



# 2<sup>DA</sup> LEY DE LA TERMODINAMICA

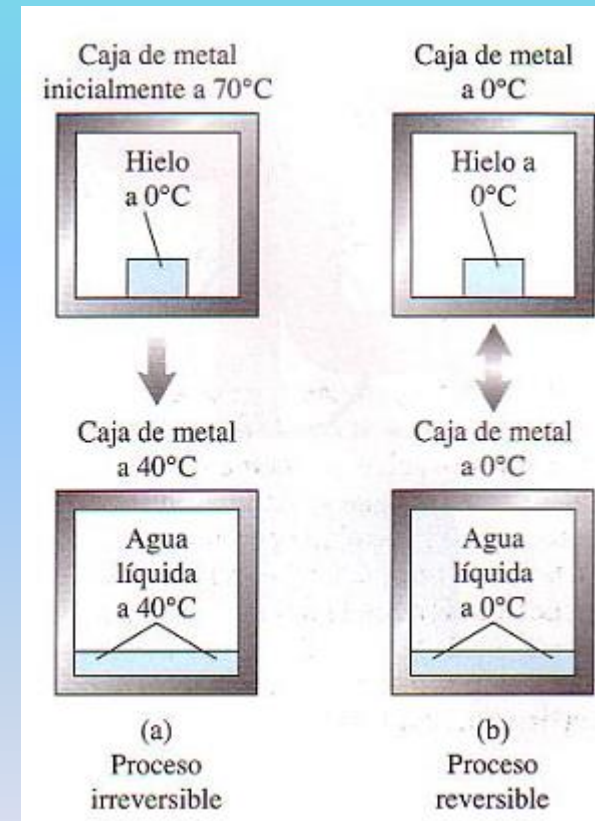
TOMAS RADA CRESPO PH.D.

# Dirección de los procesos Termodinámicos

Todos los procesos termodinámicos que se dan en la naturaleza son **procesos irreversibles**, es decir los que se dan de una manera espontánea en una dirección pero no en otra. La segunda ley tiene que ver con ello.

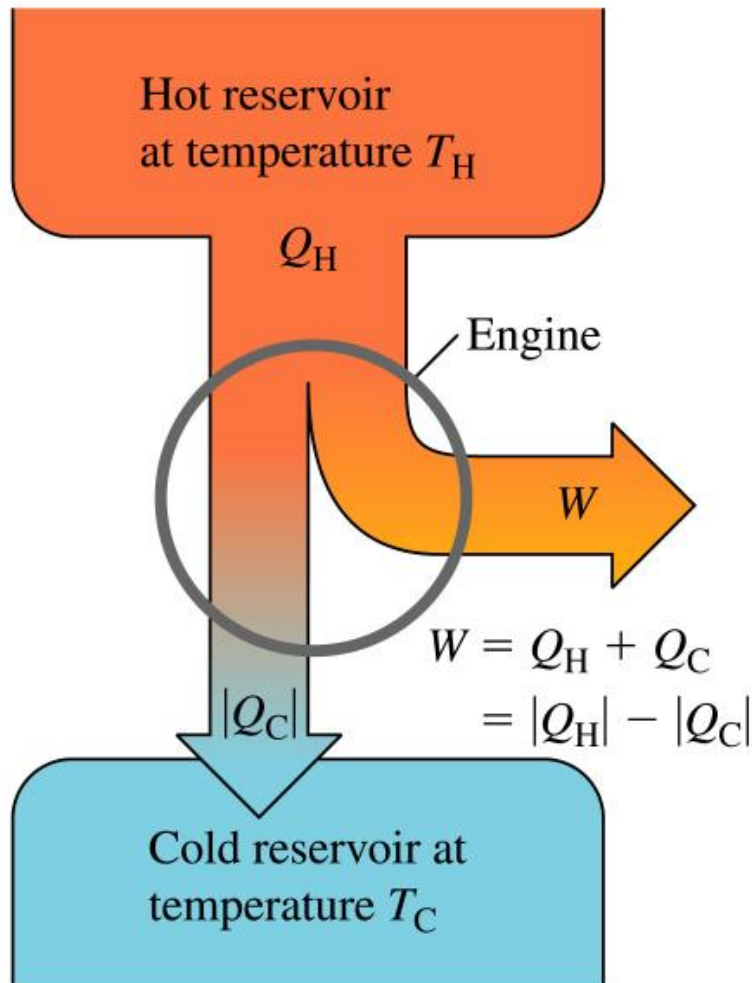
**Proceso reversible** es cualquier cambio de estado que se puede revertir modificando infinitesimalmente las condiciones del sistema, en todo caso es idealizado y siempre en equilibrio.

