

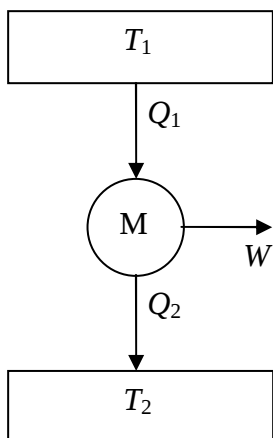
Clase 4: Segundo Principio – Entropía

<i>¿Podemos “cuantificar” el Segundo Principio?</i>		35
<i>Desigualdad de Clausius</i>		37
<i>Entropía del universo. Otra forma del Segundo Principio</i>		39
<i>La entropía, un diferencial exacto. Expresiones diferenciales</i>		39

¿Podemos “cuantificar” el Segundo Principio?

La visión microscópica del 2do principio nos mostraba su significado $\Rightarrow$ no se puede pasar espontáneamente del desorden al orden o, lo que es equivalente, hay un sentido definido para toda evolución.

Vamos a ver esto desde otro punto de vista y vamos a encontrar una forma de “cuantificar” lo que nos dice el 2do principio.

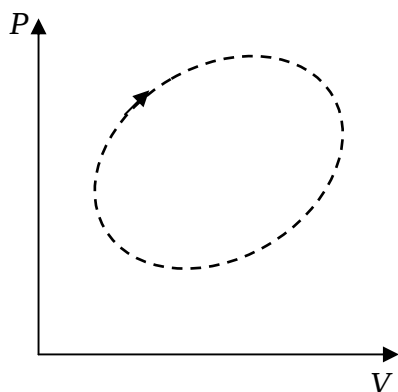


En la clase anterior, encontramos una sencilla relación entre los calores absorbidos y cedidos, y las temperaturas de las fuentes para una máquina térmica reversible trabajando entre dos fuentes:

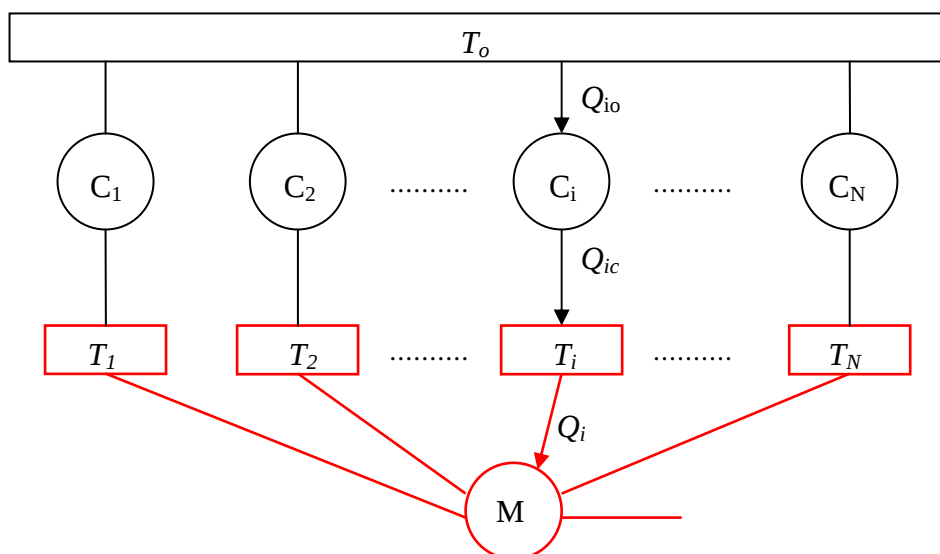
$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad (1)$$

Vamos a ver si podemos encontrar una relación más general, es decir para un sistema que realice un ciclo, reversible o irreversible, en contacto con múltiples fuentes.

Esto, por ejemplo, aplica al sistema de la figura:



La línea punteada indica que el ciclo es irreversible (podría también ser reversible). En un ciclo como este, el sistema atraviesa múltiples isothermas y cada vez que pasa de una a otra (de T a $T+dT$) absorbe o cede una cantidad diferencial de calor. Es decir, es como si estuviera en contacto con múltiples fuentes. Vamos a encontrar una relación que ligue el calor intercambiado con las temperaturas de las fuentes. Para ello, vamos a modelar este proceso, discretizándolo.



Lo que está marcado en línea roja representa al sistema M que realiza el ciclo, en contacto con las fuentes (en este caso discreto, las isothermas que atraviesa están representadas por las fuentes $T_1 \dots T_N$). Las líneas representan los intercambios de calor entre M y las fuentes (no tienen sentido, para indicar que pueden ser calores absorbidos o cedidos por M).

