

TERMODINÁMICA – Parte 3



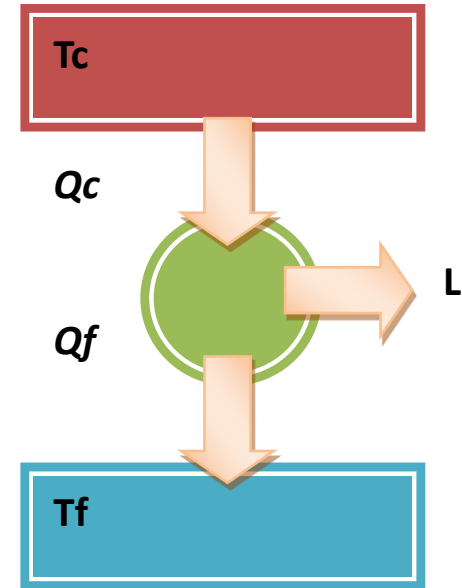
Segundo Principio de la Termodinámica

- Establece restricciones entre cuáles procesos termodinámicos pueden o no ocurrir en la naturaleza.
- Ciertos procesos no violan el primer principio (conservación de la energía) pero son prohibidos por el segundo principio. Ejemplos:
 - El calor se transfiere naturalmente de una fuente caliente a una fría, nunca a la inversa.
 - Un vaso de vidrio que se rompe, no se rearma naturalmente a partir de sus fragmentos.
 - El aire no se separa espontáneamente en sus gases componentes (oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, etc).
 - Tampoco esperaríamos que de un bolillero conteniendo muchísimas bolillas numeradas, éstas fuesen saliendo en orden.
- Todos estos son procesos **irreversibles**: ocurren en una única dirección.

Segundo Principio de la Termodinámica

Máquinas Térmicas

- Operan cíclicamente entre dos fuentes a distintas temperaturas ($T_c > T_f$). Extraen calor de la fuente caliente (Q_c) y entregan calor a la fuente fría (Q_f), produciendo un
- Trabajo: $L = |Q_c| - |Q_f|$
- Con Eficiencia: $e = L / |Q_c| = 1 - (|Q_f| / |Q_c|)$
- Eficiencia de la máquina térmica reversible (Carnot):
$$e_R = 1 - (T_f / T_c)$$

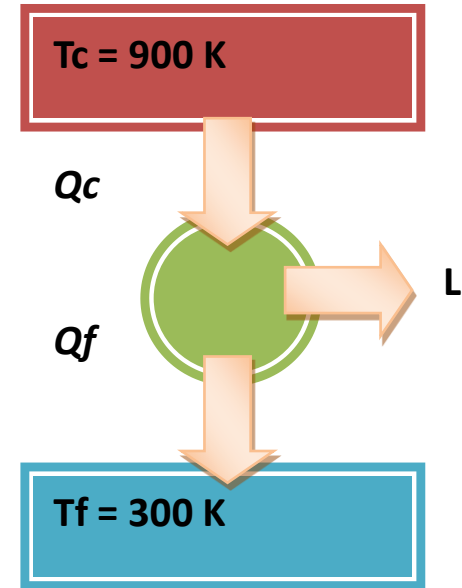


La eficiencia es siempre menor que 1

Segundo Principio de la Termodinámica

Máquinas Térmicas

- Por ejemplo, la máquina térmica de mayor eficiencia operando en un ciclo de Carnot entre dos fuentes a 900 K y 300 K, tiene una eficiencia
- $e_R = 1 - (T_f / T_c) = 1 - (300 \text{ K} / 900 \text{ K}) \sim 0,67 < 1$
- Se denomina máquina térmica reversible
- No existe ninguna máquina térmica que operando entre esas mismas dos fuentes supere la eficiencia de esta máquina reversible

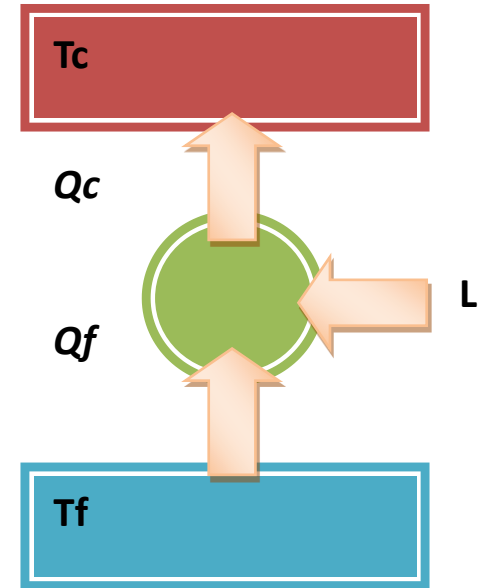


Segundo Principio de la Termodinámica

Máquinas Frigoríficas

- Operan cíclicamente entre dos fuentes a distintas temperaturas ($T_c > T_f$). Extraen calor de la fuente fría (Q_f) y entregan calor a la fuente caliente (Q_c), requiriendo un
- Trabajo: $L = |Q_c| - |Q_f|$
- Con Coeficiente de Performance (COP) o Rendimiento:
$$r = |Q_f| / L = |Q_f| / (|Q_c| - |Q_f|)$$
- Rendimiento de la máquina frigorífica reversible:
$$r_R = T_f / (T_c - T_f)$$

El rendimiento puede ser mayor que 1 !!



Segundo Principio de la Termodinámica

Enunciados

- **Kelvin-Planck:** Es imposible construir una máquina térmica que, operando en un ciclo, tome calor de una fuente caliente y produzca igual cantidad de trabajo.
- **Clausius:** Es imposible construir una máquina térmica cuyo único efecto sea transferir calor de una fuente fría a otra más caliente sin entregarle trabajo.

