

UNIDAD IV
SEGUNDA LEY. FUNCIÓN
ENTROPÍA

Adriana Ortiz C.
Termodinámica

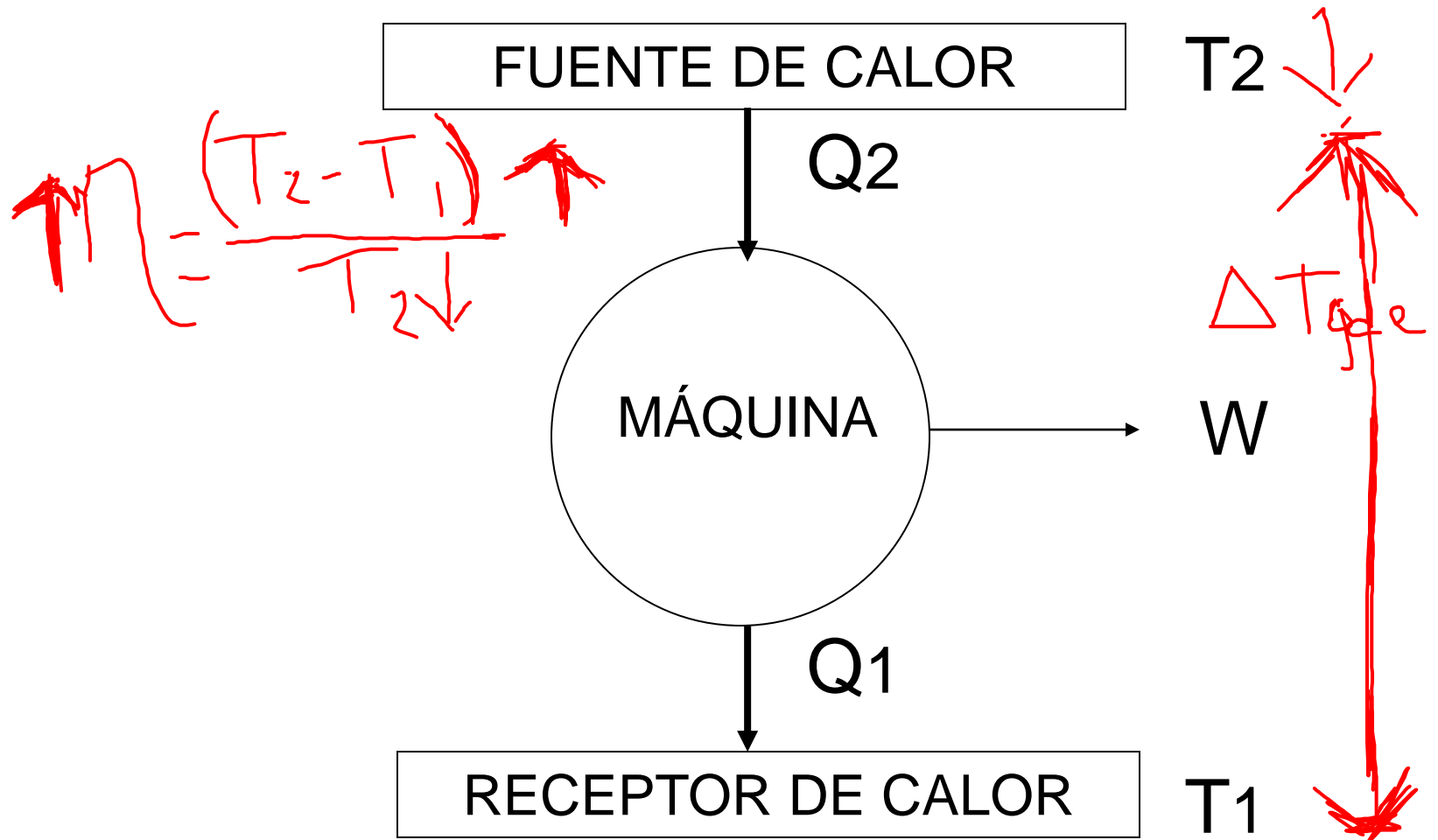
PROCESOS ESPONTANEOS

En el Universo se genera en cada momento procesos naturales,
ESPONTANEOS

El calor fluye del sistema de mayor al de menor temperatura

Es imposible convertir todo el calor en trabajo

MÁQUINAS TERMICAS



Eficiencia de las máquinas térmicas

η = eficiencia

η = energía aprovechada/energía suministrada X 100

$$\eta = W / Q_2 = (Q_2 - Q_1) / Q_2$$

$$W = Q_2 - Q_1$$

Tabla 1-1 Eficiencias porcentuales térmicas que caracterizan a algunos mecanismos productores de potencia

