



*Departamento de Física*  
**Universidad de Jaén**

# Termodinámica

- ✓ Introducción: Calor y Temperatura
  - ✓ Primer Principio
  - ✓ **Segundo Principio**

# 1- Limitaciones del P. Principio

- Esta Ley solo indica qué procesos son energéticamente posibles. (Cumplen o no el Primer Principio)
- Sin embargo, hay procesos permitidos que nunca se dan:
- El calor nunca pasa, espontáneamente, de un Foco Frío a uno Caliente.
- La Energía útil (trabajo) se pierde en rozamientos en forma de Calor.

¿Por qué no se da el proceso inverso?.

Ej.: Péndulo en un medio viscoso.



# 1- Limitaciones del P. Principio

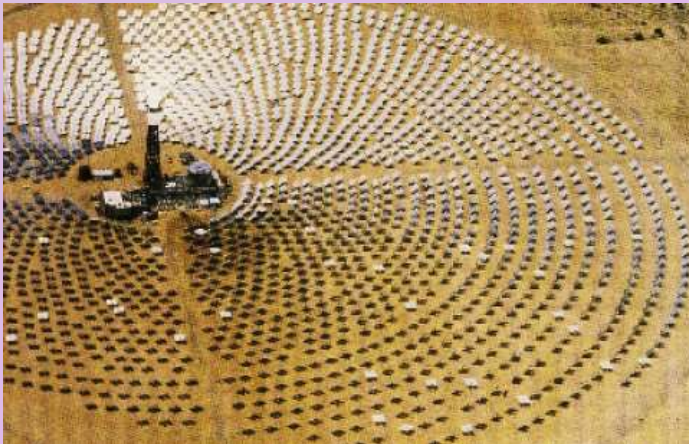
- Si analizamos más detenidamente los procesos de transformación de Calor en Trabajo y viceversa, podemos ver que:

$W \rightarrow Q$	<b>100 % Sin Cambios Indefinido</b>
-------------------	---

	<b>Proceso Abierto</b>	<b>Proceso Cerrado</b>
$Q \rightarrow W$	<b>100 % Cambia Finito</b>	<b>&lt; 100 % Sin Cambios Indefinido</b>

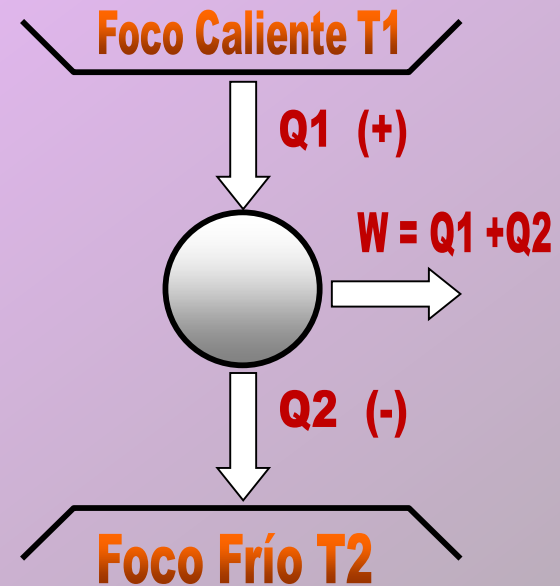
## 2- Segundo Principio

Buscamos Máquinas Térmicas con buen rendimiento:



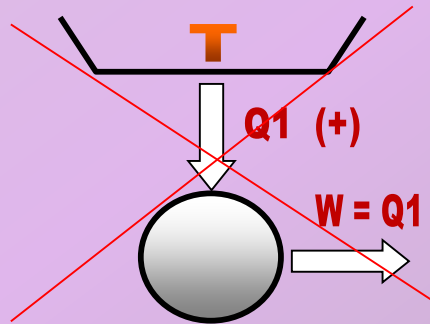
Rendimiento

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$



## 2- Segundo Principio

- Ahora se busca la mejor Máquina térmica en iguales condiciones.
- Para Maximizar  $\eta$ , hay que minimizar  $Q_2$  (rozamientos, radiaciones, etc.).
- Enunciado del Segundo Principio de **Kelvin-Planck**:
- "Es imposible que una máquina térmica cíclica realice trabajo sacando el calor equivalente de un solo foco ( $\eta = 100\%$ )"

