

Resumen de Termodinámica, 3 v0.1

Tercera Temporada.

Entropía.



Episodios de apoyo al libro

<http://termo.red/libro/>

© Diego Saravia <mailto:dsa@ututo.org>

3.2.- Entropía, definición

Definimos la **entropía** como una variable **localmente balanceable**, de la cual estudiamos sólo su **cambio entre dos estados de equilibrio** y tal que:

3.3.- Entropía, definición

- **Sea lo que tienen en común los estados que un sistema cerrado y adiabático atraviesa en un proceso reversible.**
 - ↪ Representa la (ir)reversibilidad de los sistemas.
 - ↪ Permanece constante cuando sistemas adiabáticos compuestos tienen procesos reversibles.

3.4.- Entropía, definición

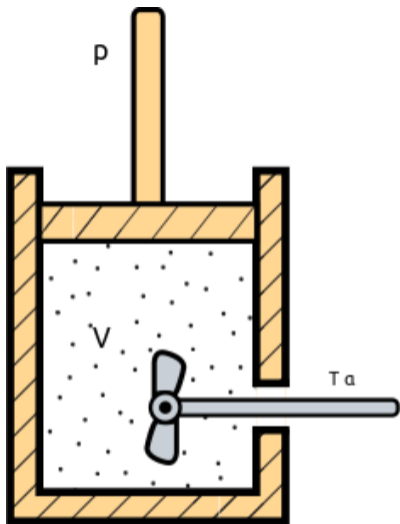
- **Sea aditiva**, en un sistema compuesto es la suma de la de sus partes.
- **Crezca en los procesos irreversibles.**
- **Y sea cero en los sistemas mecánicos conservativos.**

¿Existe esta variable? ¿Es única?

¿Como se construye?

3.5.- Construyendo la entropía S

- ↪ Estudiaremos un sistema en las coordenadas U vs. V_1 y V_2 .
- ↪ Podemos mover V_1 y V_2 en forma reversible con los pistones (cambia U).
- ↪ Podemos sólo aumentar U directamente con la paletita.
- ↪ Actuar simultáneamente en las tres variables.



Dsa - Termo - FDL - 2018

3.7.- Experimento adiabático

Como vimos en la construcción de U :

- Dado un par de estados cualesquiera A y B de todo sistema material simple, considerando sólo mecanismos adiabáticos del tipo pistón reversible y del tipo paletita irreversible.

Observamos:

3.8.- Experimento adiabático

1. Hay estados B inmediatamente vecinos de A, inaccesibles en las condiciones dadas (Postulado de Carathéodory).
2. Un pistón reversible se puede usar en ambos sentidos, si une A y B, también B con A.
3. Girar la paletita en cualquier sentido ingresa W . Es irreversible. No incide en los V_i , si en U .



Constantin Carathéodory

3.10.- Ley de Planck

- ↪ Realizaremos procesos con nuestro sistema.
- ↪ Donde dejaremos al final, los V_i , iguales que al comienzo.
- ↪ El cambio será una vertical en el espacio coordinado elegido.

3.11.- Ley de Planck

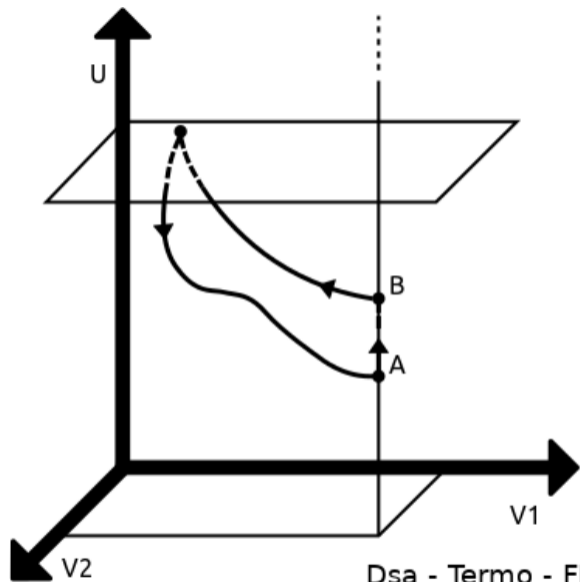
- ↪ Si fijamos las variables tipo V_i , tal como se ve en la figura, sólo hay dos conjuntos de estados vecinos al estado inicial. Unos arriba (mayor U), y otros abajo (menor U).
- ↪ Dado el postulado uno de los dos conjuntos de la vertical deberá ser inaccesible.