Tipo	Condiciones	Eficiencia
Automóvil de gasolina con ignición por chispa	Óptimo	25
	Constante a 60 mi/h	18
	Constante a 30 mi/h	12
Camión de diesel con ignición por compresión	Plena carga	35
	Media carga	31
Locomotora Diesel		30
Turbina de gas (100 hp)	Sin regeneración	12
	Con regeneración	16
Turbina de gas (> 7500 kW)	Óptimo	25
	Óptimo	34
Planta de potencia de vapor > 350 000 kW)	Óptimo	41

Tabla 1-2 Eficiencias porcentuales aproximadas de conversión de algunos dispositivos muy conocidos

Tipo	Eficiencia	
Química en térmica calefactor doméstico	70	
Química en eléctrica	Acumulador	70
	Pila seca	90
	Celda de combustión	60
Eléctrica en radiante	Lámpara incandescente	7
	Lámpara fluorescente	21
	Lámpara de vapor de sodio	40
Eléctrica en mecánica	Motor eléctrico	90
Química en cinética	Cohetes	45
	Motores de propulsión a chorro	40
Potencial en mecánica	Turbina hidráulica	95
Radiante en eléctrica	Celda solar	12

electricidad de la iluminación, lo que podría volverla en una herramienta para mejorar la eficiencia energética en la región.

Así lo planteó Tiago Pereira de Queiroz, gerente general para Centroamérica y el Caribe de Sytania.

"La iluminación LED se distingue por consumir hasta un 90% menos de electricidad que un bombillo incandescente tradicional y un 10% menos que un bombillo de bajo consumo de tecnología fluorescente", dijo el ejecutivo.

Pereira explicó que la diferencia radica en que el 90% de la energía consumida por el LED se transforma en luz, mientras que los bombillos incandescentes solo lo hace con el 17% de la energía y el resto se gasta en calor.

La demanda regional de energía eléctrica alcanzó los 7,500 megavatios.

Las alternativas LED podrían reducir el costo de la electricidad. Por ejemplo, en Costa Rica el valor de la energía se triplicó con respecto al índice de precios al consumidor (IPC) en el último año.

Por otro lado, en Panamá el precio de la electricidad aumentó 21% solo durante el primer trimestre del año, mientras que en Nicaragua subió 7.78%, según el Instituto Nicaragüense de Energía.

Este ahorro de energía representaría también una reducción significativa en las emisiones de CO₂. Un bombillo LED evita la emisión a la atmósfera de 10 kilos de CO₂ en un año.

Investigadores del Instituto Politécnico Rensselaer estiman que si en todo el mundo se reemplazaran los bombillos por tecnología LED, en 10 años se reduciría el consumo de carbón en casi 153 millones de toneladas.

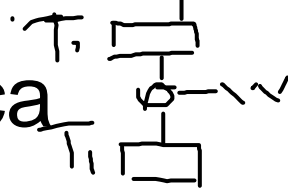
"Al carecer de mercurio u otros tóxicos, son totalmente reciclables. Además, la vida útil de estas lámparas significa mucho menos basura en los vertederos y menos uso de nuestros recursos de energía", dijo Pereira.



