Termodinámica
FIS1523-4

Tema #7
Entropia

Entropía: una cantidad que cuantifica los efectos de la segunda ley

CAPÍTULO 7

ENTROPÍA

En el capítulo 6 se introdujo al estudio de la segunda ley de la termodinámica y sus aplicaciones en ciclos y dispositivos cíclicos. En este capítulo se verán aplicaciones de la segunda ley a procesos. La primera ley de la termodinámica trata con la propiedad *energía* y la conservación de ella; mientras que la segunda define una nueva propiedad llamada *entropía*, la cual es hasta cierto punto abstracta y difícil de describir físicamente sin considerar el estado microscópico del sistema. La entropía se entiende y aprecia mejor estudiando los usos que normalmente se encuentran en los procesos de ingeniería, lo cual se hará a lo largo de este capítulo.

OBJETIVOS

En el capítulo 7, los objetivos son:

- Aplicar la segunda ley de la termodinámica a los procesos.
- Definir una nueva propiedad llamada *entropía* para cuantificar los efectos de la segunda ley.

(Capítulo 7 del C&B)

Introducción

Hemos aprendido ya la segunda ley, pero ahora queremos expresarla y manejarla de forma matemática.

Para la **primera ley** tuvimos que introducir un concepto llamado "**energía**" y encontramos que hay una **ley de conservación** asociada a este concepto ($\Delta E_{universo}=0$)

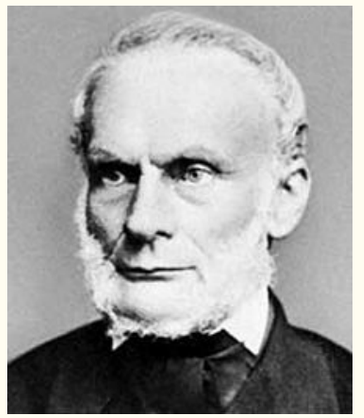
Para expresar matemáticamente la **segunda ley** también vamos a tener que introducir una nueva cantidad, llamada "**entropía**". La gran diferencia sin embargo es que aquí no habrá una ley de conservación, sino más bien una **ley que nos dice que esta cantidad nunca disminuye** ($\Delta S_{universo}\geq 0$)

Desigualdad de Clausius

Para poder introducir matemáticamente el concepto de entropía vamos a tener introducir una relación muy importante llamada la "**Desigualdad de Clausius**"

este símbolo significa que la integral es sobre un ciclo

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$



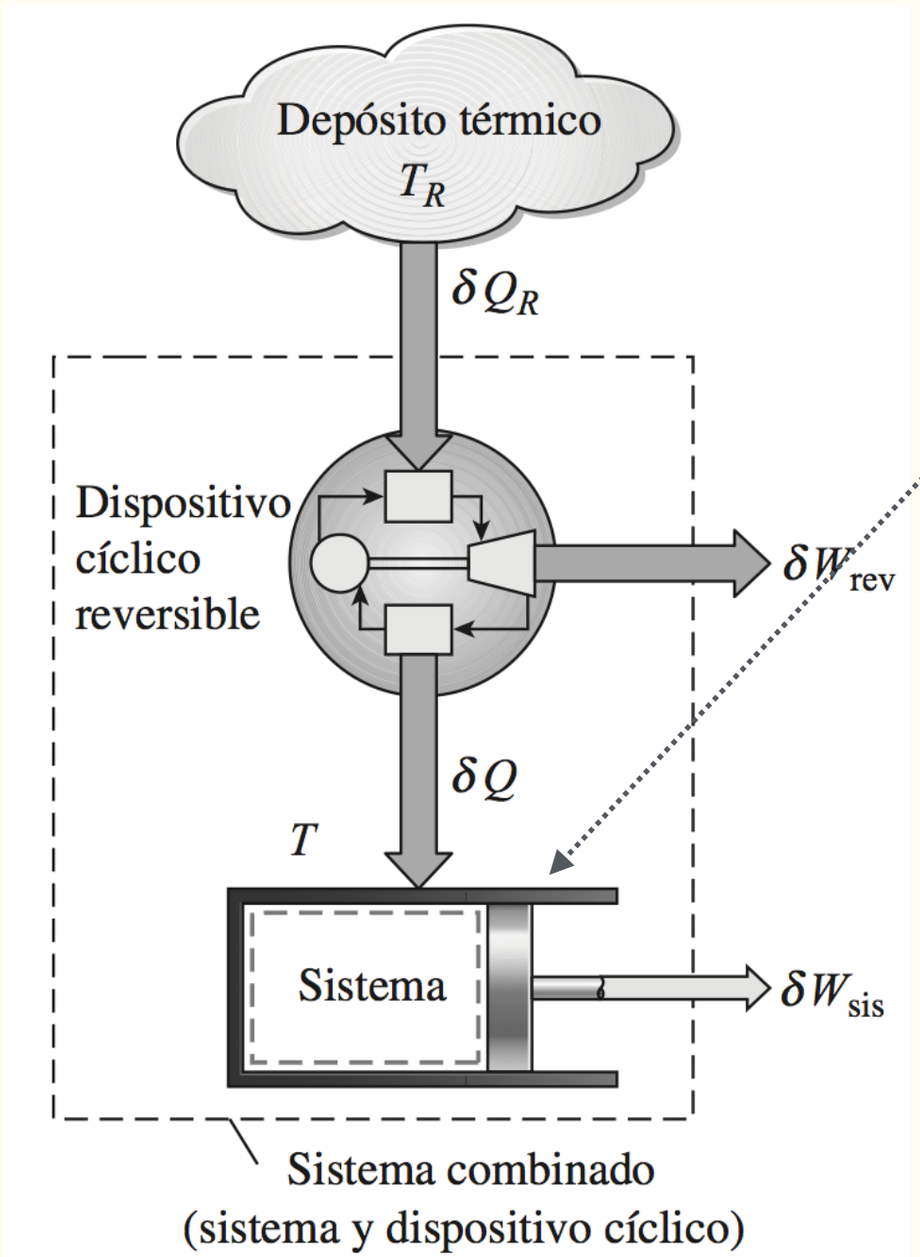
¿Qué me dice esta relación en palabras?

Si para cada porción infinitesimal de un ciclo cualquiera tomo el calor intercambiado δQ dividido por la temperatura T de la frontera a la cual se hizo dicho intercambio, la suma total da un número negativo o, como máximo, cero.

Demostremos esta relación (ver siguiente diapositiva)….