3.12.- Ley de Planck

- ↪ Al girar la paletita, no cambian los V_i y aumenta U .
- ↪ Existe un caso donde se puede ir de A para arriba.
- ↪ Puedo subir; entonces para que existan puntos inaccesibles, no debo poder bajar.
- ↪ La paletita es irreversible. Si giramos la manivela al revés, U volverá a crecer.

3.13.- Ley de Planck

En un proceso adiabático, si todas las variables del tipo volumen V_i , que reflejan trabajo, comienzan y terminan iguales, entonces $\Delta U \geq 0$.



Dsa - Termo - FDL - 2018

3.15.- Ley de Planck

- ↪ Como vimos la Ley de Planck debe cumplirse siempre que se cumpla el postulado.
- ↪ También vale la inversa: Si Carathéodory no se cumple, es posible subir y bajar por la vertical por procesos adiabáticos, pero esto viola la Ley de Planck que impide los adiabáticos que disminuyan U (vertical).

3.16.- Planck, Carathéodory, Ley 2

↪ El postulado de Carathéodory y la poco conocida “ley” de Planck son unas de las muchas expresiones equivalentes entre sí de la segunda ley de la termodinámica.



Max Planck

3.18.- Foliando el espacio

Una adiabática no corta en dos puntos a una vertical.

- ↪ Las verticales son líneas paralelas al eje U .
- ↪ Si una adiabática cortase en dos puntos (alto y bajo) a una vertical se podría volver por la adiabática desde el punto alto, al bajo. De allí, por la vertical, subir hasta el alto. Violando así la Ley de Planck.

3.19.- Foliando el espacio

Dos adiabáticas no se cruzan.

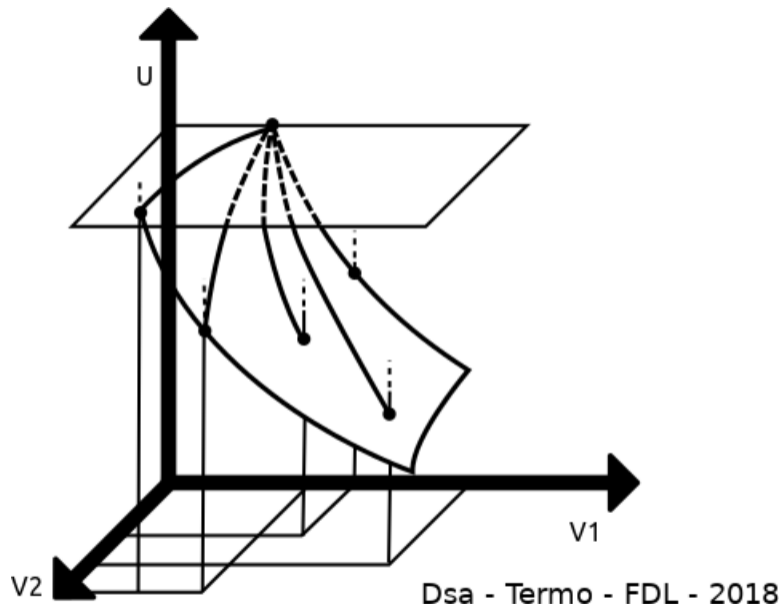
↪ Si dos adiabáticas reversibles se tocan o se cruzan, podrían cortar una vertical cada una en un punto diferente. Formarían, así, una sola adiabática que cortaría la vertical en dos puntos.

3.20.- Foliando el espacio

↪ Dado lo anterior y como las adiabáticas recorren todas las V_i , se pueden representar como una función $U_{ad, V_i}()$. Para cada punto conformado por los diferentes V_i , existe uno y sólo un valor:

$$U_{ad, V_i}(V_1, V_2, \dots, V_n).$$

↪ Son superficies adiabáticas, función de las V_i



Dsa - Termo - FDL - 2018

3.22.- Foliando el espacio

Por lo tanto **existen adiabáticas reversibles que folian el espacio termodinámico.**

- ↪ Los estados son clasificables por íter-reversibilidad.
- ↪ Los folios son como una resma de hojas.
- ↪ Con un volumen, líneas.
- ↪ Con más, más dimensiones.

