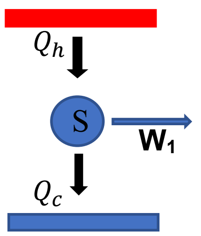
Clase 2:

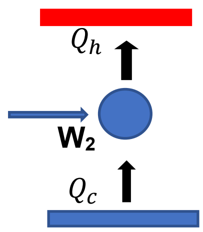
Segunda ley de la termodinámica

Recordemos los enunciados de la segunda ley en base a las maquinas térmicas/bombas de calor:

Kelvin: no existe una transformación termodinámica cíclica de un sistema donde el único efecto sea extraer calor de un reservorio caliente y entregar trabajo.

Clausius: es imposible que un sistema termodinámico realice una transformación cíclica cuyo único resultado sea extraer calor de una fuente fría y entregarlo a una fuente caliente.





Definamos la eficiencia de una maquina térmica

$$\eta = \frac{|W_1|}{|Q_h|} \qquad \Delta U = 0 = W_1 + (Q_h - Q_c) \quad \Rightarrow \quad |W_1| = Q_h - Q_c$$

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

Como comentario recordemos que en una bomba de calor se define el coeficiente de operación que depende si actúa como refrigerador del ambiente frio o calentador del caliente:

$$\mathrm{COP(refrigerador)} = \frac{Q_c}{W_2}; \qquad \mathrm{COP}(calentador) = \frac{Q_h}{W_2}$$

Carnot estableció que para una maquina térmica operando entre dos reservorios a distintas temperaturas, el máximo trabajo producido es alcanzado cuando los cambios de volumen son suficientemente lentos de modo que la temperatura del sistema se mantenga uniforme. Es decir, el proceso es cuasiestático y la maquina térmica será reversible.

Teorema de Carnot: todas las maquinas térmicas reversibles que operan entre reservorios con las mismas temperaturas producen la misma cantidad de trabajo independientemente de su construcción:

$$\eta = f(T_h, T_c)$$

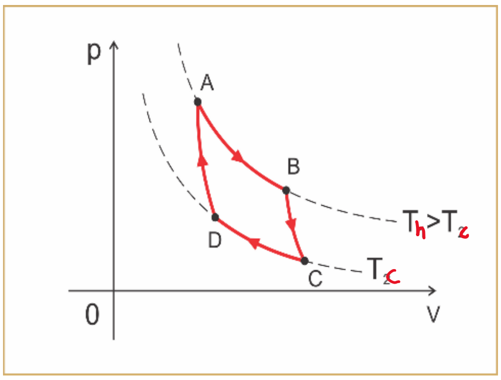
El ciclo de Carnot:

Paso 1) Un gas (supongamos ideal) en contacto con un reservorio caliente se expande cuasiestática e isotérmicamente tomando calor del reservorio.

$$\Delta U_{BA} = 0,$$

$$W_{AA} = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -\int_{V_A}^{V_B} \frac{NRT_h}{V} dV = -NRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0;$$

$$Q_h = -W_{BA} > 0$$



Paso 2) El gas se expande adiabáticamente decreciendo su temperatura. Usando la expresión $PV^\gamma = cte$ para las adiabáticas de un gas ideal:

$$\Delta U_{BC} = W_{BC} = -\int_{V_B}^{Vc} p dV = -\int_{V_B}^{Vc} \frac{P_B V_B^\gamma}{V^\gamma} dV$$

$$W_{BC} = \frac{P_B V_B^{\gamma}\left(V_C^{-(\gamma-1)} - V_B^{-(\gamma-1)}\right)}{\gamma - 1} = (P_C V_C - P_B V_B)/\gamma - 1$$
$$W_{BC} = \frac{NR(T_c - T_h)}{\gamma - 1} < 0;$$
$$Q = 0$$

Paso 3) se comprime isotérmicamente cediendo calor al reservorio frio.

$$\Delta U_{CD} = 0$$
$$W_{CD} = -Q_c = -NRT_h \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) > 0$$

Paso 4) se comprime adiabáticamente hacia el estado inicial:

$$\Delta U_{DA} = W_{DA} = \frac{NR(T_h - T_c)}{\gamma - 1} > 0,$$
$$Q = 0$$

Así el trabajo neto obtenido:

$$W = -NRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - NRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_c}\right)$$

$$\eta = \frac{\mathrm{W}}{Q_h} = \frac{-NRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - NRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_c}\right)}{-NR(T_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 1 + \frac{T_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{T_h\ \ln\left(\frac{V_B}{V_a}\right)}$$

Usando que A y D (B y C) pertenecen a la misma adiabática; y que A y B (C y D) pertenecen a la misma isoterma:

$$P_B V_B^{\gamma} = NRT_h V_B^{\gamma-1} = P_c V_c^{\gamma} = NRT_c V_c^{\gamma-1}\ , \quad P_A V_A^{\gamma} = NRT_h V_A^{\gamma-1} = P_D V_D^{\gamma} = NRT_c V_D^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_c V_c^{\gamma-1} \qquad , \qquad T_h V_A^{\gamma-1} = T_c V_D^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

De esta forma, η =1 de una maquina reversible corresponde al límite en que la temperatura $T_c\ = 0$ de la fuente fría, definiendo el cero absoluto de la temperatura para la escala Kelvin. También podemos mejorar la eficiencia incrementando la temperatura de la fuente caliente.