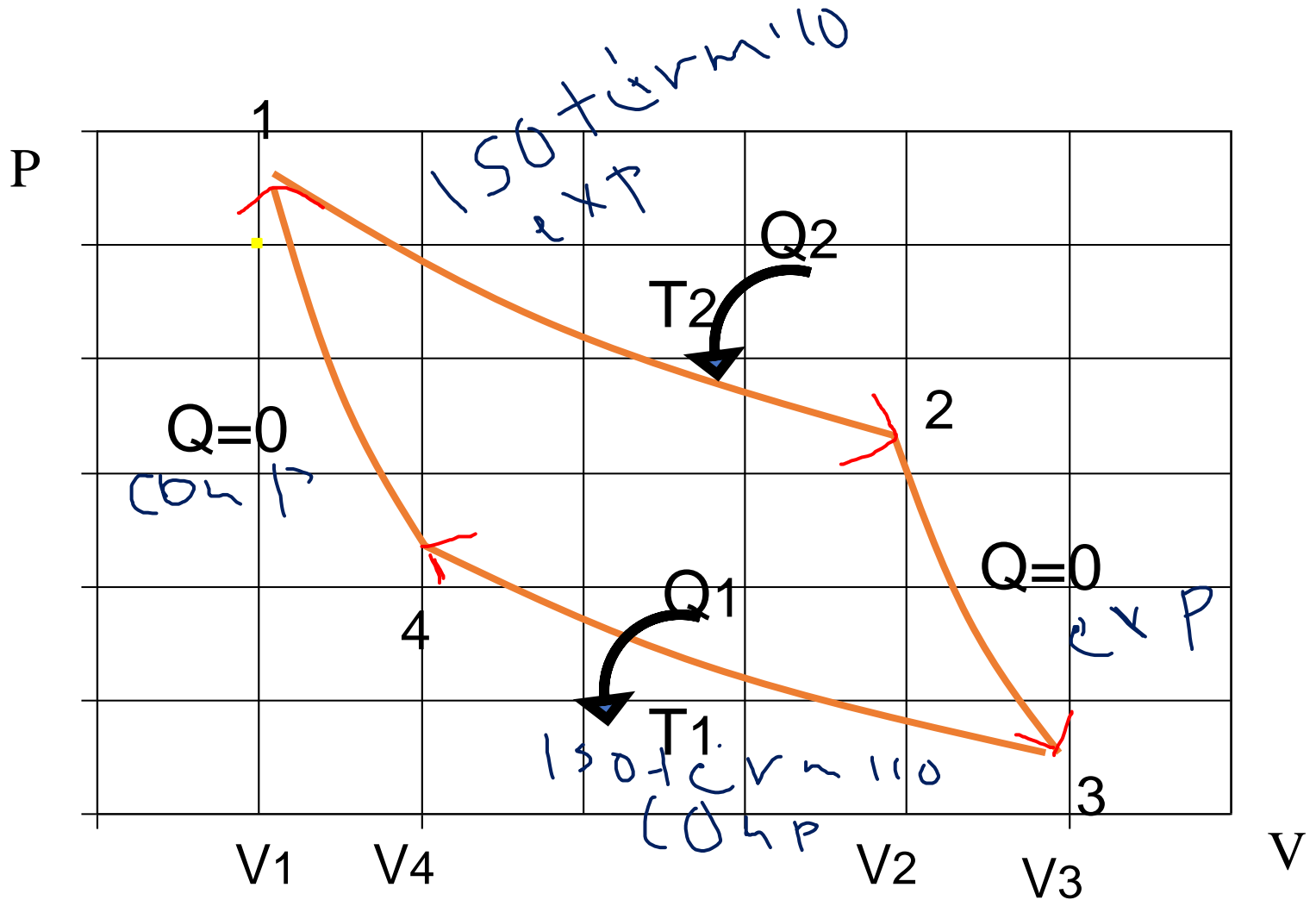
Sadi Carnot

- En 1824, a los 28 años, publica el libro “Reflexiones sobre la fuerza motriz del calor y sobre las máquinas capaces de desarrollar fuerza”. Muere en 1836 sin que su trabajo hubiera despertado interés.
- En 1834, Clapeyron retoma la memoria de Carnot con un carácter matemáticamente más riguroso.
- Sus ideas no encontraron sucesores y fueron comprendidas hasta principios de los años cincuenta, más de un cuarto de siglo después.
- Junto con la 1ra ley (Mayer, 1843) sirvieron para que Thompson y Clausius fundamentaran la termodinámica.
- Conocía la 1ra ley, si la hubiera publicado se hubiera conocido 20 años antes.
- Construyó su razonamiento sobre la base falsa del calórico pero obtuvo resultados correctos.
- Quería saber la forma en que se produce trabajo en una máquina térmica y que limita la magnitud de este trabajo.
- Una máquina térmica: cuerpo caliente, cuerpo frío y cuerpo de trabajo (líquido o gas) que conduce el calor.

