

TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

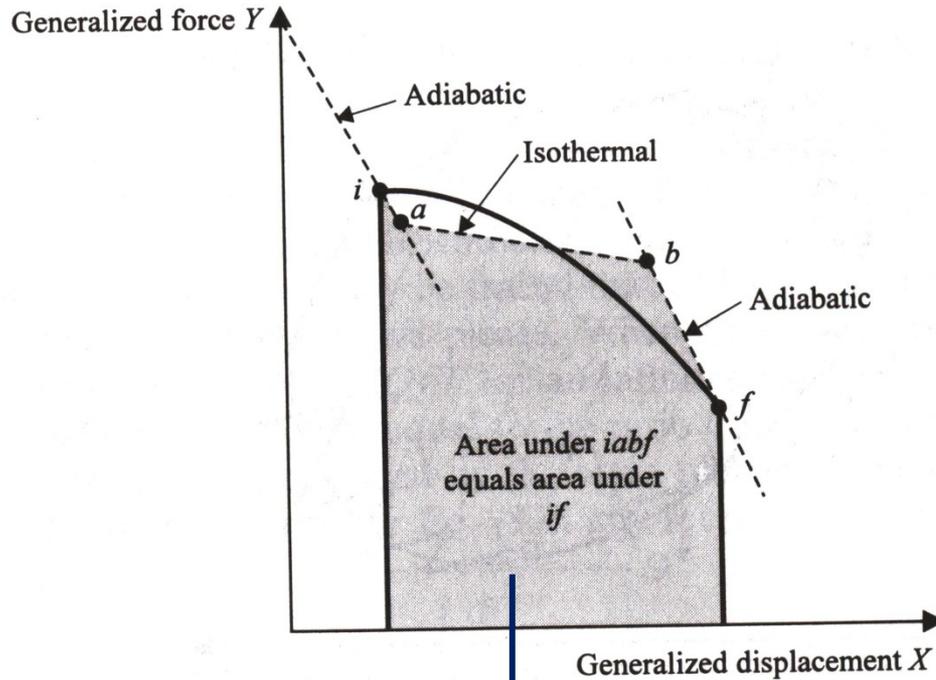
Tema 6 - LA ENTROPÍA

Concepto de entropía. Teorema de Clausius. El principio de Carathéodory. Entropía de un gas ideal. Diagramas TS . Variaciones de entropía en procesos reversibles e irreversibles. Enunciado general del Segundo Principio de la termodinámica. Entropía y desorden.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Zemansky, Capítulo 8.
- Aguilar, Capítulo 8.

Teorema de Clausius



$$W_{if} = W_{iabf}$$

1ª Ley TD:

$$Q_{if} = U_f - U_i - W_{if}$$

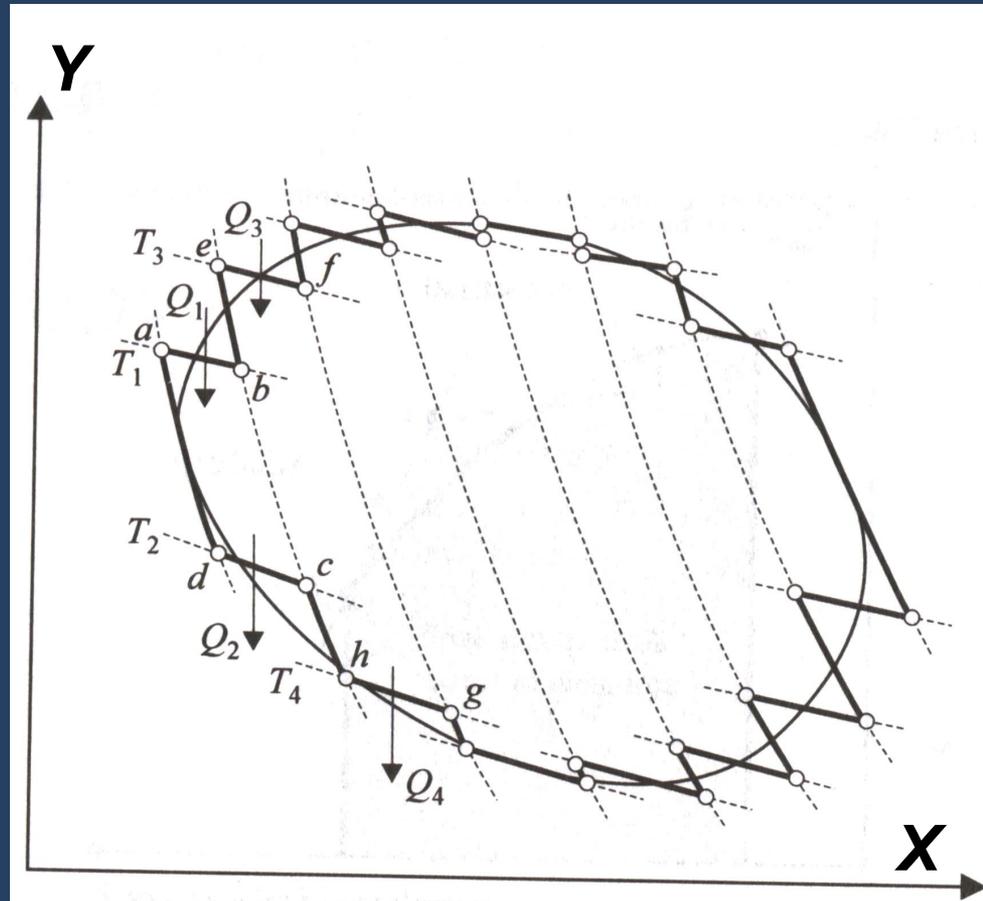
$$Q_{iabf} = U_f - U_i - W_{iabf}$$

$$\Rightarrow Q_{if} = Q_{iabf}$$

ia y bf adiabáticos \Rightarrow

$$Q_{if} = Q_{ab}$$

Teorema de Clausius



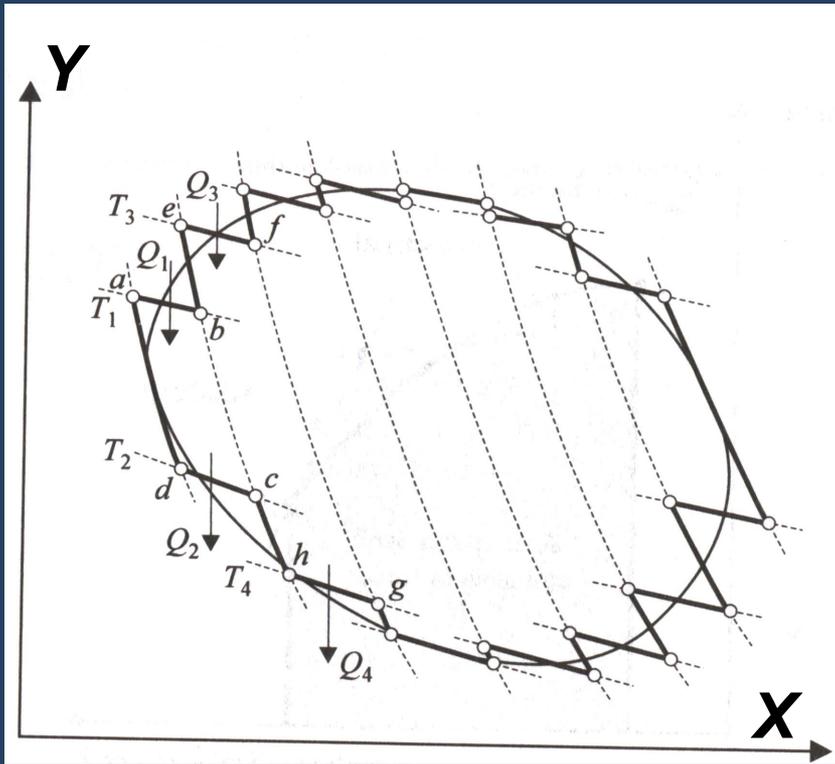
Porción $abcd$ es un ciclo de Carnot:

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Porción $efgh$ es otro ciclo de Carnot:

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$$

Teorema de Clausius



$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \dots = 0$$

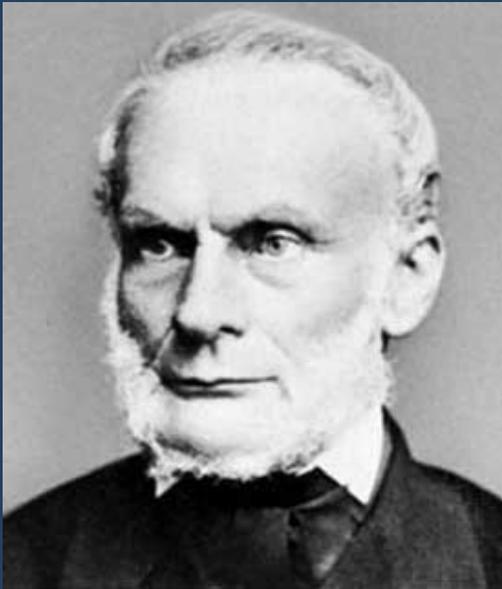
$$\Rightarrow \sum_j \frac{Q_j}{T_j} = 0$$

En el límite de infinitas adiabáticas y procesos isotérmicos infinitesimales:

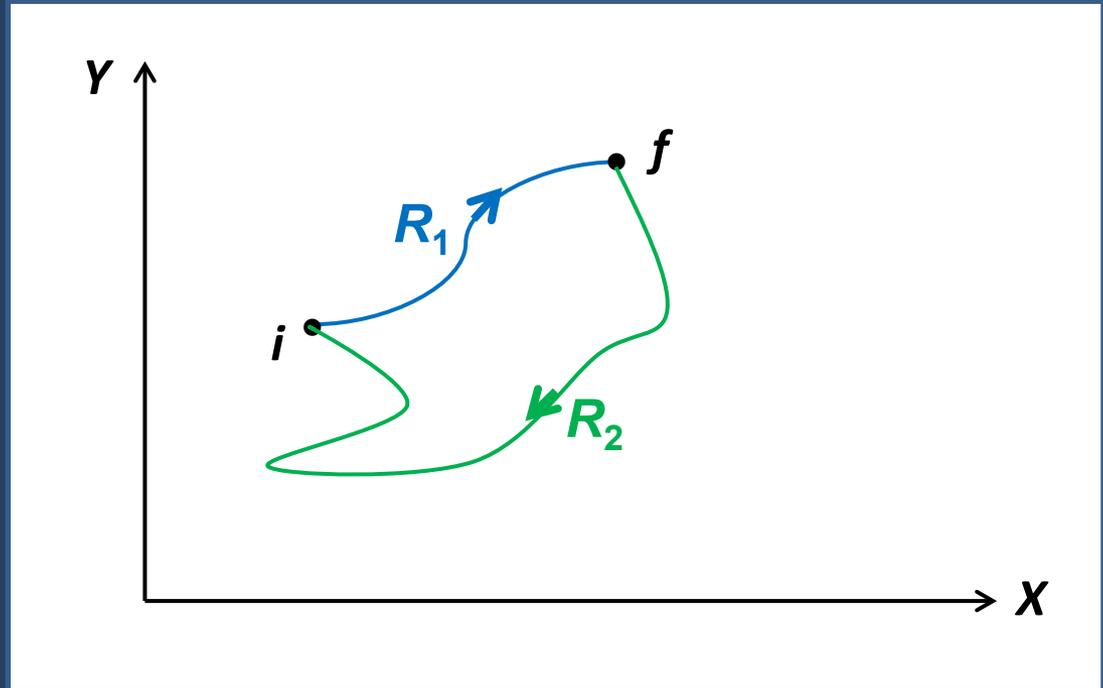
$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0$$

(Teorema de Clausius)

ENTROPÍA (έντροπία)



Rudolf Clausius (1865)



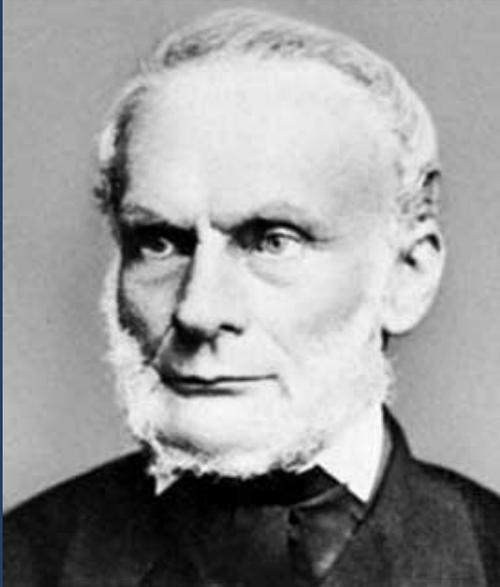
$$\oint_{R_1 R_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow$$

$$\int_{(R_1)}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{(R_2)}^i \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_{(R_1)}^f \frac{\delta Q}{T} - \int_{(R_2)}^f \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \int_{(R_1)}^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{(R_2)}^f \frac{\delta Q}{T} \longrightarrow \int_{(R)}^f \frac{\delta Q}{T}$$

es independiente del camino reversible usado para ir del estado i al f .

La ENTROPÍA



Rudolf Clausius (1865)

→ Existe una FUNCIÓN de ESTADO llamada ENTROPÍA (=“evolución” o “transformación”) que se define como :

$$S_f - S_i =_{(R)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

ó para cambios infinitesimalmente pequeños :

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

[$1/T$ es un “factor integrante” que convierte la diferencial inexacta δQ en exacta dS]

El CALOR que absorbe/cede un sistema termodinámico al cambiar de un estado inicial i a un estado final f (reversiblemente) depende del proceso seguido, pero el cambio de ENTROPÍA es siempre el mismo !

Principio de Carathéodory (1909)

Si un sistema se encuentra en equilibrio térmico, SIEMPRE existen otros estados próximos a él que NO pueden alcanzarse mediante **procesos adiabáticos**.

TEOREMA DE CARATHÉODORY: En el entorno de cualquier punto arbitrario P_0 existen puntos que NO son accesibles desde P_0 a través de curvas dadas por la ecuación

$$A(x, y, z)dx + B(x, y, z)dy + C(x, y, z)dz = 0$$

si y solo si la ecuación es integrable.

*N.B.: Se dice que una ecuación es integrable si existen funciones $\lambda(x,y,z)$ y $F(x,y,z)$ tales que

$$A dx + B dy + C dz = \lambda dF$$

Principio de Carathéodory (1909)

$$\delta Q_R = A dx + B dy + C dz$$

(por ejemplo: $\delta Q_R = C_V \cdot dT + P \cdot dV - \mu_0 H \cdot dM$)

Para procesos ADIABÁTICOS y REVERSIBLES:

$$\delta Q_R = A dx + B dy + C dz = 0$$

Aplicando el Teorema de Carathéodory, vemos que su enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica es posible si y solo si δQ_R es integrable

$$\delta Q_R = A dx + B dy + C dz = \lambda dF \equiv T dS$$

Entropía de un gas ideal

$$PV = nRT$$

$$\delta Q = C_p dT - V dP$$

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

$$* (T_0, P_0) \rightarrow (T, P)$$

$$\frac{\delta Q_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP \quad \longrightarrow \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - nR \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

$$S - S_0 = C_p \ln T - nR \ln P$$

Entropía de un gas ideal

$$PV = nRT$$

$$\delta Q = C_p dT - V dP$$

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

* $(T_0, V_0) \rightarrow (T, V)$

$$\frac{\delta Q_R}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \longrightarrow \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_v \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S - S_0 = C_v \ln T + nR \ln V$$

