

# Segunda Ley de Termodinamica

Necesidad de una 2º ley : Sabemos, por la 1º ley, que un sistema **aislado** conserva su energía ( **no intercambia calor ni trabajo**). Si un sistema **gana** energía es porque la esta recibiendo, en forma de calor o trabajo ( entonces el **entorno la pierde** ); y si el sistema **pierde** energía, es porque la esta entregando al entorno.

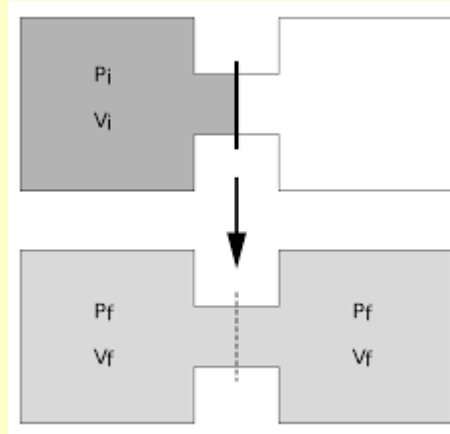
Pero esta 1º ley no dice nada sobre la **dirección** en la que ocurren estos procesos.

Por ejemplo, sabemos que **espontáneamente** un cuerpo **caliente** le entrega calor a otro **mas frío**; pero **nunca** se observo que suceda al revés ( que el cuerpo frío entregue calor al caliente).

Otro ejemplo: Supongamos que tenemos 2 recipientes, como se muestra en la figura siguiente.

## Ejemplo nº 2

- **Dos recipientes separados por una llave :**



- Cuando se abre la llave, el gas **espontáneamente** llena el otro recipiente hasta que se llega al equilibrio, donde se igualan las presiones. El gas trata de ocupar el **mayor volumen** que le sea posible.
- Nunca se observó que este fenómeno ocurriera al revés. ( que el gas espontáneamente ocupe un menor volumen).
- En ambos ejemplos, la **no ocurrencia** de estos sucesos ( calor fluyendo del cuerpo frío al caliente; gas comprimiéndose espontáneamente) **no puede** ser explicada por la **1º ley**; es decir, ambos sucesos **no violarían la 1º ley**, pero sin embargo **no ocurren**. Esto significa que la 1º ley no alcanza por sí sola para explicar la **dirección** en la que ocurren los procesos. De aquí la necesidad de una **2º ley** que explique la dirección en la que ocurren estos procesos.

**Entropía:** La designaremos con la letra **S**. Al igual que la energía interna **U**, depende de las variables del sistema ( **P ,V y T**).

También , como la energía interna, es una **función de estado**. Significa que los cambios de entropía  $\Delta S$  que ocurran durante algún proceso solo **van a depender del estado inicial y final del sistema**, y no del proceso:  $\Delta S = S_F - S_I$

- La entropía S da una medida del **desorden microscópico** del sistema.
- Variación de entropía  $\Delta S$  en un proceso a **T=constante**:

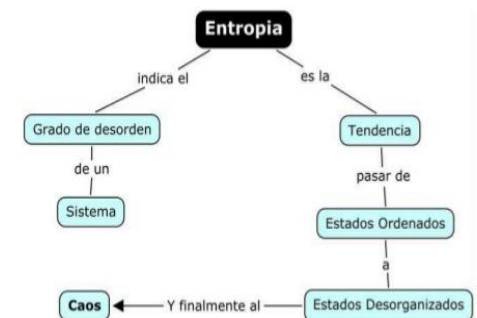
$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad T(\text{ Kelvin})$$

- Si el sistema absorbe calor ( **Q >0** ) , su entropía aumenta (  **$\Delta S > 0$**  ).
- Este proceso ocurre en **3 situaciones de intercambios de calor**:
- Proceso **isotérmico reversible**.
- En los **cambios de fase** de las sustancias.
- Calor intercambiado por **fuentes térmicas** (  **$T_F = \text{constante}$**  ).

- Unidades de  $\Delta S$ :  $[\Delta S] = [Q] / [T] = (\text{cal} / \text{K}, \text{kcal} / \text{K}, \text{j} / \text{K}, \dots )$ .

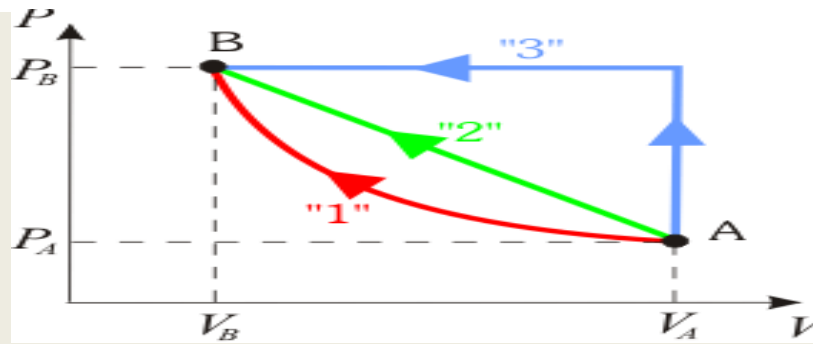
- 
- Si durante un proceso, la **temperatura** del sistema **no es constante** (cambia), entonces la variación de entropía  $\Delta S$  del sistema:

## ENTROPIA



Ofrecido por [www.areaciencias.com](http://www.areaciencias.com)

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$



El cambio de entropía, en cualquier proceso donde **T no sea constante**, se calcula mediante esta *integral*, donde  $dQ_{rev}$  esta indicando un intercambio de calor en un **proceso reversible**. En cualquiera de los 3 procesos reversibles mostrados en la figura el **cambio de entropía  $\Delta S$**  es el mismo. Solo depende de los estados A y B.

- **Cambios de entropía en sólidos y líquidos**: Los procesos en sólidos o líquidos ocurren a  $p=\text{constante}$ , luego:

$$\Delta S = m \cdot c_p \cdot \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

Ej: Aumento de entropía de 100 g de agua, cuando se la calienta desde **20°C** a **80°C**.

$$\Delta S = 100\text{g} \cdot 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \cdot \ln \left( \frac{353 \text{ K}}{293 \text{ K}} \right) = 18,63 \text{ cal / K.}$$

- **Cambios de entropía en gases ideales** :
- Para procesos donde hay **intercambios de calor a volumen constante ( isócoros)**:

$$\Delta S = n \cdot c_v \cdot \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) = n \cdot c_v \cdot \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right)$$

- Para procesos donde hay **intercambios de calor a presión constante ( isóbaros)**:

$$\Delta S = n \cdot c_p \cdot \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) = n \cdot c_p \cdot \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

Cambios de entropía en un gas ideal para un **proceso isotérmico**:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{L}{T} = \frac{n \cdot R \cdot T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}{T} = n \cdot R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

- Cambios de entropía en un gas ideal en **cualquier evolución** :  
Estado inicial (  $V_i, T_i$  ) ; Estado final (  $V_f, T_f$  ) .

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + n \cdot c_v \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

Si no se conocieran las temperaturas, se puede sustituir el ln del 2º término por  $p_f / p_i$   
El 1º término corresponde a una evolución isotérmica a  $T_i$  y el 2º a una isócara (  $V_f = \text{cte}$  ).

**En un proceso adiabático** : No hay intercambio de calor  $Q=0$ , entonces  $\Delta S=0$ ,  
es decir, **la entropía se mantiene constante ( isoentrópicos)**.

❖ **Enunciado de la segunda ley de la termodinámica**:

La **variación de entropía del universo**, (que es igual a la variación de entropía del **sistema** mas la del **entorno**) es **siempre positiva ( o cero)**.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0$$

Para un proceso **irreversible** :  $\Delta S_{\text{universo}} > 0$  ( La entropía del universo siempre aumenta).

Para un proceso **reversible** :  $\Delta S_{\text{universo}} = 0$  ( La entropía del universo es constante)

Ejemplo: En un **recipiente adiabático** se mezclan 100 g de agua a 20°C con 50 g de hielo a 0°C. Hallar los **cambios de entropía** del **agua**, del **hielo** y del **universo** hasta alcanzar el equilibrio.

Primero veamos lo siguiente : Si consideramos como **sistema = agua +hielo** ; el **entorno** es todo lo que esta **fuera del recipiente**. Como el recipiente es **adiabático**,  $Q_{\text{entorno}}=0$  ; en consecuencia,  $\Delta S_{\text{entorno}}=0$ .

Pero entonces:  $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_{\text{hielo}} + \Delta S_{\text{agua}}$

Se puede comprobar que la  $T_{\text{eq}}= 0^{\circ}\text{C}$  (el agua **entrega 2000 cal** y el hielo **absorbe 2000 cal**).

El agua baja su temperatura de 20°C a 0°C :

$$\Delta S_{\text{agua}} = 100\text{g} \cdot 1\text{cal /g}^{\circ}\text{C} \cdot \ln ( 273 \text{ K} / 293 \text{ K} ) = - 7,07 \text{ cal/K.}$$

El hielo se derrite sin cambiar su temperatura:

$$\Delta S_{\text{hielo}} = Q_{\text{hielo}} / T_{\text{hielo}} = 2000 \text{ cal} / 273 \text{ K} = 7,32 \text{ cal/K.}$$

Luego :  $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{agua}} + \Delta S_{\text{hielo}} = - 7,07 \text{ cal/K} + 7,32 \text{ cal/K.} = 0,26 \text{ cal/K} > 0$ .

Un recipiente **adiabático y rígido** como este, **no intercambia calor ni trabajo** con el entorno ( **sistema aislado**). En un **sistema aislado** la entropía **siempre aumenta** ( a menos que se alcance el equilibrio, alcanza el valor máximo.)