Parte 4: Segunda ley de la termodinámica:

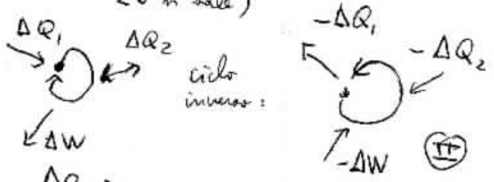
I) Ciclo de Carnot y sus implicaciones: (profundas)

Recordamos el Teorema de Carnot: los motores reversibles tienen la misma eficiencia y es máxima.

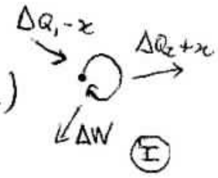
"Prueba":

(flechas: >0 si llegue, <0 si sale)

consideremos un motor reversible:



a) imaginemos que existe un motor más eficiente:
(con las mismas 2 fuentes: misma θ_1 y θ_2) $x>0$

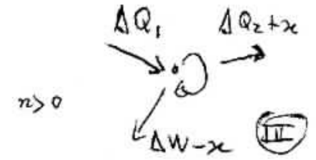


flujos netos en $C_I + C_{II} \Rightarrow$

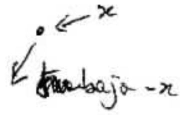
: puedo pasar calor de una fuente fría a una fuente caliente, sin realizar trabajo (viola la ley cero: calor fluye de caliente a frío)

imposible

b) entonces la siguiente situación también es imposible:



$C_{(III)} + C_{(II)} \Rightarrow$



en un ciclo, todo el calor se convierte en trabajo.

imposible.

Conclusión: Ningún motor puede tener una eficiencia mayor a la de un motor reversible.

Corolario: se aplica a los motores reversibles también $\Rightarrow$ todos los motores reversibles tienen la misma eficiencia.

calculamos $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ para el ejemplo del gas ideal con 2 isotermas y 2 adiabáticas; es un motor reversible.

$\Rightarrow$ todos los motores reversibles tienen $\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$

independiente de la sustancia.

II Escala absoluta de temperatura :

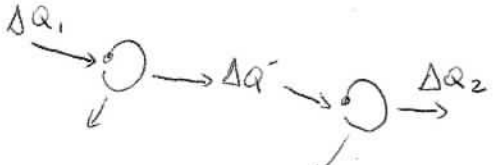
Cambiamos de notación : temperatura $T \to \theta$, alguna escala de temp. (°C, F...)
medida con algun termómetro

recordamos que para cualquier motor , $\eta = 1 + \frac{\overbrace{\Delta Q_2}^{<0}}{\underbrace{\Delta Q_1}_{>0}}$ (definición $-\frac{\Delta W}{\Delta Q_1}$ + conservación En.)

para motores reversibles, $\eta = \eta_R$, independiente del motor (substancia). Entonce η_R depende de alguna propiedad de la fuente "1" y "2". Una propiedad natural a considerar para una fuente de calor es su temperatura :

$$\eta_R = 1 - f(\theta_2, \theta_1) \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = -f(\underset{\text{frie}}{\theta_2}, \underset{\text{caliente}}{\theta_1})$$

podemos imaginar un motor con una fuente intermedia de calor, θ'



$$\theta_1 > \theta' > \theta_2$$

este motor tiene la misma eficiencia que el anterior :

de la identidad: $\frac{\overset{<0}{\Delta Q'}}{\Delta Q_1} \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q'} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$

$$\Rightarrow -\underbrace{\left(\frac{\Delta Q'}{\Delta Q_1}\right)}_{f(\theta', \theta_1)} \underbrace{\left(\frac{\Delta Q_2}{-\Delta Q'}\right)}_{f(\theta_2, \theta')} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

$$\Rightarrow \quad -f(\theta', \theta_1)\, f(\theta_2, \theta') = -f(\theta_2, \theta_1) \qquad (1)$$

$$\Rightarrow f(\theta_2, \theta') = \frac{f(\theta_2, \theta_1)}{f(\theta', \theta_1)}$$

esto es una fct de θ_2 y θ' solamente, indep. de θ_1, que puede ser arbitrario.

$$\Rightarrow f(\theta_2, \theta') = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta')}$$

o $\boxed{f(\theta_2, \theta_1) = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)}}$ vemos que esta forma cumple con (1).