Diagramas TS

$$\delta W = Y \cdot dX (= -P \cdot dV = \mu_0 H \cdot dM = \dots)$$



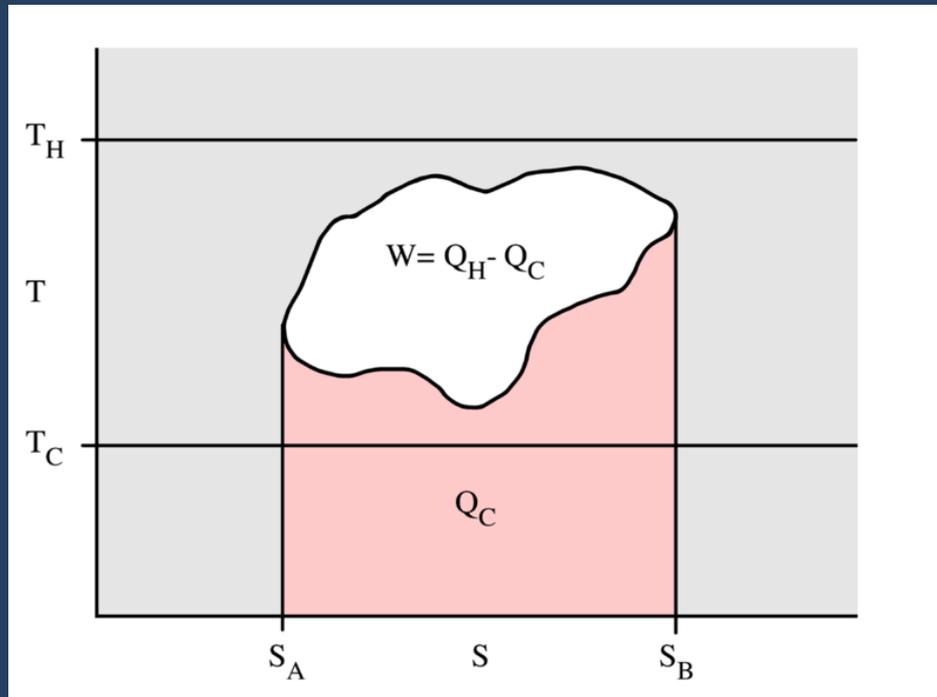
$$W = \int_i^f Y \cdot dX$$

$$\delta Q_R = T \cdot dS$$



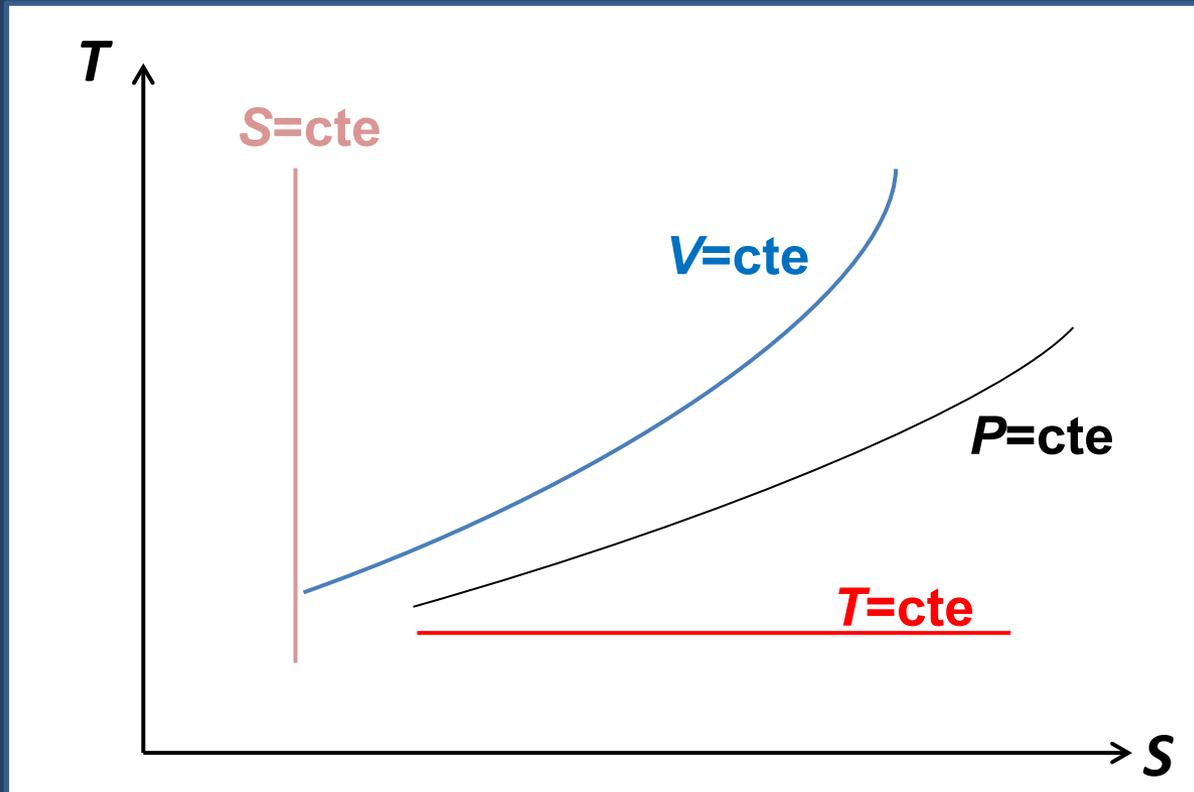
$$Q_R = \int_i^f T \cdot dS$$

TEMPERATURA

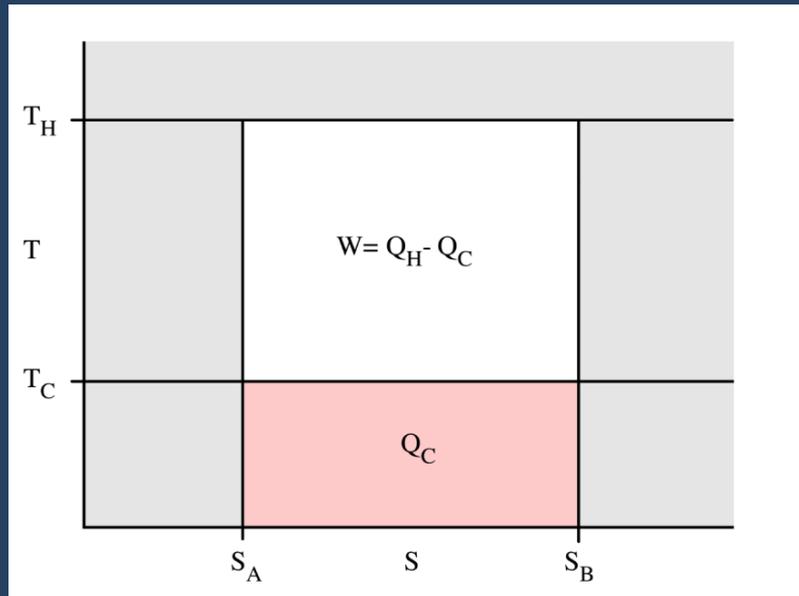
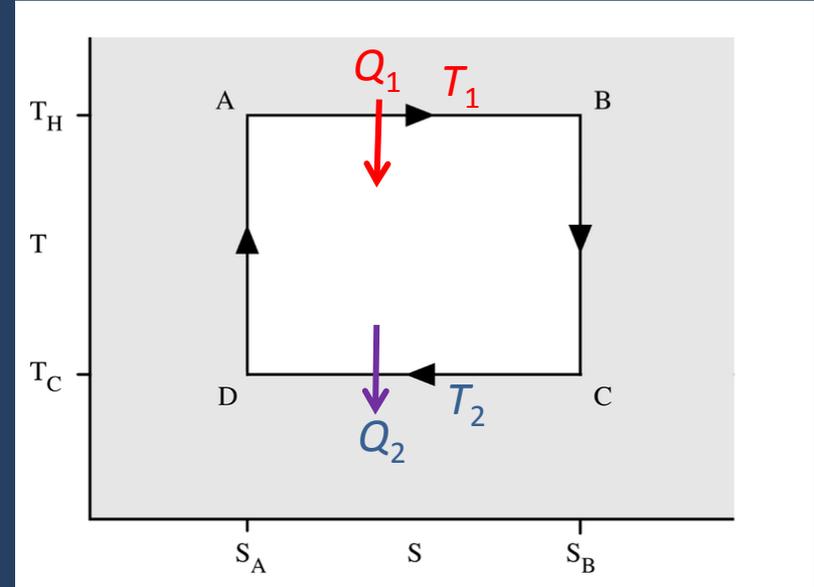
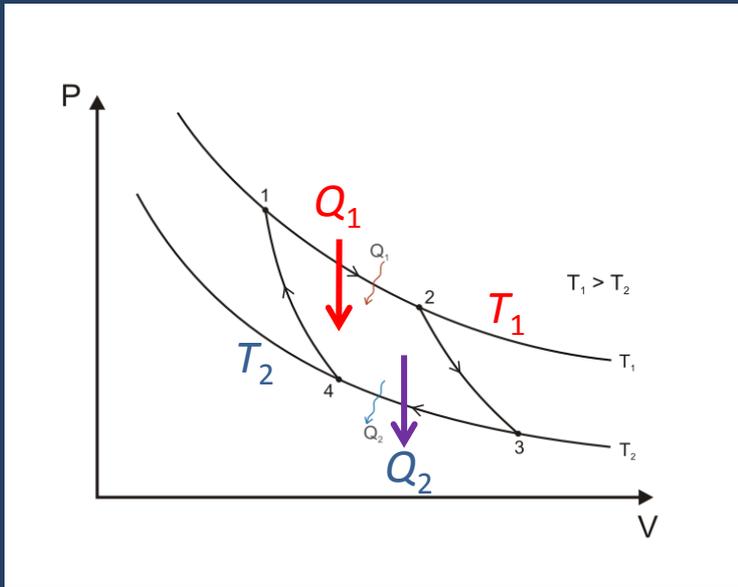


ENTROPÍA

Diagramas TS



Diagramas TS : Ciclo de Carnot



$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}$$

VARIACIÓN TOTAL de ENTROPÍA

Para procesos
REVERSIBLES:

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$



$$S_f - S_i =_{(R)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

Para procesos
IRREVERSIBLES:

$$dS \neq \frac{\delta Q_I}{T}$$



$$S_f - S_i =_{(R)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad !$$

(calculado a través de un camino reversible alternativo entre los mismos estados inicial y final en equilibrio)

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

Procesos irreversibles

¡Prácticamente todos los procesos naturales son irreversibles!