Así hay una relación entre la dirección de un proceso **y el desorden o la aleatoriedad** del estado resultante. La energía cinética macroscópica es energía asociada a movimientos organizados y coordinados de muchas moléculas, mientras la transferencia de calor implica cambios de energía en un movimiento molecular desordenado. Por tanto, la conversión de energía mecánica en calor implica un aumento de la aleatoriedad o del desorden.



# Máquina Térmica

$$e = \frac{W}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \left| \frac{Q_C}{Q_H} \right| \quad (\text{thermal efficiency of an engine}) \quad (20.4)$$



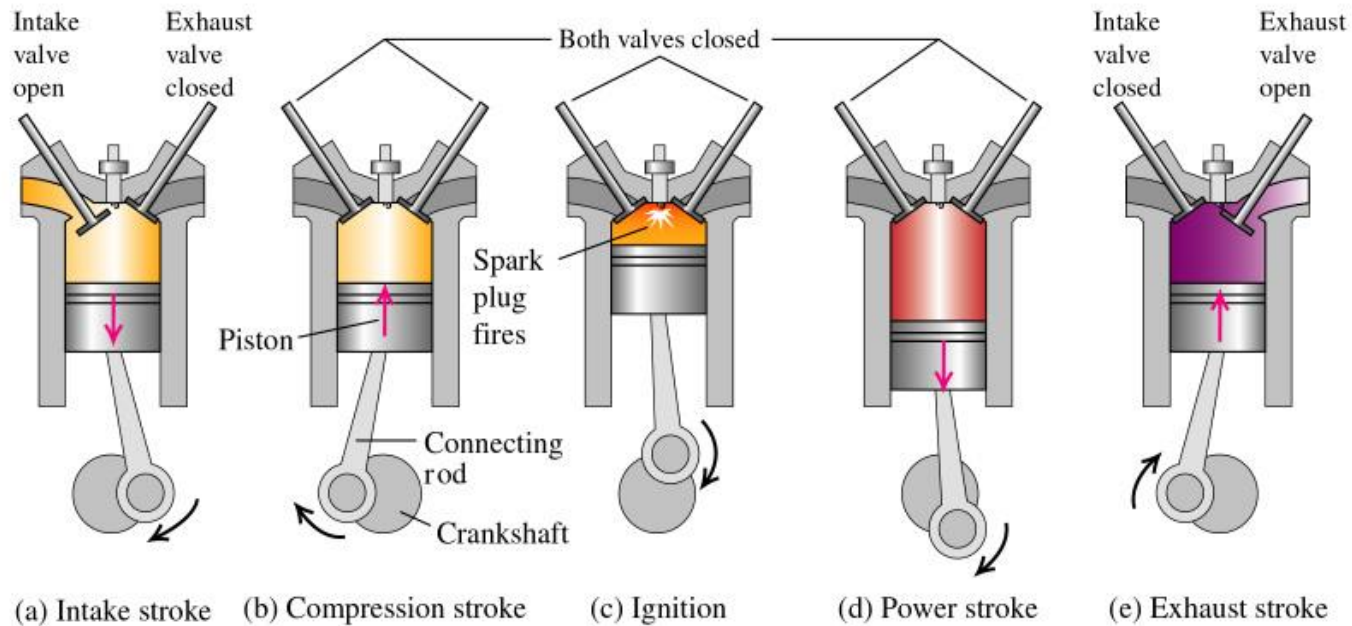
Una **máquina de calor** o **térmica** es cualquier dispositivo que convierte energía térmica en trabajo

El tipo de máquina más fácil de analizar es aquel en que la sustancia de trabajo realiza un proceso cíclico, una sucesión de procesos que al final deja la sustancia en el estado en que inició.

