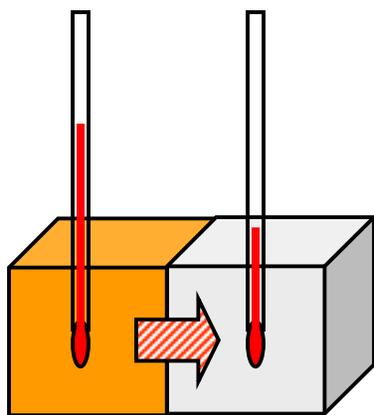
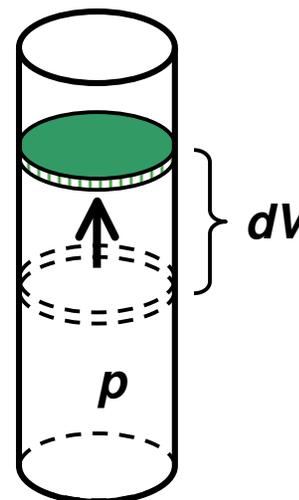


SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Muchas cosas ocurren espontáneamente y otras no. De la observación de los sucesos cotidianos puede deducirse que los procesos **espontáneos** ocurren en la dirección donde no se **requiere realizar trabajo** sobre el sistema. Ejemplos:



Enfriamiento de cuerpo caliente

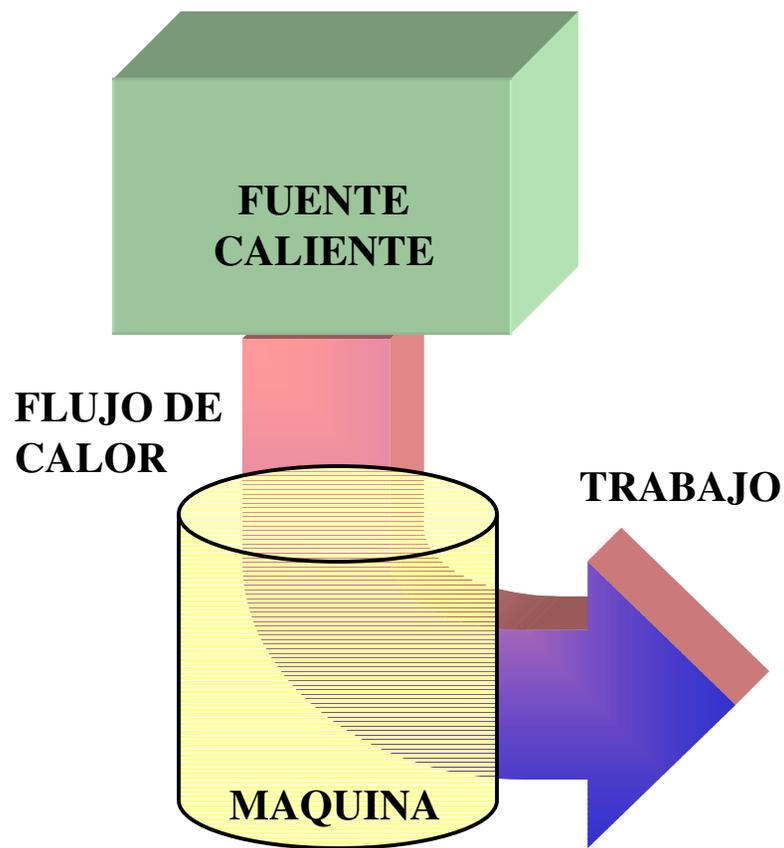


Expansión de un gas comprimido

Sin embargo, es posible **confinar un gas en recipiente**, o **enfriar un cuerpo en una heladera**, pero ninguno de esos procesos son **espontáneos** y se **requiere realizar trabajo** sobre el sistema para que se produzcan.

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El **segundo principio** establece que no es posible ningún proceso que solo involucre **absorción de calor** desde un reservorio para su **completa conversión de trabajo**.



