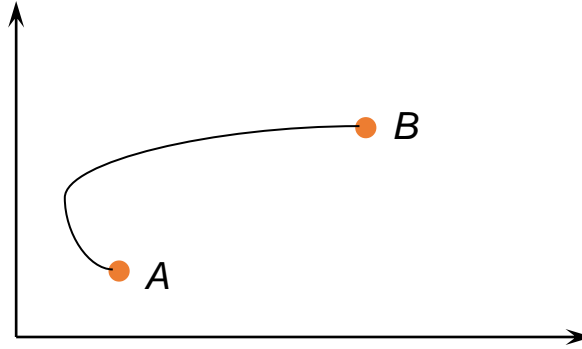


# Limitaciones de la Primera Ley de la Termodinámica

Dado un **proceso** cualquiera entre los **estados A y B**:



la **primera ley** de la Termodinámica establece que durante el proceso el sistema y los alrededores pueden intercambiar **energía** en distintas formas, pero su **valor total (en el universo)** permanece **constante (universo = sistema + alrededores)** ya que la energía no se crea ni se destruye.

# Limitaciones de la Primera Ley de la Termodinámica

La primera ley no establece nada respecto de la “dirección” del proceso.

No es posible deducir del enunciado de la primera ley si es factible que el proceso ocurra naturalmente en el sentido  $A \rightarrow B$  o en el sentido contrario  $B \rightarrow A$

Proceso Espontáneo (es factible)



Proceso No Espontáneo (no es factible)



El sentido / dirección de los procesos naturales es analizada por la Segunda Ley de la Termodinámica.

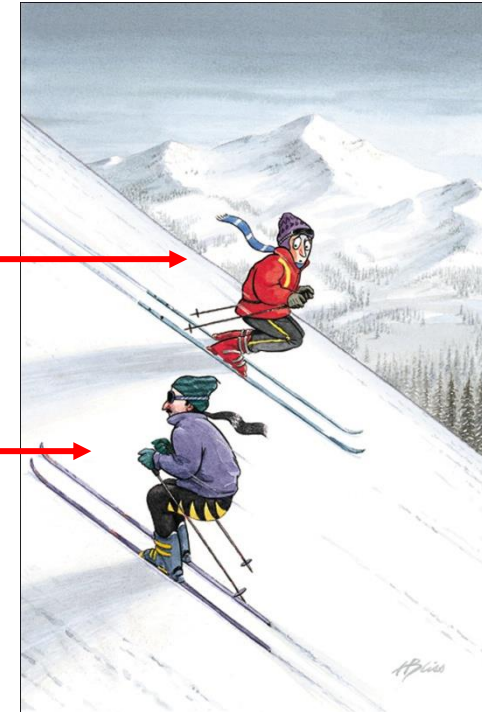
# Evidencias experimentales

- Una cascada corre cuesta abajo
- Un terrón de azúcar se disuelve en una taza de café
- El calor fluye de un objeto más caliente a un objeto más frío
- Un gas se expande en una bombilla al vacío
- El hierro expuesto al oxígeno y agua forma herrumbre

espontáneo



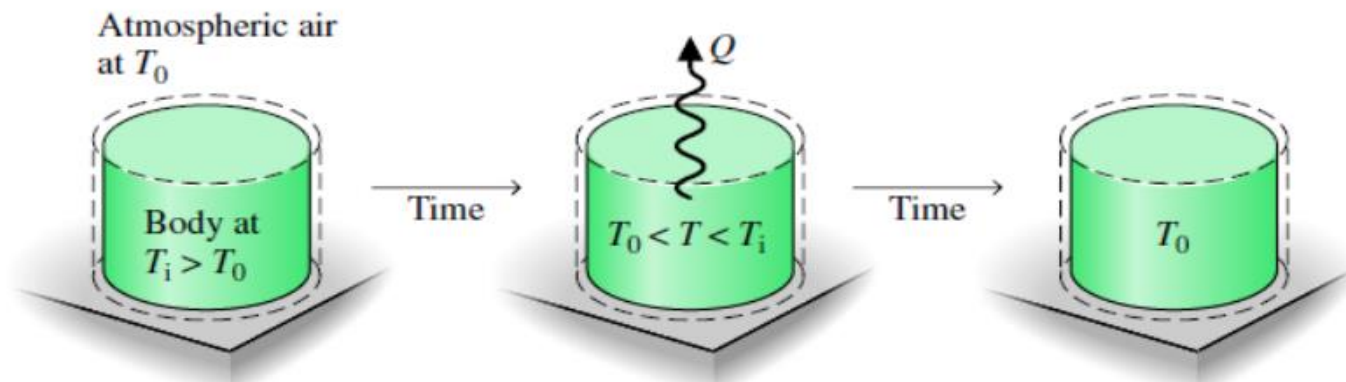
no espontáneo



# Evidencias experimentales

Un cuerpo/recipiente que se encuentra a una temperatura  $T$  distinta de la ambiente  $T_0$  ( $T - T_0 \neq 0$ ) se calentará o enfriará hasta anular la diferencia de temperatura con el medio ( $T - T_0 = 0$ ).

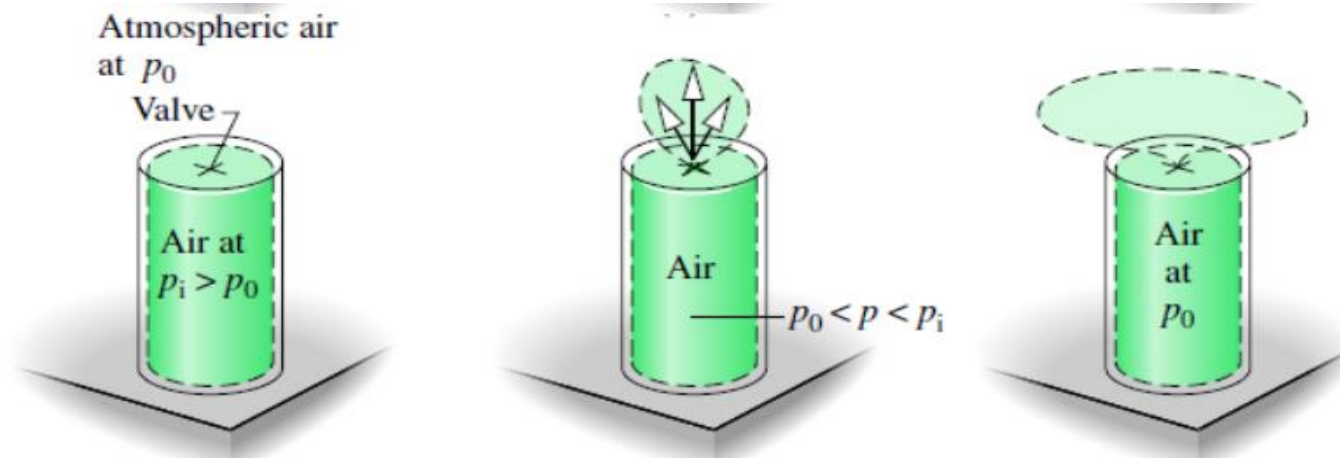
El proceso inverso no se producirá en forma natural (proceso no factible).



# Evidencias experimentales

Si se abre la válvula de un cilindro que contiene un gas a presión  $P > P_0$ , el gas **expandirá espontáneamente** hasta alcanzar la presión atmosférica ( $P = P_0$ ), dispersando su energía al medio circundante.

Nuevamente **el proceso inverso no se producirá** (proceso no factible), a menos que se consuma energía para comprimir al gas.



## Evidencias experimentales

Si se agregan a un recipiente cantidades iguales de una solución acuosa de NaCl al 2% y otra al 4%, se obtendrá una solución uniforme al 3%.

El proceso inverso de separación de la solución uniforme en dos de distinta concentración no se producirá por sí sólo (proceso no factible).

Los procesos naturales se producen en la dirección que disminuye la diferenciación (y aumenta el desorden), anulando gradientes o fuerzas impulsoras.

El universo tiende a distribuir la energía uniformemente.