Tipos
de
IRREVERSIBILIDAD

- Irreversibilidad MECÁNICA (externa/interna)
- Irreversibilidad TÉRMICA (externa/interna)
- Irreversibilidad QUÍMICA

$$S_f - S_i \neq_{(I)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

pero...

$$S_f - S_i =_{(R)} \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad !$$

(calculado a través de cualquier camino reversible entre los estados inicial y final considerados, siempre que éstos sean estados en equilibrio termodinámico)

Procesos irreversibles

Tipo de irreversibilidad	Proceso irreversible	$\Delta S_{\text{sistema}}$	$\Delta S_{\text{entorno}}$	$\Delta S_{\text{universo}}$
Irreversibilidad mecánica externa	Disipación isoterma de trabajo por un sistema en energía interna de un foco térmico	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
Irreversibilidad mecánica externa	Disipación adiabática de trabajo en un sistema que aumenta su energía interna	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	0	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$
Irreversibilidad mecánica interna	Expansión libre de un gas ideal	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
Irreversibilidad térmica externa	Transferencia de calor de un foco caliente a uno frío a través de un medio conductor	0	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$
Irreversibilidad química	Difusión de dos gases ideales inertes diferentes	$2nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$2nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

Teorema de Clausius: enunciado general

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint dS = 0 \quad \longleftrightarrow \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

(Teorema de Clausius – parte reversible)

Para procesos
IRREVERSIBLES:

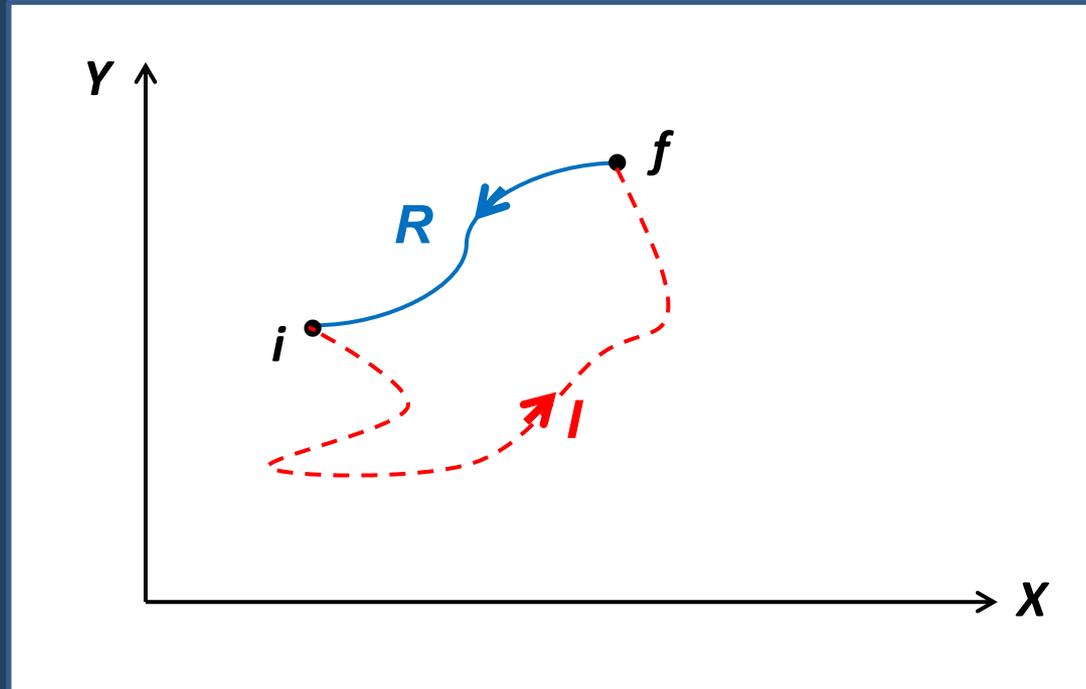
$$\oint_I \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Teorema de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

\searrow = 0, procesos reversibles
 \searrow < 0, procesos irreversibles

Variación de entropía en procesos irreversibles



$$\oint dS = 0$$

 \Rightarrow

$$\int_{(I)}^f dS + \int_{(R)}^i dS = 0$$

$$\int_{(I)}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{(R)}^i dS < 0$$

$$\int_{(I)}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{(R)}^i \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_{(I)}^f \frac{\delta Q}{T} < \int_{(R)}^i dS$$



Teorema de Clausius: RESUMEN

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$= 0$, procesos reversibles
 < 0 , procesos irreversibles