La única línea que sale solo de M indica el trabajo cedido/entregado por/a M (no lo sabemos *a priori*). Para poder usar la relación (1), adosamos a nuestro sistema una serie de máquinas térmicas **reversibles** $C_1 \dots C_N$, que trabajan entre una única fuente T_o y las fuentes $T_1 \dots T_N$. Estas máquinas trabajan de tal manera que, por ej., el ciclo C_i (que trabaja entre T_o y T_i) es tal que entrega (recibe) Q_{ic} a (de) T_i y M recibe (entrega) Q_i de (a) T_i , de tal manera que $|Q_i| = |Q_{ic}|$ (notar que tienen signo diferente). Es decir, por ej, como se ve en el esquema, C_i entrega a T_i la misma cantidad de calor que recibe M de T_i . Parece un trabalenguas, pero es claro mirando el esquema.

- La cantidad de calor que absorbe C_i de T_o es:

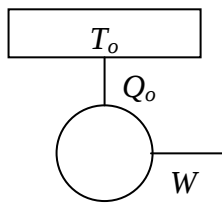
$$Q_{io} = -\frac{T_o}{T_i} Q_{ic} = \frac{T_o}{T_i} Q_i \quad (\text{notar el cambio de signo entre } Q_{ic} \text{ y } Q_i)$$

La fuente T_o “entrega” (o recibe, no sabemos) una cantidad de calor Q_o :

$$Q_o = \sum_{i=1}^N Q_{io} = T_o \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \quad (\text{usamos la relación (1)})$$

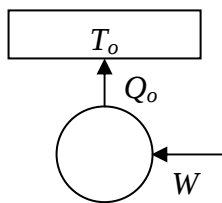
En cada una de las fuentes $T_1 \dots T_N$, todo lo que entra, sale, por lo que pueden ser reemplazadas por un conductor térmico, y el resultado neto de todo este sistema compuesto es que M, $C_1 \dots C_N$ reciben de la fuente a T_o una cantidad de calor Q_o (como si $T_1 \dots T_N$ no estuvieran).

El sistema es equivalente a:



Como es un ciclo, el trabajo total W tiene que ser igual a Q_o . Si $W > 0$, eso violaría el postulado de Lord Kelvin.

Luego, la única posibilidad es que:



Por lo tanto, $Q_o \leq 0$, con lo que:

$$\boxed{\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0} \quad (2)$$

Aquí, la posible irreversibilidad la pone M; si M fuera reversible, se podría describir todo el ciclo en sentido inverso, con lo que las Q_i cambiarían de signo. Por lo tanto, para el ciclo invertido:

$$\sum_{i=1}^N -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (3)$$

Para que se cumplan (2) y (3), la única posibilidad en el caso reversible es que:

$$\boxed{\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0} \quad \text{para un ciclo reversible.}$$

Desigualdad de Clausius - Entropía

En lo que acabamos de hacer, el sistema intercambia calor con un número finito de fuentes. Si el intercambio de calor se realiza con una distribución continua de fuentes (o sea, va atravesando las sucesivas isotermas), el resultado anterior resulta:

$$\oint \frac{dQ}{T_F} \leq 0 \quad \text{donde el } = \text{ vale para un ciclo reversible. Esta desigualdad se llama } \textbf{desigualdad de Clausius}.$$

Notar que las temperaturas son las temperaturas de las fuentes (no del sistema; si el ciclo es irreversible, el sistema no tiene bien definida su temperatura). Si el ciclo es reversible, necesariamente, la temperatura del sistema tiene que ser, punto a punto, la temperatura de la fuente, ie:

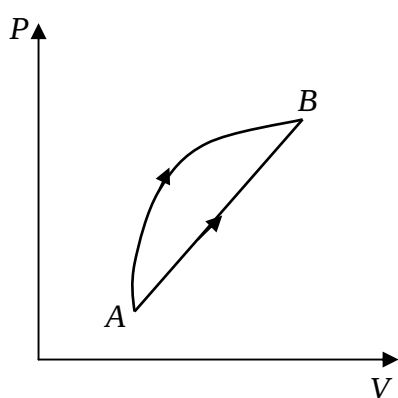
$$T = T_F$$

por lo que, para un ciclo reversible, entonces:

