

# 2do. PRINCIPIO Y ENTROPÍA

Bibliografía: Termodinámica ING. L. CALDERÓN  
Termodinámica YUNUS A. ÇENGEL

Termodinamica

2021

Fac Ingenieria - UNCuyo

## UNIDAD 6: 2do. PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

- **6.A. Enunciados del Segundo Principio**

Necesidad de enunciar el segundo principio. Transformación de trabajo en calor y viceversa. Enunciados del segundo principio según Carnot, Kelvin-Planck, Clausius. Equivalencia de los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius.

- **6.B. Reversibilidad e Irreversibilidad**

Reversibilidad e irreversibilidad en distintos procesos. Generalización a las transformaciones reales. Condiciones necesarias para la reversibilidad.

- **6.C. Transformación del Calor en Trabajo**

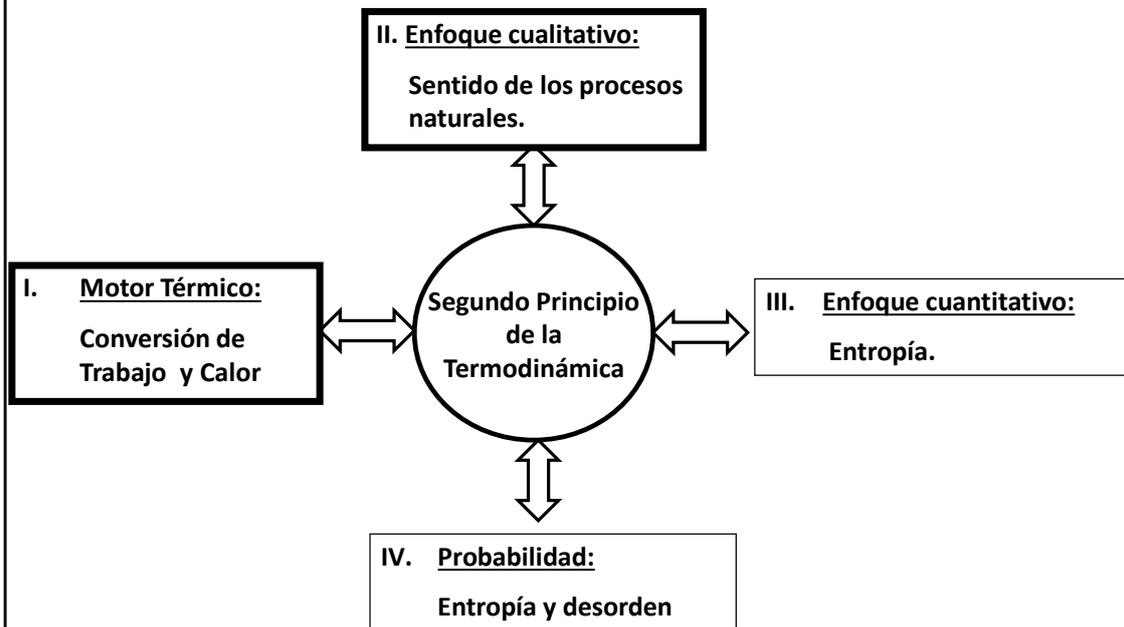
Máquinas térmicas y frigoríficas reversibles. Teorema de Carnot. Corolarios del teorema de Carnot. Ciclos reversibles. Ciclo de Carnot.

- 1er. Principio de la Termodinámica:  
conservación de la energía
  
- 2do. Principio de la Termodinámica:  
procesos ocurren con sentido determinado  
energía: cantidad y calidad  
procesos deben cumplir 1ro. y 2do. Ppio.  
entropía: una forma de evaluar la espontaneidad de un proceso

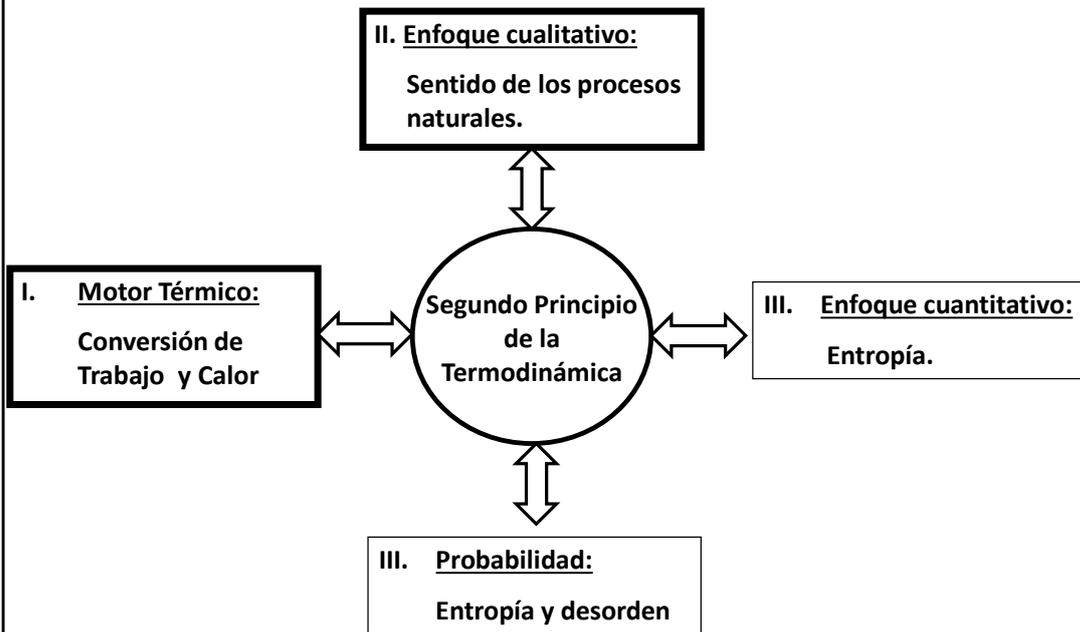
## Introducción

- Durante mucho tiempo se tenía la imagen de un Universo regido por leyes que la Ciencia había descubierto y otras por descubrir.
- No todos los procesos son deterministas, predictivos y reversibles (independientes de la dirección del tiempo).
- La física y la mecánica: ciencias que describen una evolución reversible y corresponden a una visión estática que no cambia con el tiempo.
- Comienza a tener mayor importancia la irreversibilidad y el azar (dependen de la dirección del tiempo).
- Evolución natural del mundo del orden y desorden.
- Actualmente: evolución, diversificación, inestabilidad, complejidad

## Formas de abordar el 2do. Principio de la Termodinámica



## Formas de abordar el 2do. Principio de la Termodinámica



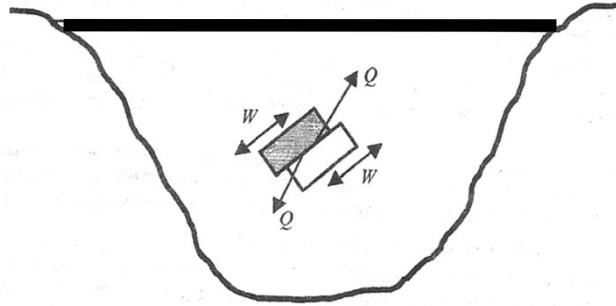


- **Deposito de Energía Térmica**

Sistemas o cuerpos que pueden absorber o ceder cantidades finitas de calor sin producir cambios en su temperatura