No todo proceso que cumpla con la primera  
Ley puede ocurrir espontáneamente

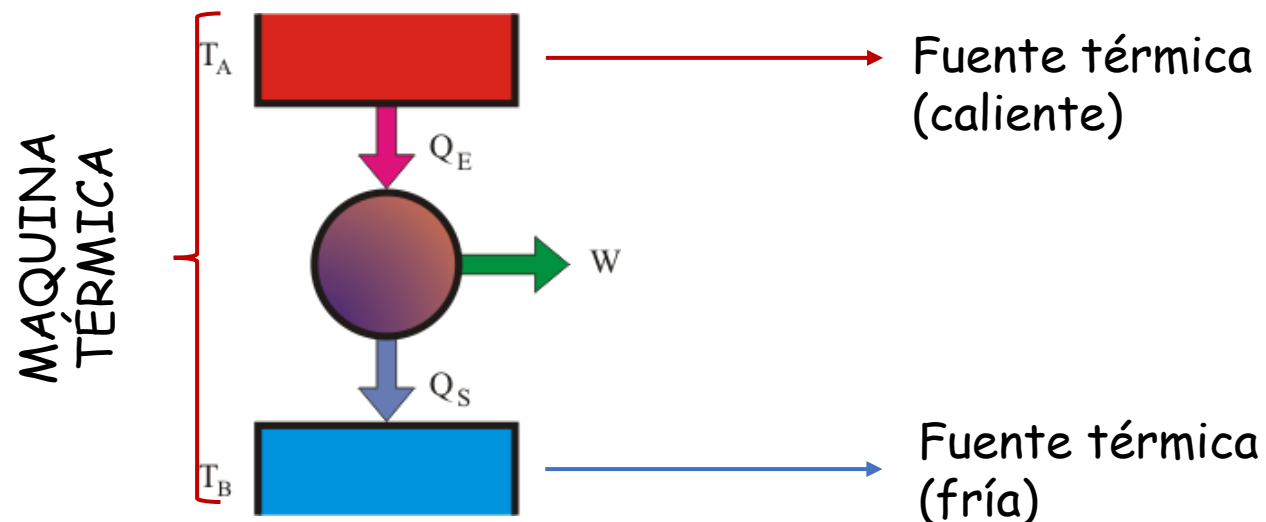


2° Ley de la Termodinámica

## Algunas definiciones

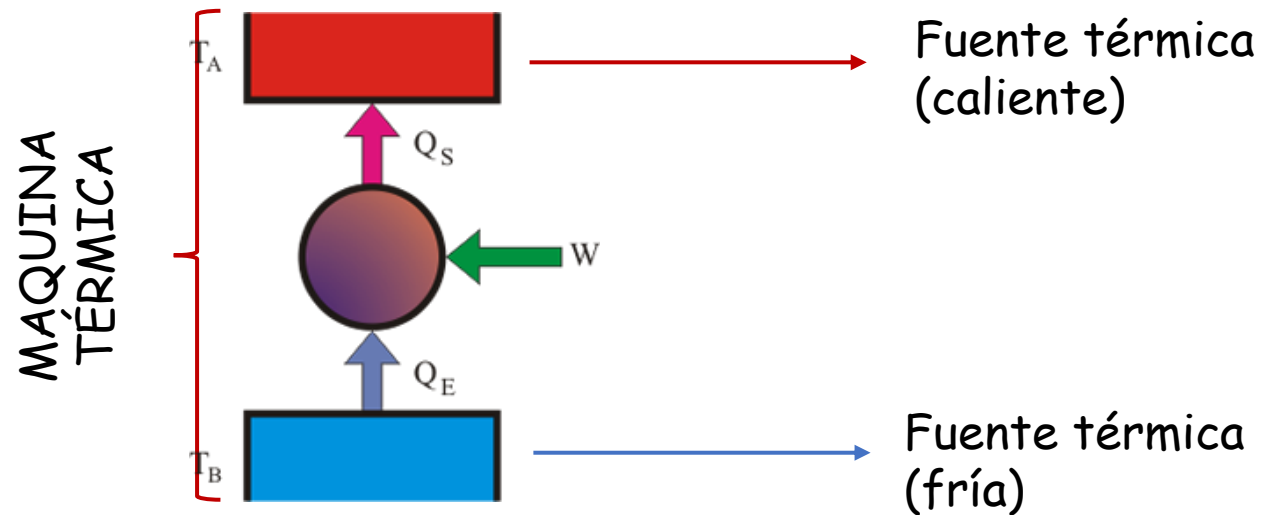
**FUENTE TÉRMICA:** Es una fuente o sumidero de calor de donde se puede extraer o a donde se puede ceder calor sin que su temperatura varíe. Podemos considerar que la fuente térmica tiene una capacidad calorífica grande (masa grande) respecto de la cantidad de calor cedida o recibida, de manera que su temperatura puede permanecer constante aunque intercambie calor.

**MÁQUINA TÉRMICA:** Dispositivo que tiene por objetivo transformar calor en trabajo mecánico. El calor proviene en general de la combustión de un material combustible. Dicho calor es absorbido por un fluido que cumple un proceso cíclico, entregando parte de la energía recibida como trabajo mecánico.



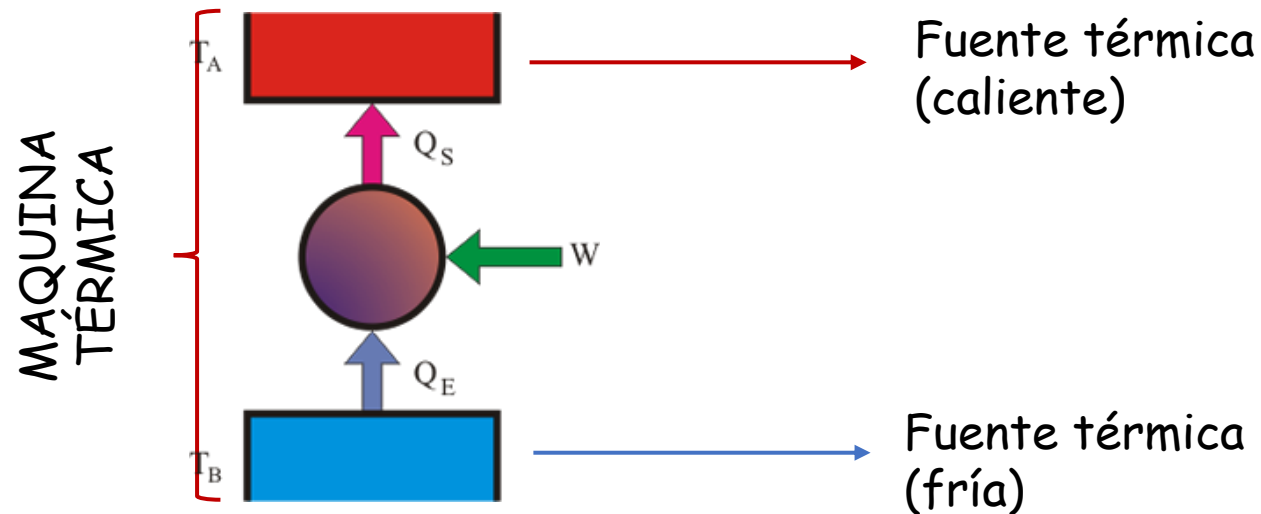
# Algunas definiciones

**MÁQUINA FRIGORÍFICA:** Dispositivo que tiene por objetivo mantener un recinto a una temperatura menor que la exterior, utilizando energía mecánica para quitar calor del recinto que quiere mantenerse a baja temperatura.



## Algunas definiciones

**BOMBA DE CALOR:** Dispositivo que tiene por objetivo mantener un recinto a una temperatura mayor que la de su entorno, utilizando energía mecánica para quitar calor del exterior e inyectándolo en el interior del recinto. Similar a la máquina frigorífica

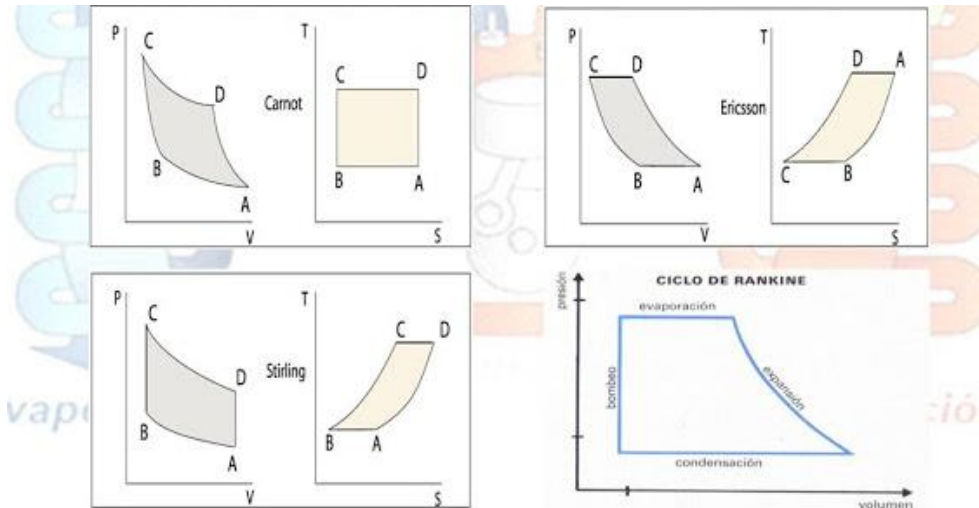


# DEFINICIÓN IMPORTANTE

TODA MÁQUINA TÉRMICA (O FRIGORÍFICA O BOMBA DE CALOR) OPERA DE FORMA CÍCLICA, ES DECIR QUE SUFRE UNA SERIE DE PROCESOS TERMODINÁMICOS TALES QUE, AL FINAL DE ELLOS, EL SISTEMA REGRESA A SU ESTADO INICIAL