Demostración de Desigualdad de Clausius

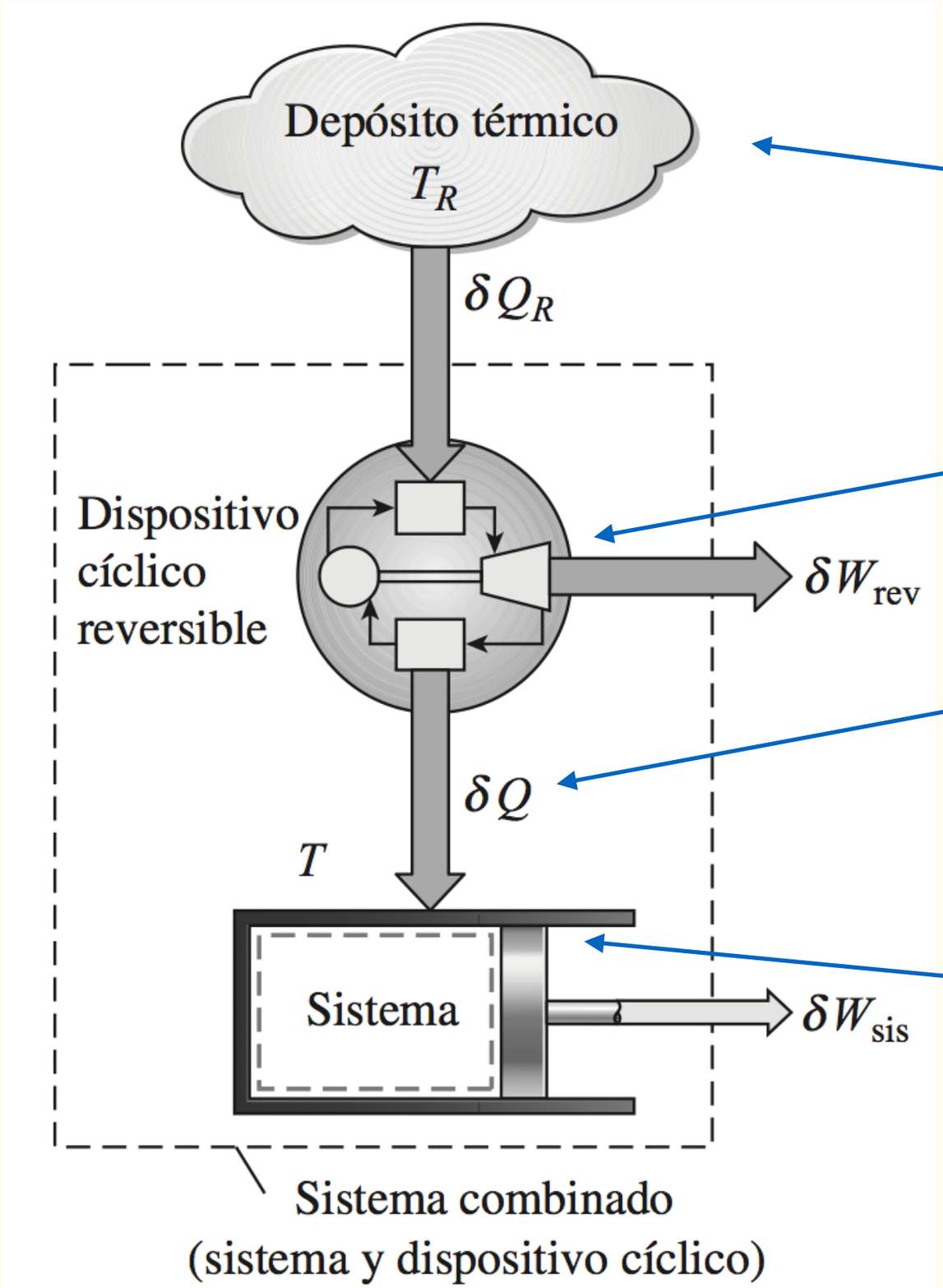
La demostración más sencilla de la desigualdad de Clausius es medio “rara” pero vale la pena hacerla.



Tenemos que considerar un sistema (cualquiera) que intercambie calor.

Pero como derivamos relaciones muy útiles para ciclos reversibles, hagamos que intercambie calor con un dispositivo cíclico reversible (y específicamente que reciba su calor de desecho)

Demostración de Desigualdad de Clausius



Entonces tenemos:

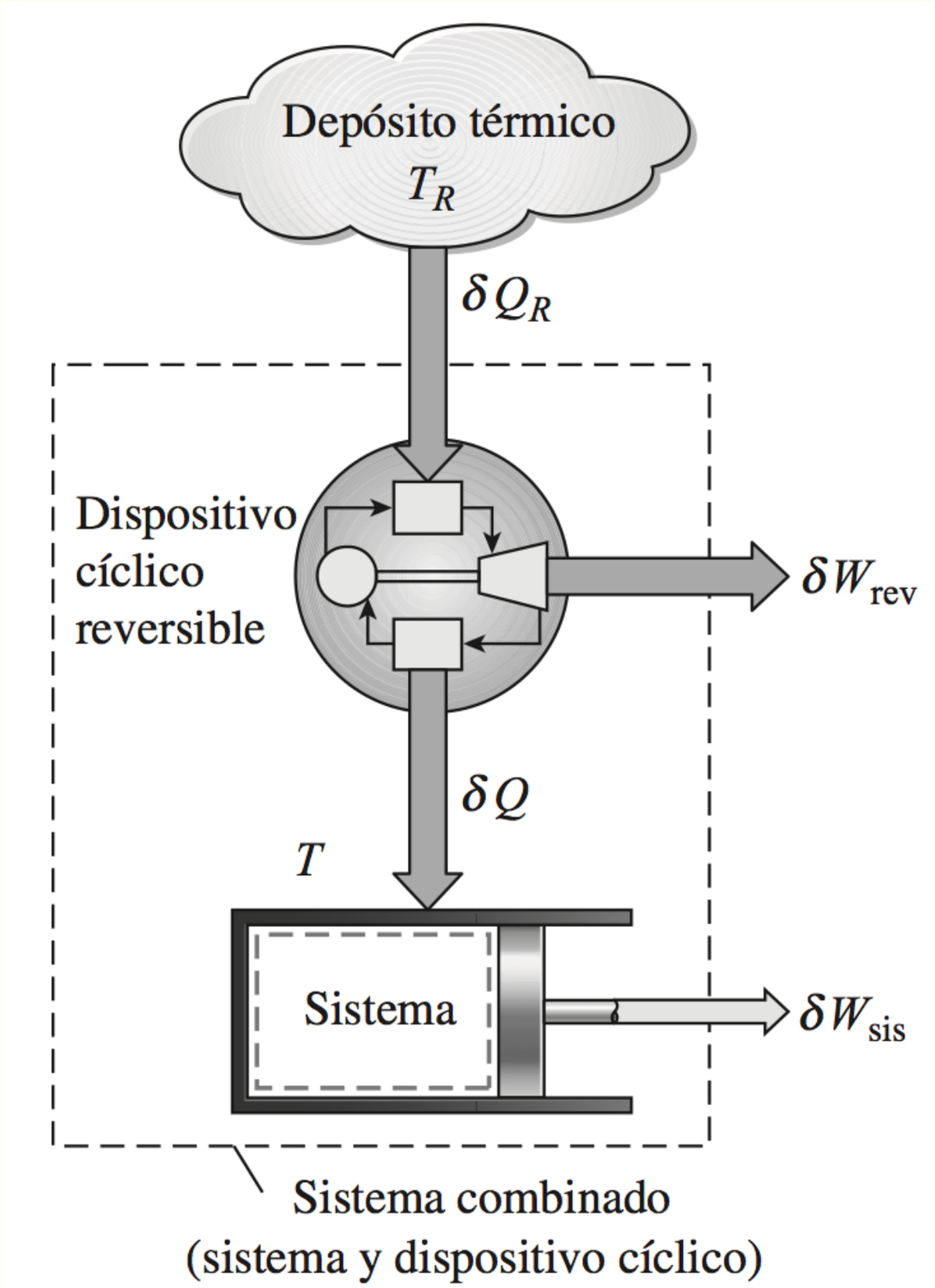
Un reservorio térmico con temperatura T_R

Un dispositivo cíclico reversible que produce (o consume) trabajo δW_{rev}

Intercambio de calor entre el dispositivo y el sistema (puede ser positivo o negativo). La temperatura en la frontera es T

Un sistema (cualquiera) que recibe (u otorga) calor con un dispositivo cíclico reversible y que produce (o consume) una cantidad de trabajo δW_{sis}

Demostración de Desigualdad de Clausius



Apliquemos la Primera Ley en un instante infinitesimal de tiempo cualquiera:

Para el sistema combinado,

$$\delta W_C = \delta W_{rev} + \delta W_{sys} = \delta Q_R - dE_C$$

δW_C y dE_C son el trabajo total y el cambio en la energía total del sistema combinado