$$\oint \left. \frac{dQ}{T} \right|_R = 0 \Rightarrow \oint dS = 0$$

donde el subíndice R indica que el cálculo se hace sobre un camino reversible. Luego, se ve que, *calculado sobre un camino reversible*, la cantidad $dS = \left. \frac{dQ}{T} \right|_R$ es un diferencial exacto y la función **S es una nueva**

función del estado (o función potencial o función de punto). Esta función, a la que llegamos aplicando solo el 2do principio, se la denomina **entropía**. Por ser una función del estado, va a estar bien definida para cada estado de equilibrio. No debe confundirnos el hecho que esta función tenga una definición a través de una integral (es algo similar a lo que sucede con la energía potencial). Por ejemplo, calculemos la diferencia de entropía entre dos estados A y B:



$$\int_A^B dS = \int_A^B \left. \frac{dQ}{T} \right|_R = S(B) - S(A) \quad (4)$$

La pregunta es, ¿qué camino reversible uso para calcular la integral? ¡Cualquiera! En el esquema se muestran dos cualesquiera. La entropía es una función del estado, por lo que siempre el resultado va a ser $S(B) - S(A)$, es decir, la función evaluada en cada uno de los estados. La integral NO depende del camino seguido, pero su definición nos pide que elijamos un camino reversible. Es decir, puede ser que nuestro sistema

haya seguido un camino irreversible para ir de A a B, pero eso no cambia que su diferencia de entropía sea (4).

Como toda función de estado que se define a través de una integral, la función entropía queda definida a menos de una constante arbitraria. La forma de determinar esa constante es elegir un estado de equilibrio arbitrario (estado de referencia) y asignar a ese estado un valor de entropía cualquiera. Por ejemplo, supongamos que elegimos un estado O de referencia y asignamos a ese estado un valor de entropía $S(O)=0$. Entonces, la entropía del estado A será:

$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T} \Big|_R$ donde R es *cualquier* camino reversible que conecte el estado de referencia O con el estado A .

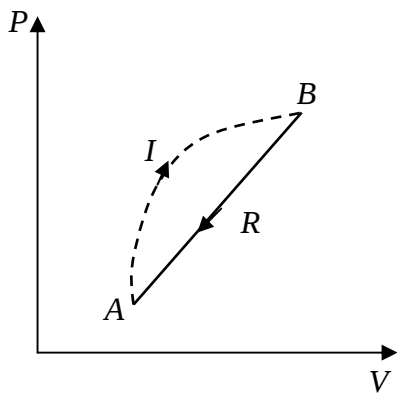
(cf. con el cálculo de la energía potencial). El estado que se suele tomar como referencia es el que corresponde a $T = 0^\circ K$, considerando que $S(T = 0^\circ K) = 0$. Más adelante vamos a ver que esta elección tiene mucho sentido físico.

Notemos que, a partir del diferencial de entropía, siempre podemos calcular el diferencial de calor en un proceso reversible:

$$dQ \Big|_R = TdS$$

Observemos la ventaja de disponer de esta función de estado S . El calor depende del proceso; sin embargo, si el proceso es reversible, se puede calcular a partir de la entropía.

- Supongamos que vamos de un estado A a un estado B siguiendo un camino irreversible I , y regresamos de B a A por uno reversible R :



Por la desigualdad de Clausius:

$$\oint \frac{dQ}{T_F} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I + \underbrace{\int_B^A \frac{dQ}{T} \Big|_R}_{S(A) - S(B)} \leq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I \leq S(B) - S(A)} \quad (5)$$

Esta expresión no nos dice mucho. Solo muestra que, en un proceso cualquiera, la entropía puede aumentar, disminuir o mantenerse sin cambios. Pero ahora supongamos que el sistema evoluciona de A a B siguiendo una transformación adiabática (es decir, el sistema está aislado). En ese caso, $dQ = 0$ y la desigualdad (5) resulta:

$S(B) > S(A)$ <i>sii la transformación es irreversible</i> $S(B) = S(A)$ <i>sii la transformación es reversible</i>
--

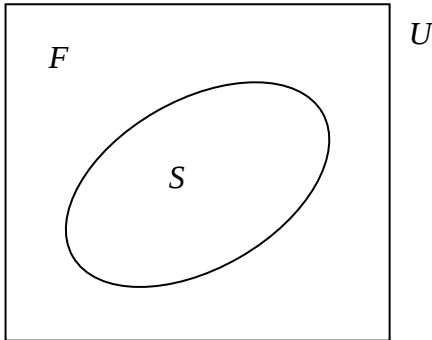
Este es un resultado muy importante. Hemos encontrado una propiedad que, **para un sistema aislado, siempre crece** (o se mantiene igual, si el proceso es reversible). Esta propiedad, en el caso de un sistema aislado, nos define un sentido para cualquier proceso. Nótese que, si el proceso que llevó de un estado A a un estado B fue irreversible, el sistema no puede regresar al estado A mientras se encuentre aislado, ya que eso significaría que su entropía disminuye en ese proceso inverso. Si el proceso fue reversible, los estados A y B tienen la misma entropía, y el sistema puede regresar al estado de partida.