LA VARIACIÓN DE TODAS LAS FUNCIONES DE ESTADO A LO LARGO DEL CICLO DEBE SER IGUAL A CERO



$$\Delta U_{ciclo} = 0$$

$$\Delta P_{ciclo} = 0$$

$$\Delta V_{ciclo} = 0$$

$$\Delta T_{ciclo} = 0$$

$$\Delta H_{ciclo} = 0$$

# Observaciones de Carnot

## Nicolás Sadi Carnot (1796 - 1832)

- En 1824 publica "Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego".
- Estudia los motores de vapor ingleses y descubre que la eficiencia del motor aumenta mientras mayor es la diferencia de temperaturas entre el vapor caliente y la temperatura ambiente
- Para que una máquina térmica produjera trabajo mecánico continuo es necesario que intercambie calor entre dos fuentes.
- Descubre que la eficiencia no depende del fluido utilizado sino de la diferencia de temperaturas entre la fuente caliente y la fría



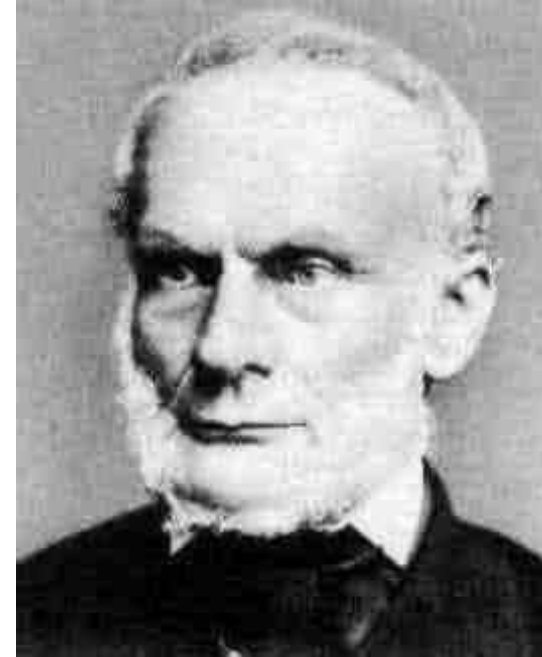
$$\eta_{ciclo} = 1 - \frac{T_{cold}}{T_{hot}}$$

## Rudolph Clausius (1822-1888)

- Clausius publicó su libro *Sobre la fuerza motriz del calor*.
- En que estableció otro de los principios de la termodinámica.
- El calor no puede fluir espontáneamente de un cuerpo frío a uno caliente. O...

***“No hay ninguna transformación termodinámica cuyo único efecto sea transferir calor de un foco frío a otro caliente.”***

**... y las heladeras?**

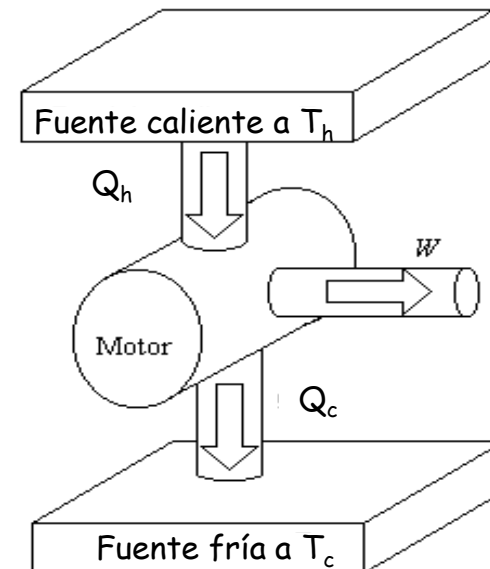


## William Thomson o Lord Kelvin (1824-1907)

Una máquina térmica produce trabajo a partir del calor en un **proceso cíclico** durante el cual:

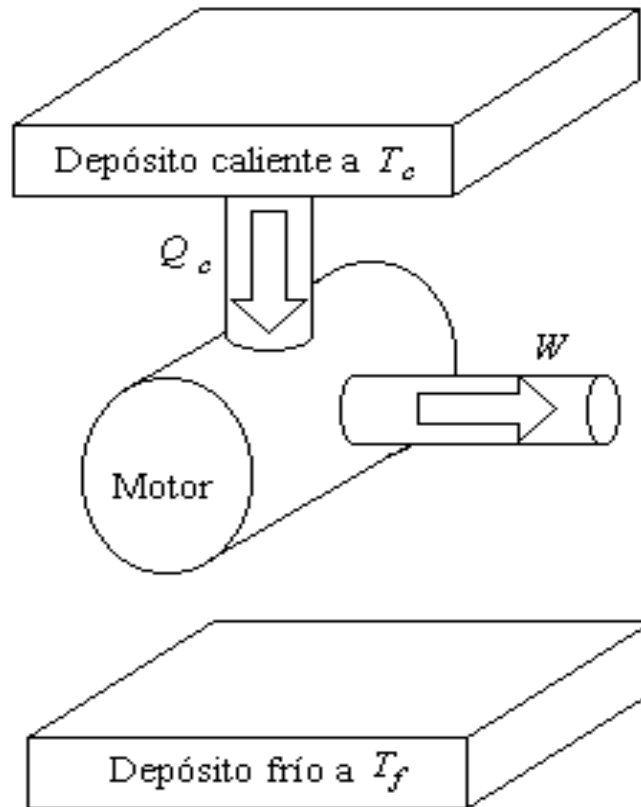
1. la energía térmica se absorbe de una fuente a alta temperatura,
2. la máquina realiza trabajo, y
3. la máquina expulsa energía térmica a una fuente de menor temperatura.

**No hay ninguna transformación termodinámica cuyo único efecto sea extraer calor de un foco y convertirlo totalmente en trabajo.**



# Enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica

Es imposible construir una máquina térmica que, operando en un ciclo, no produzca otro efecto que la absorción de energía térmica de un depósito y la realización de una cantidad igual de trabajo.

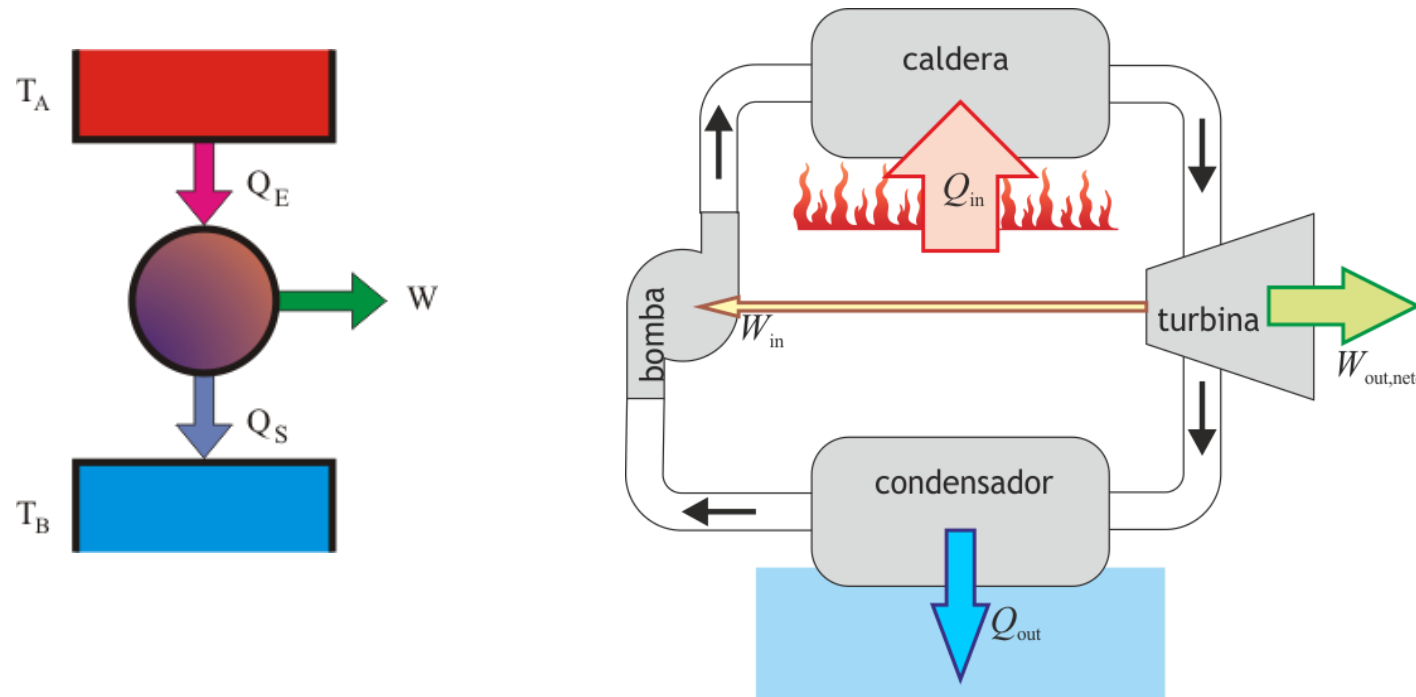


Max Planck (1858-1947)