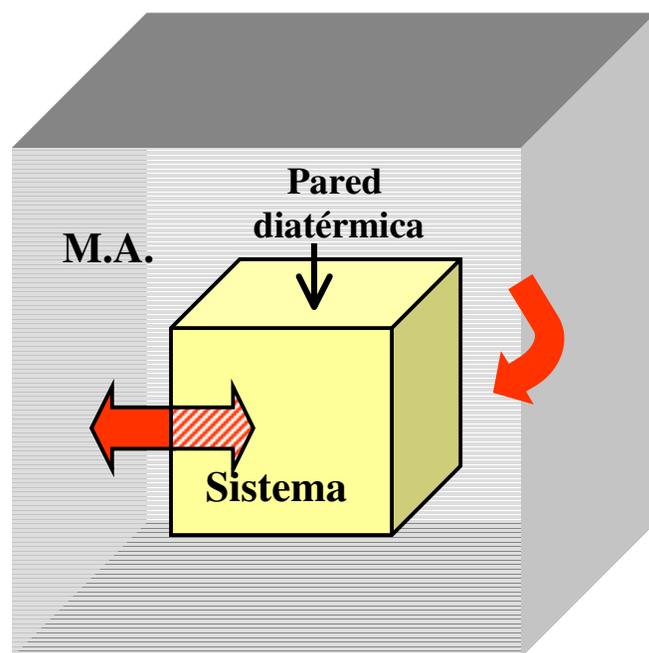
Esta máquina es imposible que funcione con un 100% de eficiencia.

Sin embargo el proceso **no contradice** el primer principio de la termodinámica (conservación de la energía, $\Delta U = q + w$)

DIRECCION DEL CAMBIO ESPONTANEO

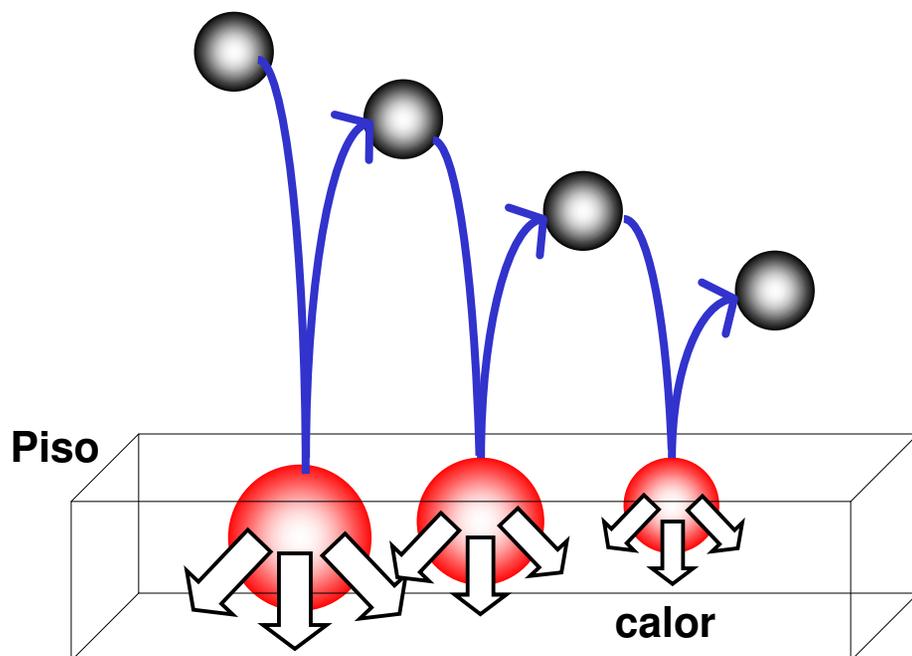
El 1° Principio establece que **la energía total** de un **sistema aislado se conserva**.

Si hay disminución de energía en el sistema, la misma cantidad es ganada por el medio ambiente que lo rodea \Rightarrow **la energía total se conserva**.



Entonces, cuando ocurre un **cambio espontáneo** en un sistema aislado la energía total se mantiene constante, pero su **distribución** entre el sistema y su medio ambiente es **diferente**.

LA DISPERSION DE LA ENERGIA



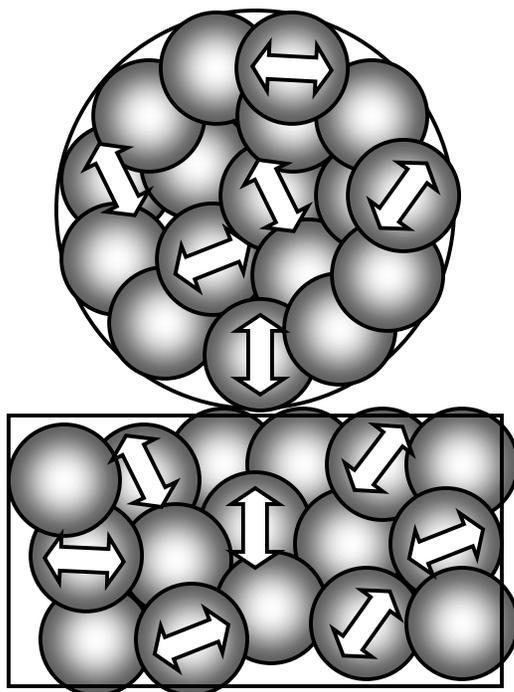
En cada pique de la pelota en el suelo, parte de la energía de la pelota se **transmite** a las moléculas del piso como **energía térmica**.