Ciclo de Carnot

- El sistema es un gas ideal $PV = nRT$
- Es una máquina térmica 
- Todos los procesos que realiza la máquina son **reversibles** $P_{op} = P_{gas}$
- Expansión isotérmica
Expansión adiabática
Compresión isotérmica
Compresión adiabática

CICLO DE CARNOT



$$T = \text{cte}$$

GI
Reversible

$$P_{\text{op}} \equiv P_{\text{gas}}$$

$$P_g = \frac{nRT}{V}$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{op}} dV$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$|W| = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta U, \Delta H = 0$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = -W$$

$$Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta W = nC_V(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = \cancel{Q} + W$$

$$\Delta U = W$$

Exp. isothermical $1 \rightarrow 2$ GI reversible

$$W = - \int P_{op} dV \quad P_{op} \approx P_{gas} \quad P_g = \frac{nRT}{V}$$

$$|W| = - \int P_g dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \quad \left| \begin{array}{l} V_i = V_1 \\ V_f = V_2 \end{array} \right. \quad T_2$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{Exp. Joule GI}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

$$Q = -W = -(-nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1})$$

$$\Delta H = n C_p \Delta T$$

CICLO CARNOT

$$n C_p (T_f - T_i)$$

	PROCESO	Q	W	ΔU $n C_v (T_f - T_i)$	ΔH
1 → 2	ISOTERMICO	$n R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$ Q_2	$-n R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	0
2 → 3	ADIABATICO	0	$w = \Delta U$ $n C_v (T_1 - T_2)$	$n C_v (T_1 - T_2)$	$n C_p (T_1 - T_2)$
3 → 4	ISOTERMICO	$-W$ $n R T_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$	$-n R T_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$	0	0
4 → 1	ADIABATICO	0	$n C_v (T_2 - T_1)$ $-n C_v (T_1 - T_2)$	$n C_v (T_2 - T_1)$ $-n C_v (T_1 - T_2)$	$n C_p (T_2 - T_1)$ $-n C_p (T_1 - T_2)$
	CICLO	$-W$	w_{total}	0	0

↑
 $W_{total} = W_{ciclo}$

$$W_{\text{ciclo}} = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$2 \rightarrow 3 \quad Q=0 \quad \text{Exp}$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

$4 \rightarrow 1 \quad \text{Comp } Q=0$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$

$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$

$$W_{\text{ciclo}} = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{ciclo}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{out}}}{Q_2} = \frac{P R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1)}{P R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \quad W = Q_2 - Q_1$$

Eficiencia de las máquinas térmicas resultante del ciclo de Carnot

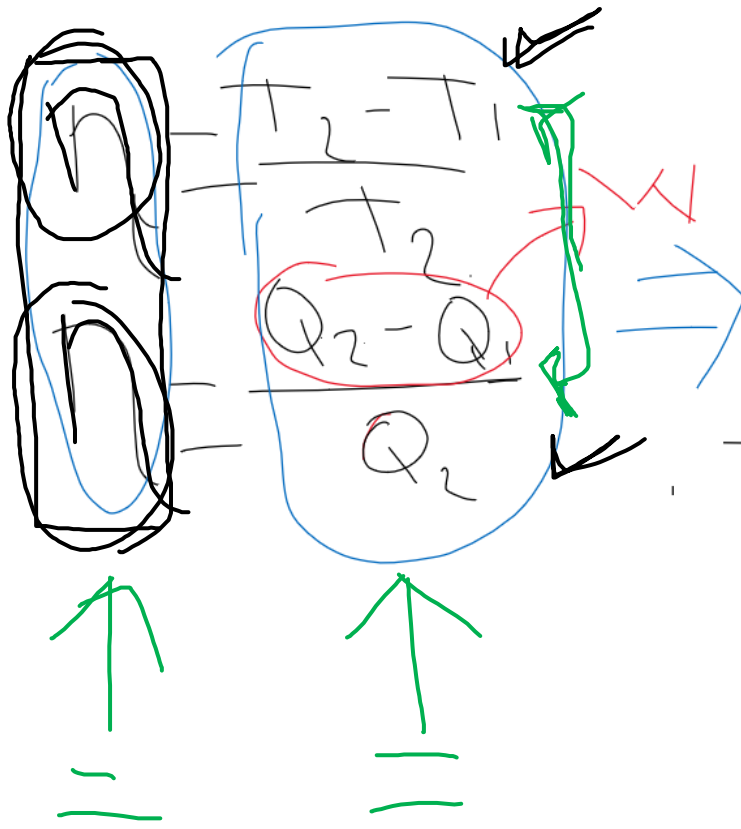
$\eta = \text{eficiencia}$

$\eta = \text{energía aprovechada/energía suministrada} \times 100$

$$\eta = W / Q_2 = (Q_2 - Q_1) / Q_2$$

$$W = Q_2 - Q_1$$

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$



$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

$$\frac{T_2}{T_2} - \frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_2}{Q_2} - \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$\left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) = 0$$