$$\eta_{ciclo} = \frac{W}{Q_{hot}} < 1$$

# Máquina térmica



$$\Delta U_{ciclo} = Q + W = 0$$

$$Q = -W$$

$$|Q| = |W|$$

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

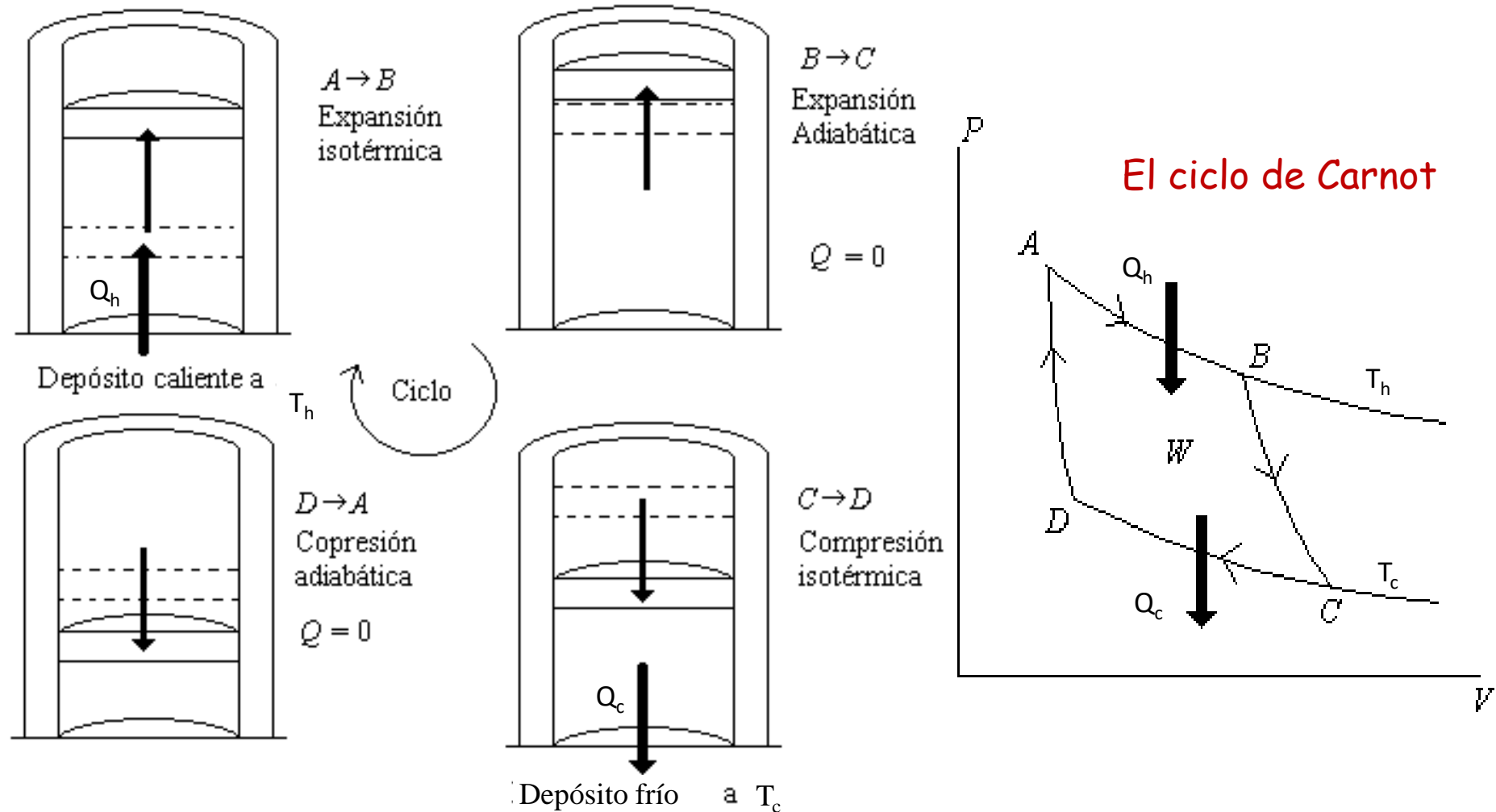
$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

$$\eta = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|}$$

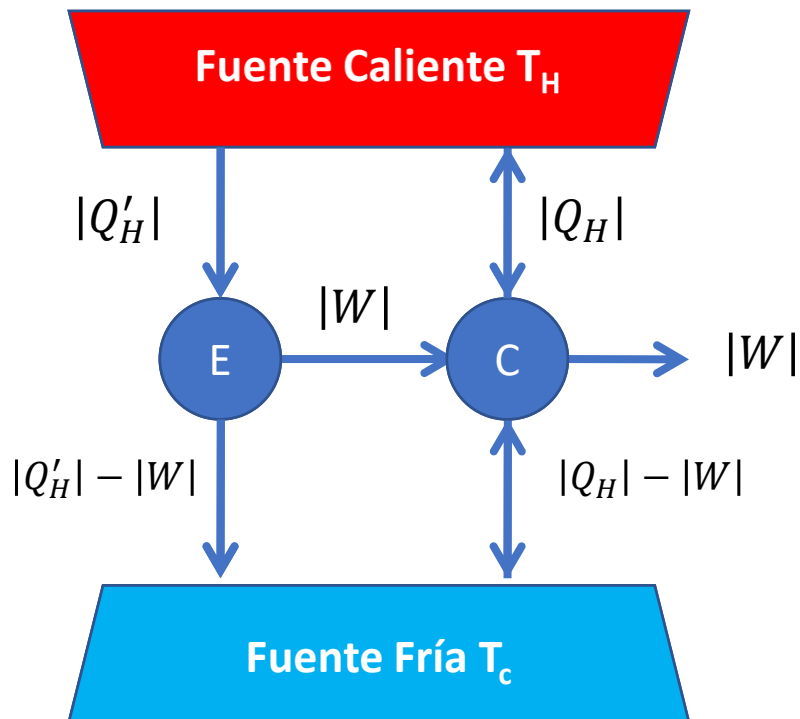
1. Caldera: intercambiador de calor a presión constante, normalmente lleva un líquido a un vapor sobrecalentado
2. Turbina: equipo donde se produce una expansión súbita que genera trabajo
3. Condensador: intercambiador de calor a presión constante, normalmente convierte un vapor saturado o una mezcla LV en líquido
4. Bomba: equipo donde se comprime líquido consumiendo trabajo

# La máquina de Carnot



# La máquina de Carnot

*Ninguna máquina térmica real que opera entre dos depósitos térmicos puede ser más eficiente que una máquina de Carnot operando entre los mismos dos depósitos.*



$$\frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|}$$
$$|Q'_H| < |Q_H|$$

Calor extraído de fuente fría

$$|Q_H| - |W| - (|Q'_H| - |W|) = |Q_H| - |Q'_H|$$

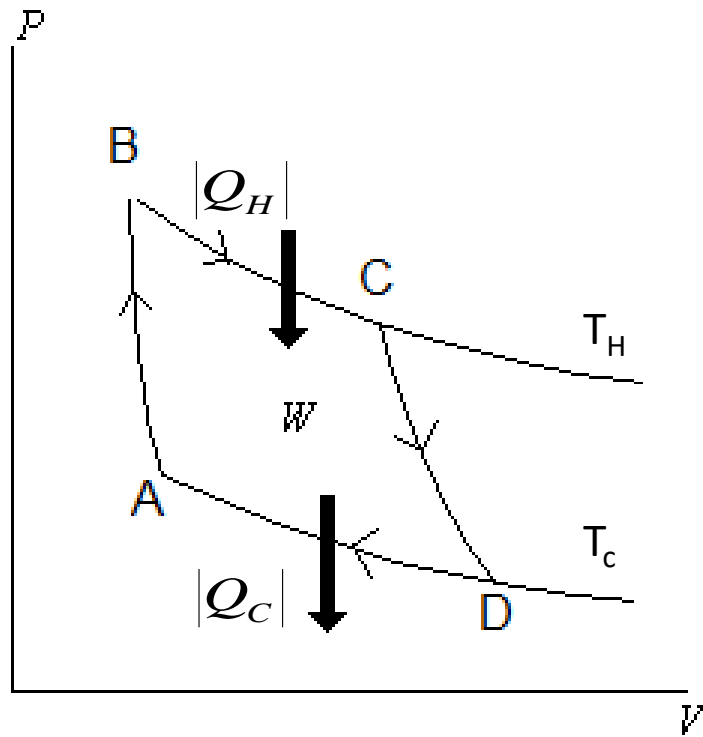
Calor absorbido por la fuente caliente

$$|Q_H| - |Q'_H|$$

*Si hubiese una máquina térmica más eficiente que la máquina de Carnot acoplada, habría una acumulación neta de calor en la fuente caliente*