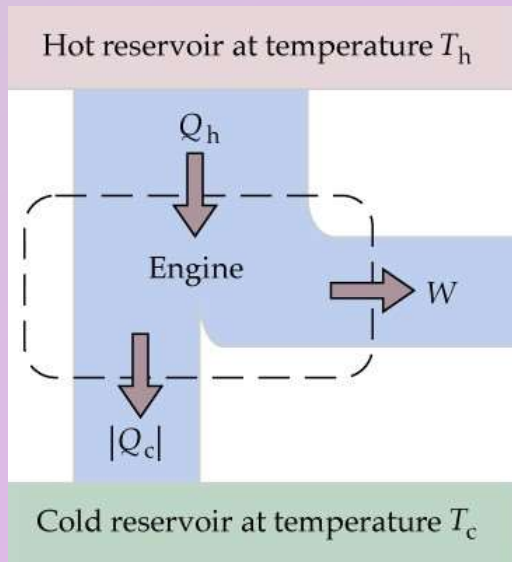


Máquina de Planck

Móvil perpetuo de segunda especie

"No existe el móvil perpetuo de 2ª especie (siempre  $\eta < 100\%$ )".

# 3- Máquina Térmica y Frigorífica

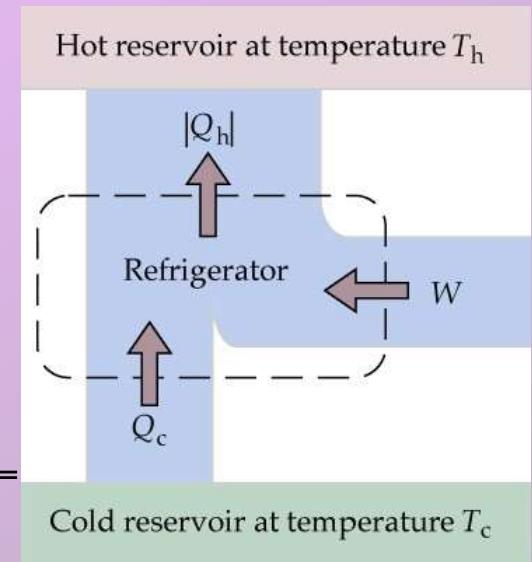


**Rendimiento:**

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

**Eficiencia:**

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$



**Enunciado de Clausius:** "Es imposible que una máquina Frigorífica funcione cíclicamente, sin otro efecto que transferir calor, espontáneamente, del Foco Frío al Caliente".

