

# Entropía

Profesor:

Joaquín Zueco Jordán

Área de Máquinas y Motores Térmicos

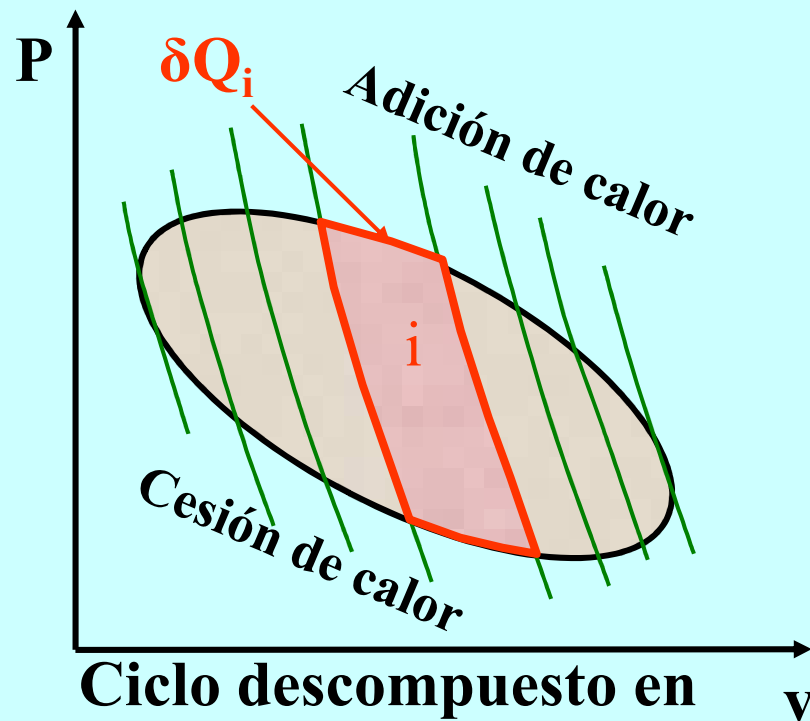
# Desigualdad de Clausius

$\eta$  de un ciclo irreversible  $\leq \eta$  de un ciclo reversible

= Reversible  
< Irreversible

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \longrightarrow \quad \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Tomamos los calores con su respectivo signo



Ciclo descompuesto en  
infinitos ciclos de Carnot

En un ciclo infinitesimal de Carnot

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

En todo el ciclo

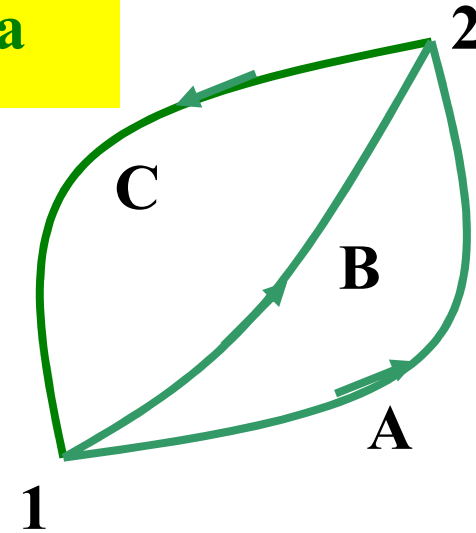
$$\oint \frac{dQ_i}{T_i} \leq 0$$

# Entropía, una nueva propiedad del sistema

$$\oint \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

(sistema cerrado)

Procesos  
reversibles



$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_A + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_C = 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_B + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_C = 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_A = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_B$$

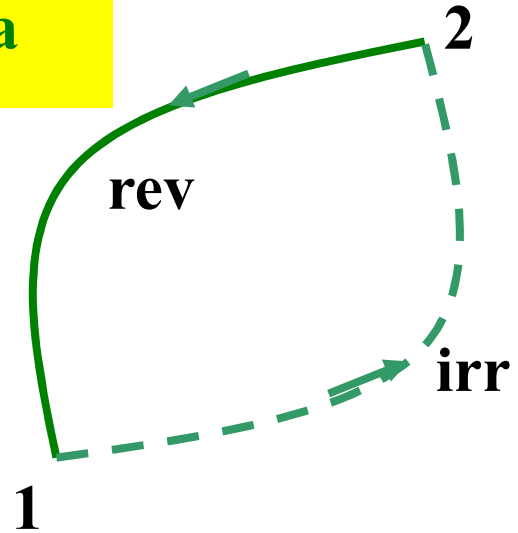
En un proceso:

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

# Entropía, una nueva propiedad del sistema

$$\oint \frac{\delta Q_i}{T_i} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irr}} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rev}} < 0$$

$$\Delta S_{21} = S_1 - S_2$$



**Con proceso irreversible**

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irr}} < S_2 - S_1 = \Delta S_{12}$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irr/rev}}$$