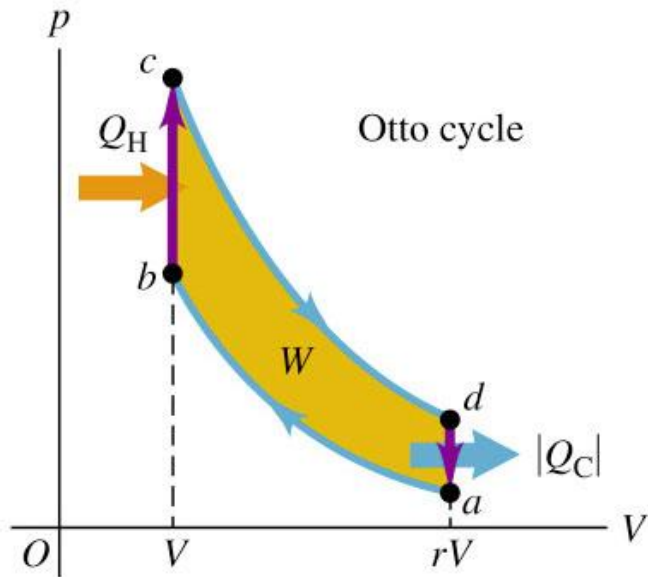
# Motores de combustión interna

## Ciclo de Otto

Modelo idealizado de los procesos termodinámicos en un motor a gasolina.



# Ciclo de Otto



- $a \rightarrow b$ : Compression stroke  
(adiabatic compression)
- $b \rightarrow c$ : Ignite fuel  
(heating at constant volume)
- $c \rightarrow d$ : Power stroke  
(adiabatic expansion)
- $d \rightarrow a$ : Reject heat to environment  
(cooling at constant volume)

Es un diagrama pV de un proceso en un motor a gasolina.

$$Q_F = nC_v(T_a - T_d) < 0$$

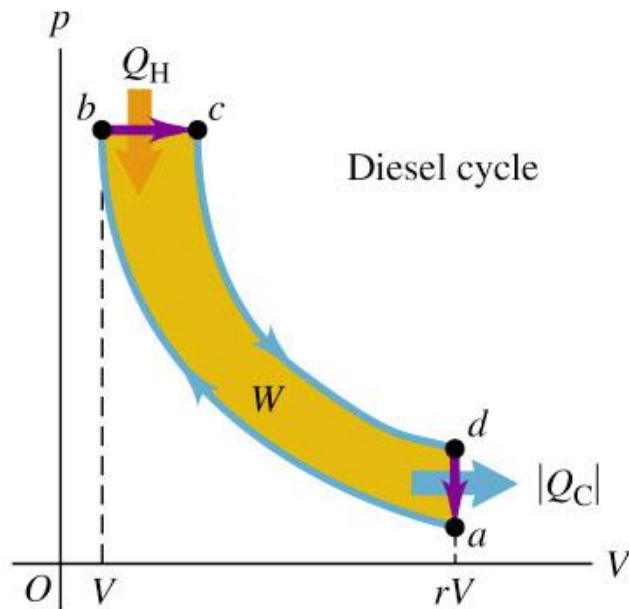
$$Q_c = nC_v(T_c - T_b) > 0$$

$$T_a(rV)^{\gamma-1} = T_bV^{\gamma-1}$$

$$e = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad (\text{thermal efficiency in Otto cycle}) \quad (20.6)$$

Copyright © 2004 Pearson Education, Inc., publishing as Addison Wesley.