- Capacidad térmica: ***masa x calor específico***
- sistemas de masa grande: aire atmosférico, mar, lago.
- Para ser considerado un sistema como Depósito de Energía Térmica no necesariamente tiene que tener una gran masa. Es relativo a las cantidades de calor que se intercambian. Ejemplo: combustión libera grandes cantidades de calor. Sin embargo producen cambios insignificantes en la T de la atmosférica.
- Sistema con cambio de fase: también se considera un depósito de energía porque puede intercambiar calor sin modificar su T.
- Pueden llamarse: **FUENTE** (cede calor) o **SUMIDERO** (absorbe calor)

- Transformación de Trabajo en Calor



Dos piedras se frota entre si bajo el agua:

- Incrementa la T de las piedras
- Flujo de calor desde las piedras hacia el agua.
- La T de las piedras se reduce hasta la T del agua
- Si la masa de agua es grande puede considerarse un Foco Calorífico

## Transformación de Trabajo en Calor

- Si se interrumpe el proceso, las piedras quedan a la misma  $T$  de inicio
- Aplicando el balance de energía para un sistema cerrado :

$$Q_{i-f} = E_f - E_i + W_{i-f}$$

- Los estados inicial y final son coincidentes:  $E_f = E_i$

- Se produjo un flujo de  $Q_{i-f} = W_{i-f}$  un Foco (Medio) sin alterar el estado del sistema

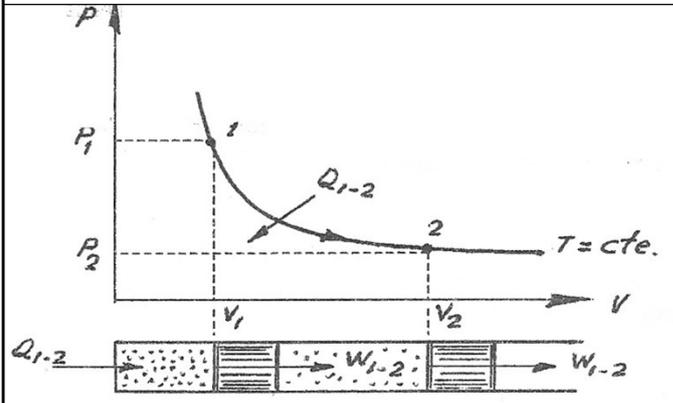
## Transformación de Trabajo en Calor

Se cumplen las siguientes condiciones:

<b>Condi ción</b>		
<b>1</b>	La totalidad del W entregado al sistema se transforma en Q	Cumple
<b>2</b>	Si se interrumpe el proceso, el estado final es idéntico al inicial	Cumple
<b>3</b>	La transformación tiene un rendimiento $\eta = 100 \%$	Cumple
<b>4</b>	Puede continuar indefinidamente	Cumple

## ■ Transformación de Calor en Trabajo

- Expansión isotérmica de un gas ideal: único proceso que permite transformar todo el Q en W



$$Q_{1-2} = (U_2 - U_1) + W_{1-2}$$

Por ser a  $T = \text{cte.}$

$$U_2 = U_1$$

$$Q_{1-2} = W_{1-2}$$

$$\eta = 100 \%$$

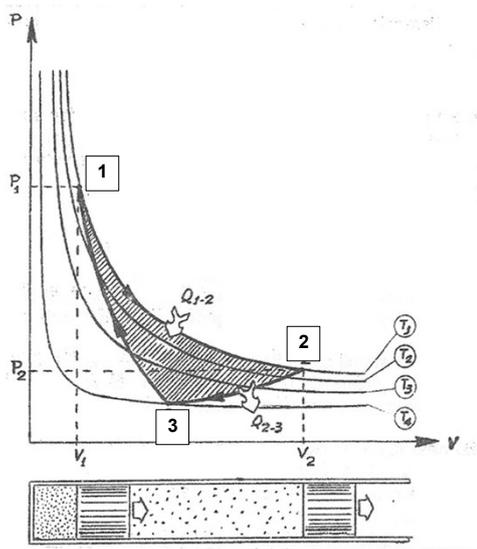
## Transformación de Calor en Trabajo

<b>Condi ción</b>		
<b>1</b>	todo el Q se convierte en W	Cumple
<b>2</b>	interrumpir proceso en un instante, el sistema en ese punto cambia en respecto al estado inicial	No cumple
<b>3</b>	$\eta = 100\%$	Cumple
<b>4</b>	No puede convertirse calor en trabajo indefinidamente: <ul style="list-style-type: none"><li>• Imposibilidad termodinámica: limite final (P atmosférica)</li><li>• Imposibilidad mecánica: cilindro de longitud finita</li></ul>	No cumple

### Conclusión:

**expansión isotérmica de un gas ideal: no permite transformar indefinidamente, calor en trabajo, con un rendimiento del 100%.**

## Transformación de Calor en Trabajo



Para poder cumplir con la Condición 4 (producción indefinida de Trabajo en Calor ) se requiere:

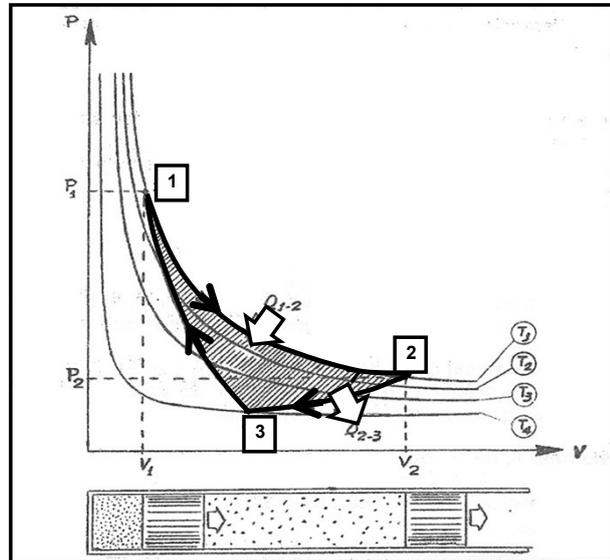
- Distintas transformaciones para regresar al punto inicial y comenzar un nuevo ciclo.
- Entregarle W y quitarle una cantidad Q para realizar un "ciclo"

## Transformación de Calor en Trabajo

Se necesita regresar al punto inicial:

- **Transformación 2-3:**  
el gas se comprime pero reduce su P y se enfría. Debe ceder calor
- **Transformación 3-1:**  
el gas se sigue comprimiendo pero se calienta.
- **Transformación 2-3-1:**  
el sistema recibe un trabajo.

Área: trabajo neto producido.