3.23.- Mapa de S

- Creamos un mapa de superficies (folios).
- Dentro de ellos se puede ir mecánica (adiabáticamente) y reversiblemente, de un punto a otro, en todas direcciones.
- Y tenemos un orden entre ellas, sólo se puede ir de una a otra más arriba.

3.24.- Identificando los folios

- ↪ Falta asignar el valor a cada una de estas superficies o líneas, para tener este mapa o función, entropía, de los V_i y U .
- ↪ Queremos asignarle un valor que cumpla las condiciones que establecimos al definirla

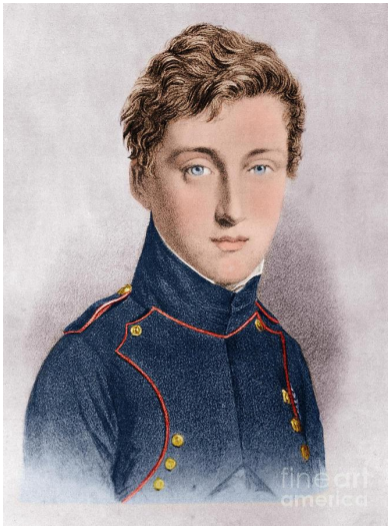
3.25.- Entropía S

El valor de:

- ↪ S señalará a cada folio, identificando clases de estados reversibles entre sí.
- ↪ S será lo común en ellos.

3.26.- Entropía S

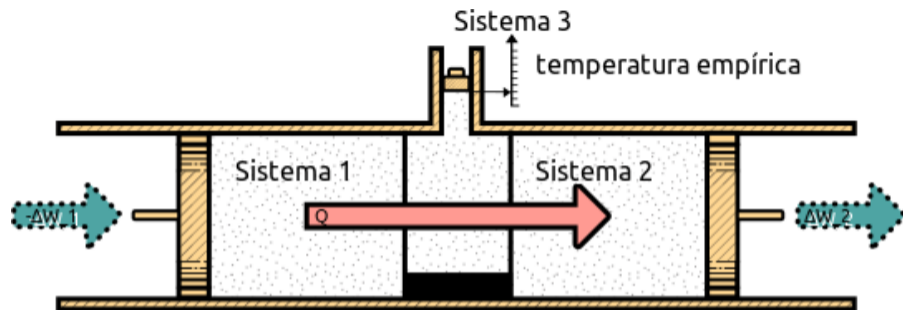
- ↪ Apenas “cometamos” un acto irreversible con la paletita, aumentará S .
- ↪ S no puede descender. No es posible retornar el universo a su estado anterior.
- ↪ Así representamos la irreversibilidad con S .



Nicolas Léonard Sadi Carnot

3.28.- Pistones reversibles: ΔQ

- ↪ Trabajaremos con los dos pistones que usamos para hablar de calor reversible.
- ↪ Por la primera ley, el calor que sale de uno es igual al que entra en el otro.



Paredes diatermas reversibles

Ingresa ΔW_1 ,
egresa ΔW_2 , para que no
cambie la temperatura empírica

Dsa - Termo - FDL - 2018

3.30.- Pistones reversibles: ΔS

- ↪ Queremos que la entropía sea aditiva y estamos en un proceso reversible donde la total no debe cambiar.
- ↪ Entonces la que sale de uno será la misma que entra en el otro.

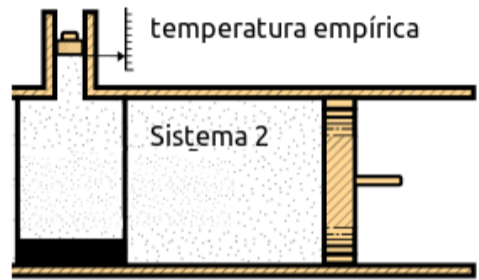
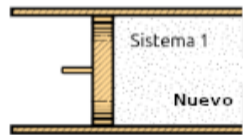
3.31.- Pistones reve.: cambiándolos

Si repetimos el proceso:

- ↪ De la misma forma, o incluso cambiando el subsistema 1, como planteamos antes, obtendremos los mismos valores.
- ↪ n veces, el subsistema 2 recibirá n veces el calor y n veces la entropía que el subsistema 1 entregó la primera vez.

3.32.- Pistones reve.: cambiándolos

↪ Para ello se pone un nuevo subsistema 1 en las mismas condiciones iniciales del anterior, llegando al mismo final, y observando que el 3 no cambie. Al cambiar 1, todo sigue cambiando igual para 2, dado que ambos se comunican sólo mediante 3 que no cambia.