# Ciclo Diesel

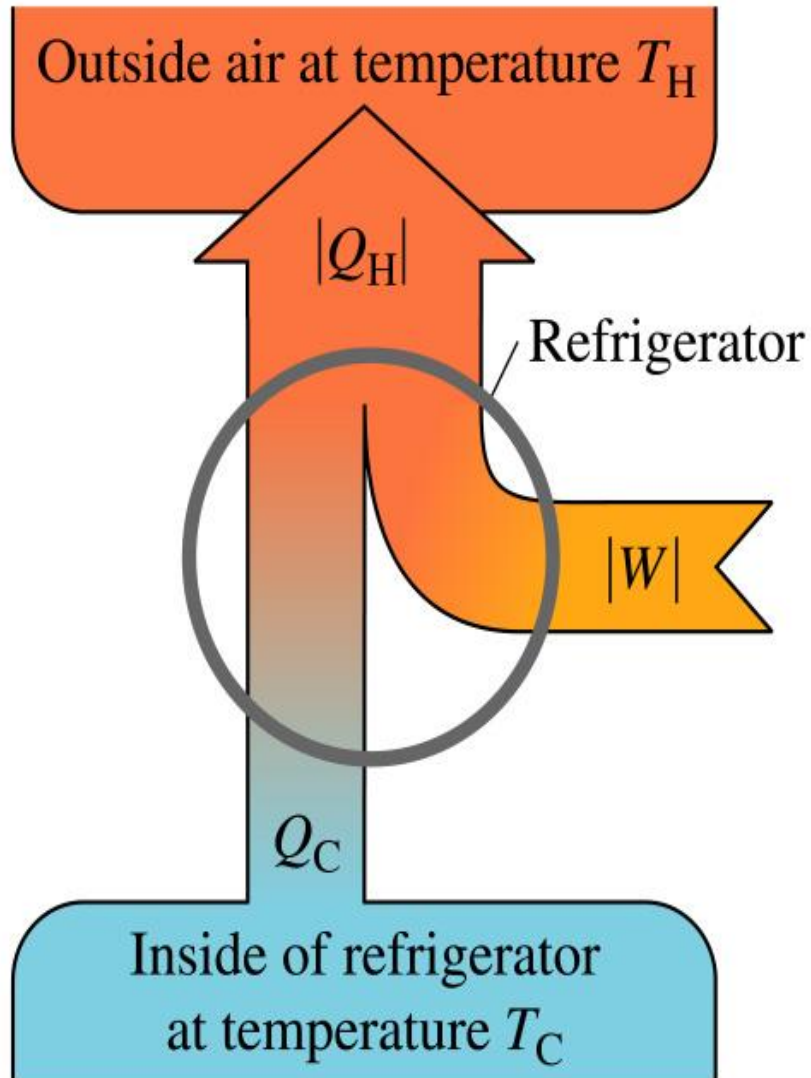


- $a \rightarrow b$ : Compression stroke  
(adiabatic compression)
- $b \rightarrow c$ : Ignite fuel  
(heating at constant pressure)
- $c \rightarrow d$ : Power stroke  
(adiabatic expansion)
- $d \rightarrow a$ : Reject heat to environment  
(cooling at constant volume)

No hay combustible al inicio de la compresión.

Un poco antes de iniciar la carrera de potencia, los inyectores comienzan a inyectar combustible directamente al cilindro, con la rapidez justa para mantener la presión constante. Por la elevada temperatura en la compresión adiabática el combustible se enciende espontáneamente.

# Refrigeradores



Toma calor de un lugar frío (el interior del refrigerador) y lo cede a un lugar más caliente (generalmente a el aire del sitio donde esta el refrigerador)

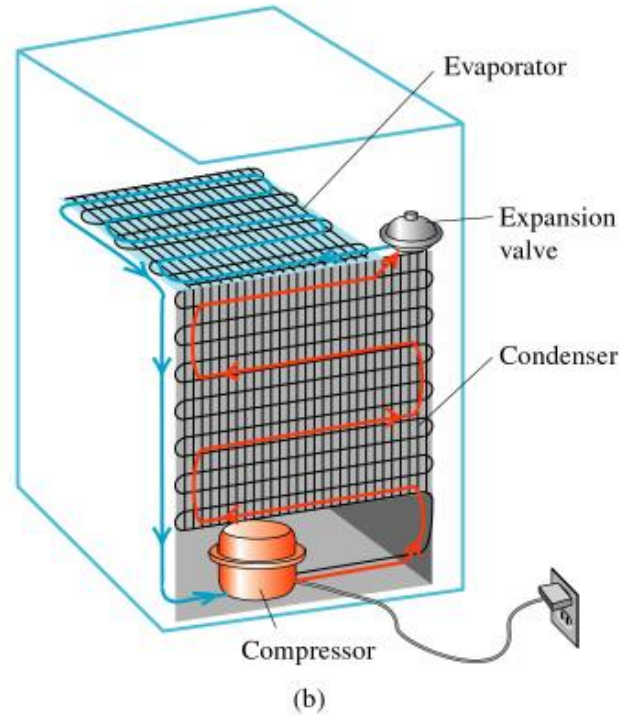
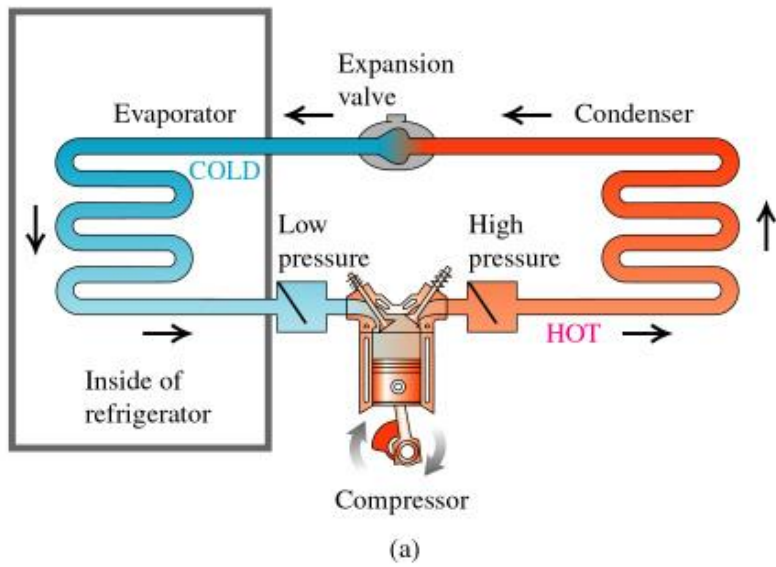
$$|Q_H| = Q_C + |W|$$