## Transformación de Calor en Trabajo

Consecuencias del ciclo planteado:

- Trabajo neto entregado por el sistema:

$$W_{\text{neto}} = W_{1-2} - W_{2-1}$$

- Calor neto intercambiado por el sistema:

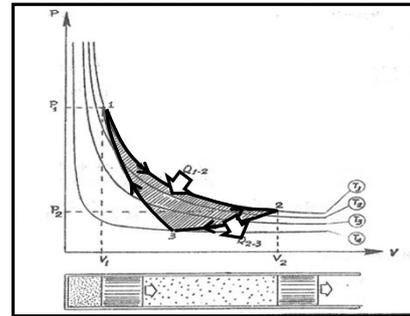
$$Q_{\text{neto}} = Q_{1-2} - Q_{2-1}$$

- 1er Ppio Termod.  $Q_{\text{neto}} = W_{\text{neto}}$  ciclo  $U_i = U_f$

- En general:  $W_{\text{neto}} = Q_{1-2}$  (recibido) -  $Q_{2-1}$  (entregado)

-  $Q_{1-2} > Q_{2-1}$ : el sistema entrega trabajo al medio (+W)

- Este ciclo se denomina: **“motor térmico”**



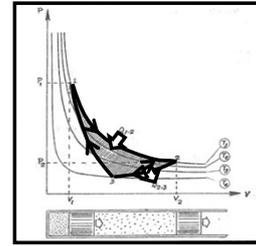
## Transformación de Calor en Trabajo

- Rendimiento térmico:

$$\eta = \frac{\text{trabajo neto}}{\text{calor absorbido}} = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{1-2}}$$

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{1-2}} = \frac{Q_{1-2} - Q_{2-3}}{Q_{1-2}}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_{2-3}}{Q_{1-2}}$$



- es posible ahorrar el Calor cedido ?

Imposible: construir un motor que no ceda calor al medio

- Máquina Térmica: para producir trabajo en forma continua

***siempre se requiere al menos 2 fuentes a distintas Temperaturas***

## MOTORES TERMICOS

Un gas o mezcla de gases contenidos en un cilindro experimentan un ciclo, obligando a un pistón a realizar movimientos alternativos que se transmiten a un eje en forma de rotación.

El gas, llamado **fluido de trabajo**, modifica sus propiedades durante el ciclo : P, T y V.

Los motores pueden ser:

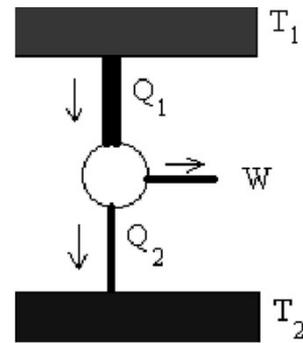
- Combustión Interna: combustión en el propio cilindro
- Combustión Externa: caldera exterior produce el calentamiento del agua.

## ENUNCIADOS DEL SEGUNDO PRINCIPIO

Características relevantes de los ciclos térmicos:

- absorción de  $Q$  desde una fuente a alta  $T$ : Foco Caliente
- Conversión de parte de este  $Q$  en  $W$
- cesión del resto del  $Q$  hacia un sumidero a baja  $T$ : Foco Frío

•Esquema de un motor térmico



## ENUNCIADOS DEL SEGUNDO PRINCIPIO

Resultado de la experiencia:

*“nunca se ha construido un motor que convierta íntegramente en  $W$ , el  $Q$  absorbido desde una fuente sin ceder algo de  $Q$  hacia otra fuente de menor  $T$ ”.*

Esto es el “2do. Principio de la Termodinámica” y se ha enunciado de modos distintos :

- Enunciado de Kelvin-Planck
  
- Enunciado de Clausius

- Enunciado de Kelvin-Planck

Es imposible construir un motor que funcionando según un ciclo, no produzca otro efecto que extraer calor de un foco y realizar una cantidad equivalente de trabajo.

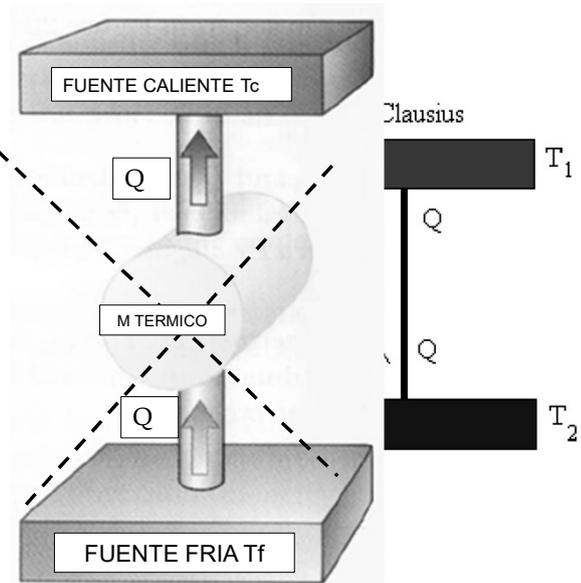
- Enunciado de Clausius

Es imposible construir un dispositivo que funcionando según un ciclo, no produzca otro efecto que extraer calor de un cuerpo mas frío a otro mas caliente.

Equivalencia entre los  
Enunciados de  
Kelvin-Planck y Clausius

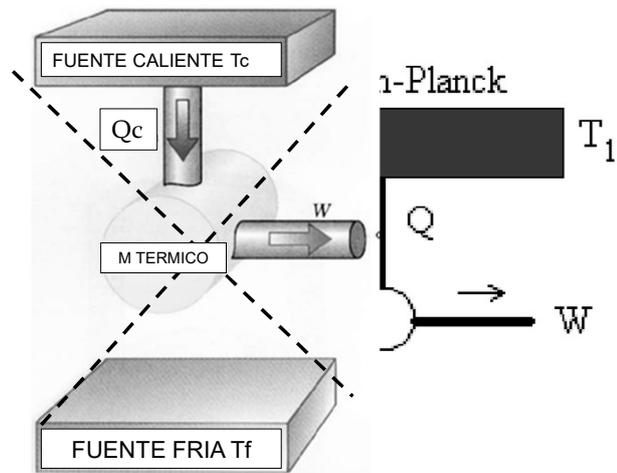
## Enunciado de Clausius

No es posible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor temperatura.



## Enunciados de Kelvin-Planck

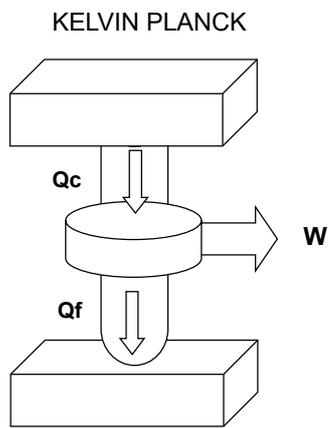
No es posible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor procedente de un foco y la conversión de este calor en trabajo.