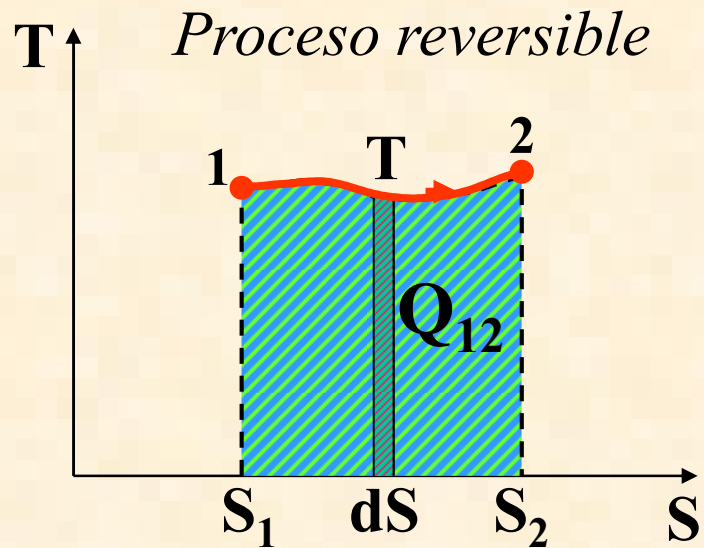
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_G = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 \frac{|\delta W_r|}{T}$$

$S_G = 0$  proceso reversible

$S_G > 0$  proceso real

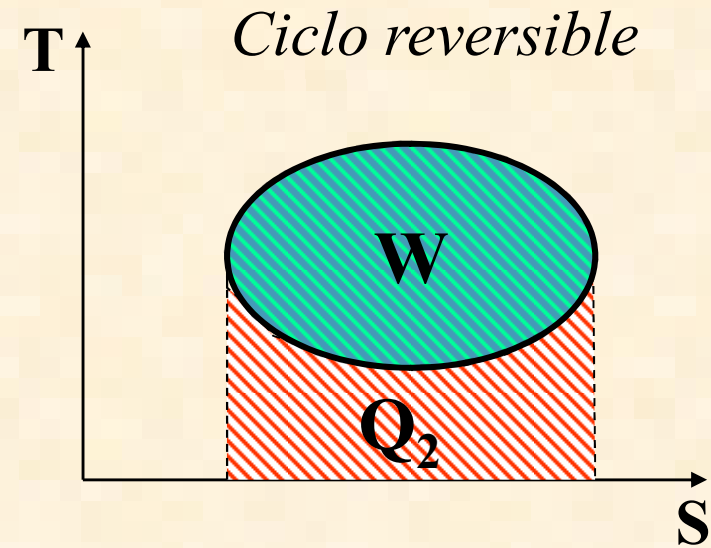
$S_G < 0$  proceso imposible

<b><u>Entropía S</u></b>	$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$
<b><u>Entropía específica s</u></b>		
$s = \frac{S}{m}$	$ds \geq \frac{\delta q}{T}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$



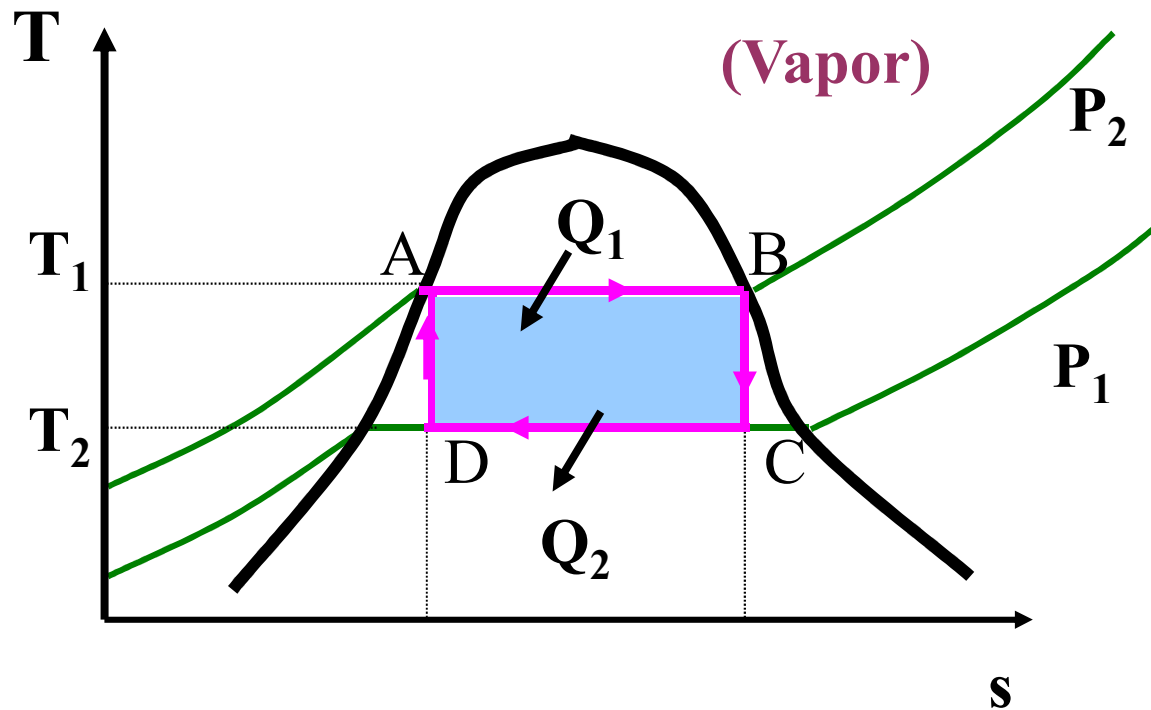
$$\delta Q = T dS \quad Q_{12} = \int_1^2 T dS$$