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

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

Definición de entropía

$$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$$

$$dS = \int \delta Q_{\text{rev}}/T$$

$\Delta S = 0$ equilibrio o ciclo
 $\Delta S > 0$ procesos irreversibles o espontáneos

$\Delta S < 0$ no espontáneo

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} > 0$$

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

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

CICLO CARNOT

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = \underline{\underline{0}}$$

$\Delta S > 0$ espontáneos

$\Delta S < 0$ no espontáneos

$\Delta S = 0$ equilibrio, ciclo
adiabático

(Entropía)

1. Durante un ciclo de Carnot, que opera entre las temperaturas de 200 a 35°C. se producen 3.5 kw-s. Calcule el calor absorbido de la **fente de alta temperatura**.

Datos

$$T_2 = 200^\circ\text{C}$$

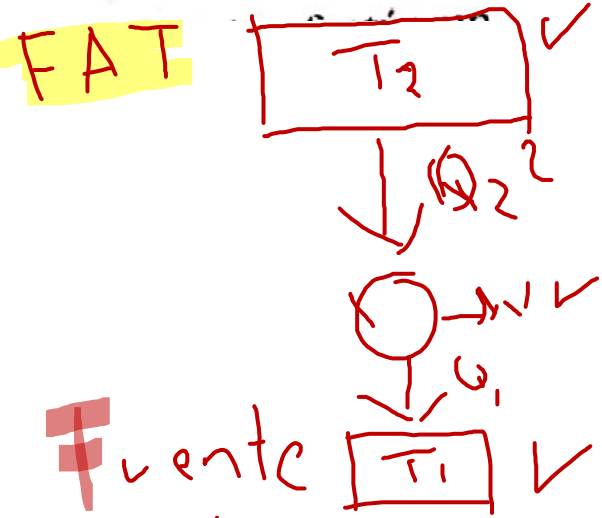
$$T_1 = 35^\circ\text{C}$$

$$W = 3.5 \text{ kW}\cdot\text{s}$$

$$Q_2 = ?$$

$$\eta = \frac{W}{Q_2}$$

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$



$$= \frac{(473.15 - 308.15) \text{ K}}{473.15 \text{ K}}$$

Temp absolutas

$$\eta = 0.348 \quad \eta = 34.8\%$$

$$Q_2 = \frac{W}{\eta} = \frac{3.5 \text{ kW}\cdot\text{s}}{0.348} = 10.06 \text{ kW}\cdot\text{s}$$

$$\eta = 10.06 \text{ kWh.s}$$

Cálculo de ΔS

- Proceso isocórico
- Proceso isobárico
- Proceso isotérmico
- Proceso adiabático
- Proceso politrópico
- Mezcla de gases
- Cambio de estado



Gases ideales

Processo isotér microreversible GI

$$P_{op} \approx P_{gas} \quad \leftarrow \quad \underline{PV = nRT} \quad \leftarrow$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \leftarrow \quad \delta W = -P_g dV$$

$$du = 0$$

$$\delta Q_{rev} = -\delta W_{rev}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \leftarrow \quad \delta W = -\frac{nRT}{V} dV$$
$$\delta Q_{rev} = \left(\frac{nRT}{V} \right) dV$$

$$dS = \frac{nRT}{V} dV \quad \text{isothermic reversible GI}$$

$$\int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV; \quad \Delta S = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\boxed{\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}}$$