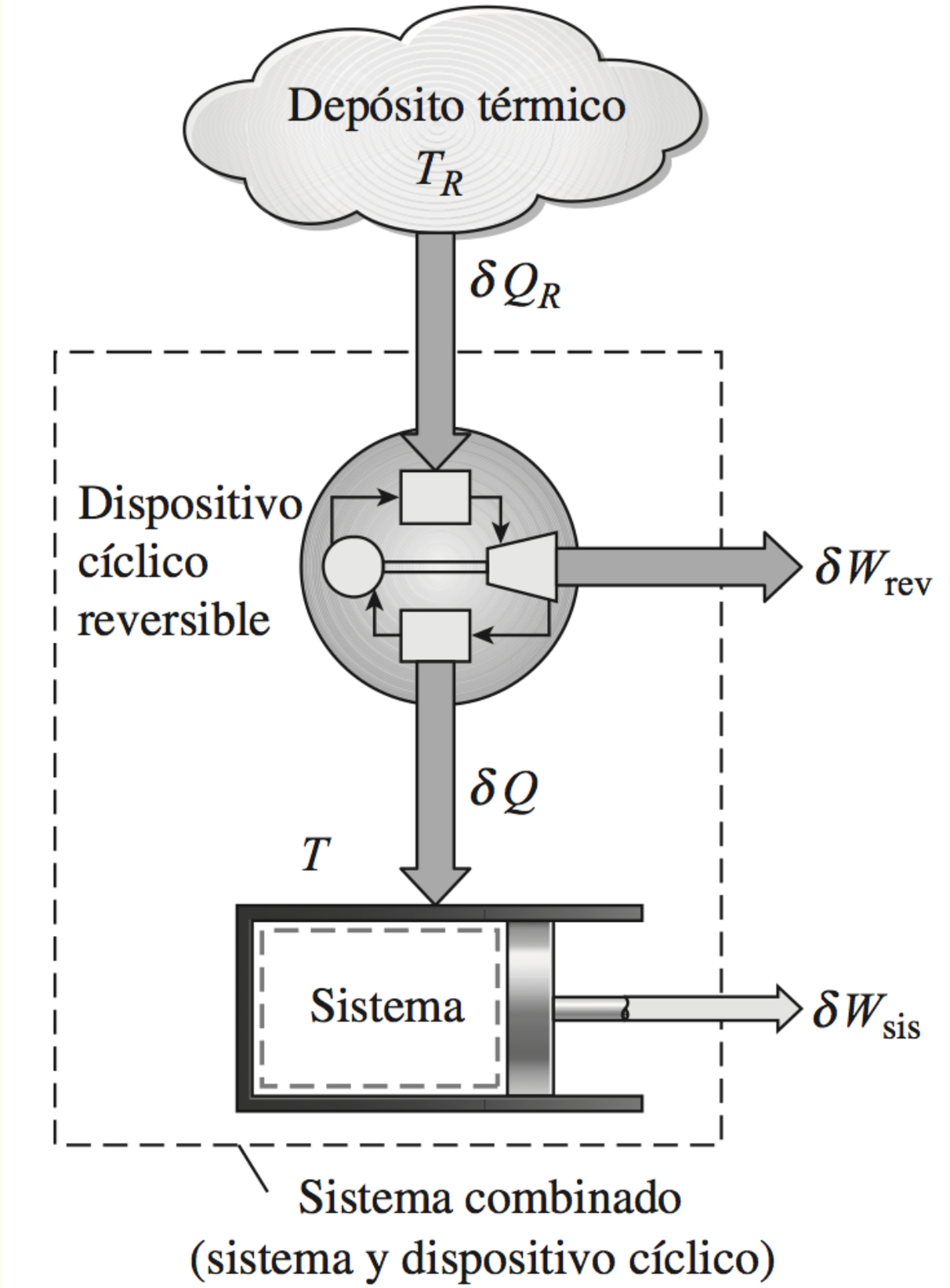
La MT es reversible, $\dfrac{\delta Q_R}{T_R} = \dfrac{\delta Q}{T}$

(en base a lo demostrado para Carnot y que aplica a cualquier máquina reversible)

entonces:

$$\delta W_C = T_R \frac{\delta Q}{T} - dE_C$$

Demostración de Desigualdad de Clausius



Para un ciclo del sistema y varios ciclos de la MT,

$$W_C = \oint \delta W_C = \oint \left(T_R \frac{\delta Q}{T} - dE_C \right) = T_R \oint \frac{\delta Q}{T}$$

Pero, de acuerdo al enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley, WC no puede ser positivo, o tendríamos una MT que convierte calor en trabajo con 100% de eficiencia

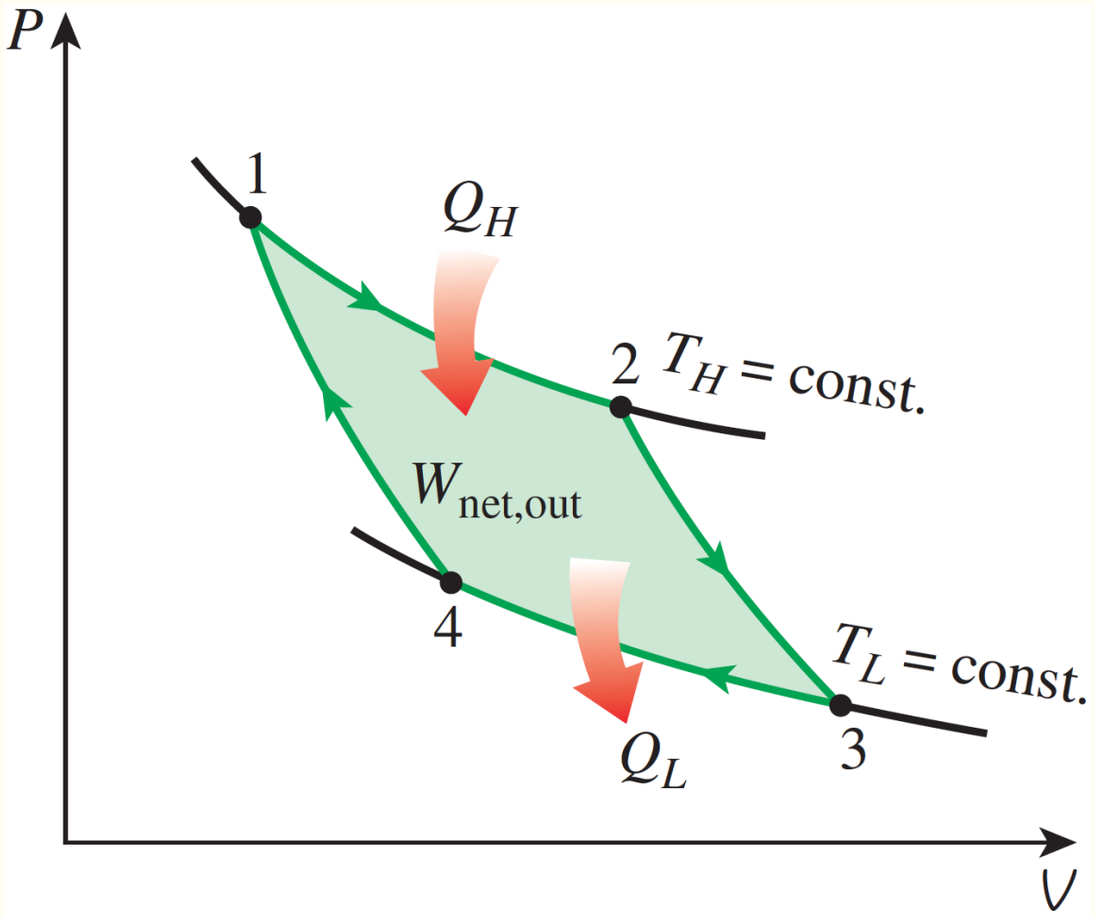
Nos queda entonces que:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

(esta es la **desigualdad de Clausius,** válida para **cualquier ciclo**, reversible o irreversible)

¿Qué pasa en un sistema reversible?

Pregunta: ¿La desigualdad de Clausius ce cumple con Carnot?



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T}^{0} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T}^{0}$$

$$= \frac{1}{T_H}\int_1^2 \delta Q + \frac{1}{T_L}\int_3^4 \delta Q = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L}$$

(ya que AB y CD son procesos isotérmicos)

Anteriormente, mostramos que: $\frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H}$

$$\rightarrow \frac{|Q_L|}{T_L} - \frac{|Q_H|}{T_H} = 0$$

Remplazando en la evaluación de la integral:

$$Q_L < 0 \rightarrow \frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} = 0$$

¡Sí se cumple, y obtenemos exactamente **cero**!