D  
i  
a  
g  
r  
a  
m  
a  
s  
  
T-S



$$Q_1 = Q_2 + W$$

# Demostración del $\eta_c$ para un ciclo de vapor



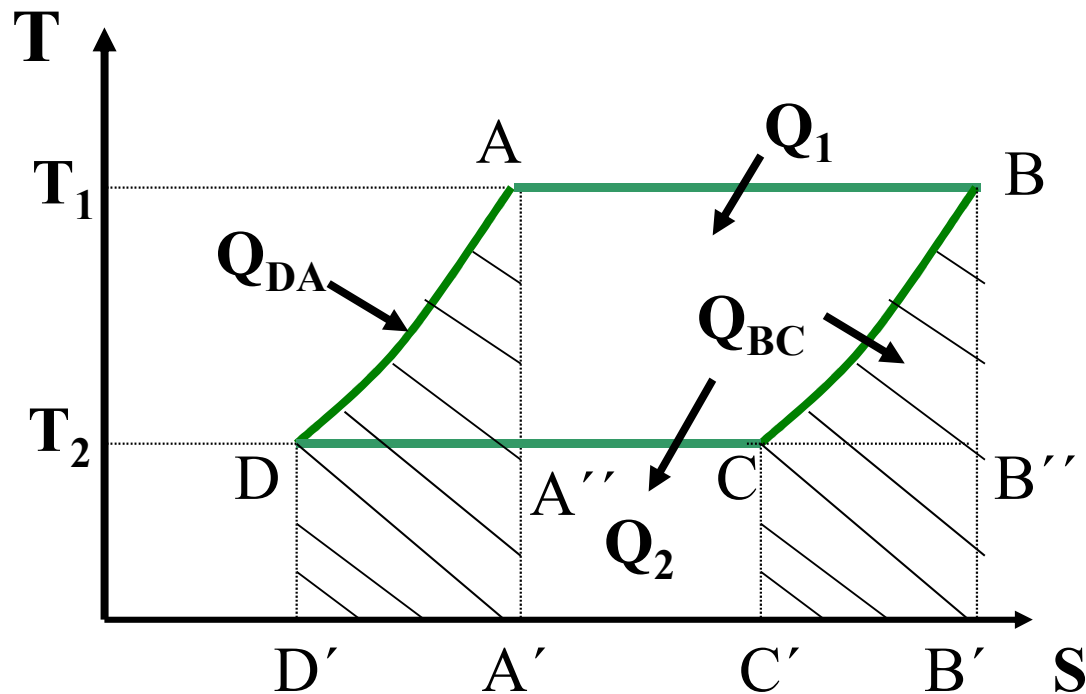
Ciclo de Carnot



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{-T_2 (S_D - S_C)}{T_1 (S_B - S_A)} = 1 - \frac{T_2 (S_B - S_A)}{T_1 (S_B - S_A)}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

# Ejemplo de ciclo de máximo rendimiento



- No es el ciclo de Carnot  
(ciclo regenerativo)
- Existen muchos ciclos de máximo rendimiento

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

$Q_1$  y  $Q_2$  son los mismos que en Carnot

$Q_{BC} = Q_{DA}$  (caso ideal o reversible, en la práctica no es posible)