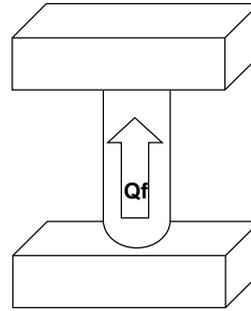
# Equivalencia entre Clausius y de Kelvin-Planck

Consideremos:

- Máquina Frigorífica: transfiere calor del FF al FC y no requiere  $W$



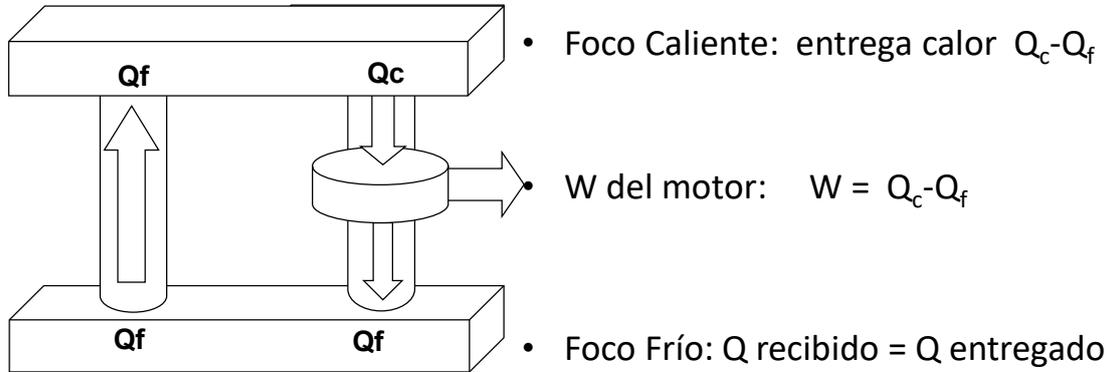
NO CLAUSIUS



- Motor térmico: produce  $W$  entre los mismos focos.

## Equivalencia entre Clausius y de Kelvin-Planck

Consideremos ambas máquinas en conjunto: operan entre las mismas fuentes

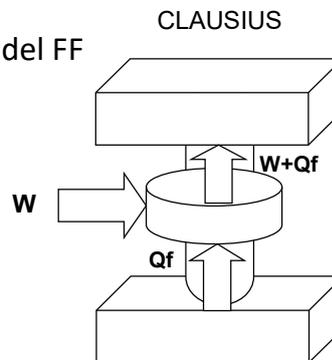
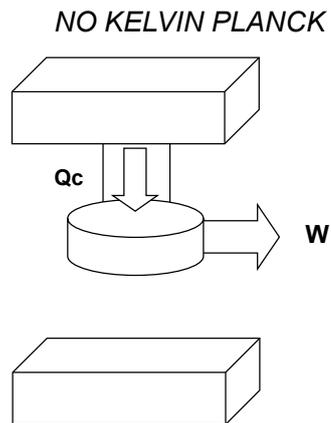


- El calor neto entregado por la Fuente Caliente ( $Q_c - Q_f$ ) se convierte en W  
**Si se contradice Clausius se contradice Kelvin - Planck**

## Equivalencia entre Clausius y de Kelvin-Planck

Consideremos:

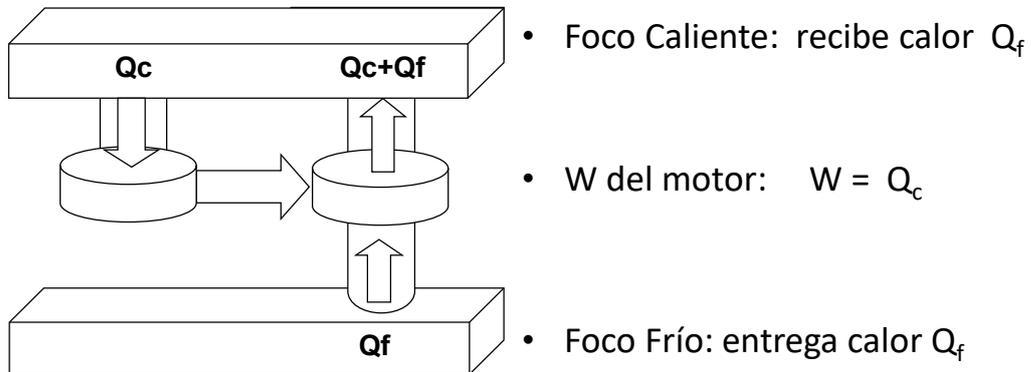
- Máquina Frigorífica: transfiere calor del FF al FC mediante el consumo de  $W$



- Motor térmico: produce  $W$  transformando el calor de la fuente caliente

## Equivalencia entre Clausius y de Kelvin-Planck

Consideremos ambas máquinas en conjunto:

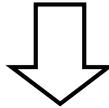


- Todo el calor entregado por la Fuente Fría ( $Q_f$ ) es recibido por la Fuente Caliente sin consumo de  $W$  neto.

**Si se contradice Kelvin - Planck se contradice Clausius**

## **Conclusión:**

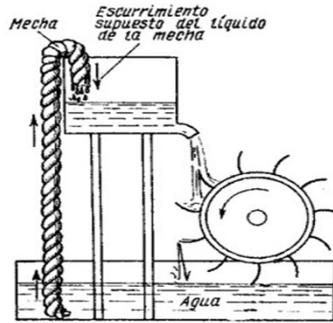
- Si se contradice Clausius, se contradice Kelvin - Planck
- Si se contradice Kelvin – Planck, se contradice Clausius



**Ambos enunciados son equivalentes  
expresan la 2da. Ley Termodinámica**

# Imposibilidad

## 1. Móvil Perpetuo de 1ra especie



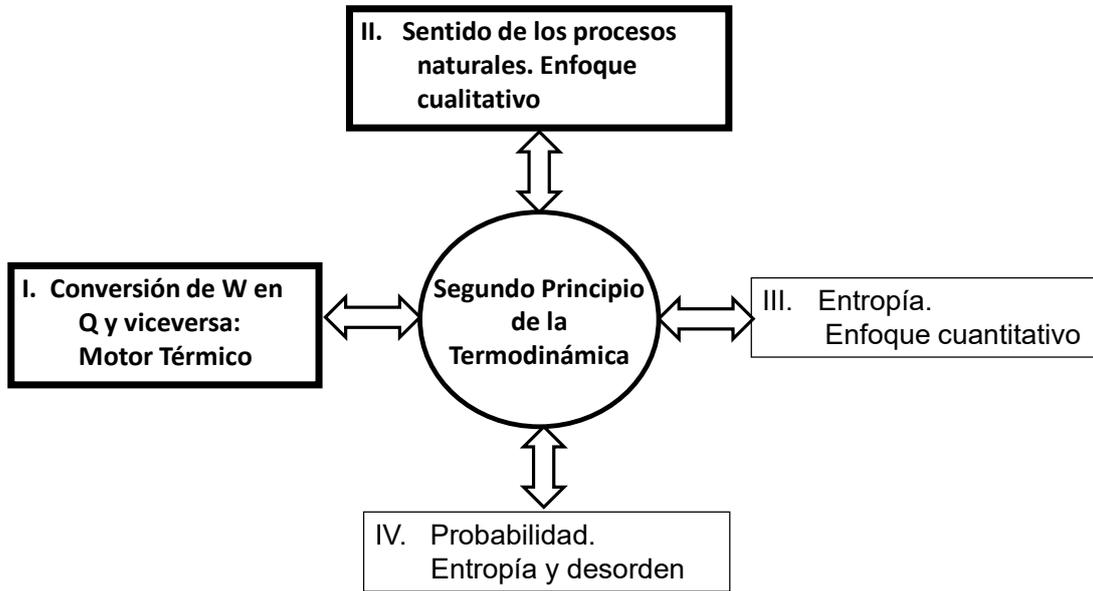
Contradice el 1er Principio de la Termodinámica por crear su propia energía produciendo un movimiento continuo a partir de un impulso inicial.