# El ciclo de Carnot

## Cálculos con gases ideales



Isotérmicas

$$Q = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

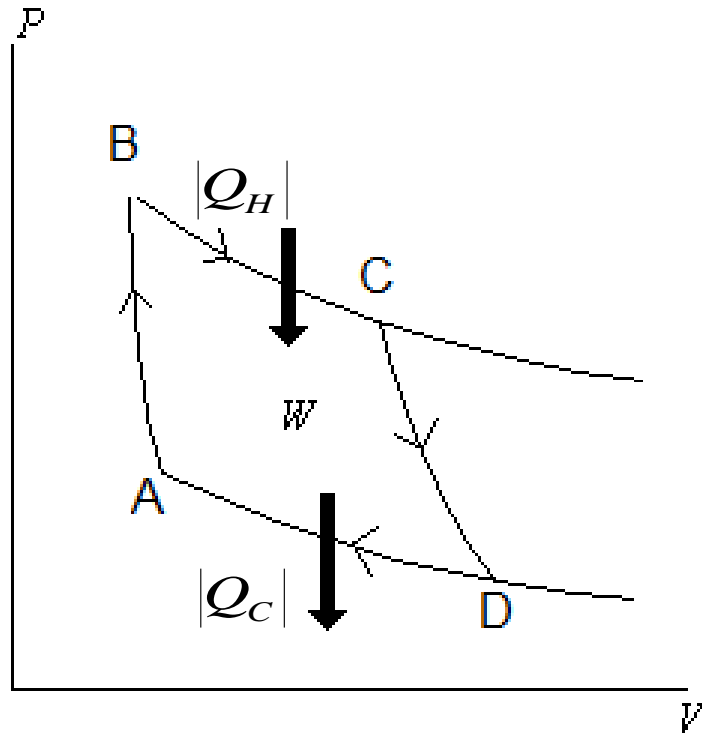
$$|Q_H| = RT_H \ln \left( \frac{V_C}{V_B} \right)$$

$$|Q_C| = RT_C \ln \left( \frac{V_D}{V_A} \right)$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{RT_H \ln \left( \frac{V_C}{V_B} \right)}{RT_C \ln \left( \frac{V_D}{V_A} \right)}$$

# El ciclo de Carnot

## Cálculos con gases ideales



### Adiabáticas

$$C_v dT = dQ + dW$$

$$C_v dT = -\frac{RT}{V} dV$$

$$\int \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = \int -\frac{dV}{V}$$

$$A \rightarrow B \quad \int_{T_C}^{T_H} \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = -\ln \frac{V_b}{V_a} = \ln \frac{V_a}{V_b}$$

$$C \rightarrow D \quad \int_{T_H}^{T_C} \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = -\ln \frac{V_d}{V_c} \quad \int_{T_C}^{T_H} \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

$$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c} \quad \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c} \quad \frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a}$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{RT_H \ln \left( \frac{V_C}{V_B} \right)}{RT_C \ln \left( \frac{V_D}{V_A} \right)}$$

$$\boxed{\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}}$$

# El ciclo de Carnot

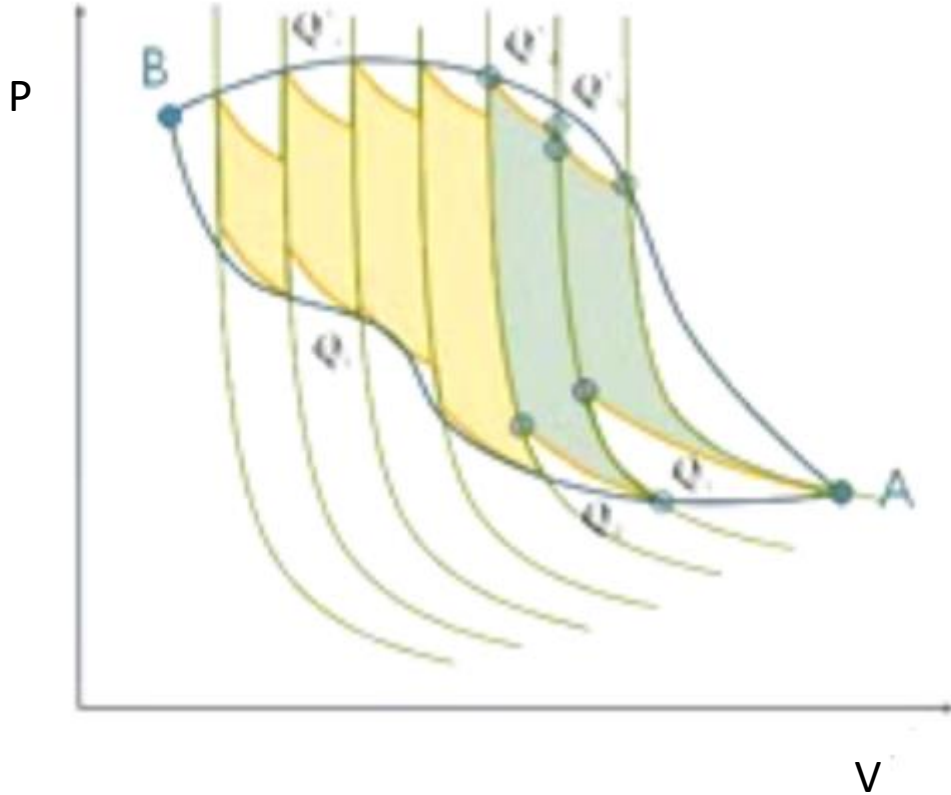
## Cálculos con gases ideales

$$\eta \equiv 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

Eficiencia del  
ciclo de Carnot

$$\eta \equiv 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

# Definición de Entropía



$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$\frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_C}{T_C}$$

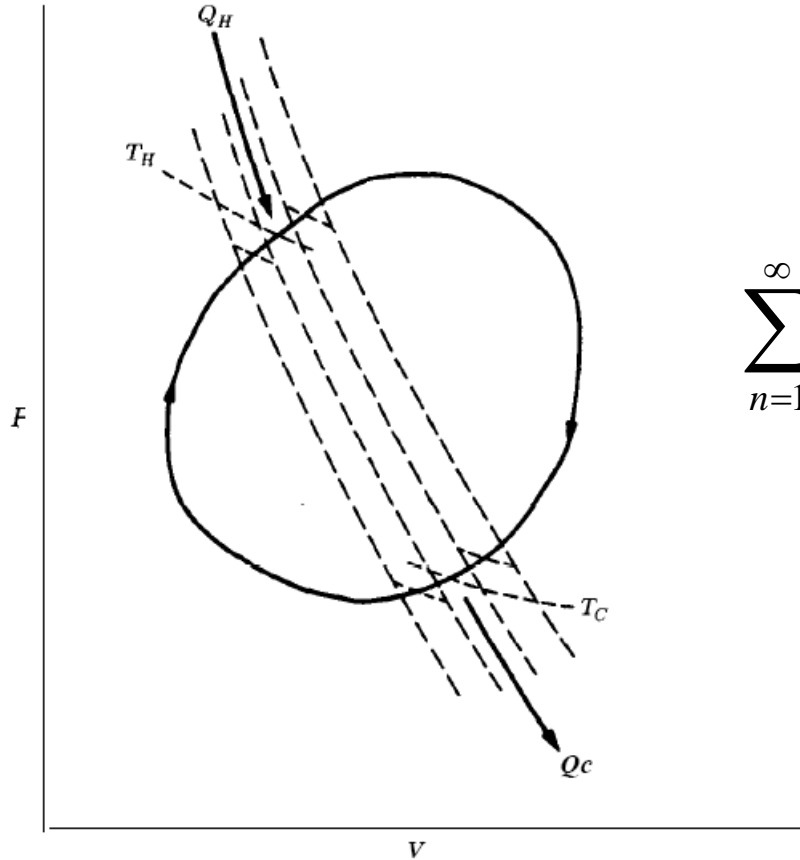
$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

$$\sum_{n=1}^n \left( \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \right) = 0$$

**Cualquier ciclo termodinámico puede ser considerado como la suma de infinitos ciclos de Carnot superpuestos**

# Definición de Entropía



$$\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} = 0$$
$$\sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} \right) = 0$$

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

$$dS^t = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

ENTROPÍA



Función de estado

Si  
entonces

$$dQ_{rev} = 0, \\ dS = 0$$

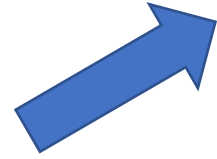
Proceso isoentrópico

# Definición de Entropía

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

*Analogía de la entropía como  
un estornudo (Atkins)*

El agregado de calor  
puede ser entendido  
como un estornudo y la  
temperatura de la  
fuente donde se lo  
deposita difiere



Un estornudo en una calle  
ruidosa casi no se percibe

$$\frac{Q_H}{T_H} = \Delta S_H$$



Un estornudo en una biblioteca  
produce mucha perturbación

$$\frac{Q_C}{T_C} = \Delta S_C$$

El impacto del flujo de  
calor es mayor en una  
fuente fría que en una  
fuente caliente

# Definición de Entropía

$$dS^t = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} \right) = 0 \quad \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS^t = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Sistema cerrado  
Proceso reversible

Hemos logrado expresar la  
Primera Ley como combinación  
de funciones de estado!

$$dU = dQ_{rev} + dW_{rev} = TdS - PdV$$

# Cálculo de diferencias de Entropía

1. **Proceso cíclico.** Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S = 0$  en todo proceso cíclico.
2. **Proceso adiabático reversible.** En este caso,  $dq_{\text{rev}} = 0$ ; por tanto,

$$\underline{\Delta S = 0} \quad \text{proceso adiabático reversible} \quad (3.23)$$

Dos de las cuatro etapas de un ciclo de Carnot son procesos adiabáticos reversibles.