# Diagrama T-s

T

$$s(p, T) \approx s_f(T)$$

P=cte

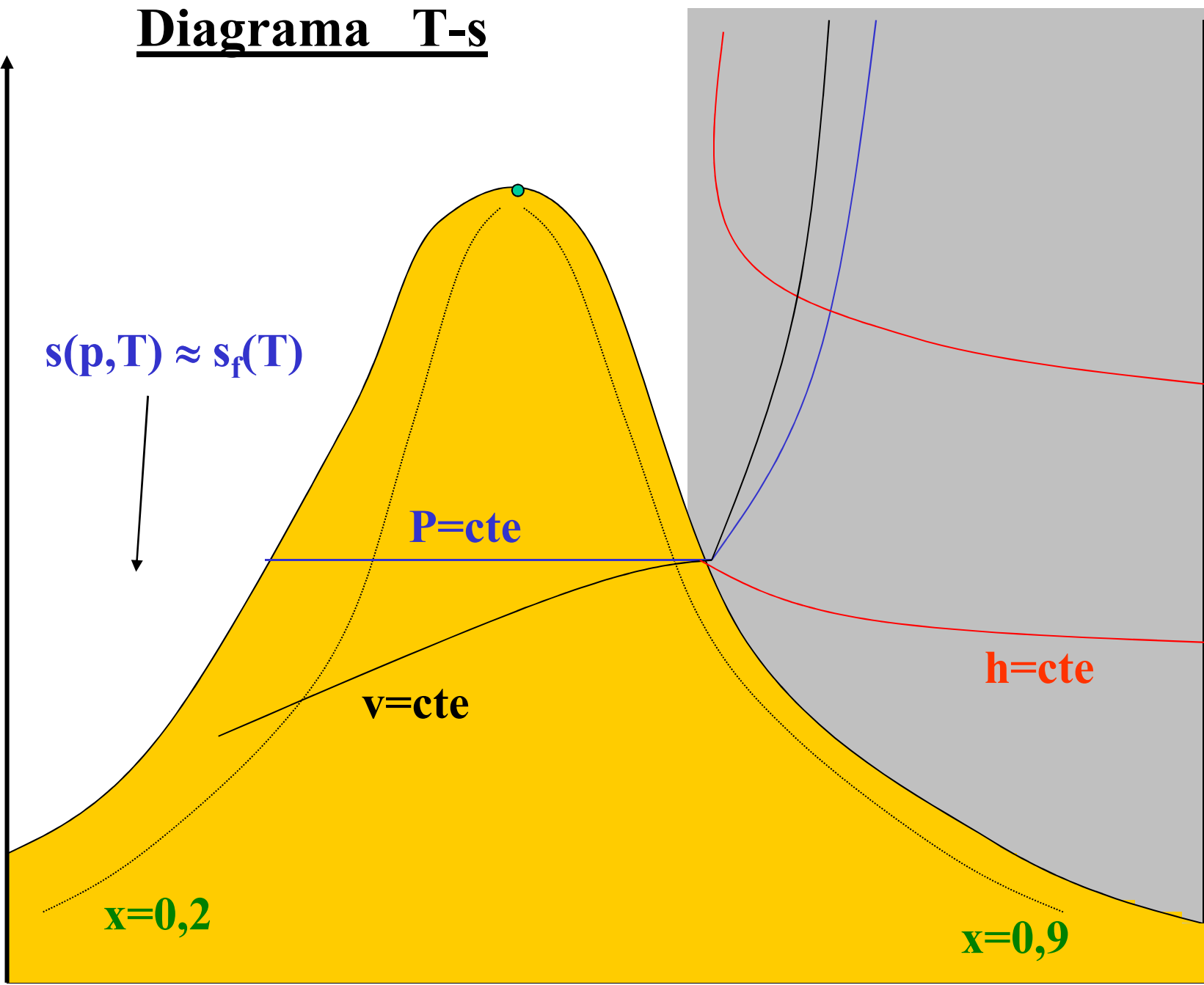
v=cte

h=cte

x=0,2

x=0,9

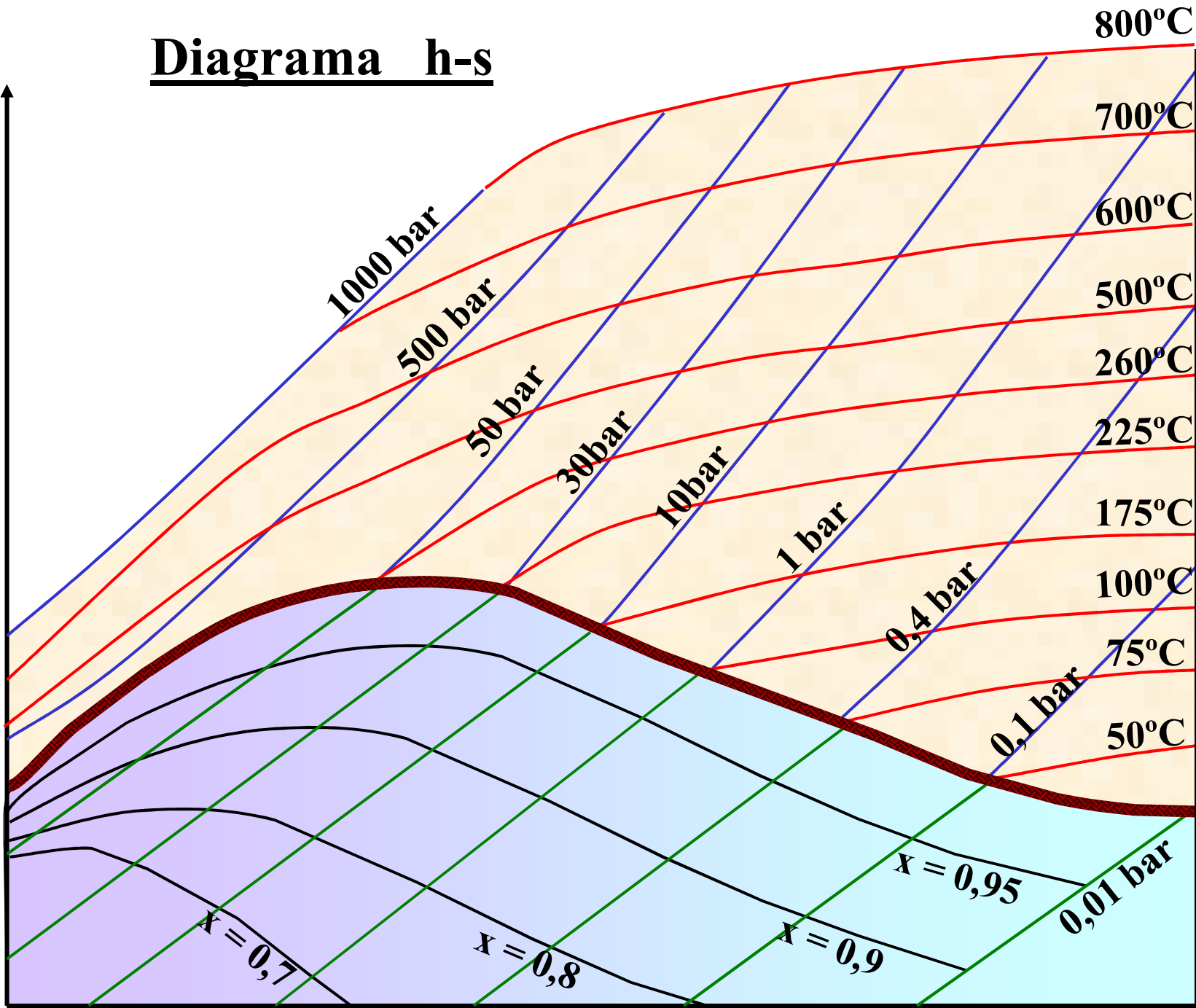
S





# Diagrama h-s

h



s

# Trabajo reversible e irreversible en un SC

Proceso internamente irreversible:

$$\delta Q = dU + \delta W_{\text{real}} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_G$$

$$dU = T (dS - \delta S_G) - \delta W_{\text{real}}$$

$$\delta W_{\text{real}} = T dS - T \delta S_G - dU$$

Proceso internamente reversible:  $\delta W_{\text{rev}} = T dS - dU$

$$\delta W_{\text{rev}} - \delta W_{\text{real}} = T \delta S_G \geq 0$$

$$\delta W_{\text{real,ent}} \geq \delta W_{\text{rev,ent}}$$

$$\delta W_{\text{real,sal}} \leq \delta W_{\text{rev,sal}}$$

## Ecuaciones TdS

(combinación del primer y segundo principio)