## 2. Móvil Perpetuo de 2da especie

Contradice el 2do Principio de la **Termodinámica** por **funcionar en forma continua** utilizando la energía interna ***de un solo foco caliente.***



## Distintas formas de abordar el 2do. Principio de la Termodinámica



## SEGUNDO PRINCIPIO

### II. Enfoque cualitativo.

Sentido de los procesos naturales.

Reversibilidad e Irreversibilidad.

Trata de explicar la evidencia experimental de un gran número de fenómenos naturales espontáneos que se producen siempre en un sentido pero nunca el proceso inverso.

Los sistemas que alcanzan el estado final, no vuelven **“nunca por sí mismos o espontáneamente a su estado inicial”**.

## Procesos reversibles

- Los puntos por donde pasa la transformación son estados de equilibrio
- Si se invierte su sentido: no quedan rastros en sistema / ambiente
- No ocurren en la naturaleza. Son idealizaciones:
  - Son mas sencillos para calcular
  - Modelo para procesos reales
- Permiten fijar límites para la optimización de los procesos irreversibles (reales)
- surge el concepto de Eficiencia del 2do. Ppio

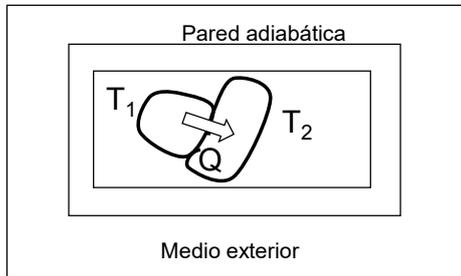
## Procesos Irreversibles

presentan alguno de estos efectos:

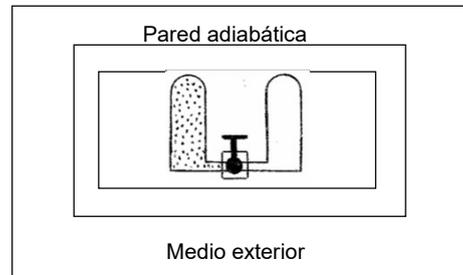
- Rozamiento por desplazamiento de cuerpos
- Transferencia de calor a través de una diferencia finita de Temperaturas
- Expansión libre de un gas hasta un  $P$  más baja
- Reacción química espontánea
- Mezcla espontánea de distintas sustancias
- Deformación inelástica

## SEGUNDO PRINCIPIO

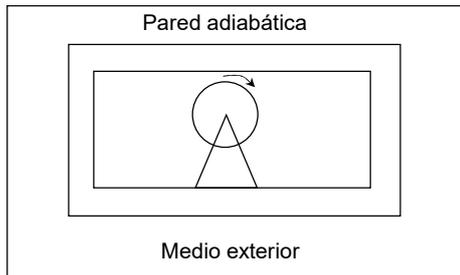
- Sentido de los procesos naturales espontáneos.



Se alcanza una  $T$  de equilibrio entre ambos cuerpos



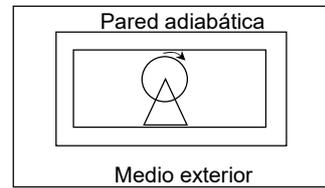
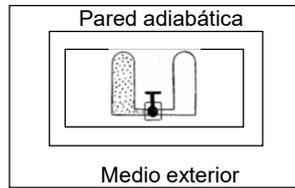
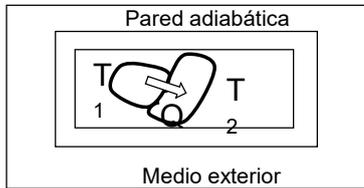
La  $T$  se mantiene constante cuando disminuye la  $P$  y aumenta el  $V$ .



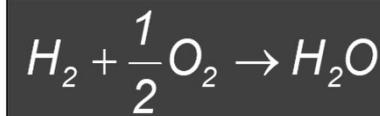
La Energía Cinética del volante se convierte en Energía Interna

## SEGUNDO PRINCIPIO

- Sentido de los procesos naturales espontáneos.



Reacción Química



en todos los procesos se cumple:  $Q=0$  y  $W = 0$

1er. Ppio Termodinámico:

$$\text{Energía}_{\text{inicial}} = \text{Energía}_{\text{final}}$$

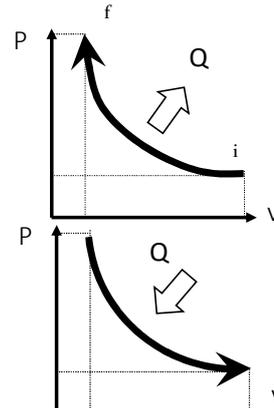
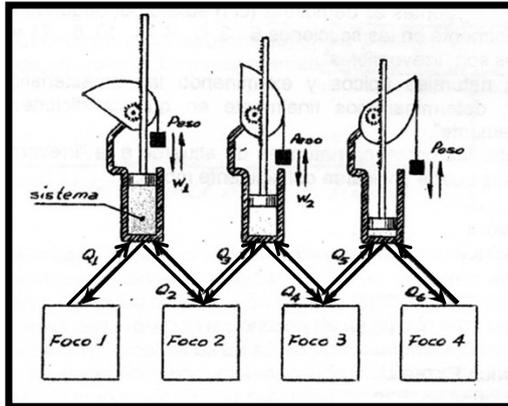
## **Preguntas que surgen de estos procesos:**

- **¿ Existe alguna característica común que indique que los procesos anteriores pueden volver a su estado inicial ?**
- **Si se dan 2 estados de sistema aislado que tienen igual Energía (  $E_i = E_f$  ) : ¿ existe algún criterio para determinar cuál es el estado inicial y final ?**
- **¿Cuál es la condición de equilibrio de un sistema aislado ?**

## SEGUNDO PRINCIPIO

Proceso reversible: ej. Peso que acciona un pistón

1. El sistema pasa de un estado inicial  $i$  a uno final  $f$  (compresión)
2. El peso suspendido desciende produciendo un trabajo  $W$  de compresión
3. Se produce un flujo de calor hacia varias focos
4. El calor es cedido por los focos produciendo un trabajo  $W$  de expansión
5. El sistema retorna a su estado inicial (expansión)



38 / 56

## SEGUNDO PRINCIPIO

### Reversibilidad e Irreversibilidad.

**Será reversible, si al finalizar el proceso puede:**

- **Recuperar el estado inicial**
- **El peso vuelve a su posición inicial**
- **Los focos reintegran la misma cantidad de calor al sistema**

**Proceso Reversible: no produce cambios en el sistema ni en el universo respecto de sus condiciones iniciales.**

procesos reversibles interna y externamente reversibles

- **procesos reversibles:** el sistema y su entorno después de un proceso pueden volver a sus condiciones iniciales sin dejar ningun cambio

procesos reversibles interna y externamente reversibles

- **Procesos internamente reversibles:** el sistema pasa sucesivos estados de equilibrio. Puede volver a condiciones iniciales sin producir ningún cambio en Sistema
- **Procesos externamente reversibles:** fuera de fronteras del sistema no se producen procesos irreversibles.