Isotérmico reversible GI

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Isocórico reversible

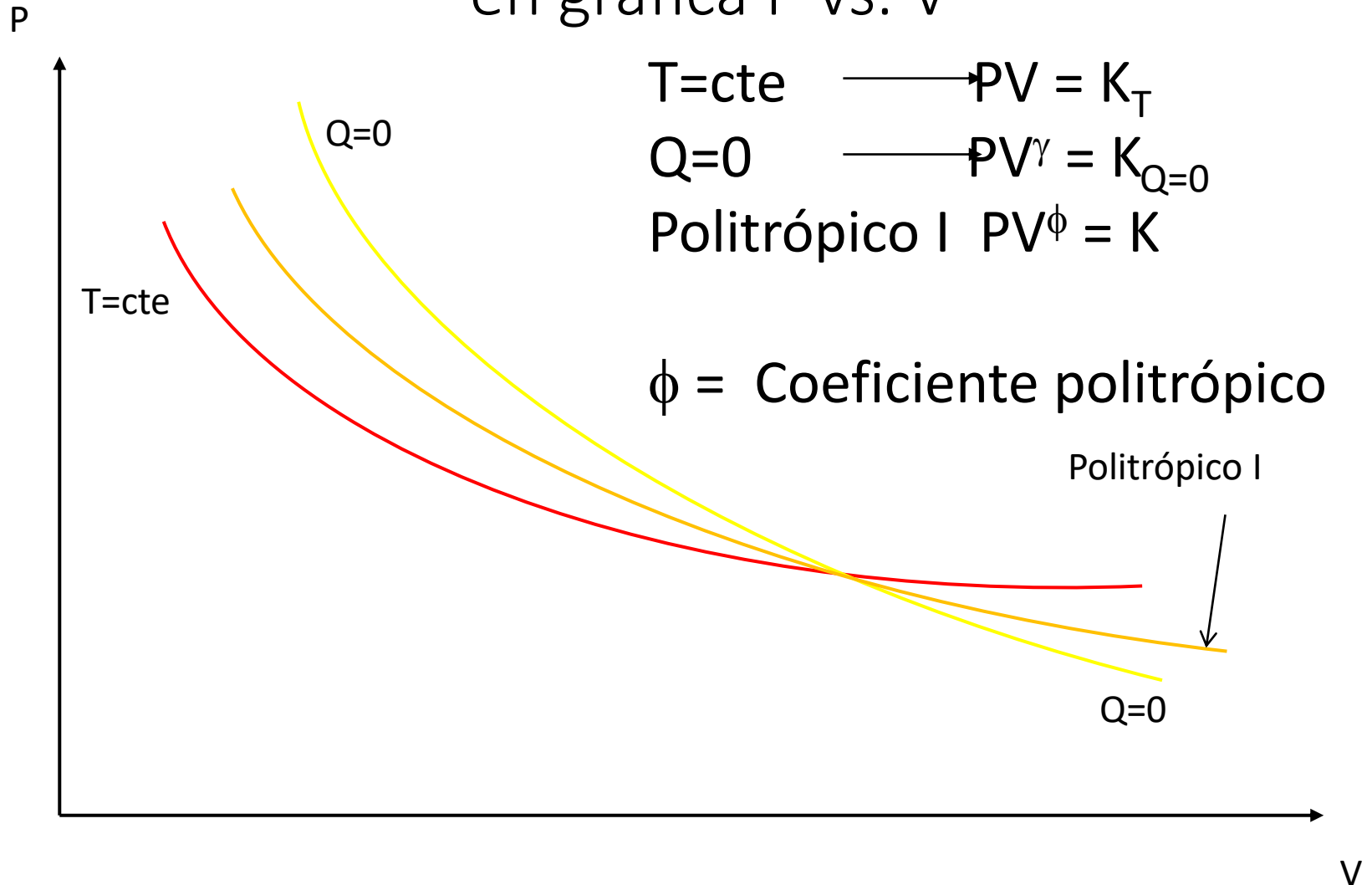
$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} \leftarrow n \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