Proceso internamente reversible:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$T dS = dU + \delta W$$

$$\delta W = p dV$$

$$T dS = dU + P dV$$

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$T dS = dH - V dP$$

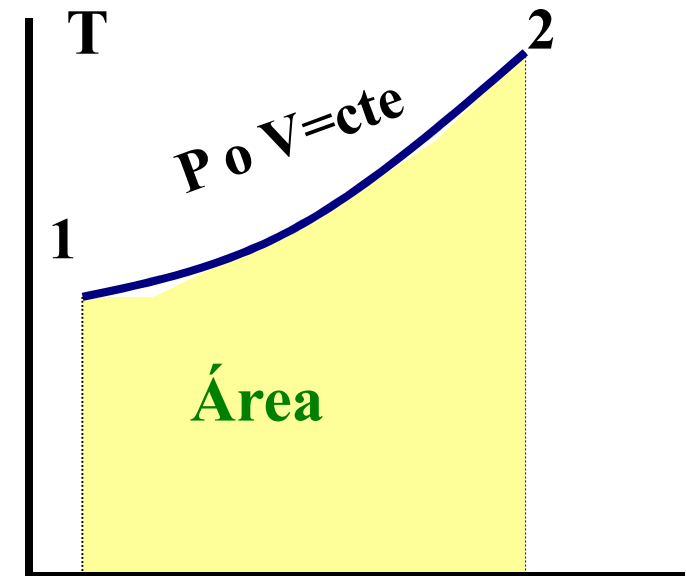
(válidas para todo tipo de procesos,  
al ser la entropía una propiedad )

### Ejemplo: Cambio de fase

$$T dS = dH - V/dP \longrightarrow dh = T ds$$

### Ejemplo: Sustancia incompresible

$$T dS = dU + p/dV \longrightarrow du = T ds$$

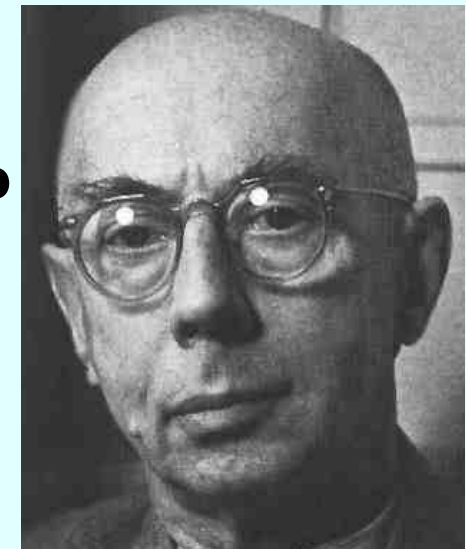


S

### Tercer principio de la termodinamica

La entropía de una sustancia pura, en equilibrio termodinámico, tiende a cero, a medida que la temperatura absoluta tiende a cero.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \text{Hernst, 1906}$$



## Cambio de entropía en gases ideales

$$\bullet T ds = du + Pdv \longrightarrow ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv$$

$$\bullet T ds = dh - v dP \longrightarrow ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP$$

$$\bullet du = c_v(T)dT$$

$$\bullet dh = c_p(T)dT$$

$$\bullet P v = R T$$

$$ds = c_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$\Delta s_{12} = \int c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$ds = c_p(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Delta s_{12} = \int c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$s^0(T) = \int_0^T c_p(T) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta s_{12} = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

# Proceso isoentrópico de gases ideales

$$0 = s^{\circ}(T_2) - s^{\circ}(T_1) - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$



$$s^{\circ}(T_2) - s^{\circ}(T_1) = R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp [s^{\circ}(T_2)/R]}{\exp [s^{\circ}(T_1)/R]}$$

$$P_r = \exp[s^{\circ}(T)/R]$$

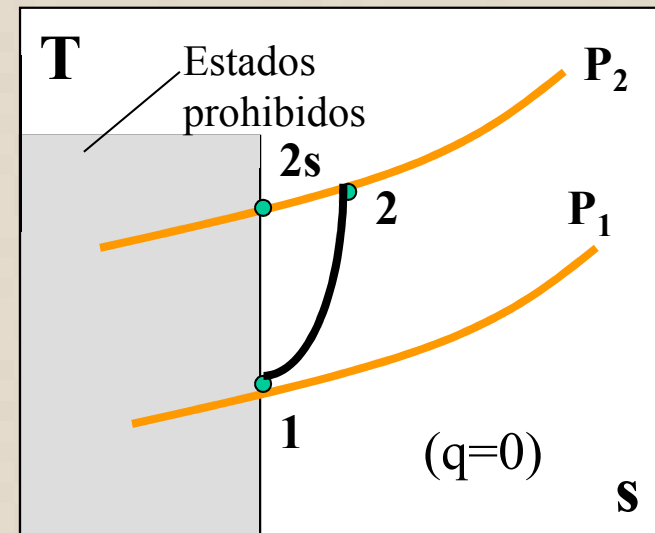
Presión relativa



Volumen relativo

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{r2}}{P_{r1}}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_{r2}}{V_{r1}}$$