- La pregunta es, si el sistema está aislado, ¿hasta qué estado evolucionará? Pensémoslo así. Supongamos que el sistema, aislado, se encuentra en un estado de máxima entropía compatible con sus vínculos. En ese caso

NO puede seguir evolucionando, porque cualquier evolución posterior ocasionaría una disminución de su entropía. Por lo tanto, el último estado que puede alcanzar en su evolución es el que corresponde al de máxima entropía compatible con sus nuevos vínculos. Ese estado será entonces, su nuevo estado de equilibrio (compatible con los vínculos).

Entropía del universo. Otra forma del Segundo Principio

- ¿Qué pasa si el sistema no está aislado? Siempre se puede tomar como “nuevo” sistema al original más el medio, es decir, el sistema aislado más chico que se pueda definir:



Partimos de:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I \leq S(B) - S(A)$$

pero $dQ = -dQ_F$

Como para la fuente cualquier proceso es reversible:

$$\Rightarrow \int_A^B -\frac{dQ_F}{T_F} = -(S_F(B) - S_F(A))$$

Si la fuente es única, $T_F = cte$ y entonces:

$$\boxed{\int_A^B \frac{dQ_F}{T_F} = \frac{Q_F}{T_F}}$$

Más en general:

$$-(S_F(B) - S_F(A)) \leq S(B) - S(A)$$

$$[S(B) + S_F(B)] - [S(A) + S_F(A)] \geq 0$$

Llamamos *entropía del universo* a la entropía de este primer sistema aislado, (sistema+medio); entonces:

$$\boxed{S_U(B) - S_U(A) \geq 0}$$

Esto permite enunciar el segundo principio de una tercera forma:

No es posible ningún proceso en el cual disminuya la entropía del universo.

Igual, no nos emocionemos, ya que llamamos “universo” al primer sistema aislado que se pueda definir.

-----⊗-----

La entropía, un diferencial exacto. Expresiones diferenciales

Ya vimos que el estado de un sistema, en general, queda determinado por 2 cualesquiera de 3 variables p , V , T . Si elegimos T y V como variables independientes (variables de estado), en la clase 2 encontramos la expresión del diferencial de calor reversible:

$$dQ|_R = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T + p \right) dV$$

Este diferencial no es exacto. Sin embargo, dividimos por la temperatura:

$$dS = \frac{dQ|_R}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}|_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}|_T + p \right) dV$$

y obtenemos dS que sí es un diferencial exacto de las variables independientes T y V . Por lo tanto, debe cumplirse:

$$\frac{\partial S}{\partial T}|_V = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}|_V \quad \text{y} \quad \frac{\partial S}{\partial V}|_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}|_T + p \right)$$

y las derivadas cruzadas deben cumplir:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \right]$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \frac{\partial p}{\partial T} \right)$$

Reagrupando:

$$\boxed{\frac{\partial E}{\partial V}|_T = T \frac{\partial p}{\partial T}|_V - p}$$

Esta expresión es totalmente general y, junto con la que obtuvimos en la clase 2:

$$\boxed{C_V = \frac{\partial E}{\partial T}|_V}$$

podemos obtener, integrando $E = E(T, V)$ para cualquier sistema. En particular, para un gas ideal, se obtiene:

$$\frac{\partial E}{\partial V}|_T = 0 \quad (\text{¡probarlo!}) \quad \text{o sea que volvemos a obtener que } E = E(T) \text{ para un gas ideal.}$$

- Para un gas ideal, también podemos encontrar la función entropía:

$$\frac{\partial S}{\partial T}|_V = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} = \frac{C_V}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V}|_T = \frac{1}{T} \left(\underbrace{\frac{\partial E}{\partial V}|_T}_{=0} + p \right) = \frac{p}{T}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

Integrando:

$$\boxed{S(T, V) = \frac{3}{2} Nk \ln T + NK \ln V + cte} \quad (5)$$

o bien, la diferencia de entropía entre dos estados:

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1} + NK \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5')$$