## Sentido de los procesos naturales espontáneos

### Irreversibilidad de los procesos naturales espontáneos.

- Irreversibilidad mecánica
  - Interna
  - Externa
  
- Irreversibilidad térmica
  - Interna
  - Externa
  
- Irreversibilidad química

## Irreversibilidad Mecánica Externa

- Transformación isotérmica del trabajo

El sistema recibe un  $W$  desde el exterior y se transfiere  $Q$  hacia un Sumidero. Para ser reversible, el sistema debería recibir  $Q$  y transformarlo en  $W$  (imposible).

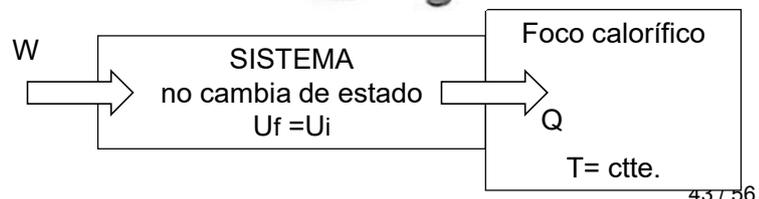
El sistema se mantiene internamente en equilibrio, todas sus  $T$  son iguales.



Foco calorífico:  
base a  $T$  cte.



Foco calorífico:  
Aire exterior



Termodinámica

2021

Fac Ingeniería - UNCuyo

## Irreversibilidad Mecánica Externa

- Transformación adiabática del trabajo en Energía Interna

El sistema recibe un  $W$  desde el exterior y aumenta la  $T$  del sistema. Para ser reversible externamente, el sistema debería entregar  $Q$  y transformarlo en  $W$  (imposible).

El sistema se mantiene internamente en equilibrio: su  $T$  aumenta cuasiestáticamente.



Este proceso produce un incremento de la  $T$  y de la Energía Interna:

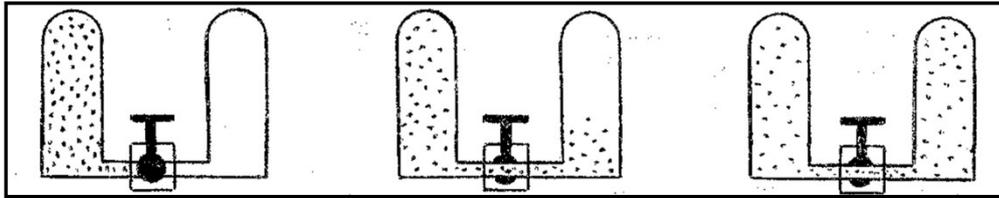
$$U_f - U_i = W$$

Agitación de un líquido térmicamente aislado

## Irreversibilidad Mecánica Interna

- **Expansión libre de un gas**

Este proceso produce una transformación de Energía Interna en Energía Cinética y nuevamente en E. Interna.

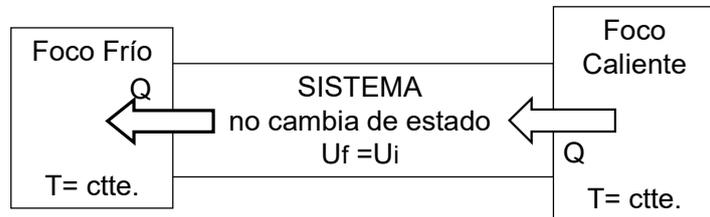


La Temperatura inicial es igual a la final.

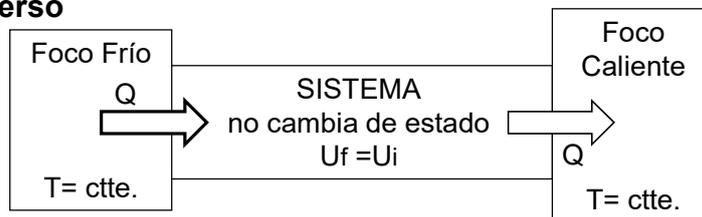
Durante la transformación del sistema existe un gran desequilibrio de las P.  
Este sistema no interactúa con el entorno

## Irreversibilidad Térmica Interna

- Sistema entre 2 focos caloríficos

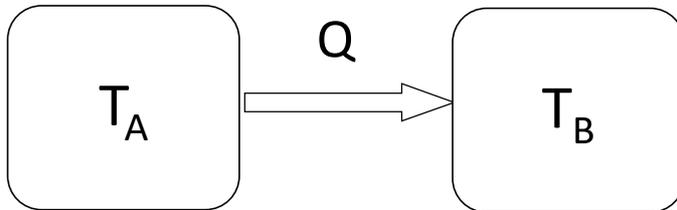


### Proceso inverso



## Irreversibilidad Térmica Externa

- Sistema entre 2 cuerpos a distinta temperatura



$$T_A (\text{entorno}) > T_B (\text{sistema})$$



Para recuperar el estado inicial tendría que transmitirse calor desde la fuente fría hacia la caliente sin consumir trabajo.

## Irreversibilidad Química

- Cambios en la estructura interna, composición, etc.



Reacción de combustión



Disolución de una sal en agua

## Reversibilidad

- **Condiciones**

Para que un proceso sea reversibles se debe cumplir:

1. Se realice cuasi - estáticamente
2. No existan efectos disipativos

Como es imposible satisfacer ambas condiciones es evidente:

**PROCESO REVERSIBLE: IDEALIZACION**

## Reversibilidad

- **por qué preocuparse por procesos que no existen ?**

Las razones son:

1. son fáciles de analizar: un sistema pasa por una serie de estados de equilibrio que pueden ser conocidos durante un proceso reversible
2. Son modelos idealizados con los que es posible comparar los procesos reales.