## Cambio de entropía en gases perfectos

$$\bullet T ds = du + Pdv \implies ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T}dv$$

$$\bullet du = c_v dT$$

$$\bullet P v = R T \implies \frac{P}{T} = \frac{R}{v}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$\Delta s_{12} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

## Cambio de entropía en gases perfectos

$$dh = Tds + vdP \quad \Rightarrow \quad ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}dP$$

$$\bullet dh = c_p dT$$

$$\bullet Pv = RT \quad \Rightarrow \quad \frac{v}{T} = \frac{R}{P} \quad \Rightarrow \quad ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Delta s_{12} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Análisis de los siguientes procesos reversibles:

Proceso isotérmico

Proceso adiabático

Proceso isócoro

Proceso isóbaro



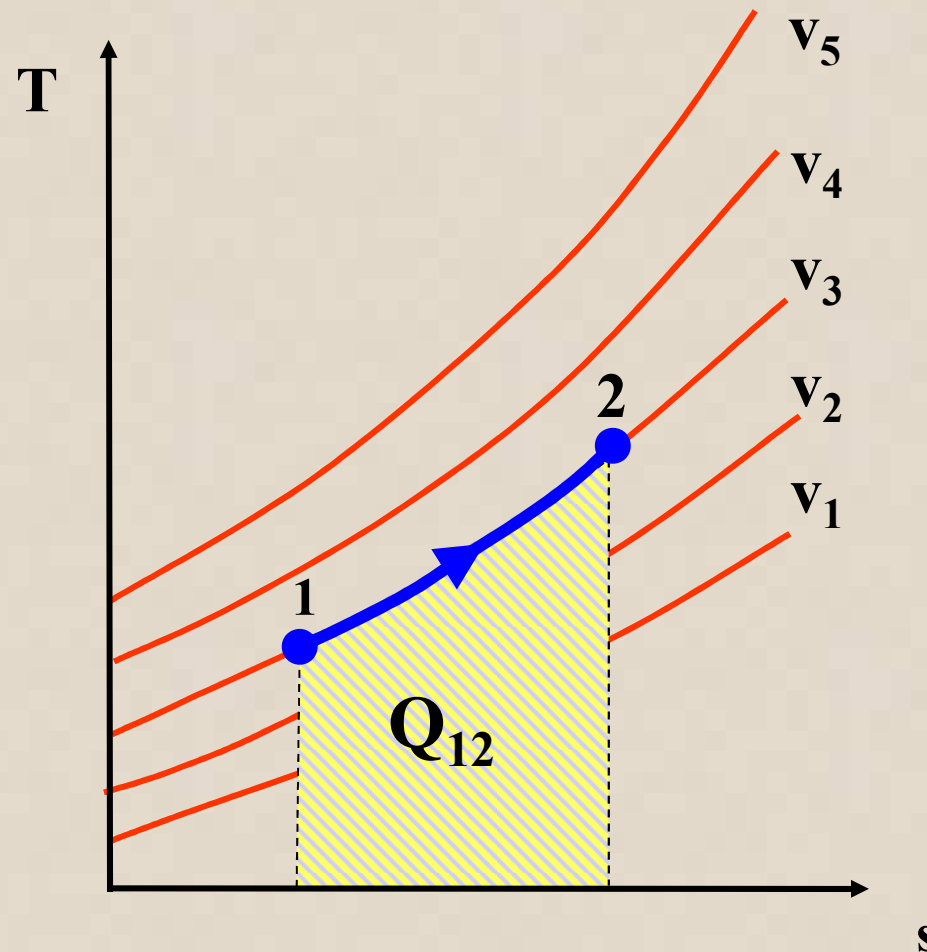
## Cambio de entropía en un proceso isócoro

Isócoro



$v = \text{cte}$

$n = \pm\infty$



$$\Delta s_{12} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s_{12} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## Cambio de entropía en un proceso isóbarico