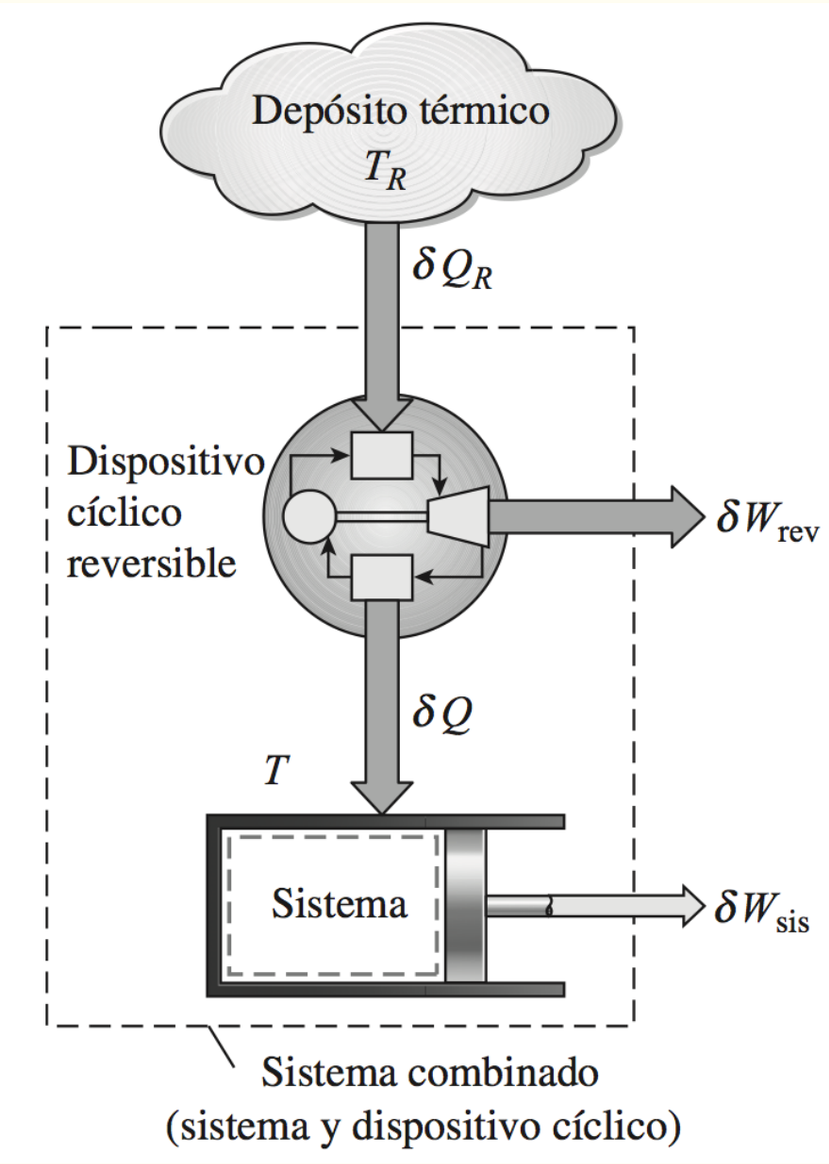
¿Qué pasa en un sistema reversible?

¿Es casualidad o el hecho de que la integral cíclica sea cero es válido para cualquier ciclo reversible?

No es casualidad…. ¡da cero para cualquier sistema internamente reversible!

¿Por qué?

Recordemos la combinación de dispositivo cíclico + sistema que se utilizó para la demostración →



Si el sistema también es reversible, todas las flechas se pueden invertir

Pero $$W_C = \oint \delta W_C = \oint \left(T_R \frac{\delta Q}{T} - dE_C \right) = T_R \oint \frac{\delta Q}{T}$$

no puede ser negativo en el caso invertido (así como no puede ser positivo en el caso no-invertido). La única posibilidad es que sea cero.

Entonces: $$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = 0$$

Entropía

La pregunta de los mil millones: ¿Qué tipo de cantidad no depende del camino seguido (y por ende su variación en un ciclo es igual a cero)?

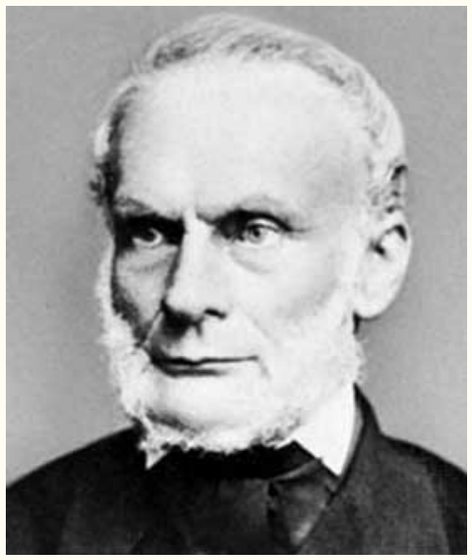
¿Trabajo? ¡No! ← de otra forma las MTs no producirían trabajo neto

¿Calor? ¡No! ← tanto el calor como el trabajo dependen de la trayectoria seguida

¿Volumen? ¡Sí!

En general: ¡Una variable (o propiedad) de Estado!

En 1865 el físico Alemán R. Clausius se dio cuenta que había **descubierto una nueva variable de estado**, y decidió llamarle **ENTROPIA**



Entropía

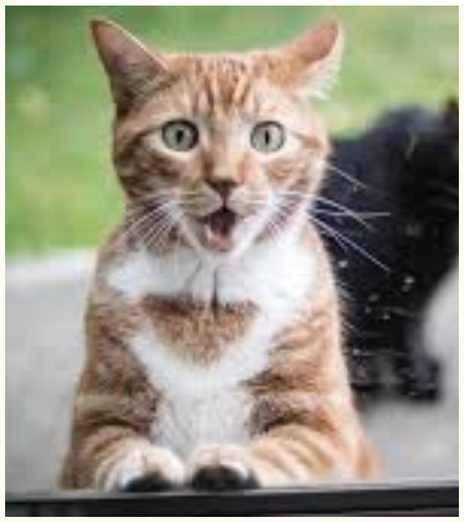
Entonces:

Definición de entropía (S):

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}}$$

¡importante! la entropía se define tomando el camino **reversible** (o al menos internamente reversible) entre los dos estados. De otra forma la integral cíclica de esta cantidad no sería cero y no podría ser una variable de estado.

La entropía es una variable de estado.



Esto significa que el ΔS en un proceso sólo depende de los estados inicial y final (y que ΔS=0 para un ciclo):

$$\Delta S = S_{\text{estado final}} - S_{\text{estado inicial}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}}$$

Algunas Aclaraciones sobre Entropía

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}}$$

¿Prácticamente, cómo se calcula?

Hay que conocer la relación entre la transferencia de calor y la temperatura para hacer la integral

¿Para qué procesos es fácil calcularla?

Adiabático int. reversible

¡es cero!

Isotérmico int. reversible

$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}} = \frac{1}{T_0}\int_1^2 (\delta Q)_{\text{int rev}} = \frac{Q}{T_0}$$

También se pueden calcular cambios de entropía fácilmente para gases ideales (ver sección sobre ecuaciones de Gibbs más adelante)

Algunas Aclaraciones sobre Entropía

¿Y si no tenemos un gas ideal, ni un proceso adiabático o isotérmico reversible?

¡Tablas!