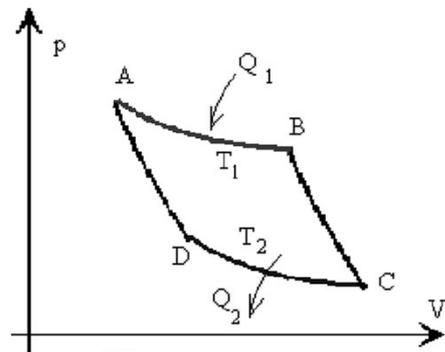
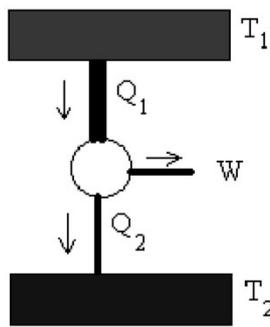
# Motor Ideal

1. ¿ Qué características tiene un motor que funciona entre 2 únicos focos ?
2. ¿Cuál es el rendimiento máximo de un motor que funciona entre esos 2 focos ?
3. ¿ Qué influencia tiene la sustancia de trabajo ?

1. ¿ Qué características tiene un motor que funciona entre 2 únicos focos ?

### Ciclo ideal de Carnot

Ciclo reversible para un gas permanente  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 100\%$



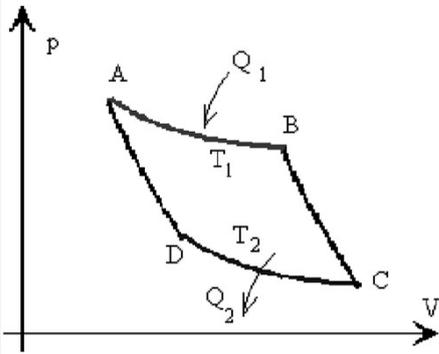
Termodinamica

Fac Ingenieria - UNCuyo

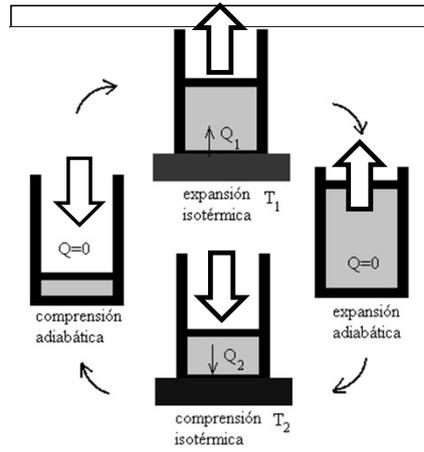
2021

52 / 56

Ciclo reversible de Carnot para un gas permanente

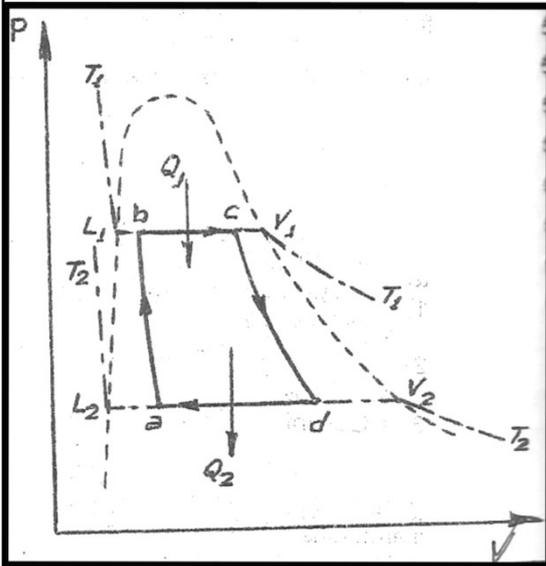


$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 100\%$$

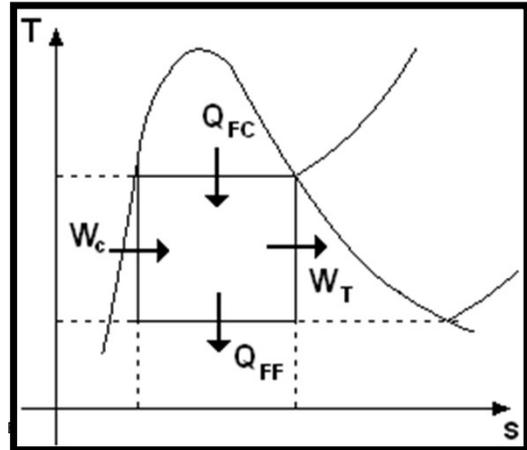


- a-b: Expansión isotérmica
- b-c: Expansión adiabática
- c-d: Compresión isotérmica
- d-a: Compresión adiabática

Ciclo reversible de Carnot : mezcla líquido – vapor



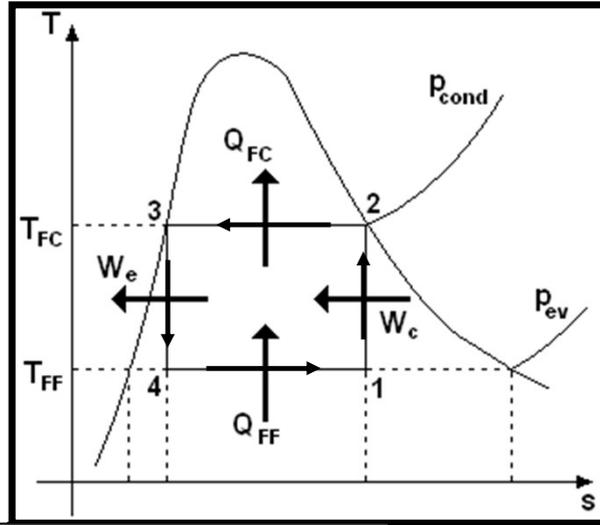
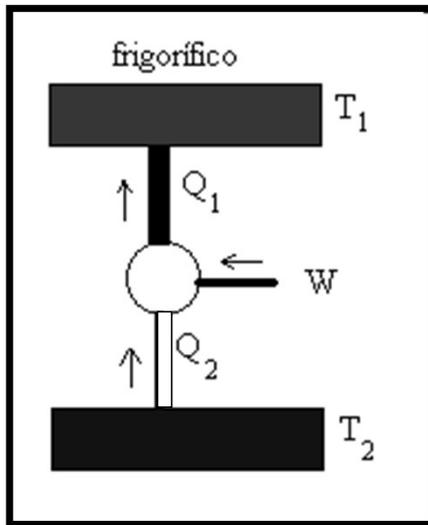
- a-b: Compresión adiabática
- b-c: Expansión a T y P cttas.
- c-d: Expansión adiabática
- d- a: Compresión a T y P cttas.