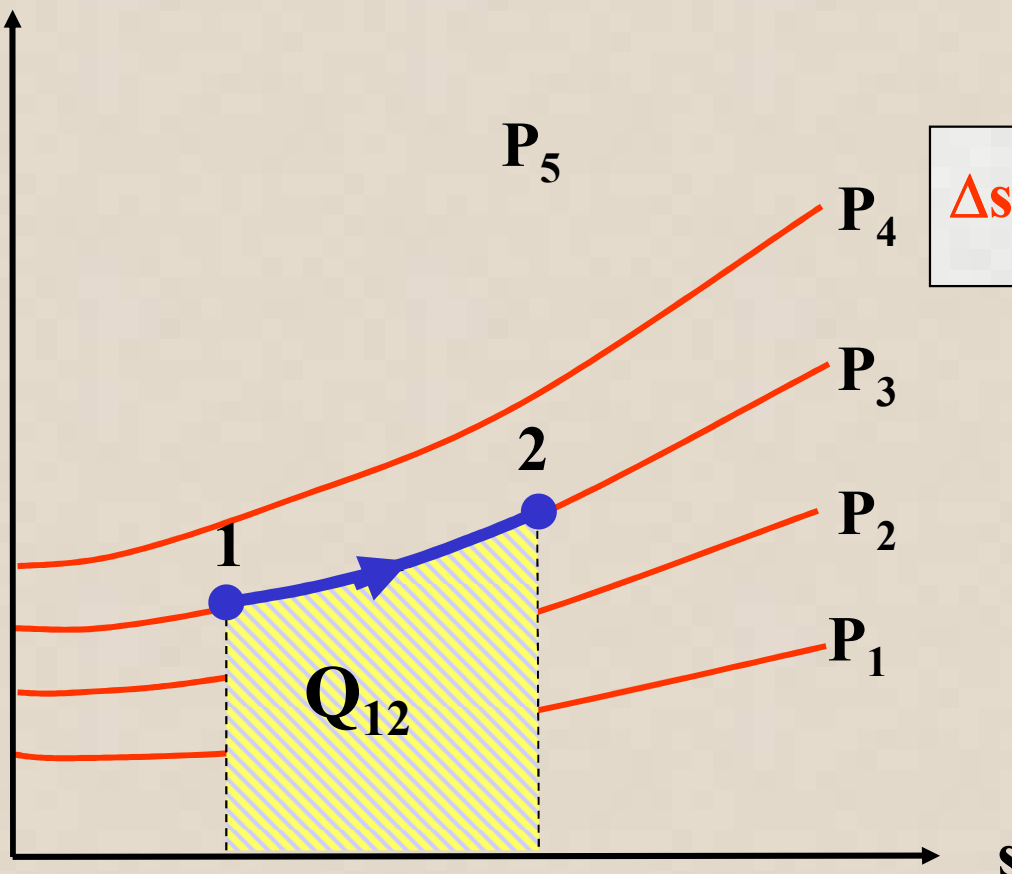
Isóbarico



$P = \text{cte}$

$n=0$

T



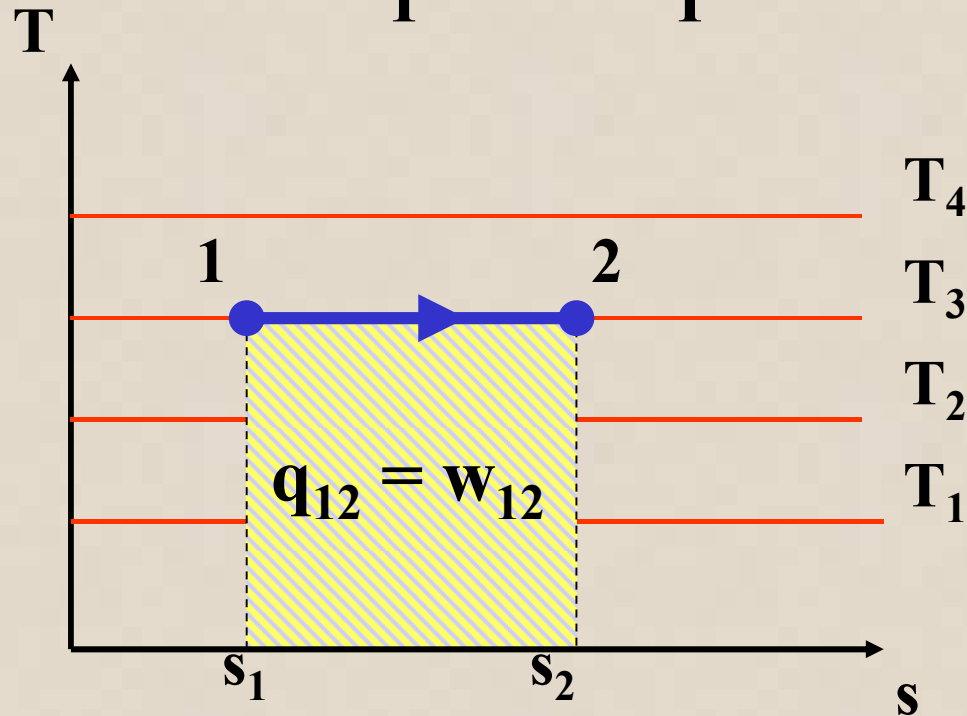
$$\Delta s_{12} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta s_{12} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

# Cambio de entropía en un proceso isotérmico

Isotérmico  $\longrightarrow$   $T = \text{cte}$   $n=1$

$$\Delta s_{12} = \frac{q_{12}}{T} = \frac{R T \ln \frac{P_1}{P_2}}{T} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$