3. **Cambio de fase reversible a  $T$  y  $P$  constantes.** A  $T$  constante, (3.21) da lo siguiente:

$$\underline{\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}} \quad (3.24)$$

$q_{\text{rev}}$  es el calor latente de la transición. Al ser  $P$  constante,  $q_{\text{rev}} = q_p = \Delta H$  [Ec. (2.46)]; por consiguiente,

$$\underline{\Delta S = \frac{\Delta H}{T}} \quad \text{cambio de fase reversible a } T \text{ y } P \text{ constante} \quad (3.25)$$

## Cálculo de diferencias de Entropía

4. **Proceso isotérmico reversible.**  $T$  es constante y  $\Delta S = \int_1^2 T^{-1} dq_{\text{rev}} = T^{-1} \int_1^2 dq_{\text{rev}} = q_{\text{rev}}/T$ . Por tanto,

$$\underline{\Delta S = q_{\text{rev}}/T \quad \text{proceso isotérmico reversible} \quad (3.27)}$$

Los ejemplos incluyen un cambio de fase reversible (caso 3 en esta lista) y dos de las cuatro etapas del ciclo de Carnot.

## Cálculo de diferencias de Entropía

5. **Cambio de estado reversible de un gas ideal.** De la primera ley y la Sección 2.8, tenemos para un proceso reversible en un gas perfecto:

$$dq_{\text{rev}} = dU - dw_{\text{rev}} = C_V dT + P dV = C_V dT + nRT dV/V \quad (3.28)$$

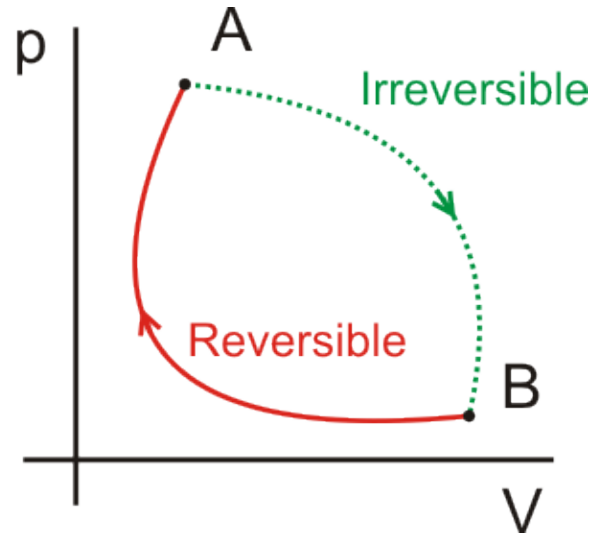
$$dS = dq_{\text{rev}}/T = C_V dT/T + nR dV/V$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_V(T) \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{gas ideal} \quad (3.29)$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{gi}(T)}{R} \frac{dT}{T} - \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{gas ideal}$$

# Entropía, reversibilidad e irreversibilidad



En un proceso reversible, la entropía no aumenta ni disminuye

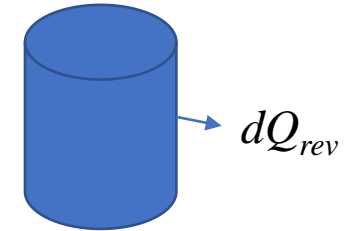
Imaginemos un proceso reversible

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent}$$

$$dS_{univ} = dS_{sist} + dS_{ent}$$

$$dS_{univ} = \frac{dQ_{rev}}{T_{sist}} + \frac{-dQ_{rev}}{T_{ent}}$$

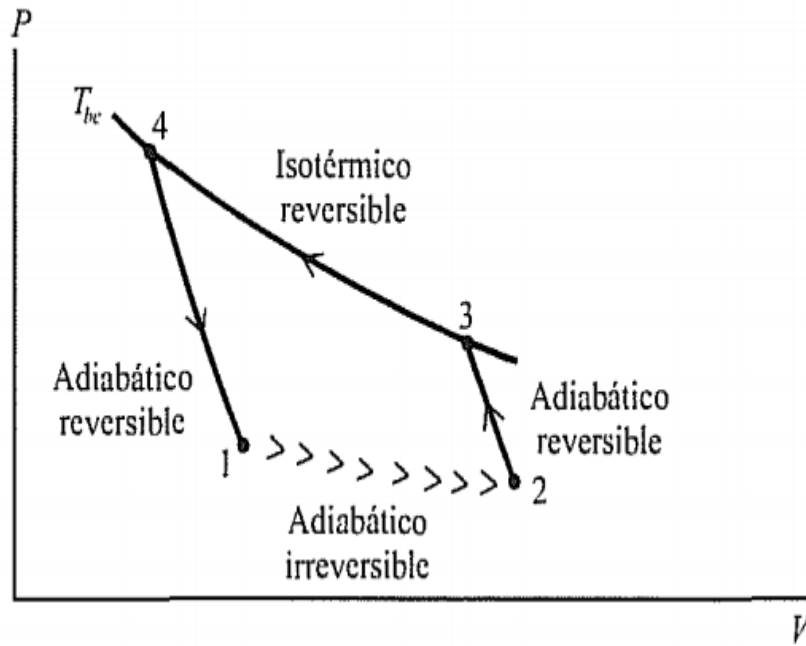
$$dS_{univ} = \frac{dQ_{rev}}{T_{sist}} + \frac{-dQ_{rev}}{T_{sist}} = 0$$



$$\Delta S_{univ} = 0$$

# Entropía, reversibilidad e irreversibilidad

Imaginemos ahora un proceso irreversible



Para evaluar la variación de entropía entre el punto 1 y el punto 2, se pueden conectar ambos puntos por medio de un camino reversible:

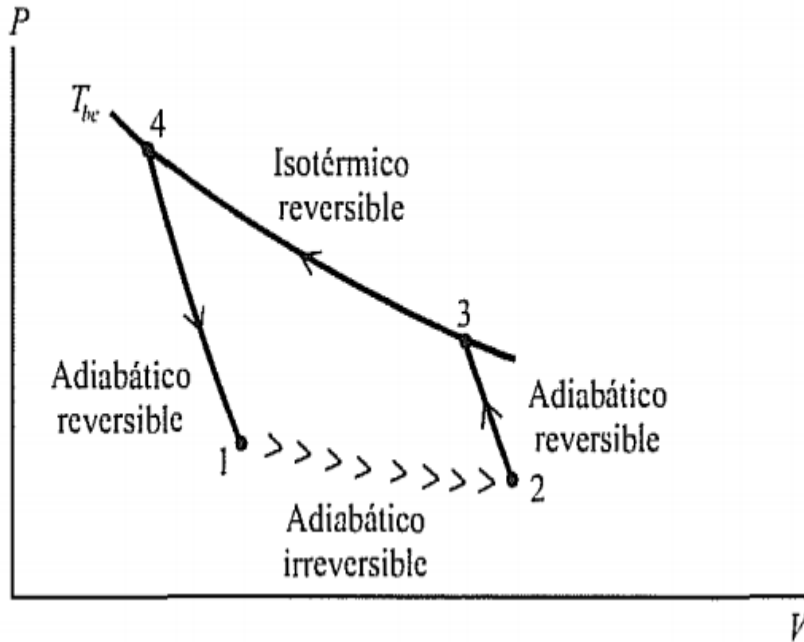
1. Un proceso adiabático de aumento de  $T$  reversible 2-3
2. Un proceso isotérmico de aumento de  $P$  reversible 3-4
3. Un proceso adiabático de descenso de  $T$  reversible 4-1

$$\oint dS_{sist} = (S_2 - S_1) + (S_3 - S_2) + (S_4 - S_3) + (S_1 - S_4) = 0$$

$$\oint dS_{sist} = 0 = (S_2 - S_1) + 0 + (S_4 - S_3) + 0$$

$$(S_2 - S_1) = (S_4 - S_3)$$

# Entropía, reversibilidad e irreversibilidad



Y la variación ( $S_4 - S_3$ ) es una variación de entropía reversible que ya sabemos calcular:

$$(S_4 - S_3) = \int_3^4 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T_{3-4}} \int_3^4 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T_{3-4}}$$

$$(S_2 - S_1) = -\frac{Q_{rev}}{T_{3-4}}$$

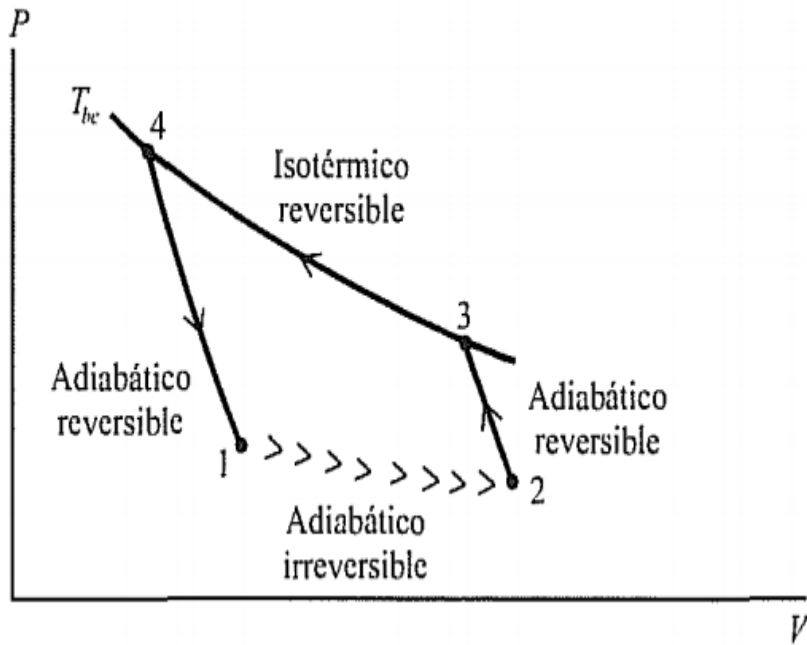
A su vez se cumple que para el ciclo:

$$\oint dU_{sist} = 0 = \oint (dQ + dW) = Q_{3-4} + W$$

**Esto implicaría que todo el calor se convierte en trabajo, por lo que se está violando la 2da Ley de la Termodinámica**