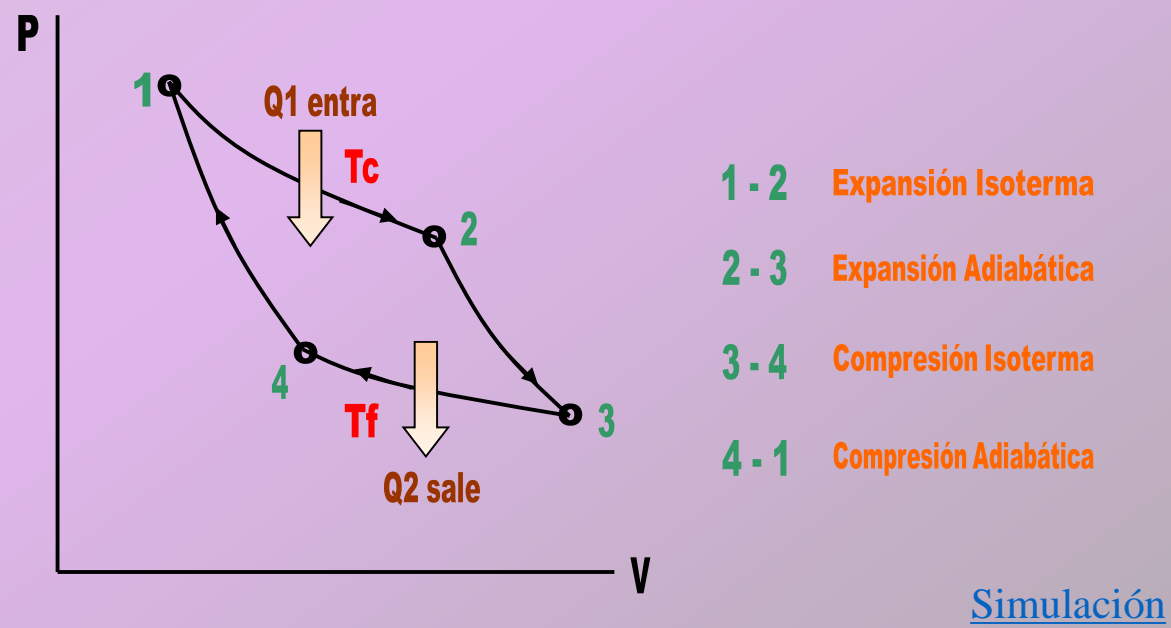


## 4 – Ciclo de Carnot

- **Teorema:** "No hay ningún motor que, funcionando entre los mismos focos de temperatura, tenga un rendimiento superior al de un motor de Carnot".
- **Corolario:** "Todos los motores de Carnot que trabajen entre los mismos focos, tienen igual rendimiento, independiente del sistema utilizado".

# 4 – Ciclo de Carnot

Consiste en cuatro procesos reversibles que forman un ciclo termodinámico, realizado por el gas de una máquina térmica o frigorífica. Esta máquina tendrá un rendimiento máximo.





# 4 – Ciclo de Carnot

- El Trabajo neto realizado será el área encerrada por el ciclo.
- Como el Ciclo es Reversible se puede invertir el recorrido, teniendo entonces Trabajo negativo, o sea, una Máquina Frigorífica de Carnot.
- Calculamos el rendimiento de esta máquina:

1 - 2) Isoterma:  $T_1 = T_2 = T_c = \text{cte.}$

$$\text{Gas Ideal: } \Delta U = 0 \Rightarrow \delta Q = \Delta U + \delta W = \delta W$$

$$Q_1 = W = n R T_c \ln(V_2/V_1) > 0 \Rightarrow Q \text{ absorbido}$$

3 - 4) Isoterma:  $T_3 = T_4 = T_f = \text{cte.}$  y Gas Ideal:  $\Delta U = 0$

$$\Rightarrow Q_2 = W = n R T_f \ln(V_4/V_3) < 0 \Rightarrow Q \text{ cedido}$$

## 4 – Ciclo de Carnot

- El rendimiento será:

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{n R T_F \ln \left( \frac{V_3}{V_4} \right)}{n R T_C \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)}$$

$$2 - 3) \text{ Adiabática} \Rightarrow T V^{\gamma-1} = \text{Cte} \Rightarrow T_C V_2^{\gamma-1} = T_F V_3^{\gamma-1}$$

$$4 - 1) \text{ Adiabática} \Rightarrow T_C V_1^{\gamma-1} = T_F V_4^{\gamma-1}$$

dividiendo ambas ecuaciones:

$$\left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad \eta = 1 - \frac{T_F \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)}{T_C \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

## 4 – Ciclo de Carnot

Este será, entonces, el Rendimiento teórico máximo de una máquina Reversible.

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

$$\eta_{\text{Real}} = \eta_{\text{Irrev.}} < \eta_{\text{Rev.}} = \eta_{\text{Carnot}} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_F}{T_C}$$

## 5 – Teorema de Clausius. Entropía

- Tenemos:

$$\eta_R = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = - \frac{T_F}{T_C} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_C} + \frac{Q_2}{T_F} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum \frac{Q_R}{T} = 0$$