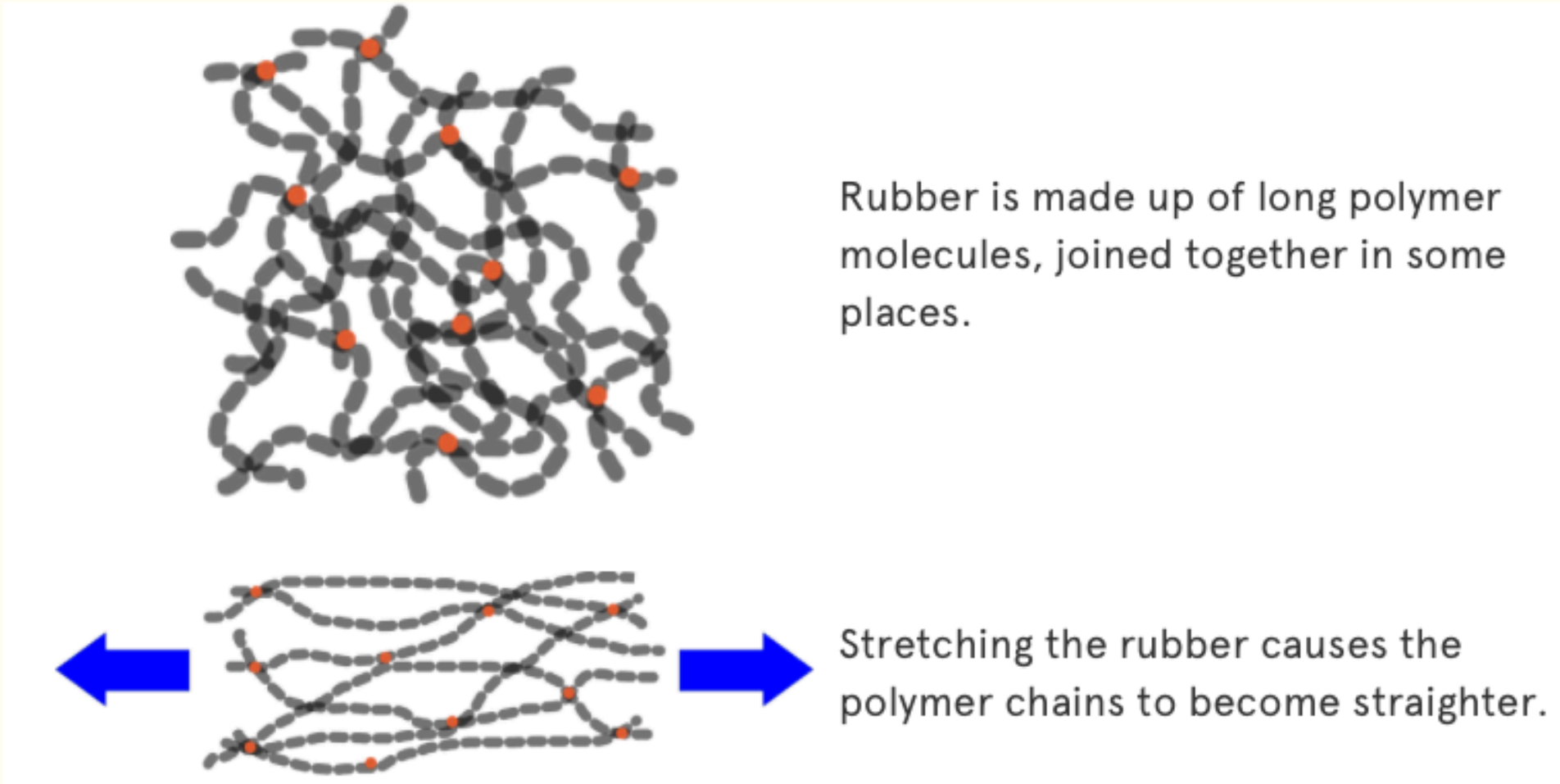
TABLE A–4

Saturated water—Temperature table

	Specific volume, m^3/kg			*Internal energy,* kJ/kg			*Enthalpy,* kJ/kg			*Entropy,* kJ/kg · K		
Temp., T °C	Sat. press., P_{sat} kPa	Sat. liquid, v_f	Sat. vapor, v_g	Sat. liquid, u_f	Evap., u_{fg}	Sat. vapor, u_g	Sat. liquid, h_f	Evap., h_{fg}	Sat. vapor, h_g	Sat. liquid, s_f	Evap., s_{fg}	Sat. vapor, s_g
0.01	0.6117	0.001000	206.00	0.000	2374.9	2374.9	0.001	2500.9	2500.9	0.0000	9.1556	9.1556
5	0.8725	0.001000	147.03	21.019	2360.8	2381.8	21.020	2489.1	2510.1	0.0763	8.9487	9.0249
10	1.2281	0.001000	106.32	42.020	2346.6	2388.7	42.022	2477.2	2519.2	0.1511	8.7488	8.8999
15	1.7057	0.001001	77.885	62.980	2332.5	2395.5	62.982	2465.4	2528.3	0.2245	8.5559	8.7803
20	2.3392	0.001002	57.762	83.913	2318.4	2402.3	83.915	2453.5	2537.4	0.2965	8.3696	8.6661
25	3.1698	0.001003	43.340	104.83	2304.3	2409.1	104.83	2441.7	2546.5	0.3672	8.1895	8.5567
30	4.2469	0.001004	32.879	125.73	2290.2	2415.9	125.74	2429.8	2555.6	0.4368	8.0152	8.4520
35	5.6291	0.001006	25.205	146.63	2276.0	2422.7	146.64	2417.9	2564.6	0.5051	7.8466	8.3517
40	7.3851	0.001008	19.515	167.53	2261.9	2429.4	167.53	2406.0	2573.5	0.5724	7.6832	8.2556
45	9.5953	0.001010	15.251	188.43	2247.7	2436.1	188.44	2394.0	2582.4	0.6386	7.5247	8.1633

Experimento

Los materiales elásticos como los que se usan para hacer globos tienen una propiedad muy curiosa:



¡Su entropía es menor cuando se estira!

(por eso es que un elástico en su posición de equilibrio no se alarga espontáneamente, mientras que el contrario sí ocurre; los procesos espontáneos siempre ocurren en la dirección que la entropía se incremente).

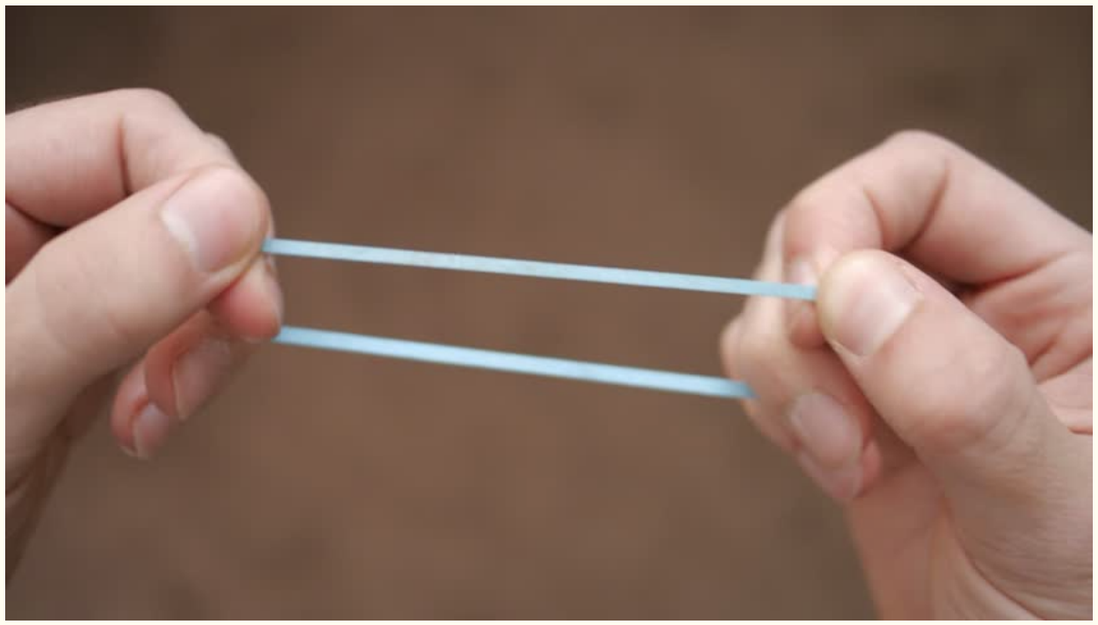
Experimento

Por ende, ¿qué pasa al estirar un elástico?

¡Se calienta!

(y al relajarlo se enfría)

La mejor forma de ver esto es poniendo el elástico sobre el labio superior, y estirando.