En base a este resultado podemos escribir para una maquina térmica reversible:

$$\frac{Q_C}{Q_h} = \frac{T_C}{T_h} \text{ o } \frac{Q_C}{T_c} = \frac{Q_h}{T_h} = x.$$

Si consideramos un conjunto de máquinas de Carnot trabajando en secuencia:
$W = Q_n - Q_1 = Q_n\left(1 - \frac{Q_1}{Q_n}\right) = \frac{Q_n}{T_n}\ (T_n - T_1).$

Así $x'W = (T_n - T_1)$ con $x' = x^{-1}$, permitiendo definir la escala Kelvin.

Si la maquina irreversible:

$$\eta < \eta_r$$
$$1 - \frac{Q_c}{Q_h} < 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\frac{Q_C}{Q_h} > \frac{T_C}{T_h} \quad o \quad \frac{Q_C}{T_c} > \frac{Q_h}{T_h}$$

Desigualdad de Clausius: En cualquier transformación cíclica en la cual la temperatura está definida se cumple: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$, cumpliendo la igualdad para un proceso reversible (cuasiestático).
La desigualdad de Clausius nos proporciona un criterio para determinar si un proceso cíclico es posible.
Analicemos esto usando la desigualdad de Clausius: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$. Supongamos que vamos de un estado B a un estado A mediante una expansión libre de un gas ideal en un cilindro rígido y adiabático:

$$dQ_{BA} = 0$$

Si luego realizamos un proceso cuasiestático consistente de una compresión isotérmica, el sistema sede calor al medio:

$$dQ_{AB} < 0$$

El ciclo completo verifica la desigualdad de Clausius.

El proceso inverso no es posible, ya que, si bien podemos hacer un proceso cuasiestático correspondiente a una expansión isotérmica con $dQ_{AB} > 0$, el gas no se comprimirá espontáneamente ya que un $dQ_{BA} = 0$ (compresión libre…) implicaría que para ambos procesos sumados el $\oint \frac{dQ}{T} > 0$, no cumpliéndose la desigualdad de Clausius.

Podemos ver además que esta desigualdad es equivalente a los enunciados de la segunda ley de la termodinámica.

Supongamos una máquina que contradice el enunciado de Kelvin y transforma todo el calor en trabajo. Para ésta el calor siempre entra nunca sale, $dQ > 0$ en todos los puntos del ciclo llevando a $\oint \frac{dQ}{T} > 0$, que también contradice la desigualdad de Clausius.

En el caso del enunciado de Clausius podemos imaginar que tenemos una máquina que lo contradiga tomando calor de un foco frio (T_c) $Q_c > 0$ y entregándolo al caliente (T_h) $Q_h < 0$, sin requerir trabajo. Sino se requiere trabajo considerando que en el ciclo el sistema tiene una variación nula de la energía, $Q_c = -Q_h$
Según la desigualdad de Clausius en el primer proceso de tomar calor de la fuente fría la integral de línea da $\frac{Q_c}{T_C}$ mientras que al entregar a la caliente da $\frac{Q_h}{T_h}$, en total:

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_C} = Q_c\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h}\right)$$

Para que se cumpla Clausius $Q_c\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h}\right) \leq 0 \quad como\ Q_c > 0\ esto\ impliaría\ T_c \geq T_h$ que es absurdo.

Colorario, la definición de Entropía: para una transformación cuasiestática (reversible para el sistema más entorno) la $\int \frac{dQ}{T}$ es independiente del camino y solo depende de los estados inicial y final. Podemos definir una función de estado, la entropía S, tal que: $dS = \frac{dQ}{T}$. Para un proceso irreversible $dS > \frac{dQ}{T}$.
Como consecuencia podemos enunciar la **segunda Ley:** para un sistema aislado la entropía nunca puede decrecer, es decir, $dS \geq 0$, correspondiendo la igualdad a los procesos reversibles del sistema.

Pensando en una forma más general $dS = dS_e + dS_i$, el primer término estará relacionado a los procesos reversibles en el sistema más entorno, mientras que el siguiente será "la producción de entropía consecuencia de procesos irreversibles en el sistema"

¿Puede un sistema no aislado tener dS<0?

¿Puede un sistema tener dS_i<0?

Funciones de Estado y diferenciales exactos:

Reescribiendo la primera ley para un sistema cerrado:

$$dU(S,V) = T(S,V)dS - P(S,V)dV$$

Siendo así U(S,V) una solución integral de esta ecuación diferencial exacta con:

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V \quad y \;\; V = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S$$

Esto nos lleva a preguntarnos:
¿Cómo sabemos si una expresión $du(x,y) = M(x,y)dx + N(x,y)dy$ es una diferencial exacta?

Debemos probar que: $\frac{\partial \text{M}}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$ o bien $\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x}$

¿Cómo obtenemos $u(x,y)$?

$$u^*(x,y) = \int M(x,y)dx$$

Pero

$$u(x,y) = u^*(x,y) + f(y)$$

Debo obtener la función $f(y)$

Derivo la expresión obtenida:

$$\frac{\partial u(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial u^*(x,y)}{\partial y} + f'(y)$$

Comparo la expresión obtenida con $N(x,y)$ para obtener $f'(y)$

Por integración obtengo $f(y)$.