Después de cada pique la energía contenida en la pelota va disminuyendo hasta ceder totalmente su contenido energético y alcanzar la posición de reposo ($E = 0$).

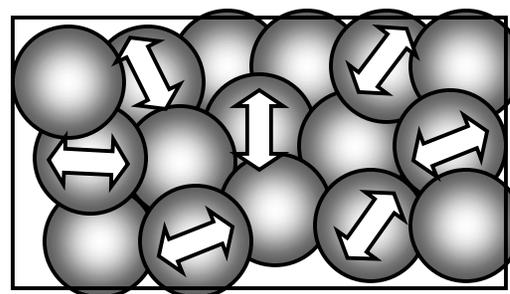
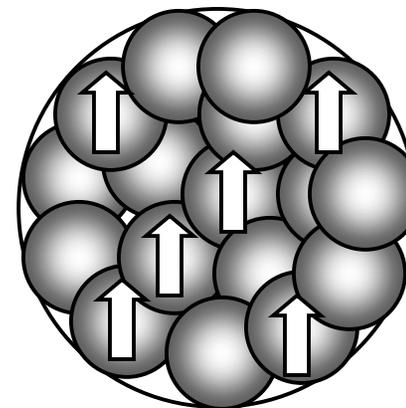
Este proceso es totalmente natural y espontáneo.

El proceso inverso, o sea que la pelota absorba calor del piso y comience a picar y en cada rebote la pelota alcance mayor altura **no ocurre espontáneamente**.

LA DISPERSION DE LA ENERGIA



Pelota en reposo sobre el piso.
Las moléculas se encuentran en movimiento térmico caótico (desordenado). Las vibraciones moleculares no producen un desplazamiento promedio del centro de masa molecular.



Salto espontáneo de la pelota.
Requiere que las vibraciones moleculares ocurran en el misma dirección en el mismo instante, para producir un desplazamiento ordenado del centro de masa molecular. **MUY IMPROBABLE**

La **entropía**, S , es también una función de estado, como U y H . Es una medida del desorden molecular del sistema y puede utilizarse como medida de la ocurrencia de procesos espontáneos.

Según este concepto la 2da Ley de la termodinámica se puede definir como:

Cuando ocurre un cambio espontáneo, la entropía de un sistema aislado aumenta $\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} > 0$

Como el desorden molecular está relacionado con la **energía dispersada** en forma de calor, termodinámicamente se define al cambio de entropía como:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

ΔS en la expansión isotérmica de un gas ideal

Como ΔS es una función de estado, puedo suponer que el proceso es **reversible**:

$$\Delta U = q_{\text{rev}} + w_{\text{rev}}$$

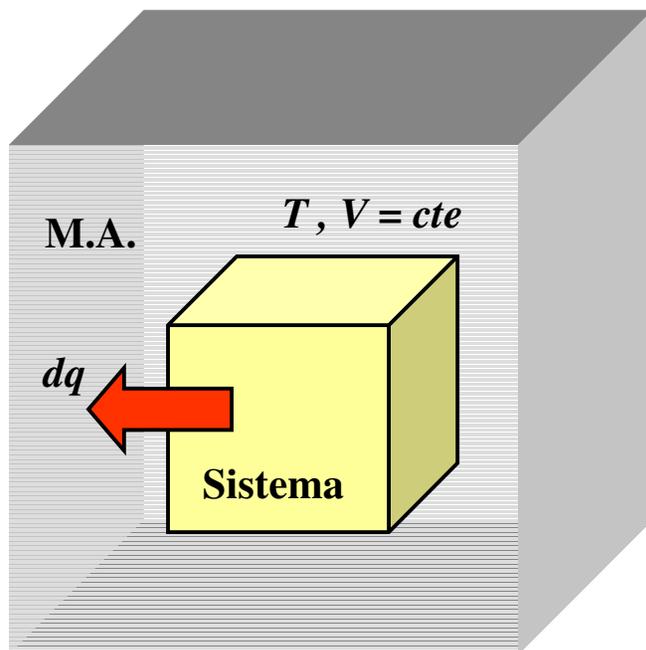
Si $T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0$, luego:

$$q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

ΔS en el medio ambiente



$$dS_{MA} = \frac{dq_{MA,rev}}{T_{MA}}$$

si $V = cte$

$$q_{MA,rev} = \Delta U_{MA} = q_{MA,irrev} = q_{MA}$$

(porque ΔU es función de estado)