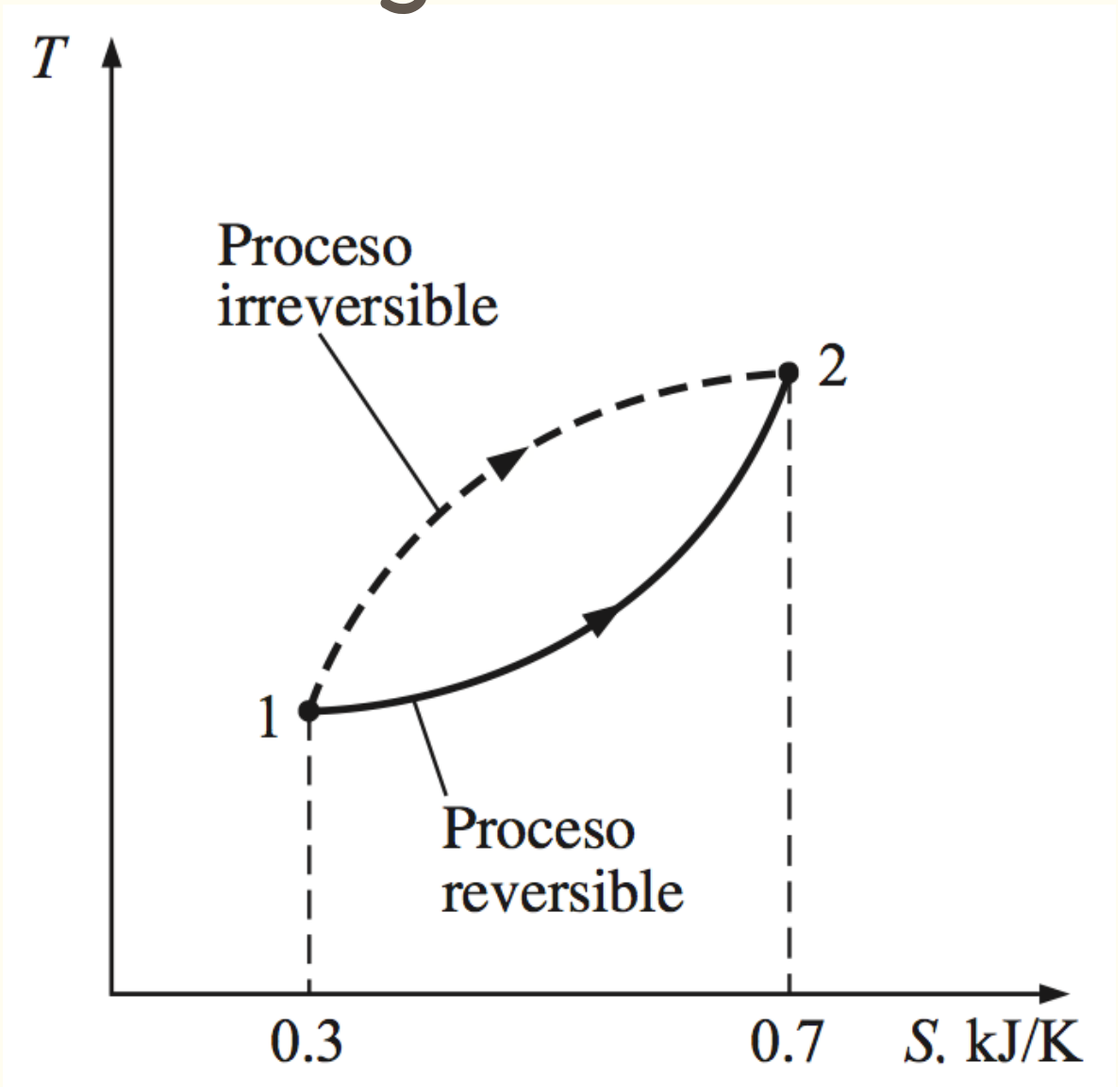


Para mayor información ver: https://physics.stackexchange.com/questions/54738/rubber-band-stretched-produces-heat-and-when-released-absorbs-heat-why

Como veremos a continuación, uno puede disminuir la entropía de un sistema haciendo que pierda calor. En este caso el calor que se siente provino en su mayoría del mismo trabajo que le hicimos al elástico al alargarlo.

Pero cuidado: la entropía perdida por el elástico al alargarse es ganada por el ambiente (y aparte se genera un poco de entropía en el proceso), entonces en el mejor de los casos la entropía del universo queda igual. ¡Nunca puede disminuir!

Algunas Aclaraciones sobre Entropía



Pregunta: tenemos dos procesos que comienzan y terminan en los mismos puntos, pero uno es reversible y el otro irreversible.

¿Como se comparan ΔS_{rev} y ΔS_{irrev}?

¡Son iguales!

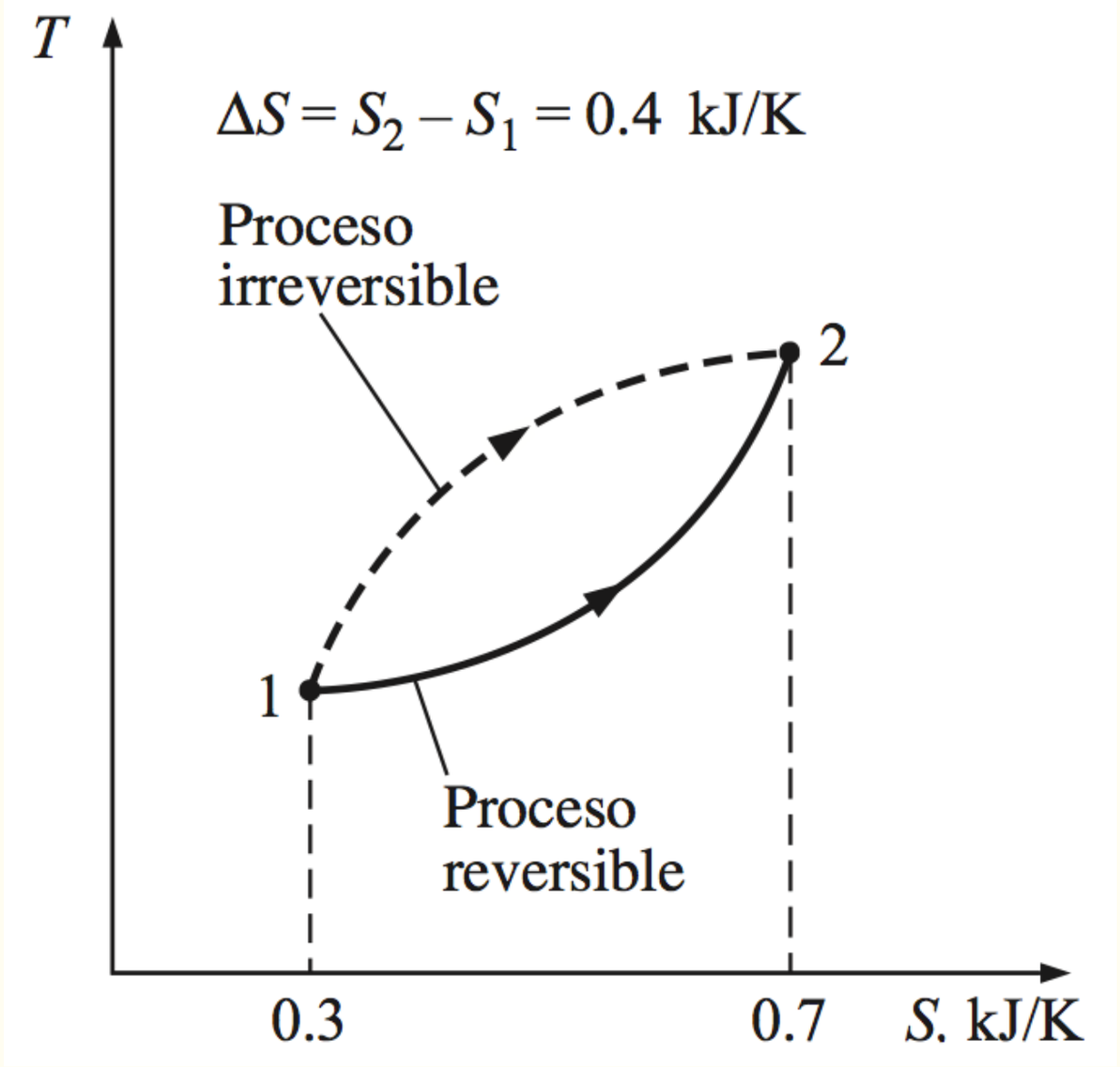
Para los mismos estados inicial y final,

$$\Delta S_{proceso\ irreversible} = \Delta S_{proceso\ reversible}$$

¡Cuidado! No significa que $\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{irrev}}$

De hecho tres diapositivas más adelante derivaremos una relación para estas dos cantidades, y veremos que la segunda es siempre mayor o igual a la primera. **Lo que pasa es la entropía por definición se calcula tomando el camino internamente reversible (mismo si se sigue otro)**

Algunas Aclaraciones sobre Entropía



Otra forma de verlo: La entropía es una variable de estado. ¡No depende de la trayectoria!