Isobárico reversible

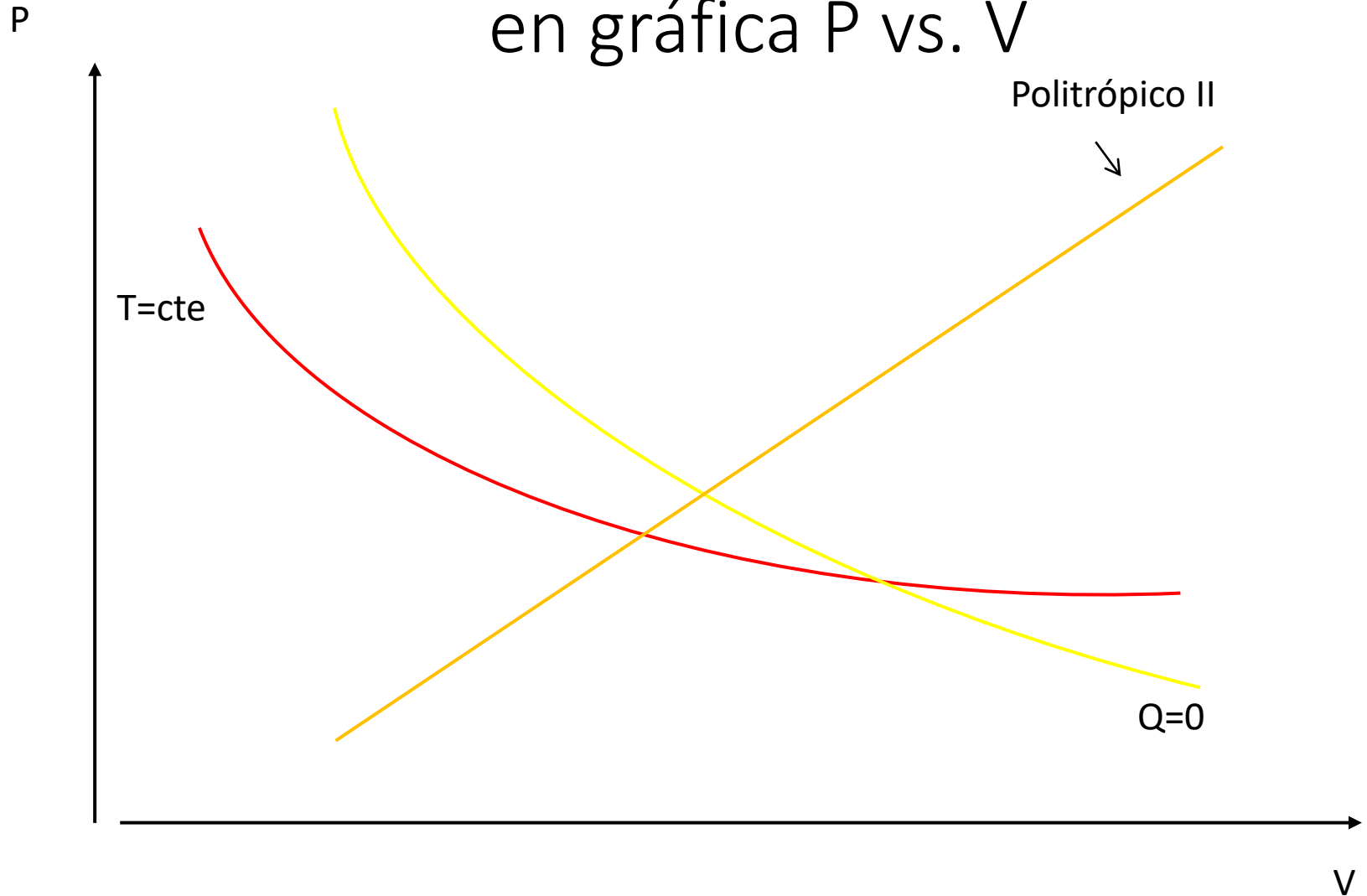
$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} \leftarrow n \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

Adiabático reversible $Q = \emptyset$; $\Delta S = \emptyset$

Proceso politrópico tipo I en gráfica P vs. V



Proceso politrópico tipo II en gráfica P vs. V



4. Cinco kilogramos de monóxido de carbono en un recipiente cerrado se expanden reversiblemente, a temperatura constante de 50°C , desde 259 kPa, hasta 125 kPa. Calcule el trabajo realizado por el monóxido de carbono, considerando comportamiento ideal.

Datos

$$m = 5 \text{ kg}$$

$$T = \text{cte} = 50^{\circ}\text{C}$$

$$T = 323.15 \text{ K}$$

$$P_i = 259 \text{ kPa}$$

$$P_f = 125 \text{ kPa}$$

Gas ideal

$$W, Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{LBM}$$

$$W = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f}$$

$$|W| = \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_i}{P_f}$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T \rightarrow 0 \quad \Delta H = n C_p \Delta T \rightarrow 0$$

$$W = - \frac{3000 \cancel{\text{g}}}{289 \cancel{\text{g/mol}}} (8.314 \cancel{\text{J/mol}\cdot\text{K}}) (323.15 \cancel{\text{K}}) \ln \left(\frac{259 \cancel{\text{kPa}}}{125 \cancel{\text{kPa}}} \right)$$

$$W = -349513.73 \text{ J}$$

$$W = -349.513 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = -W$$

$$Q = +349.513 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{rev}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{349513 \text{ J}}{323.15 \text{ K}}$$