Sigue expandiéndose

3.34.- Fracción constante en isoterma

↪ Podemos cambiar n . Pero la fracción de ambos valores: entropía y calor, es constante e igual en todos los procesos de transferencia de calor reversibles de esa isoterma.

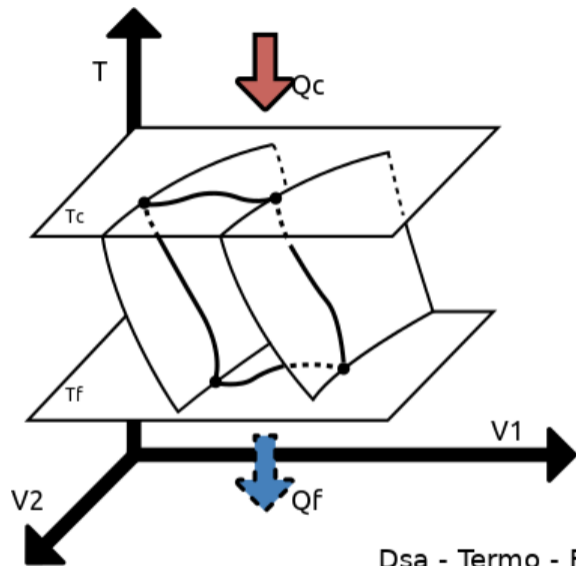
$$\frac{n\Delta Q}{n\Delta S}$$

3.35.- Fracción diferente

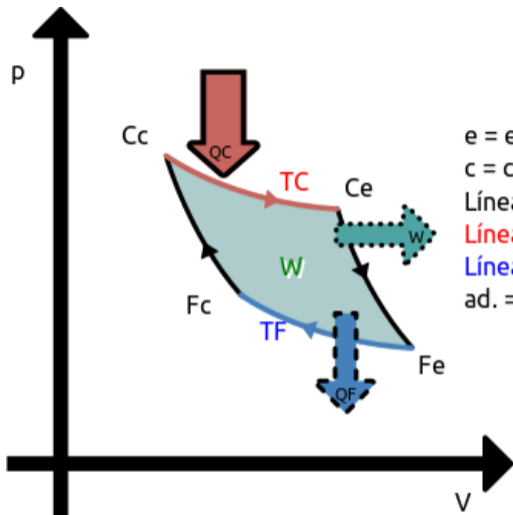
↪ Si ponemos diferentes isothermas, y pensamos en las adiabáticas que las cortan, tenemos un ciclo de dos isothermas y dos adiabáticas, con área no nula. El ciclo, llamado de Carnot, es horario y realiza un trabajo, recibe un calor, entrega otro, y al ser ciclo $\Delta U = 0$.

3.36.- Fracción diferente

- ↪ Es evidente que ambos calores son diferentes. El calor de “arriba” es mayor que el de “abajo”.
- ↪ Las entropías intercambiadas en las isothermas son iguales pues cortan las mismas adiabáticas.
- ↪ Los cocientes son diferentes.



Dsa - Termo - FDL - 2018



e = expansión en ad.
 c = compresión en ad.
 Línea negra = ad.
 Línea roja = calor C.
 Línea azul = calor F.
 ad. = adiabático

3.39.- Segunda ley: T , ΔS y ΔQ

↪ La relación es la misma para las mismas temperaturas y diferente para otras. La relación resulta indicativa de la temperatura, que crece a medida que crecemos en p para la misma V .

3.40.- Segunda ley: T , ΔS y ΔQ

↪ **Así podemos asignar a la temperatura el valor del cociente entre el calor y el cambio de entropía**, que es lo que tienen en común todos estas isotermas en tanto no cambie el subsistema medidor 3.

$$T = \frac{\Delta Q}{\Delta S} \quad \text{o} \quad \Delta Q = T\Delta S \quad \text{o} \quad \delta Q = TdS$$

3.41.- Escala empírica y termodinámica

↪ Se comprueba por medios teóricos (cinética) y experimentales que ésta definición de temperatura, llamada termodinámica, coincide con la escala empírica del termómetro de gases ideales:

$$V = \frac{nR}{P} T$$

3.42.- Expresión matemática de S y T

- ↪ Definimos la entropía mediante la reversibilidad y la aditividad. La temperatura mediante el equilibrio térmico.
- ↪ Encontramos una expresión matemática que sin dar el valor ni de S ni de T indica que están relacionados.