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

procesos reversibles

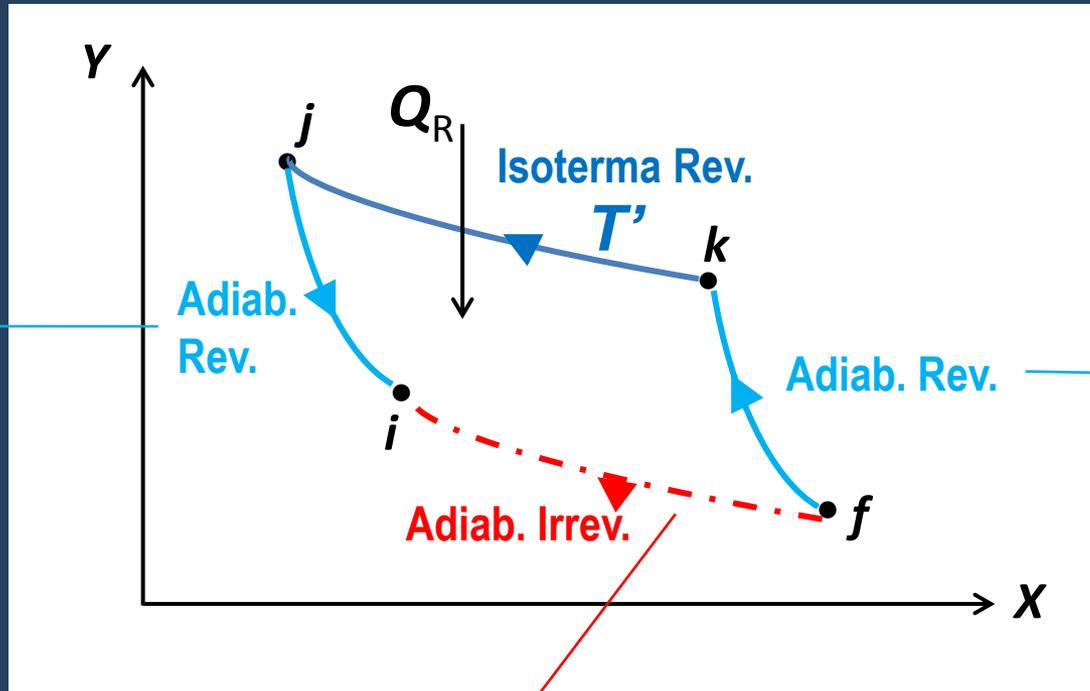
$$dS > \frac{\delta Q_I}{T}$$

procesos irreversibles

$$\oint dS = 0$$

procesos reversibles
procesos irreversibles } ¡siempre!

2ª Ley de la termodinámica: Principio de entropía creciente



$$S_i = S_j$$

$$S_f = S_k$$

$$\Delta S_{irr} = S_f - S_i$$

Isoterma Reversible: $Q_R = T'(S_j - S_k)$

~~$$Q_R > 0$$~~

En todo el ciclo: $\Delta U = 0 // W = Q_R$

\Rightarrow ($Q \rightarrow W$ con un solo foco térmico, violando la 2ª Ley de la TD)

2ª Ley de la termodinámica: Principio de entropía creciente

$$\Rightarrow Q_R \leq 0 \quad \Rightarrow \quad Q_R = T'(S_j - S_k) \leq 0$$

$$\Rightarrow \quad T'(S_k - S_j) \geq 0$$

$$S_i = S_j$$

$$S_f = S_k$$



$$T'(S_f - S_i) \geq 0$$

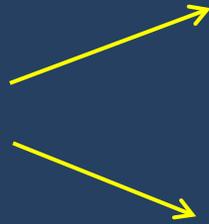
$$\Delta S_{irr} = S_f - S_i \quad \Rightarrow \quad T' \Delta S_{irr} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{irr} \geq 0$$

¡pero si $\Delta S_{irr}=0$ y $Q=0$, en todo el ciclo $W=0$, realmente no se ha producido ningún cambio \Rightarrow el proceso sería *de facto* reversible!

$$\Rightarrow \quad \Delta S_{irr} > 0$$

2ª Ley de la termodinámica: Principio de entropía creciente

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$



$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

procesos reversibles

$$dS > \frac{\delta Q_I}{T}$$

procesos irreversibles

$$(S_f - S_i) \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

En un sistema completamente aislado $\delta Q=0$

$$(S_f - S_i)_{\text{aislado}} \geq 0$$

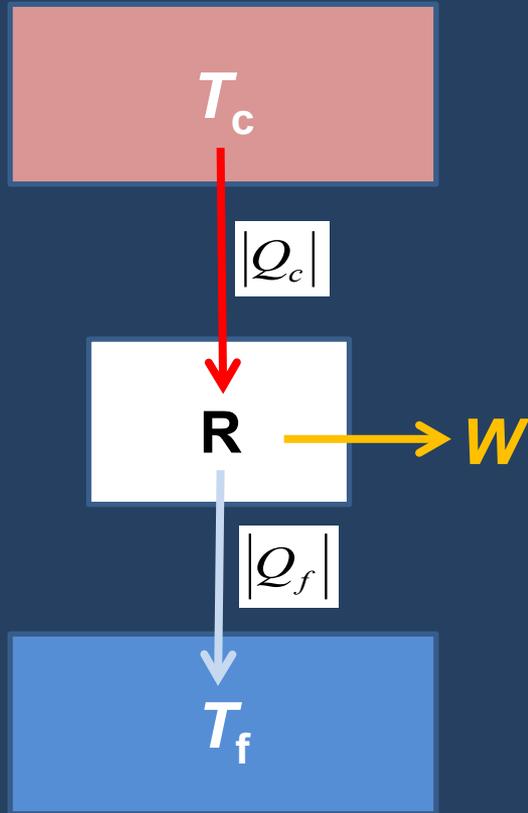
$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$$