$$Q_C > 0$$

$$Q_H < 0$$

$$W < 0$$

# Refrigeradores



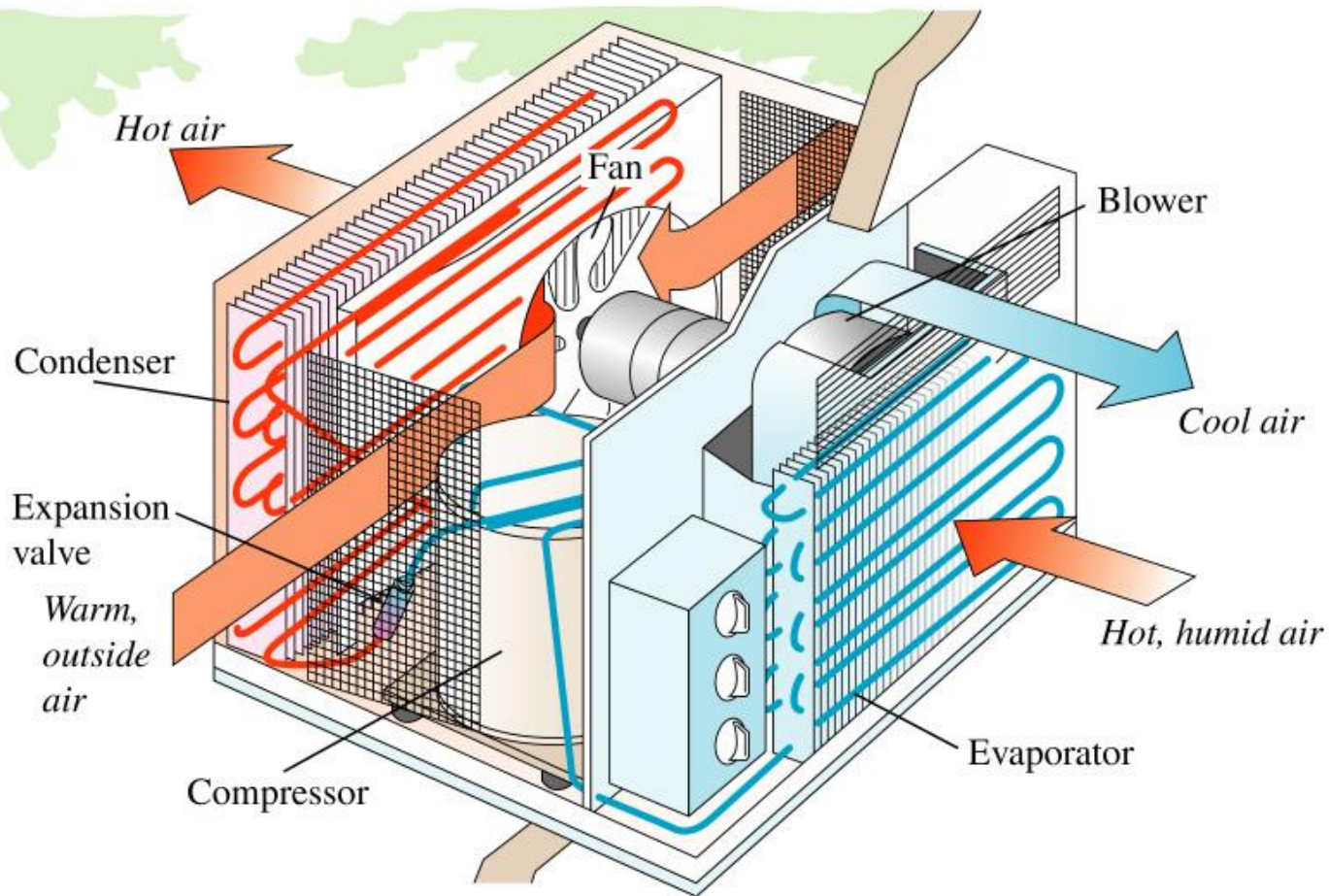
Coeficiente de rendimiento de un refrigerador