# Entropía, reversibilidad e irreversibilidad

Imaginemos ahora un proceso irreversible



$$(S_2 - S_1) = -\frac{Q_{rev}}{T_{3-4}} \geq 0$$

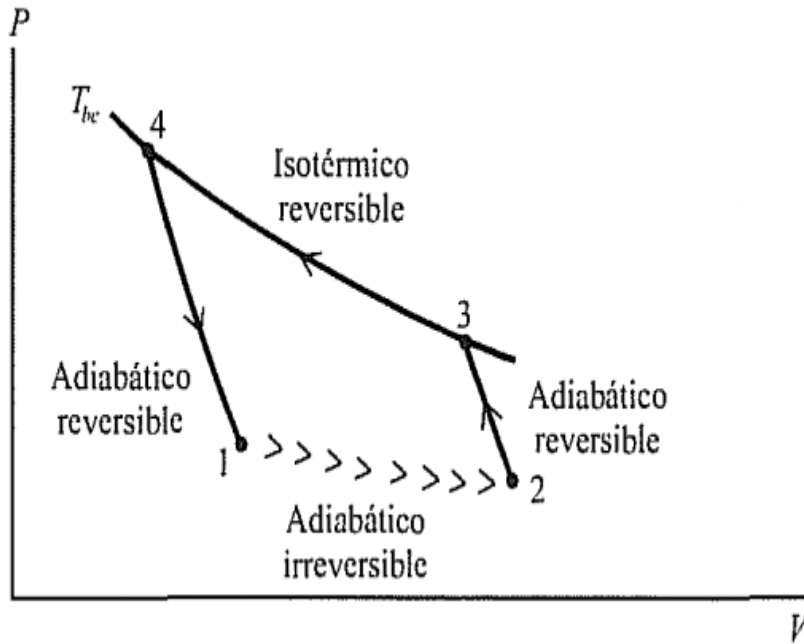
$$\Delta S_{sist} > 0$$

$$\Delta S_{univ} > 0$$

Procesos irreversibles

# Desigualdad de Clausius

## En un ciclo irreversible



$$W_{irrev} > W_{rev}$$

$$\Delta U_{sist} = Q_{irrev} + W_{irrev} = Q_{rev} + W_{rev}$$

Como la energía interna es una función de estado, es igual así el ciclo sea reversible o irreversible, por lo tanto:

$$Q_{irrev} < Q_{rev}$$

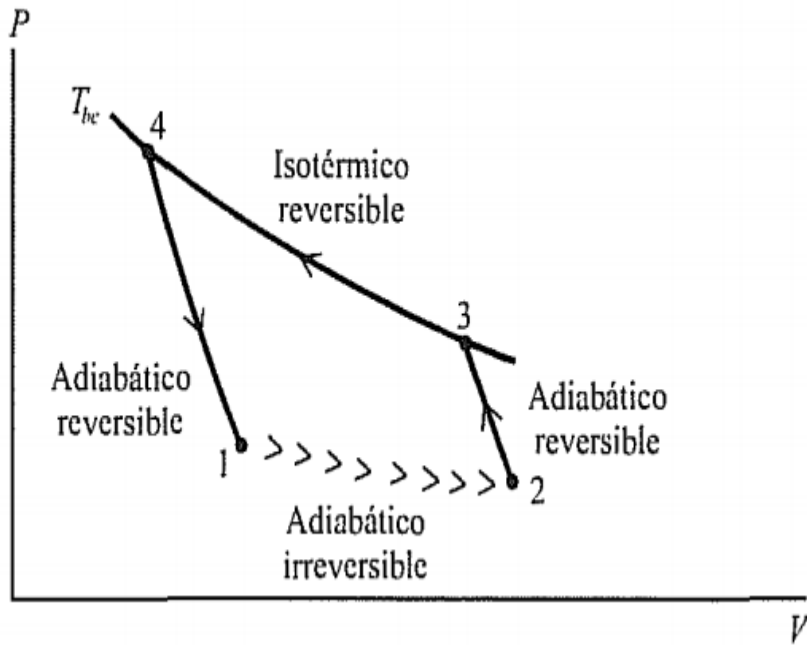
Una expansión isotérmica irreversible requiere menos calor que una expansión isotérmica reversible

$$\eta_{irrev} = 1 + \frac{Q_{3-4}(rev)}{Q_{1-2}(irrev)} < 1 + \frac{Q_{3-4}(rev)}{Q_{1-2}(rev)}$$

$$\eta_{irrev} < \eta_{rev}$$

# Desigualdad de Clausius

## En un ciclo irreversible



El hecho que una expansión isotérmica irreversible requiere menos calor que una expansión isotérmica reversible:

$$\frac{dQ_{3-4}(\text{irrev})}{T} < \frac{dQ_{3-4}(\text{rev})}{T}$$

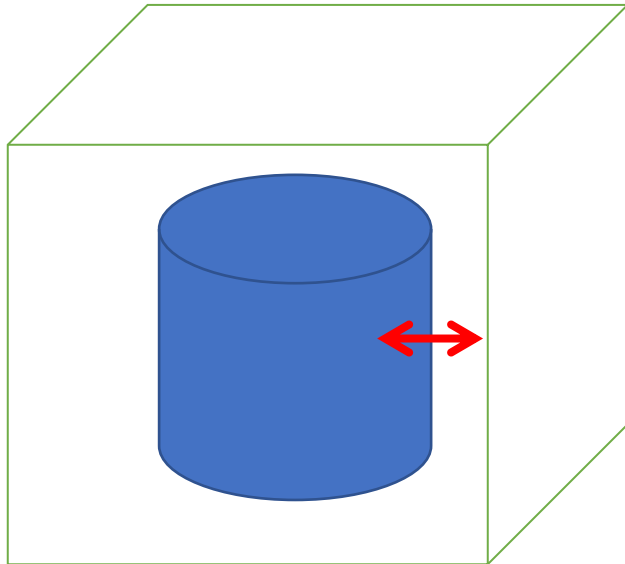
Implica que:

$$\oint \frac{dQ(\text{irrev})}{T} < \oint \frac{dQ(\text{rev})}{T} = 0$$

**Desigualdad de Clausius**

$\Delta S_{\text{sist}} > 0$       proceso adiabático irreversible, sistema cerrado

$\Delta S_{\text{sist}} > 0$       proceso irreversible, sistema aislado



$$\Delta S_{\text{sist+ent}} \equiv \Delta S_{\text{univ}} > 0$$

$\Delta S_{\text{univ}} > 0$       proceso irreversible

## Desigualdad de Clausius

$$\Delta S_{total} \geq 0$$

- Para un sistema aislado que sufre un proceso irreversible la entropía siempre es menor que cero
- Para el universo la entropía siempre crece

El aumento de la entropía es la punta de la flecha del tiempo  
(A. Eddington)

$$\underline{\Delta S_{univ} > 0 \quad \text{proceso irreversible}}$$

Esta condición se expresa matemáticamente como:

$$dS^t = \frac{dQ}{T} + S_{gen}$$

donde  $Q$  representa el calor intercambiado en el proceso irreversible y  $S_{gen}$  es la entropía generada por la irreversibilidad del proceso.

En un proceso reversible  $S_{gen} = 0$  En un proceso irreversible  $S_{gen} > 0$

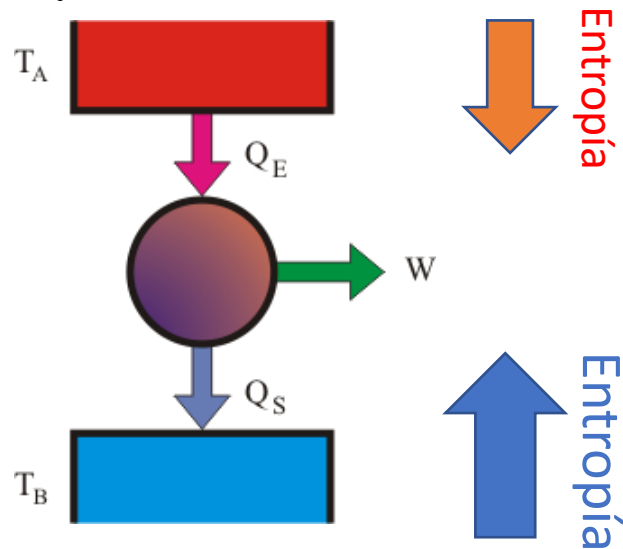
Si un sistema intercambia materia con los alrededores (sistema abierto), su entropía puede incrementar o disminuir por efecto de la entropía contenida en las corrientes materiales que ingresan o salen del sistema.

