

Trabajo en un Motor Termodinámico

• En los diagramas **PV** y **TS** el trabajo generado está dado por el área dentro del ciclo:

$$\Delta W = -\oint PdV = \oint TdS$$