$$K = \frac{|Q_c|}{|W|} = \frac{|Q_c|}{|Q_H| - |Q_c|}$$

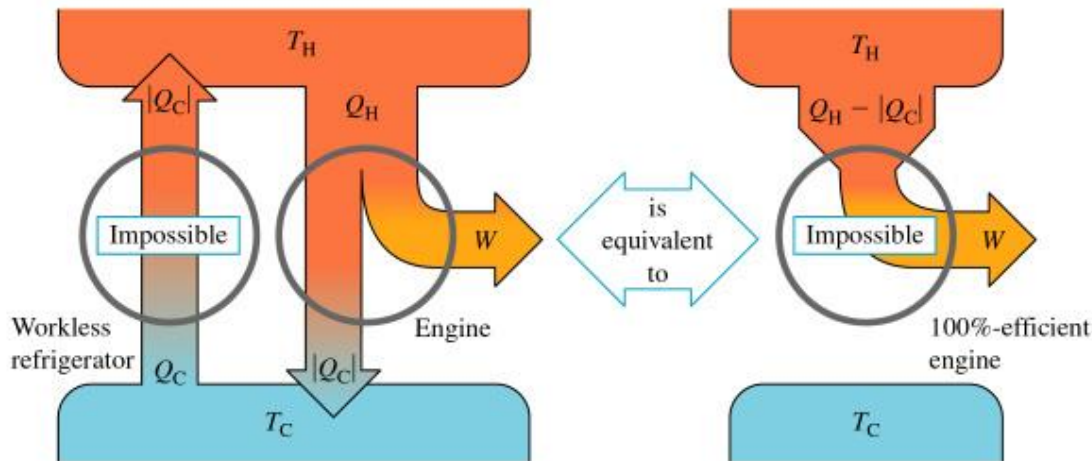
(coefficient of performance of a refrigerator)

(20.9)

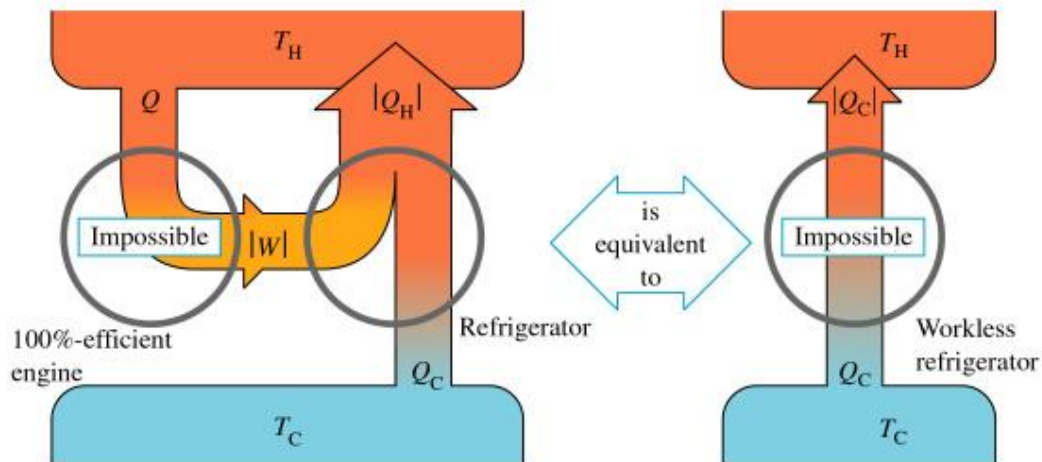




# 2ª Ley de la Termodinámica



(a) If a workless refrigerator existed, it could be used to make a 100%-efficient engine



(b) If a 100%-efficient engine existed, it could be used to make a workless refrigerator