El balance general de entropía de un sistema abierto debe incluir, entonces, la entropía de c/u de las  $\dot{m}_i$  corrientes materiales que ingresan ( $\dot{m}_i > 0$ ) o salen ( $\dot{m}_i < 0$ ) del sistema:

$$\frac{dS^t}{dt} = \sum_i \dot{m}_i S_i + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{gen}}$$

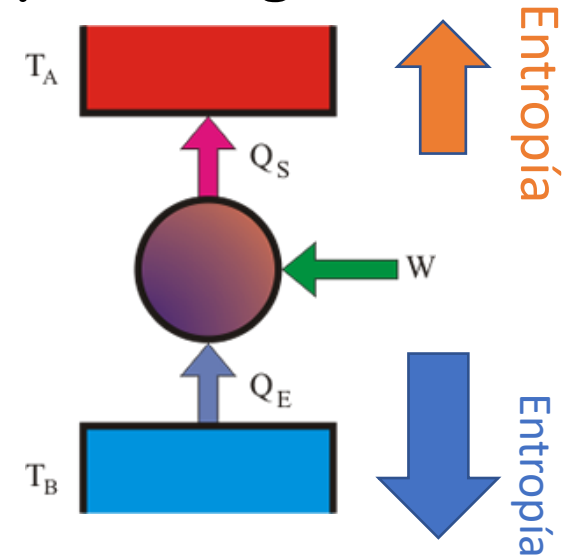
# Las máquinas térmicas y la entropía

## Máquina térmica



La entropía de la fuente fría aumenta más que lo que se reduce la de la fuente caliente, por lo tanto el proceso es espontáneo

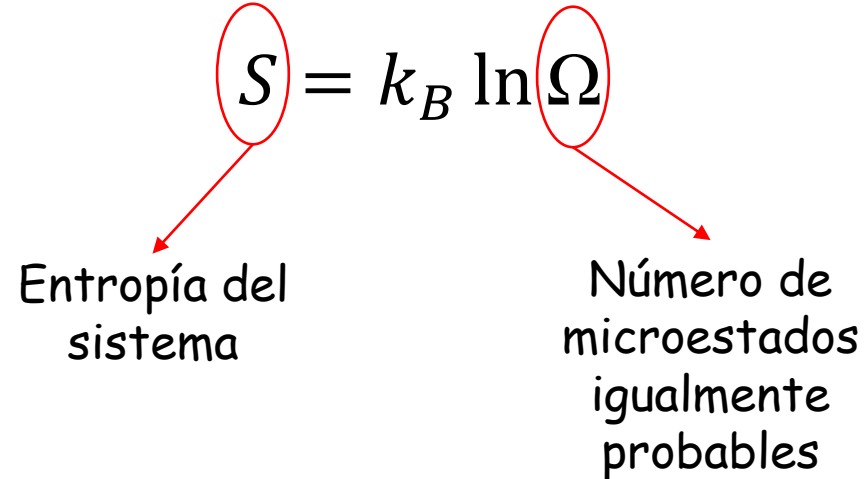
## Máquina frigorífica



La entropía de la fuente caliente aumenta menos que lo que se reduce la de la fuente fría, por lo tanto el proceso no es espontáneo y requiere trabajo

# Interpretación microscópica de la entropía

La entropía tiene una definición según la **Termodinámica Estadística**. Una de las ecuaciones fundamentales de la Termodinámica Estadística es la de Boltzmann:

$$S = k_B \ln \Omega$$


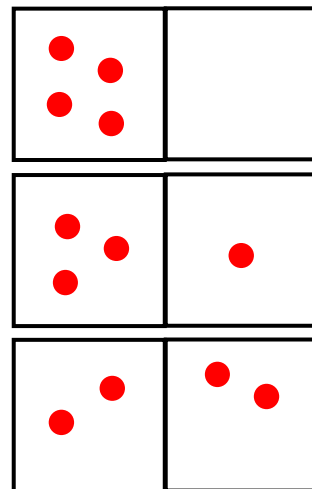
Entropía del sistema

Número de microestados igualmente probables

# Interpretación microscópica de la entropía

El cálculo de los microestados igualmente probables se puede ejemplificar de la siguiente manera:

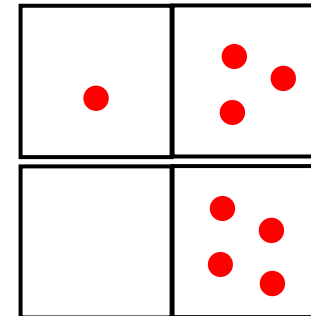
Suponga que tiene una caja con dos compartimentos (uno a la derecha y otro a la izquierda) y además tiene 4 bolitas para repartirlas en ambos compartimentos.



1 forma de  
acomodarlos

4 formas  
equivalentes de  
acomodarlos

6 formas  
equivalentes de  
acomodarlos



4 formas  
equivalentes de  
acomodarlos

1 forma de  
acomodarlos

# Interpretación microscópica de la entropía

Como  $\Omega$  indica el número de microestados igualmente probables, en el caso de cuatro partículas en dos compartimentos, vemos que la mayor entropía  $S$  se dará para el caso de que las pelotitas estén igualmente distribuidas. Los casos extremos **no son IMPOSIBLES, son IMPROBABLES**.

Generalizando, el cálculo de  $\Omega$  se realiza de la siguiente forma:

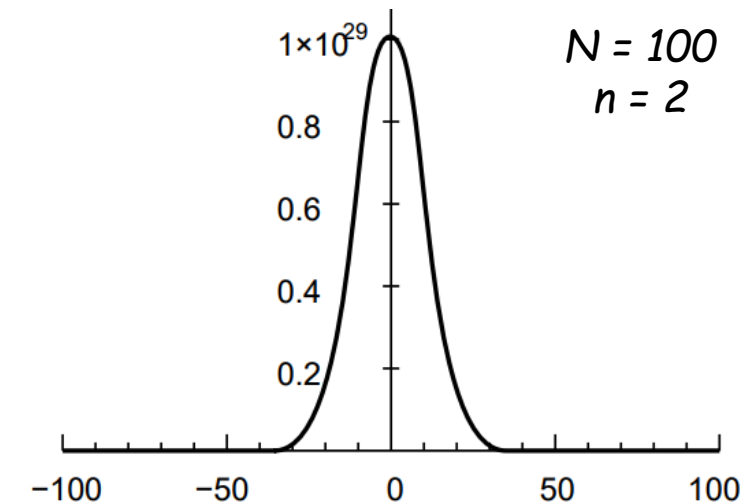
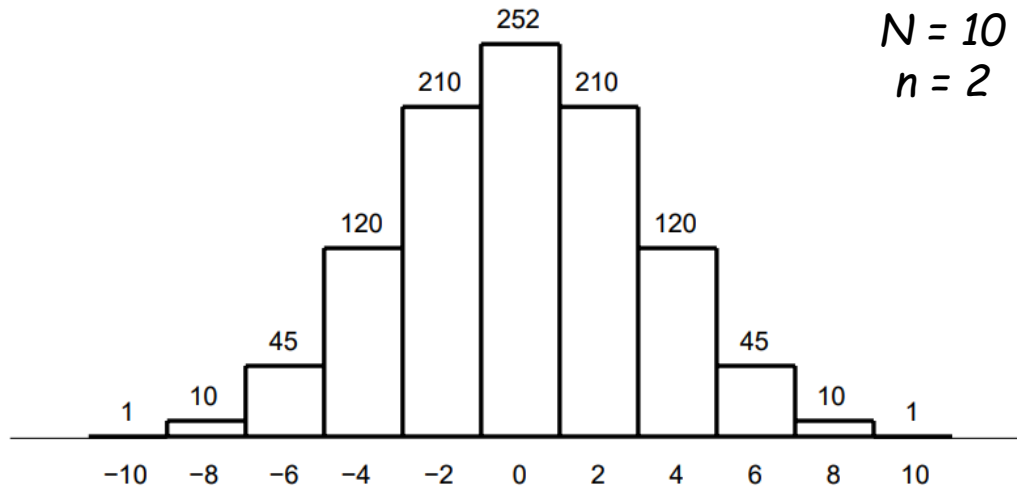
$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n N_i!}$$

Donde  $N!$  cuantifica las formas de acomodar  $N$  elementos, y  $\prod_{i=1}^n N_i!$  corrige la cantidad de veces que se cuantifican acomodamientos idénticos.

60 partículas en una caja sin divisiones	$\Omega = \frac{60!}{60!} = 1$
10 partículas en 2 compartimentos 6 a la izquierda y 4 a la derecha	$\Omega = \frac{10!}{6! 4!} = 210$
10 partículas en 3 compartimentos 5 izquierda, 3 centro, 2 derecha	$\Omega = \frac{10!}{5! 3! 2!} = 2520$
100 partículas en 10 compartimentos 10 en cada cual	$\Omega = \frac{100!}{(10!)^{10}} = 2.36 \times 10^{92}$

# Interpretación microscópica de la entropía

Para números de partículas muy grandes, usualmente se asigna la entropía del sistema al valor más probable de estados



Distribución Normal