3.43.- Unidades y referencias

- ↪ Las entropías se expresan en $\frac{J}{K}$.
- ↪ Para encontrar valores absolutos de entropía fijamos al sistema en $273,16K$, temperatura T_0 , del punto triple del agua, y en la entropía, S_0 , de referencia.
- ↪ Calcularemos cambios de valores de S y relativos de T .

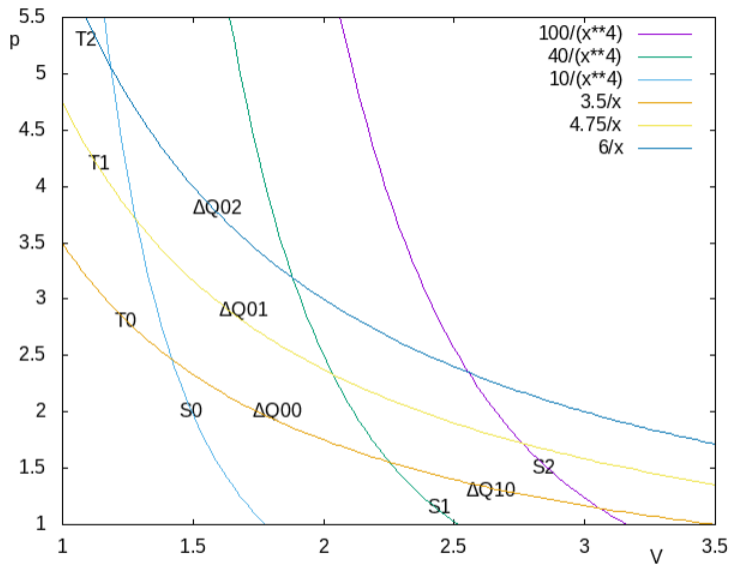
3.44.- Cálculo de la entropía S

- La entropía S se calcula para cualquier adiabática, a partir de la adiabática de referencia, con entropía S_0 , moviéndose por la isoterma de referencia que cruza a ambas adiabáticas, y midiendo ΔQ_{00} . Se suma a S_0 , $\frac{\Delta Q_{00}}{T_0}$.

$$S = S_0 + \frac{\Delta Q_{00}}{T_0}$$

3.45.- Cálculo de la entropía S

- ↪ Tomamos otra adiabática y repetimos en todo el mapa.
- ↪ Tenemos S calculada en todo el espacio. La entropía tiene unidades de $\frac{J}{K}$



3.47.- Cálculo de la entropía S

```
#gnuplot -p < adiaiso.plot
set term png
set output "../figuras/adiaiso.png"
set xrange [1 to 3.5]
set yrange [1 to 5.5]
set multiplot
...
show label
plot 100/(x**4), 40/(x**4), 10/(x**4), 3.5/x,
      4.75/x, 6/x
```

3.48.- Existencia de la entropía S

- ↪ Postulamos una función de los estados de equilibrio, la entropía, con determinadas características.
- ↪ Encontramos la forma de calcularla para cualquier sistema, sin contradicciones.
- ↪ **Existe y es posible construirla para todo sistema material simple.**

3.49.- Cálculo de la temperatura

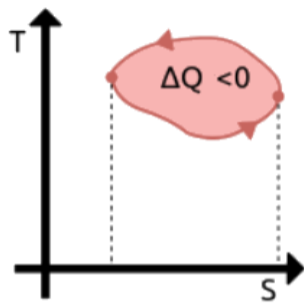
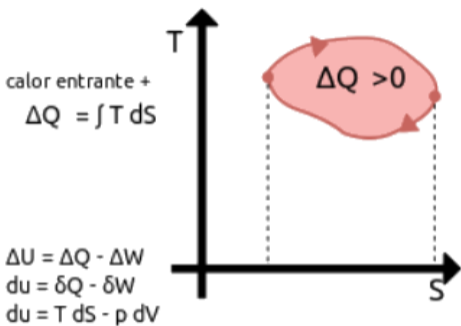
- La temperatura T se calcula para cualquier isoterma, cruzándola con dos adiabáticas, de las que ya conocemos ΔS y midiendo ΔQ entre ellas al recorrer la isoterma. La temperatura buscada es el cociente ΔQ , sobre el ΔS entre ambas adiabáticas.