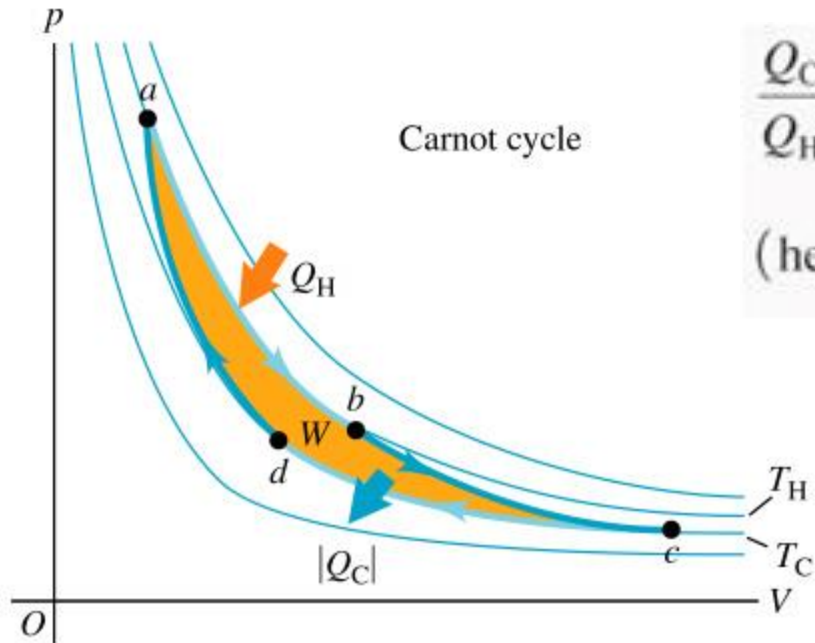
## **Planteamiento de Kelvin-Planck**

Es imposible que un sistema efectúe un proceso en el que absorba calor de un depósito de temperatura uniforme y lo convierta totalmente en trabajo mecánico, terminando en el mismo estado en que inició.

## **Planteamiento de Clausius**

Es imposible que un proceso tenga como único resultado la transferencia de calor de un cuerpo más frío a uno caliente.

# El Ciclo de Carnot

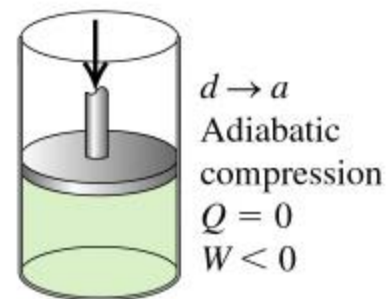
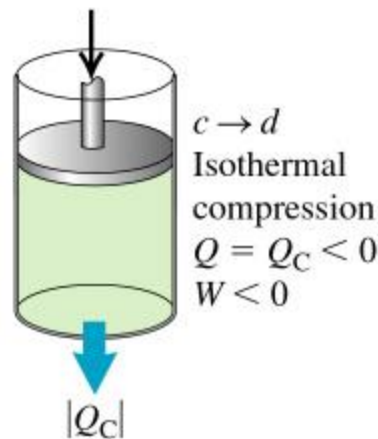
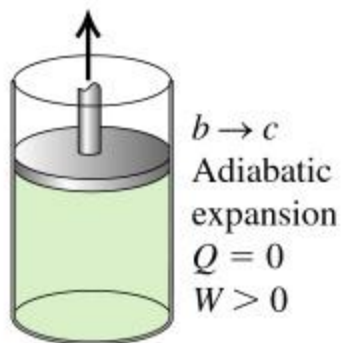
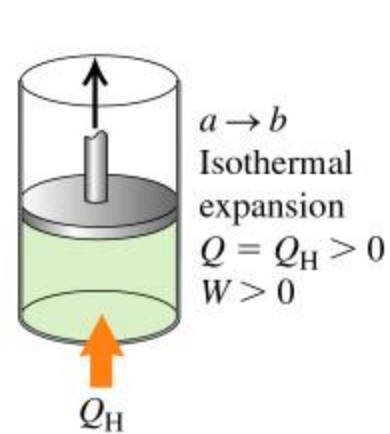


$$\frac{Q_C}{Q_H} = -\frac{T_C}{T_H} \quad \text{or} \quad \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}$$