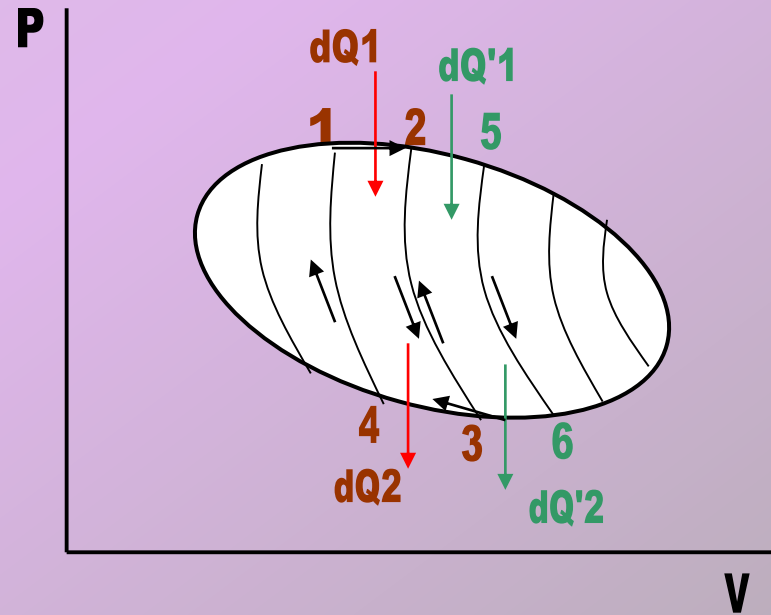
- Esto se puede generalizar a cualquier ciclo reversible.
- El ciclo se divide con Adiabáticas muy próximas, para que la temperatura entre 1 y 2 sea casi Cte.
- De esta forma tenemos ciclos infinitesimales de Carnot:

# 5 – Teorema de Clausius. Entropía

Ahora podemos hacer  
la sumatoria anterior de todos  
estos ciclos:

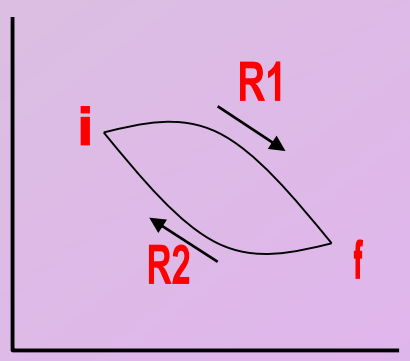
$$\oint_R \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

Teorema de Clausius



# 5 – Teorema de Clausius. Entropía

- Podemos comprobar que esta cantidad es una función de estado:



The diagram shows a thermodynamic cycle on a coordinate system. Two states, 'i' and 'f', are marked. Two paths, R1 and R2, connect them. R1 goes from i to f, and R2 goes from f to i, forming a closed loop.

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

$$\Rightarrow \int_i^f \frac{\delta Q}{T}_{R1} + \int_f^i \frac{\delta Q}{T}_{R2} = 0$$

$$\Rightarrow \int_i^f \frac{\delta Q}{T}_{R1} = - \int_f^i \frac{\delta Q}{T}_{R2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}_{R2}$$

- Por tanto, esa integral es la misma independientemente del camino recorrido; solo depende de los estados inicial y final  $\Rightarrow$  Es una Función de Estado, denominada **Entropía**, cuya definición constituye el Tercer Principio de la Termodinámica:

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

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}_R$$

## 5 – Teorema de Clausius. Entropía

- En un ciclo:  $\Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{Cte.}$
- Si  $Q > 0$  (absorbido)  $\Rightarrow \Delta S > 0$
- Si  $Q < 0$  (cedido)  $\Rightarrow \Delta S < 0$
- En Proceso Rev. y Adiabático ( $Q=0$ )  $\Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = \text{Cte.}$

Proceso Isoentrópico

Usando la Entropía, el Primer Principio quedaría:  $\delta Q = T dS$

$$\boxed{T dS = dU + \delta W}$$

Ec. General de la Termodinámica

- En procesos Rev. con gases y líquidos:

$$\boxed{T dS = dU + P dV}$$

- En procesos Rev. con gases ideales:

$$\boxed{T dS = n c_v dT + P dV}$$



# 6 – Consideraciones sobre la Entropía

## A) Irreversibilidad y Entropía:

Si una máquina Térmica realiza un ciclo real, por tanto, irreversible, tendremos:

$$\eta_I = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$
$$\Rightarrow \quad \boxed{\sum \frac{Q_{\text{Irr}}}{T} < 0}$$