Interpretación y consecuencias:

a) $\theta \xmapsto{F} F(\theta)$ cambio de escala de temperatura
(temperatura $\longrightarrow$ otra temperatura)

esta escala es especial $\quad \eta_R = 1 - \dfrac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)}$ y sabemos que $\eta_R \leq 1$

(si $\eta_R > 1 \Rightarrow$ crear trabajo de la nada) $\Rightarrow$ $F(\theta) > 0$ siempre.
movimiento perpetuo

$\begin{cases} F(\theta_2) < 0 \\ F(\theta_1) > 0 \end{cases}$

es una escala absoluta: $\exists F /$
no hay temperaturas negativas.

$$\boxed{F(\theta) \equiv T} > 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

y $T_2 = 0 \rightarrow$ efficiencia 1, cero absoluto.
(Lord Kelvin, alias William Thomson -(1824-1907))

b) relación entre temperaturas y flujos de calor en el sistema:

$\begin{cases} -\Delta Q_2 \rightarrow |\Delta Q_2| \\ \Delta Q_1 \longrightarrow |\Delta Q_1| \end{cases}$ (*) Reversible: $\dfrac{|\Delta Q_2^{(R)}|}{|\Delta Q_1^{(R)}|} = \dfrac{T_2}{T_1}$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{|\Delta Q_2^{(R)}|}{T_2} = \frac{|\Delta Q_1^{(R)}|}{T_1}}$$

los flujos en el motor son proporcionales a las temperaturas de las fuentes

también se puede escribir: $\boxed{\dfrac{\Delta Q_2}{T_2} + \dfrac{\Delta Q_1}{T_1} = 0}$

* Irreversible: los verdaderos motores

$$\eta = 1 - \frac{|\Delta Q_2|}{|\Delta Q_1|} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{|\Delta Q_2|}{T_2} > \frac{|\Delta Q_1|}{T_1}}$$

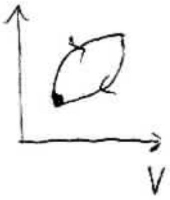
en resumen:

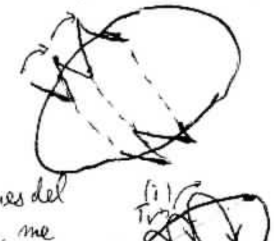
reversible: $+\dfrac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = -\dfrac{T_2}{T_1} \Rightarrow \boxed{\dfrac{\Delta Q_2}{T_2} + \dfrac{\Delta Q_1}{T_1} = 0}$ (1)

irreversible: $\underset{<0}{\left\{\dfrac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}\right.} < -\dfrac{T_2}{T_1} \Rightarrow \boxed{\dfrac{\Delta Q_2}{T_2} + \dfrac{\Delta Q_1}{T_1} < 0}$ (2)

III) Entropía y segunda ley de la termodinámica:

a) Entropía: Clausius (1822-1888) generalizó Eq. (1) a cualquier ciclo reversible (no solamente Carnot)





descomposición de cualquier contorno en N ciclos de Carnot, $N \to \infty$. Las líneas punteadas se cancelan porque se recorren 2 veces en sentidos contrarios.

despues del ciclo, me brinco al siguiente

$$\sum \left(\frac{\Delta Q_2^{(i)}}{T_2^{(i)}} + \frac{\Delta Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} \right) = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

entonces $\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$

$\Rightarrow \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ es una diferencial exacta para cualquier proceso termodinámico reversible.

$\Rightarrow \exists$ una cantidad de estado, S, tal que

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}}$$

para un sistema en un proceso reversible infinitesimal.

S: entropía $[S] = J\,K^{-1}$, introducido por Rudolf Clausius (1850)
("calor reducido", antes)

propiedad de S: $\oint dS = 0$, a cada estado de equilibrio le corresponde un único valor de S.
A pesar de que dS se define a través de un proceso, el cambio dS no depende del camino o proceso
$\Rightarrow \int_i^f dS = S_f - S_i$ - El proceso puede ser irreversible (si es el caso, $dS \neq \frac{\delta Q}{T}$).

b) Entropía y procesos irreversibles:

Consideremos un ciclo recorrido por un motor menos eficiente que un motor reversible. Vimos que, para un proceso tipo Carnot:

$$\frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} < 0 \xrightarrow[\text{Clausius con los } N\to\infty \text{ ciclos.}]{\text{mismo argumento à la}} \boxed{\oint \frac{\delta Q_{irr}}{T} < 0}$$ desigualdad de Clausius.

$$\downarrow$$

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$ más general (rev. + irrev.)

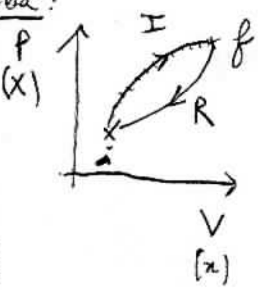
igualdad para rev.

Ahora queremos demostrar la siguiente desigualdad:

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}}$$ para cualquier proceso, no necesariamente cíclico.

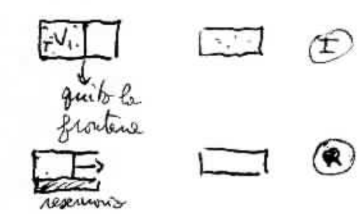
igualdad para rev.