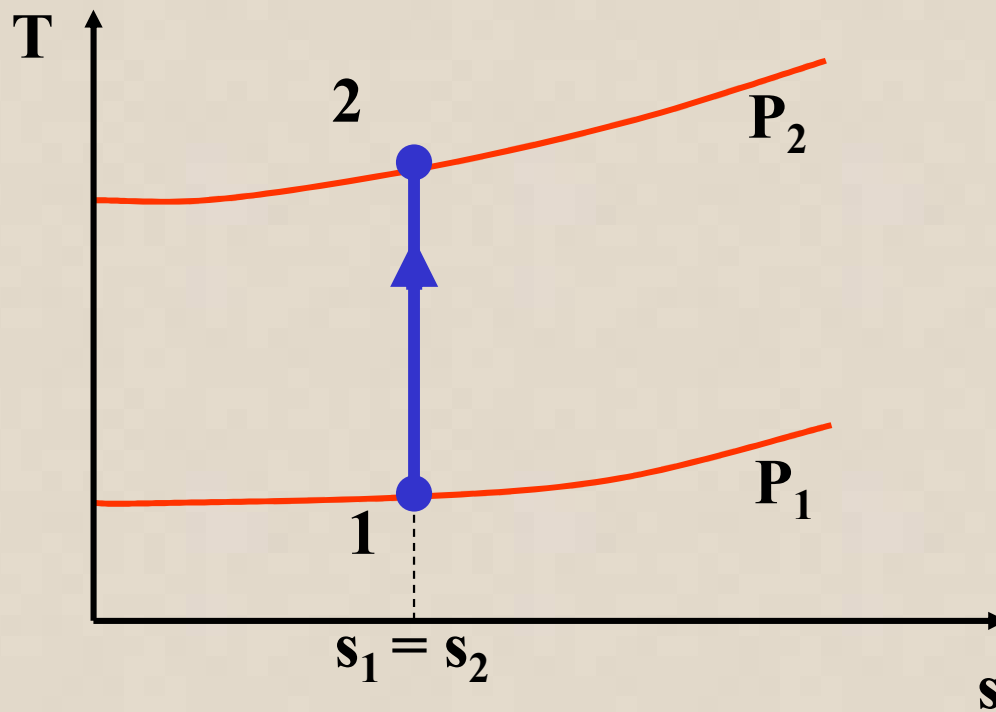
$$\Delta s_{12} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s_{12} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

(válido también para gases ideales)

## Cambio de entropía en un proceso adiabático

Adiabático  $\longrightarrow$   $Q_{12} = 0$   $n = \gamma$

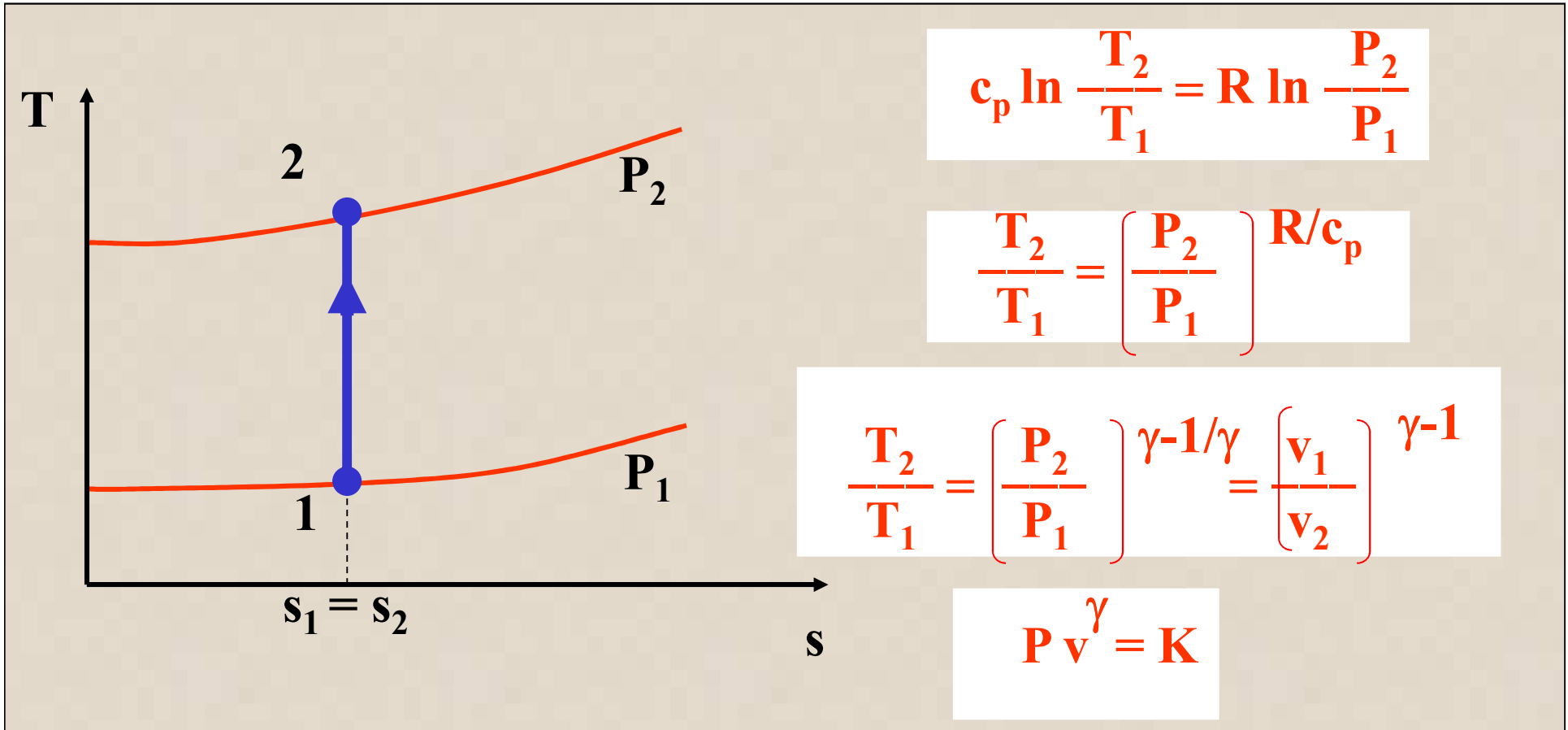


$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = 0$$
$$s_2 = s_1$$

$$0 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$0 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

## Cambio de entropía en un proceso adiabático



Se demuestra que un proceso isoentrópico de un gas perfecto es un proceso politrópico con  $n=\gamma$