$$\Delta S = 1081.58 \text{ J/K}$$

UNIDADES ENTROPIA

energía ΔS

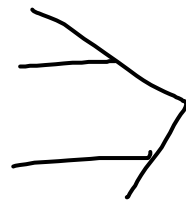
|Joule|

temperatura
absoluta

|K|

caloría

kelvin



|u.e.|

unidades

entrópicas

SI, |BTU|
Inglés |Rankine|

ΔS procesos politr6picos

C6lculo de ΔS para procesos politr6picos

El calor espec6fico del sistema es constante

$$PV^{\text{cte}} = K \quad \left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{\frac{\text{cte}-1}{\text{cte}}}$$

Exponente politr6pico

$$ds = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$du = \delta Q + \delta W$$

$$dQ_{\text{rev}} = du - \delta W$$

$$du = nC_v dT$$
$$W = -P_{\text{op}} dV$$
$$P_{\text{op}} = P_g = \frac{nRT}{V}$$

$$ds = \int \frac{du - \delta W}{T} = \int \frac{du}{T} - \int \frac{dW}{T} = \int \frac{nC_v dT}{T} + \int \frac{P_{\text{op}} dV}{T}$$

$$ds = \int \frac{nC_v dT}{T} + \int \frac{nRT}{TV} dV \quad \text{Si } C_v = \text{cte}$$

$$s = nC_v \ln T + nR \ln V + \text{cte}$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Se usa para cualquier proceso}$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Se usa para cualquier proceso, incluyendo los irreversibles

$$\Delta U = Q + W$$

GAS IDEAL

PROCESO	Q	W	ΔU	ΔH
ISOTÉRMICO REVERSIBLE	$-W$ $nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$-nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	0
ISOTÉRMICO IRREVERSIBLE	$-W$ $P_{OP}(V_f - V_i)$	$-P_{OP}(V_f - V_i)$	0	0
ISOCÓRICO	ΔU $n C_v (T_f - T_i)$	0	$n C_v (T_f - T_i)$	$n C_p (T_f - T_i)$
ISOBÁRICO	ΔH $n C_p (T_f - T_i)$	$\Delta U - Q$	$n C_v (T_f - T_i)$	$n C_p (T_f - T_i)$
ADIABÁTICO REVERSIBLE $PV^\gamma = \text{constante}$	0	ΔU $n C_v (T_f - T_i)$	$n C_v (T_f - T_i)$	$n C_p (T_f - T_i)$
ADIABÁTICO IRREVERSIBLE	0	$n C_v (T_f - T_i)$	$n C_v (T_f - T_i)$	$n C_p (T_f - T_i)$
POLITRÓPICO $PV^\phi = \text{constante}$	$\Delta U - W$	$-\int P dV$	$n C_v (T_f - T_i)$	$n C_p (T_f - T_i)$
POLITRÓPICO $P = a + bV$	$\Delta U - W$	$-a(V_f - V_i) - b/2(V_f^2 - V_i^2)$	$n C_v (T_f - T_i)$	$n C_p (T_f - T_i)$

ΔS para cambio de estado

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

A $P=\text{cte}$ $Q_{\text{rev}} = \Delta H_{\text{latente}} = n\lambda_{\text{latente}}$

El cambio de estado es a $T=\text{cte}$

$$\int dS = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{latente}}}{T}$$

por ejemplo; $\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T}$

Problema 12 de la Serie Procesos Físicos

Tres moles de acetona se vaporizan a su temperatura de ebullición normal, 56.12°C.

El calor de vaporización medido en un calorímetro a presión constante de 1 atm es de 124.5 cal/g, calcular el trabajo, el calor, la variación de la energía interna y la variación de la entalpía para el proceso de vaporización.

Datos

$$Q_{vap} = m \lambda_{vap}$$

$$n = 3 \text{ mol}$$

$$Q_{vap} = nM \lambda_{vap}$$

$$T = 56.12^\circ\text{C}$$

$$Q_{vap} = (3 \text{ mol})(58.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(124.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}})$$

$$T_{vap} = 329.27 \text{ K}$$

$$Q_{vap} = 21692.08 \text{ cal}$$

$$\lambda_{vap} = 124.5 \text{ cal/g}$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$p = \text{cte}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{21692.08 \text{ cal}}{329.27 \text{ K}}$$

$$\Delta S = 65.86 \text{ U.E. cal/K}$$