Termodinamica

2021

Ciclo reversible de Carnot: Máquina Frigorífica



Coefficiente de Eficiencia

$$E = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} > 100\%$$

Carnot: cumple un ciclo reversible entre 2 focos solamente

55 / 56

## Rendimiento de Carnot

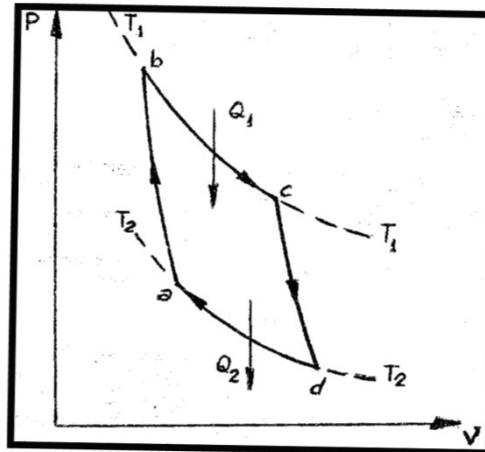
$$Q_1 = W_{bc} = nRT_1 \ln \frac{V_c}{V_b} > 0$$

$$W_{cd} = -\Delta U = nC_v(T_1 - T_2)$$

$$Q_2 = W_{da} = nRT_2 \ln \frac{V_a}{V_d} < 0$$

$$W_{ab} = -\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$Q - W = \Delta U$$



$$\eta = \frac{W_{total}}{Q_1} = \frac{W_{bc} + W_{cd} + W_{da} + W_{ab}}{Q_1}$$

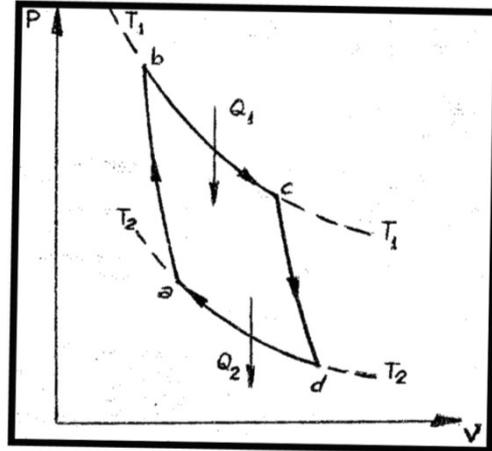
por ser  $W_{cd} = -W_{ab}$   $\eta = \frac{W_{bc} + W_{da}}{Q_1}$

56 / 56

Rendimiento de Carnot

$$\eta = \frac{W_{bc} + W_{da}}{Q_1}$$

$$\eta = \frac{nR \left( T_1 \ln \frac{V_c}{V_b} - T_2 \ln \frac{V_d}{V_a} \right)}{nRT_1 \ln \frac{V_c}{V_b}}$$



$$T_1 V_c^{(K-1)} = T_2 V_d^{(K-1)}$$

$$\frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a}$$

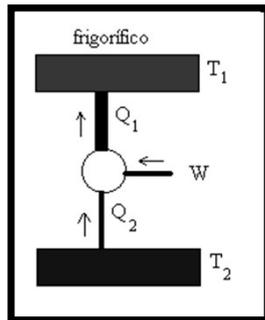
$$T_1 V_b^{(K-1)} = T_2 V_a^{(K-1)}$$

$$\eta = \frac{\ln \frac{V_c}{V_b} (T_1 - T_2)}{T_1 \ln \frac{V_c}{V_b}}$$

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

## Coeficiente de Eficiencia: Maquina Frigorífica de Carnot

Combinando las mismas ecuaciones anteriores pero para el ciclo Frigorífico tendremos, el coef de eficiencia será:



$$E = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} > 100\%$$

$$E = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

1. ¿ Cuáles son las características de un motor que funciona entre 2 focos ?

## Teorema de Carnot

2. ¿ Cuál es el máximo rendimiento de un motor que funciona entre esos 2 focos ?

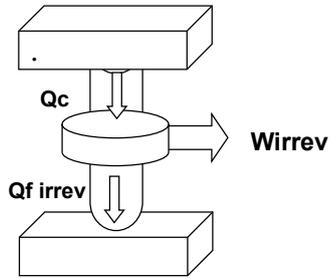
*Teorema de Carnot: “ Ningún motor que funcione entre 2 focos caloríficos dados puede tener un rendimiento superior al de un motor de Carnot que funcione entre los mismos focos.*

Suponemos 2 motores funcionando entre los mismos focos:

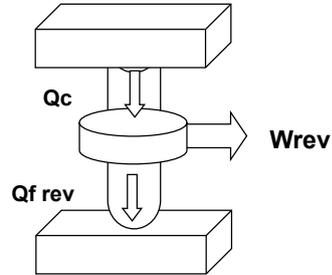
- Carnot : reversible
- otro cualquiera:  $> \eta$  irreversible

Suponemos 2 motores funcionando entre los mismos focos:

M. Irreversible



M. Carnot

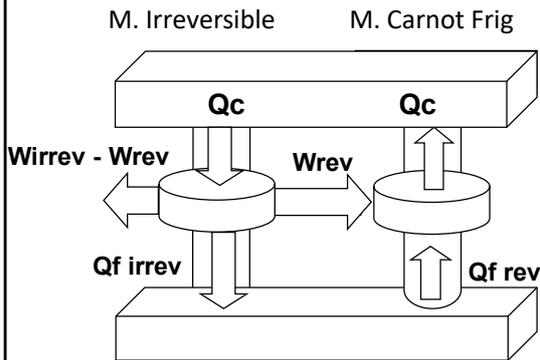


*Suponemos :*

$$\eta_i > \eta_{\text{carnot}}$$

MOTOR IRREV	MOTOR CARNOT
Recibe Qc del FC	Recibe Qc del FC
Realiza W irrev	Realiza W rev
Entrega Qf irrev	Entrega Qf rev

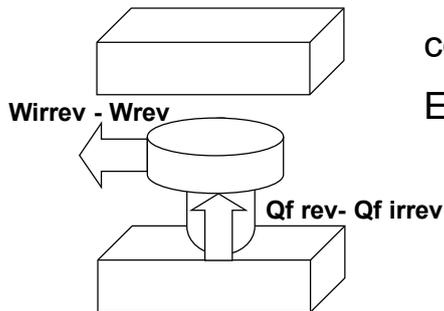
Carnot es reversible y puede funcionar como Máquina Frigorífica .



$\eta_i > \eta_{carnot} \Rightarrow W_{irrev} > W_{rev}$

MOTOR IRREV	CARNOT FRIG.
Recibe de FC: $Q_c$	Entrega $Q_c$ a FC
Realiza: $W_{irrev}$	Recibe $W_{rev}$
Entrega a FF: $Q_f \text{ irrev}$	Recibe de FF: $Q_f \text{ rev}$

Considerando los balances de las fuentes y del sistema:



contradice al 2do. Ppio. Termodinámico.

Entonces debe cumplirse:

$\eta_i \leq \eta_{carnot}$

# Colorario del teorema de Carnot

3. ¿ Qué influencia tiene la sustancia de trabajo ?

Colorario: ***“Todo motor de Carnot que funcione entre los mismos focos caloríficos tiene idéntico rendimiento”.***

Consideremos 2 motores de Carnot (  $R_1$  y  $R_2$  ) que funcionan entre los mismos focos:

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Como el rendimiento de ambos depende solo de las Temperaturas:

$$\eta_{R_1} = \eta_{R_2}$$

Termodinámica

Fac Ingeniería - UNCuyo

2021

62 / 56