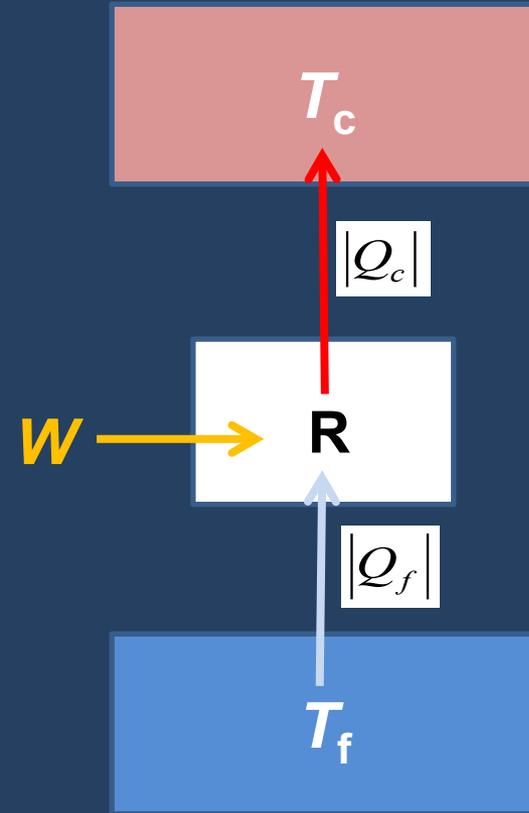
= 0, procesos reversibles

> 0, procesos irreversibles

Motor térmico de CARNOT

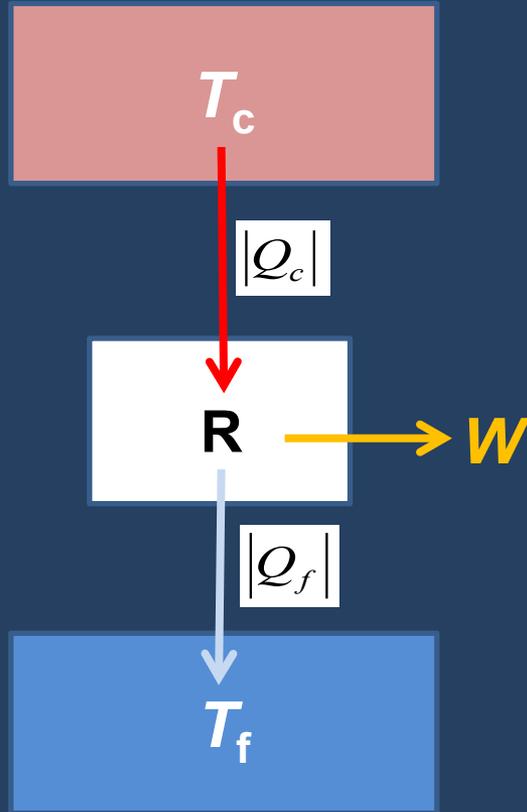


Frigorífico de CARNOT



→ Aplicación del Principio de entropía creciente

Motor térmico de CARNOT



$$\Delta S_{universo} = \Delta S_f + \Delta S_c = \frac{|Q_f|}{T_f} - \frac{|Q_c|}{T_c}$$

Principio de entropía creciente

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

$$\frac{|Q_c| - W}{T_f} - \frac{|Q_c|}{T_c} \geq 0$$

$$\frac{W}{T_f} \leq \frac{|Q_c|}{T_f} - \frac{|Q_c|}{T_c} = |Q_c| \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right)$$

$$\Rightarrow W \leq |Q_c| \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) \Rightarrow W_{\max} = |Q_c| \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) \Rightarrow \eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = \eta_C$$

Entropía creciente ↔ “Degradación” de la energía

Procesos **reversibles** (tipo ciclos de Carnot) :

$$\eta_R = \eta_{\max} , W_R = W_{\max} \dots \Leftrightarrow \underline{\Delta S = 0}$$

Procesos **irreversibles** :

$$\eta_I < \eta_{\max} , W_I < W_{\max} \dots \Leftrightarrow \underline{\Delta S > 0}$$

Se puede decir que la *energía utilizable* que se “degrada” en un proceso **irreversible** es precisamente

$$E_{\text{degr}} = T \cdot \Delta S$$

Principio de entropía creciente ↔ la flecha del tiempo

El Universo, en su conjunto, conserva la ENERGÍA pero aumenta irreversiblemente su ENTROPÍA (¡en la dirección de la “*flecha del tiempo*”!)

Según Stephen Hawking, existen 3 “*flechas del tiempo*”:

- La ***flecha termodinámica*** o entrópica.
- La ***flecha psicológica*** o sentido del tiempo en el que recordamos el pasado y no el futuro.
- La ***flecha cosmológica*** que señala el tiempo marcado por la expansión del universo.

Entropía y desorden

ENTROPÍA (ἔντροπία) = EVOLUCIÓN

Al introducir la hipótesis molecular de la materia y la mecánica estadística, la **ENTROPÍA** de un sistema se asociará a su “grado de desorden” → Ecuación de Boltzmann :

$$(S_2 - S_1) = k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

El principio de entropía creciente en el Universo implica pues una *tendencia al desorden (realmente a estados más probables)* en el Universo.

Entropía de Gibbs:

$$S = -k_B \sum p_i \ln p_i$$

→ Entropía de Shannon: teoría de la información