Es como la energía interna. $u_2 - u_1$ es la misma independientemente del trayecto (aunque la cantidad de trabajo y/o calor intercambiados durante el proceso si puede cambiar)

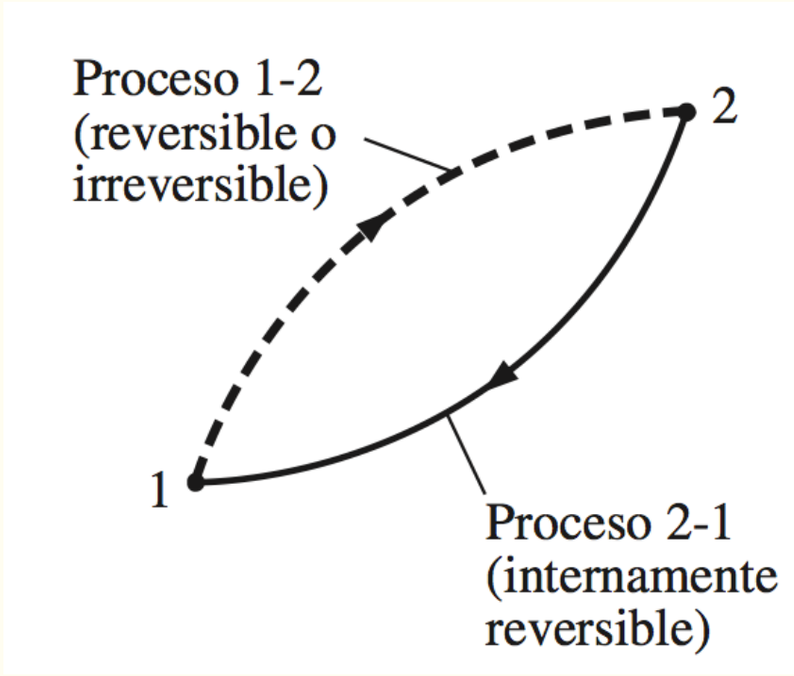
¡De otra forma la entropía no podría estar en tablas!

Recordatorio: el calor no es una variable de estado, por lo que escribimos δQ en lugar de dQ en la definición de entropía

Principio de Aumento de Entropía

La pregunta surge: ¿qué diferencia hay entonces para un proceso reversible y otro reversible si ΔS es la misma?

Para responder esta (y otras) preguntas consideremos un ciclo compuesto por un proceso cualquiera (reversible o irreversible) y un proceso reversible →



Al hacer esto vamos a obtener algunas conclusiones muy importantes sobre el cambio de entropía para el proceso cualquiera (1-2)

Comencemos con la Desigualdad de Clausius y apliquémosla a este ciclo →

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Principio de Aumento de Entropía

Nos queda: $$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}} \leq 0$$

$S_1 - S_2$ (por definición)

Lo que se reduce a: $$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

o, en forma diferencial: $$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Principio de Aumento de Entropía

Entonces:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Usando esta ecuación respondamos a 5 preguntas que nos enseñarán lecciones muy importantes:

1) ¿Cúando la relación arriba se convierte en igualdad?

Para un proceso reversible
(recordar la definición de entropía)

Principio de Aumento de Entropía

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

2) ¿Cómo reescribir esta relación como una igualdad?

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

(donde x tiene que ser positiva o cero)

transferencia de entropía por calor

Por cierto, ¿tiene sentido que si se gana calor crezca la entropía? ¡Sí!

¿Cómo interpretar este término?

Vimos que x=0 para un proceso reversible, entonces x es algo que aparece con irreversibilidades

Entonces x = entropía generada (S_{gen})

Principio de Aumento de Entropía

En otras palabras:

$$\Delta S_{\text{sis}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}}$$

Importante: La entropía de un sistema puede cambiar debido a dos mecanismos: (1) transferencia de calor, y/o (2) generación de entropia

La entropía se genera con las irreversibilidades (fricción, expansión libre…etc) y:

$$S_{\text{gen}} \begin{cases} > 0 & \text{proceso irreversible} \\ = 0 & \text{proceso reversible} \\ < 0 & \text{proceso imposible} \end{cases}$$

En otras palabras:

$$S_{\text{gen}} \geq 0$$

Todos los procesos que ocurren en la naturaleza sólo pueden ocurrir en la dirección que satisfaga este principio

Principio de Aumento de Entropía

3) ¿Tenemos una contradicción? Habíamos dicho que S_2-S_1 no dependía del camino seguido, y ahora estamos diciendo que si es un proceso irreversible se genera más entropía

$$\Delta S_{\text{sis}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}}$$

transferencia de entropía por calor

entropía generada S_{gen}

No hay contradicción. Es como con la energía interna:

$$\Delta U = Q - W$$

El cambio de energía interna está fijo una vez que se especifica el estado final e inicial, pero dependiendo del camino la proporción de Q y W puede cambiar. Lo mismo aquí con S_{gen} y la transferencia de entropía por calor

Principio de Aumento de Entropía

4) ¿Qué pasa para un sistema aislado?

$$\Delta S_{sis} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{gen}$$ (0)

entonces: $\Delta S_{sistema\ aislado} \geq 0$

No todos los sistemas son aislados, pero un sistema y sus alrededores se pueden considerar como subsistemas de un sistema aislado

¿Y eso qué?

$$S_{generada} = \Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} \geq 0$$

La entropía transferida por calor ganada por el sistema se pierde de los alrededores, y/o viceversa.

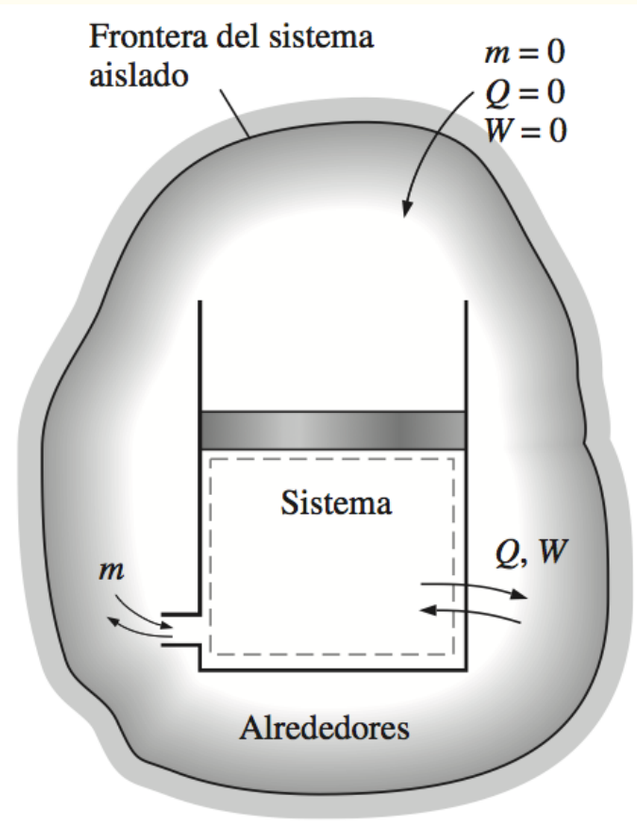


FIGURA 7-7
Un sistema y sus alrededores forman un sistema aislado.

Principio de Aumento de Entropía

5) ¿Es posible para un sistema tener $\Delta S_{sis} < 0$?

¡Sí!

La entropía de un sistema <u>si puede disminuir si pierde calor</u>, pero sólo a costa de un incremento de entropía en sus alrededores.

En el mejor de los casos, la entropía generada S_{gen} es cero. Pero la entropía de un sistema aislado no puede disminuir porque S_{gen} no puede ser menor a cero.



Principio de Aumento de Entropía

¿Un buen ejemplo de un sistema aislado?