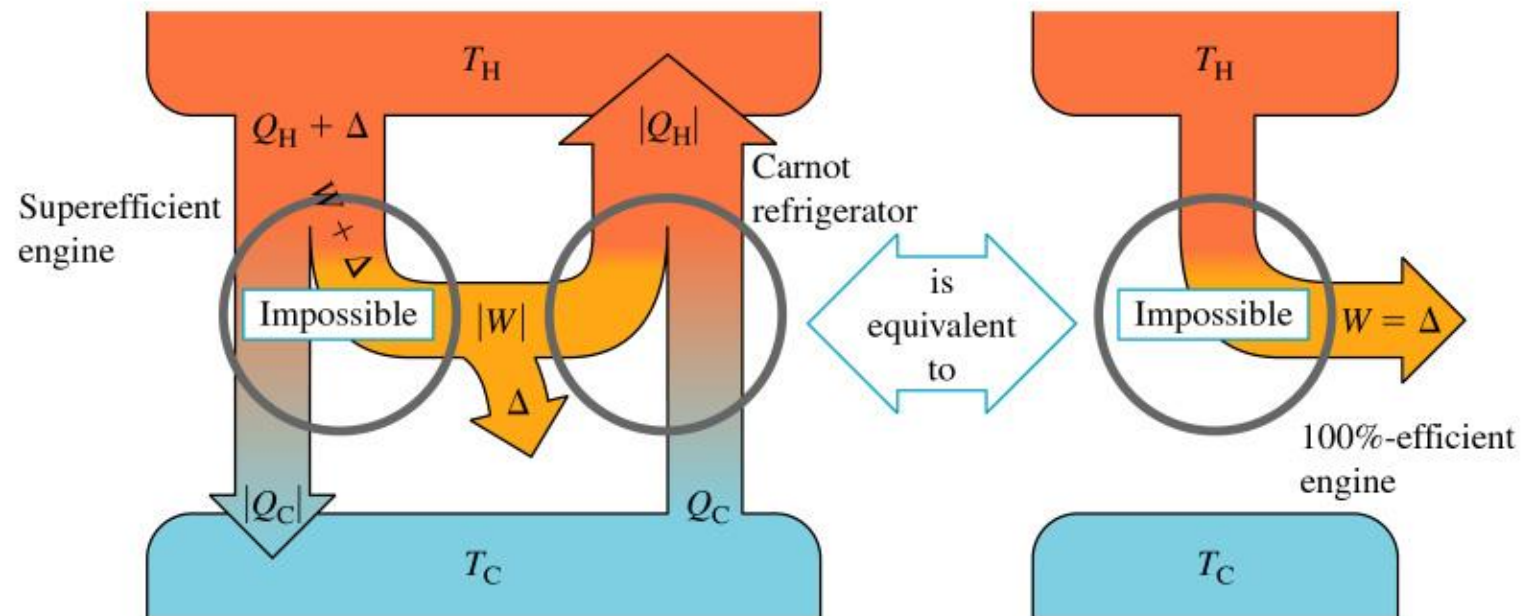
(heat transfer in a Carnot engine):

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

(efficiency of a Carnot engine)



# Ciclo de Carnot y 2ª Ley



# Entropía

- La entropía provee una medida cuantitativa de que tan cercano al equilibrio esta un sistema.
- El equilibrio térmico es el estado de máxima entropía.

- El cambio de la entropía es: únicamente a procesos **reversibles**.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad \text{y se aplica}$$

- **En un proceso irreversible** en un sistema cerrado, **la entropía**,  $S$ , del sistema **nunca disminuye**; siempre se incrementa o se mantiene constante. En un sistema cerrado, la energía siempre se conserva, pero la entropía no. De este modo, ***el cambio de la entropía define la dirección del tiempo***, esto es, el tiempo siempre se mueve hacia delante si la entropía de un sistema cerrado se mantiene.

# Entropía

- La variación de entropía nos muestra la variación del orden molecular ocurrido en una reacción química. Si el incremento de entropía es positivo, los productos presentan un mayor desorden molecular (mayor entropía) que los reactivos. En cambio, cuando el incremento es negativo, los productos son más ordenados.
- La entropía es un estado termodinámico variable, así como T, p y V.
- Se puede escoger un proceso que el sistema podría haber sufrido por el cual podemos evaluar dicha integral, por ejemplo en una expansión libre de un gas ideal (a T cte.  $\rightarrow \Delta U=0$ )

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{\Delta Q}{T}$$

- Además,  $W=nRT \ln(V_f/V_i)$ , de la primera Ley se deduce que  $Q=W$
- $\Delta S = [W=n R T \ln(V_f/V_i)] / T = n R \ln(V_f/V_i)$ .
- *Ejercicio: determine el  $\Delta S$  durante el congelamiento de 0,5 kg de agua.*