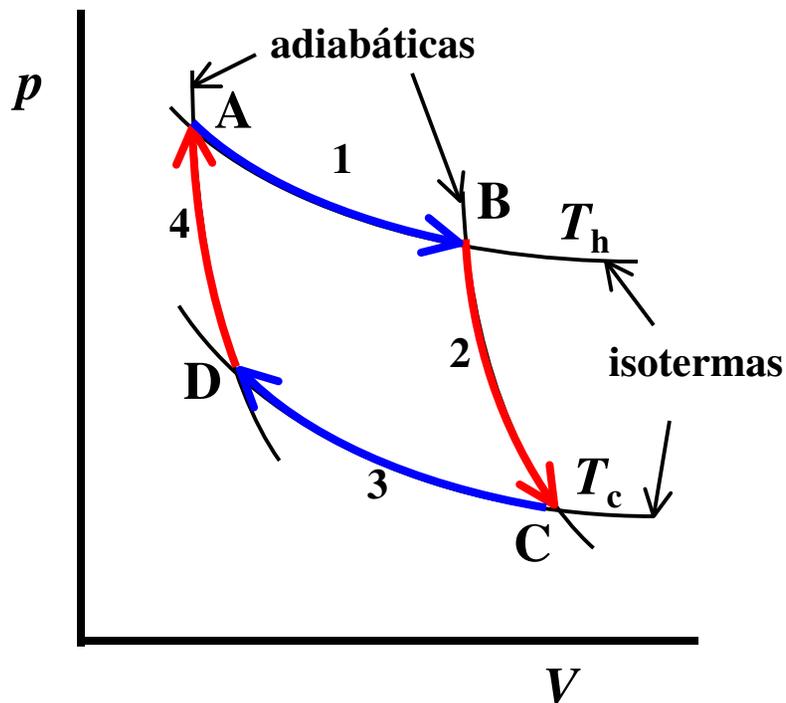
$$\int_i^f dS_{MA} = \int_i^f \frac{dq_{MA}}{T_{MA}}$$

si $T = cte \Rightarrow$

$$\Delta S_{MA} = \frac{q_{MA}}{T_{MA}}$$

Independientemente de la forma en que se transfiera calor al MA el cambio de entropía en el medio ambiente es simplemente el cociente entre el calor transferido y la temperatura del MA.

La entropía como función de estado: el Ciclo de Carnot



Para probar que S es función de estado, hay que demostrar que:

$$\oint dS = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

Considere el ciclo termodinámico reversible de la figura (**Ciclo de Carnot**):

Etapa 1: Expansión isotérmica a T_h

$$\Delta S_1 = \frac{q_h}{T_h}$$

Este calor es positivo
(entra desde el MA,
 $q_h = -w_h$)

Etapa 2: Expansión adiabática

$$\Delta S_2 = \frac{q}{T} = 0 \quad (q = 0)$$

$$T_h \rightarrow T_c$$

Etapa 3: Compresión isotérmica a T_c

$$\Delta S_3 = \frac{q_c}{T_c}$$

Este calor es negativo
(sale del sistema,
 $-q_c = w_c$)

El **cambio total de entropía** del ciclo es:

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0 \quad \Rightarrow$$

Etapa 4: Compresión adiabática

$$\Delta S_4 = \frac{q}{T} = 0 \quad (q = 0)$$

$$T_c \rightarrow T_h$$

$$\oint dS = \Delta S_1 + \Delta S_3$$

$$\boxed{\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}}$$

Esto implica que el cociente entre las temperaturas de las fuentes caliente y fría es la relación del calor transferido en el ciclo

Ciclo de Carnot para un gas ideal

Para las etapas **isotérmicas**, para un gas ideal vale:

$$q_h = nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

Para las etapas **adiabáticas**, para un gas ideal vale:

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c \quad \text{y} \quad V_C T_c^c = V_B T_h^c \quad \text{luego:} \quad \frac{V_A}{V_D} = \frac{T_c^c}{T_h^c} = \frac{V_B}{V_C} \Rightarrow \boxed{\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}}$$

luego $q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$, entonces:

$$\oint dS = \frac{nR\mathcal{F}_h}{\mathcal{F}_h} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + \frac{nR\mathcal{F}_c}{\mathcal{F}_c} \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = nR \left(\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \right) = 0$$

Esto demuestra que la entropía también es una función de estado