Prueba:



Supongo que puedo ir de un estado inicial a un estado final por un camino irrev. (I) o por camino rev. (R)

ejemplo: (gas ideal)



el proceso $iIfRi$ no es completamente reversible:

$\Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ de Clausius

$$\int_{iIf} \frac{\delta Q}{T} + \int_{fRi} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_{iIf} \frac{\delta Q}{T} < -\int_{fRi} \frac{\delta Q}{T} = \int_{iRf} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\int_{iIf} \frac{\delta Q}{T} < \int_{iRf} dS \quad \text{por definición de } S$$

hago tender $i \to f$ (cambios infinitesimales)

$$\Rightarrow \frac{\delta Q_{irr}}{T} < dS \quad : \text{resultado} \ \blacksquare$$

Consecuencias de la ley $dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T}$:

* Dado que $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \delta Q_{rev} > \delta Q_{irrev}$

Un sistema recibe menos calor en un proceso irreversible. En revers., cambios de $S \leftrightarrow$ intercambios calor con entorno.

* Sistemas con fronteras adiabáticos ($\delta Q = 0$). [Caso muy importante porque es el caso del universo, en principio.]

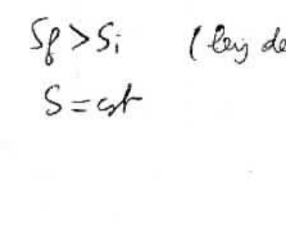
$\delta Q = 0$ (no intercambios de calor)

$\boxed{dS \geq 0}$ durante cualquier proceso, la entropía de un sistema aislado térmicamente nunca puede decrecer.

- proceso irreversible (y adiabáticos): $S_f > S_i$ (ley del incremento de la entropía)
- proceso reversible (y adiabáticos): $S = ct$

* Entropía del "universo":

aquí "universo" se define como: un sistema (A) + su entorno (B) y $A+B$ están aislados. El entorno no intercambia calor con algo aún más grande:



ojo: A, no está aislado y B, estrictamente hablando, tampoco, porque puede recibir trabajo y calor de A.

Dado que S es una cantidad extensiva, es aditiva:

$$S_U = S_A + S_B$$

$$\Delta S_U \geq 0 \Rightarrow \boxed{\Delta S_A + \Delta S_B \geq 0} \ (2^a \text{ ley})$$

$\nearrow \Delta S_A + \Delta S_B > 0$ (proc. irrev.)

$\searrow \Delta S_A + \Delta S_B = 0$ (proc. rev.)

c) Segunda ley de la termodinámica: (hay muchos enunciados posibles)

"La suma de los cambios de entropía de un sistema y su entorno nunca puede decrecer."

En el mundo real los procesos son irreversibles en general (reversibilidad = aproximación)

Hay una flecha del tiempo: el universo no puede regresar a estados de menor entropía.

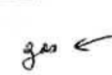
* Para un "universo" (incluye el universo), si A recorre un ciclo <u>irreversible</u> $i \to f \to i$

entonces $\Delta S_A = 0$ (S es variable de estado) $\Rightarrow$ $\Delta S_B > 0$, incrementa la entropía del exterior.

el cambio de entropía del entorno es positivo: el entorno, él, <u>no esté en un ciclo</u>.

Es una manera de distinguir, para un sistema, la diferencia entre procesos reversibles ($\Delta S_{entorno} = 0$) de procesos irreversibles ($\Delta S_B > 0$).

<u>ejemplo de ciclo irreversible</u> : T, reservorio de calor

gas  pistón con fuerzas de fricción.

* Para sistemas <u>aislados</u>, es decir sin intercambio de energía (trabajo, calor) o materia con el entorno:

$dS \geq 0 \to$ S crece y alcanza un máximo en $t \to \infty$.

$S = S_{max}$ en estados de equilibrio ~~(estados estables)~~

es más fuerte que $S = cst$ (como $U = cst$ y $T = cst$ o $P = cst$ ...)

$\to$ principio de ~~extremales~~ maximización para estados de equilibrio.

como procede la maximización: $(\underbrace{N, V, U}_{\text{variables fijas}}, \underbrace{X}_{}, Y, \ldots)$ variables desconocidas: $\mathcal{L}$, $\vec{M}$, composición química, etc...

$dS = 0$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)}_{0} dU + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)}_{0} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)}_{0} dN + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)}_{0} dX + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)}_{0} dY + \ldots$$

IV) <u>Enunciados alternos de la segunda ley</u>:

Llegamos hasta aquí a partir del teorema de Carnot, que ningún motor puede ser más eficiente que un motor reversible. Suponiendo que el teorema de Carnot es cierto, vimos la clase pasada consecuencias del teorema, que también pueden servir de definición de la segunda ley:

<u>Enunciado de Kelvin</u>: "Es imposible construir un motor que durante un ciclo completo convierta <u>todo</u> el calor que absorbe de un reservorio de calor en trabajo mecánico."

Si fuera cierto, esto implica que $\delta Q > 0$ o $\delta Q = 0$ en cualquier cambio infinitesimal, para el sistema. Como $T > 0$, esto implicaría que $\oint \frac{\delta Q}{T} > 0$, lo cual viola la desigualdad de Clausius $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$.

Enunciado de Clausius: "El calor no puede fluir de un cuerpo frío a un cuerpo caliente en contacto (sin trabajo externo)"