3.50.- Cálculo de la temperatura

↪ Podemos para cualquier isoterma medir ΔQ entre dos adiabáticas cualesquiera, de las que ya conocemos sus valores de S . Determinamos la temperatura de cada isoterma tomando el cociente entre el ΔS conocido y el calor medido. $T = \frac{\Delta Q}{\Delta S}$

3.51.- Temperaturas positivas

- ↪ Dejamos los casos $T = 0$, $T < 0$, $T = \infty$ por afuera de nuestra termodinámica.
- ↪ Sólo consideramos sistemas con $T > 0$.
- ↪ S y U , son biyectivas a V constante.
- ↪ Más adelante profundizaremos.



Nota, r en ΔW_r y ΔQ_r es reversible.

3.53.- Ley de Carnot

Para ciclos de dos isotermas y dos adiabáticas:

$$\frac{\Delta Q_{01}}{T_1} = \frac{\Delta Q_{02}}{T_2}$$

3.54.- S y T

En resumen construimos:

- dos variables de estado de equilibrio:
 S y T ,
- sendas funciones o mapas del estado: $S_{UV}()$ y $T_{UV}()$,
- dos formas de recorrer reversiblemente todo el espacio de estados: un pistón y una pared diaterma.

3.55.- Ley 1 y 2 combinadas

↪ Primer principio:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

↪ En un proceso reversible donde hay trabajo y calor en forma simultanea, podemos controlar en forma independiente ambos factores: ΔS y ΔV .

3.56.- Ley 1 y 2 combinadas

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta W = pdV$$

tenemos que:

$$dU = TdS - pdV$$

3.57.- Ley 1 y 2 combinadas

- ↪ En condiciones reversibles la T y p externas son iguales a las T y p internas, aún cuando vayan cambiando en el proceso.
- ↪ Como son variables de estado, la expresión es siempre válida, aún en extremos de procesos irreversibles.

3.58.- Ley 1 y 2 combinadas

↪ Las primeras igualdades sólo valen en procesos reversibles, pero su suma siempre es igual a dU .

3.59.- Relación fundamental

↪ La función $S_{UV}()$ es llamada la “relación fundamental” de un sistema termodinámico simple, porque contiene toda la información que hace a la termodinámica del sistema, cuando este está en equilibrio.

3.60.- Relación fundamental

↪ Al no estar en equilibrio el sistema, podemos pensar que la entropía será menor que la indicada, aunque no hemos definido entropía para sistemas fuera del equilibrio.

3.61.- Relación fundamental

↪ No sirve para un sistema compuesto con subsistemas a diferentes temperaturas o presiones. Debemos tener equilibrio pleno para que la relación anterior en sistemas compuestos sea válida.

3.62.- Relación fundamental

- ↪ Podemos calcular la entropía para un sistema compuesto dado, en equilibrio aunque no sea pleno.
- ↪ S es la suma de las entropías de cada una sus partes, y podemos obtener una expresión, que quedará en función de las energías internas y volúmenes de cada una de esas partes. No será S_{UV} , sino $S_{U_1, V_1 \dots U_i, V_i \dots U_n, V_n}()$.

3.63.- Máquina térmica

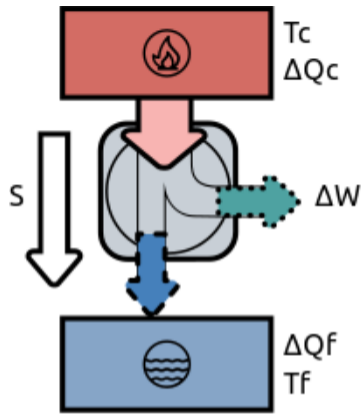
↪ Una máquina térmica es un sistema que intercambia calor con trabajo.

3.64.- Máquina de Carnot

↳ Es una máquina térmica reversible.
Sólo intercambia calor a dos T
usando el ciclo de Carnot.

$$S = \frac{\Delta Q_c}{T_c} = \frac{\Delta Q_f}{T_f}$$

$$\eta = \text{rendimiento} = \frac{\text{obtenido}}{\text{dado}}$$
$$= \frac{\Delta W}{\Delta Q_c} = \frac{\Delta Q_c - \Delta Q_f}{\Delta Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$



Dsa - Termo - FDL - 2018

Diagrama de Sankey de un motor o generador de Carnot.



Matthew Henry Phineas Riall Sankey