Segundo Principio de la Termodinámica

Entropía

- Consideraciones sobre la transformación del calor en trabajo mecánico llevaron a Clausius a formular con precisión el segundo principio. Demostró que su esencia es el aumento inevitable de una magnitud, a la que llamó **entropía**, definida como la relación entre el calor transferido en un camino reversible y la temperatura absoluta:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

- La entropía es una función de estado del sistema.
- Siempre aumenta en todo sistema aislado.
- Si el sistema intercambia calor con el medio, entonces **la entropía del universo** (sistema más medio) **siempre aumenta** en todo proceso natural.
- $\Delta S = 0$ para procesos reversibles. **$\Delta S > 0$ para procesos irreversibles.**
- **Los sistemas evolucionan espontáneamente aumentando su entropía.**

Segundo Principio de la Termodinámica

Entropía y Desorden

- Posteriormente, teniendo en cuenta el modelo cinético molecular de la materia, Boltzmann y Planck demostraron la relación entre entropía y desorden:

$$\mathbf{S} = \mathbf{k} \cdot \ln \mathbf{W}$$

S= entropía

k= constante de Boltzmann, cuyo valor es $1,38 \times 10^{-23}$ J/K

W= número asociado a la probabilidad del estado cuya entropía es **S**
(puede tomarse como la cantidad de microestados del sistema correspondientes al macroestado cuya entropía es **S**).

Segundo Principio de la Termodinámica

Entropía y Desorden

- De acuerdo con Boltzmann el segundo principio puede enunciarse de una manera muy general:

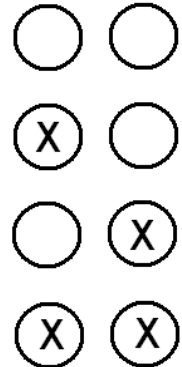
Los sistemas evolucionan espontáneamente aumentando su desorden.

Esto no es más que una consecuencia de que los sistemas con muchos componentes, al tener muchas configuraciones posibles, presentan baja probabilidad de estar en una determinada.

Segundo Principio de la Termodinámica

Entropía y Desorden

- Estrictamente hablando, no es imposible que cualquiera de los procesos descritos antes ocurra en sentido contrario al esperado. Sólo es tan improbable, que es prácticamente imposible que así ocurra.
- Si arrojamos dos monedas, no es tan improbable obtener un resultado determinado. Sólo hay cuatro configuraciones posibles de este sistema.
- Pero si arrojamos diez monedas, el número de resultados posibles es $2^{10} = 1024$ y sólo dos de éstos corresponden a estados totalmente ordenados y unos pocos (20) a estados bastante ordenados (9 “caras” o 9 “cecas”). Si elevamos el número de monedas a 1000, el resultado es un número con ¡300 dígitos enteros!
- ***Y cualquier pequeña porción de sustancia (digamos 10g) contiene del orden de 10.000.000.000.000.000.000 de átomos/moléculas (monedas).***
- Esto significa que resulta imposible a todos los fines prácticos, que esa inimaginable cantidad de partículas, cada una de las cuales tiene dos o más estados posibles (de posición, energía, velocidad, etc.) tenga una configuración “ordenada” (Todas con la misma velocidad o energía, todas del mismo lado de una membrana, etcétera).



Entropía en la Teoría de la Información

- La entropía está relacionada, entonces, con el grado de diversidad de los estados de un sistema.
- Shannon definió entropía de la información:

$$H(X) = -\sum_x p(x) \cdot \log_2 p(x)$$

p(x) está asociada a la probabilidad de un estado determinado (x).

Esta definición es casi idéntica a la dada por la termodinámica estadística para la entropía. El concepto tiene importancia fundamental en la codificación y compresión de datos.



S = k · log W



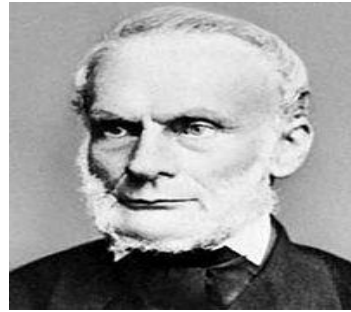
LUDWIG
BOLTZMANN
1844 - 1906

HENRIETTE
BOLTZMANN
GEB. EDLE VON ARGENTLER
1838 - 1908

DR. PHIL. PAULA
BOLTZMANN
GEB. CHARI
1891 - 1977
ARTHUR
BOLTZMANN
DIPL. ING. DR. PHIL. HOFFMANN
1881 - 1952
LUDWIG
BOLTZMANN
1925 - 1943
LETZTER MÄNNLICHER NACHKOMME
GEFALLEN BEI SMOLENSK



N.L.SADI CARNOT
Francia 1796-1832



R.L.CLAUSIUS
Alemania 1822-1888



J.R. MAYER
Alemania 1814-1878



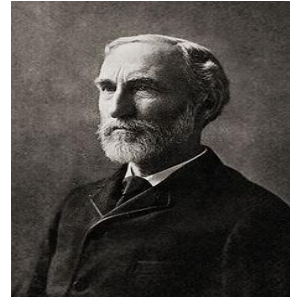
H.Von HELMHOLTZ
Alemania 1821-1894



L.BOLTZMANN
Alemania 1844-1906



J.P. JOULE
Inglaterra 1818-1889



J.W. GIBBS
USA 1839-1903



M.PLANCK
Alemania 1858-1947