Si esto es en un ciclo, tendremos la **Desigualdad de Clausius:**

$$\oint_{\text{Irr}} \frac{Q_{\text{Irr}}}{T} < 0$$

Pero como es un ciclo  $\Delta S = 0$ :

$$\oint_{\text{Irr}} \frac{Q_{\text{Irr}}}{T} < \Delta S$$

# 6 – Consideraciones sobre la Entropía

## Ejemplos:

1) Un móvil se desplaza con rozamiento hasta detenerse. Toda la Ec. inicial se disipa en Calor, a la temperatura del medio.

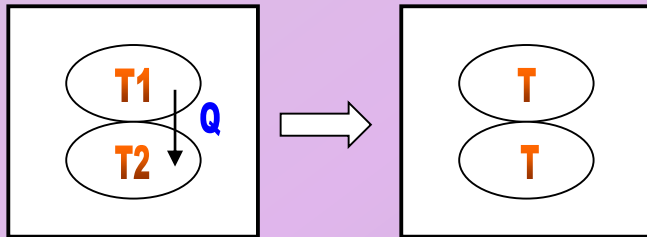
Cuanto mayor es  $\Delta S$  más es la energía disipada en rozamientos; más irreversible es el proceso.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{E_c}{T} > 0$$

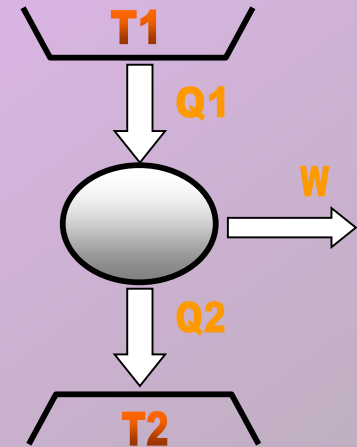
# 6 – Consideraciones sobre la Entropía

2) Dados dos Sistemas a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Con ellos construimos una máq. Térmica, aprovechando el calor que circula entre ellos, obteniendo trabajo útil.

- Pero si unimos los sistemas, el calor circulará de uno a otro hasta igualar las temperaturas:



$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$



- La Energía Interna del Universo es igual antes y después, pero cuando las  $T$  son iguales no se puede obtener Energía útil.
- Y este proceso es Irrev., la Entropía aumenta, su valor informa sobre la Degradación de la Energía.

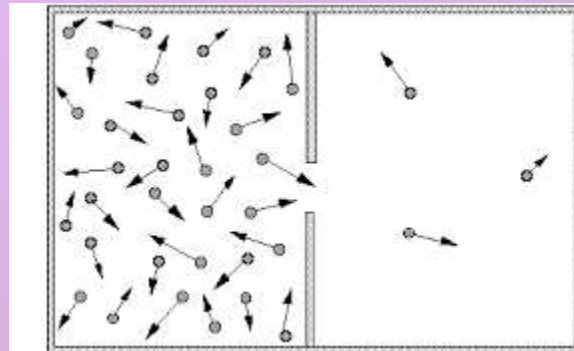
# 6 – Consideraciones sobre la Entropía

## B] Entropía y Desorden:

La tendencia natural de un sistema es ir a estados de mínima energía (aumentando su entropía).

Para ordenar un sistema hay que gastar energía. Por tanto, los sistemas tienden a estados desordenados (de mayor entropía).

Además, los estados desordenados son más probables.



# 6 – Consideraciones sobre la Entropía

- En base a esto Boltzmann calculó la entropía como:

$$S = K \ln w \quad K \rightarrow \text{Cte. de Boltzmann}$$

$w \rightarrow$  Probabilidad Termodinámica: es el número de microestados posibles para un macroestado (P, V, T).

Cuanto mayor es  $w$ , mayor será  $S$  (y al contrario).