¡El universo!



Todos los procesos que ocurren en el universo **sólo incrementan su entropía** (o, en el mejor de los casos, la mantienen constante)

Ahora vamos a expresar la entropía en función de otras propiedades de estado y a derivar unas relaciones útiles para calcularla

Relaciones Tds

7-7 ▪ LAS RELACIONES *T ds*

La cantidad $(\delta Q/T)_{\text{int rev}}$ corresponde a un cambio diferencial en la propiedad *entropía*. Entonces, el cambio de entropía para un proceso puede evaluarse integrando $\delta Q/T$ a lo largo de alguna trayectoria imaginaria internamente reversible entre los estados extremos reales. Para los procesos isotérmicos internamente reversibles, esta integración es directa, pero cuando la temperatura varía durante el proceso, se necesita una relación entre δQ y T para llevar a cabo esta integración. Encontrar tales relaciones es el objetivo de esta sección.

7-9 ▪ CAMBIO DE ENTROPÍA DE GASES IDEALES

Una fórmula para el cambio de entropía de un gas ideal se obtiene de la ecuación 7-25 o 7-26, empleando las relaciones de propiedad para los gases ideales (Fig. 7-31). Sustituyendo $du = c_v\,dT$ y $P = RT/v$ en la ecuación 7-25, el cambio diferencial de entropía de un gas ideal se vuelve

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \qquad \textbf{(7-30)}$$

(Secciones 7.7-7.9 del C&B)

Ecuaciones de Gibbs

Vimos que para calcular el cambio de entropía de un sistema hay que integrar δQ/T a lo largo de alguna trayectoria internamente reversible:

$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}}$$

(lo cual también equivale a integrar δQ/T a lo largo de una trayectoria cualquiera y sumar la entropía generada) ⟶

$$\Delta S_{\text{sis}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}}$$

El hacer la integral de arriba es a menudo muy difícil. Pero se pueden derivar algunas relaciones que permiten calcular el cambio de entropía:

Para un sistema cerrado y estacionario que experimenta un proceso internamente reversible:

$$\delta Q_{\text{int rev}} - \delta W_{\text{int rev,salida}} = dU$$

pero

$$\delta Q_{\text{int rev}} = T\, dS$$

$$\delta W_{\text{int rev, salida}} = P\, d\forall$$

por lo que:

$$T\, ds = du + P\, d\forall$$

Primera ecuación de Gibbs

Ecuaciones de Gibbs

Una ecuación similar se obtiene al remplazar du de la ecuación anterior utilizando la definición de entalpía:

$$\left.\begin{aligned} dh &= du + P\,dv + v\,dP \\ T\,ds &= du + P\,dv \end{aligned}\right\} \quad T\,ds = dh - v\,dP$$

Segunda ecuación de Gibbs

¿Y esto para qué sirve?

Las dos ecuaciones de Gibbs relacionan la entropía con otras variables de estado, permitiendo su cálculo de forma independiente al tipo de proceso

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P\,dv}{T} \qquad ds = \frac{dh}{T} - \frac{v\,dP}{T}$$

Pero aún así, no todo es color de rosa. ¿Qué necesito para calcular la entropía con estas ecuaciones?

La relación entre u y T (o entre h y T), así como la ecuación de estado de la sustancia

Gases Ideales

¿En qué caso puedo expresar u en función de T, y relacionar dV con T?

¡Gases Ideales!

Primera ecuación de Gibbs

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P\,dv}{T} \longrightarrow ds = c_v \frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v}$$

(ya que $du = c_v\,dT$ y $P = RT/v$ para gases ideales)

De igual forma:

Segunda ecuación de Gibbs

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v\,dP}{T} \longrightarrow ds = c_p \frac{dT}{T} - v\frac{dP}{P}$$

Concluimos que, para **gases ideales** (y asumiendo c_v y c_p constantes):

$$s_2 - s_1 = c_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1}$$



$$s_2 - s_1 = c_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Procesos Isentrópicos de Gases Ideales

A partir de estas relaciones se puede derivar relaciones para procesos isentrópicos (s_2-s_1=0) de gases ideales:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1}$$ para s_2-s_1=0 →

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{s=\text{const.}} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$ para s_2-s_1=0 →

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{s=\text{const.}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k-1)/k}$$

donde $R = c_p - c_v$, $k = c_p/c_v$, por lo que $R/c_v = k - 1$.

También se pueden combinar las dos relaciones de arriba en: →

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{s=\text{const.}} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k}$$

Las tres relaciones para procesos isentrópicos con gases ideales se pueden resumir como:

$$Tv^{k-1} = \text{constante}$$

$$TP^{(1-k)/k} = \text{constante}$$

$$Pv^{k} = \text{constante}$$

La pregunta de los mil millones:

¿Qué es la entropía?

7-6 ▪ ¿QUÉ ES LA ENTROPÍA?

De la exposición anterior queda claro que la entropía es una propiedad útil y una valiosa herramienta en el análisis de la segunda ley en los dispositivos de ingeniería, pero esto no significa que sabemos y entendemos bien la entropía. De hecho, no podemos dar una respuesta adecuada a la pregunta ¿qué es la entropía? Sin embargo, la imposibilidad de describir la entropía en su totalidad no tiene nada que ver con su utilidad. No es posible definir *energía*, pero esto no interfiere con nuestra comprensión de las transformaciones de energía y su principio de conservación. Se admite que entropía no es una palabra común como lo es energía, pero con el uso continuo se alcanza una comprensión más profunda y una mayor apreciación. El estudio que sigue debe verter alguna luz en el significado físico de entropía, considerando la naturaleza microscópica de la materia.



(Sección 7.6 del C&B)

¿Pero qué es la entropía?

Hemos cuantificado la entropía y determinado que siempre se incrementa en el universo. Pero **¿qué es?**

La respuesta no es obvia, e incluso algunos de los pioneros que trabajaron con ella nunca supieron muy bien lo que es.

Una buena definición es la siguiente:

es una medida de desorden molecular, o de aleatoriedad molecular.

Por ejemplo, ¿Qué pasa con la entropía al cambiar de fase?

Respuesta: →

Tiene sentido. A mayor temperatura hay más caos molecular.

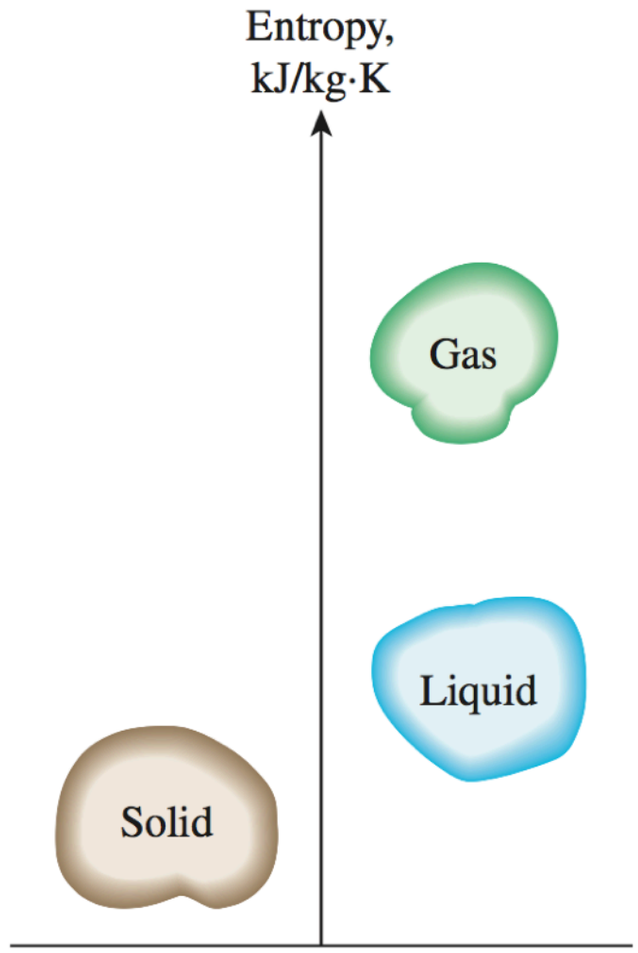


FIGURA 7-20

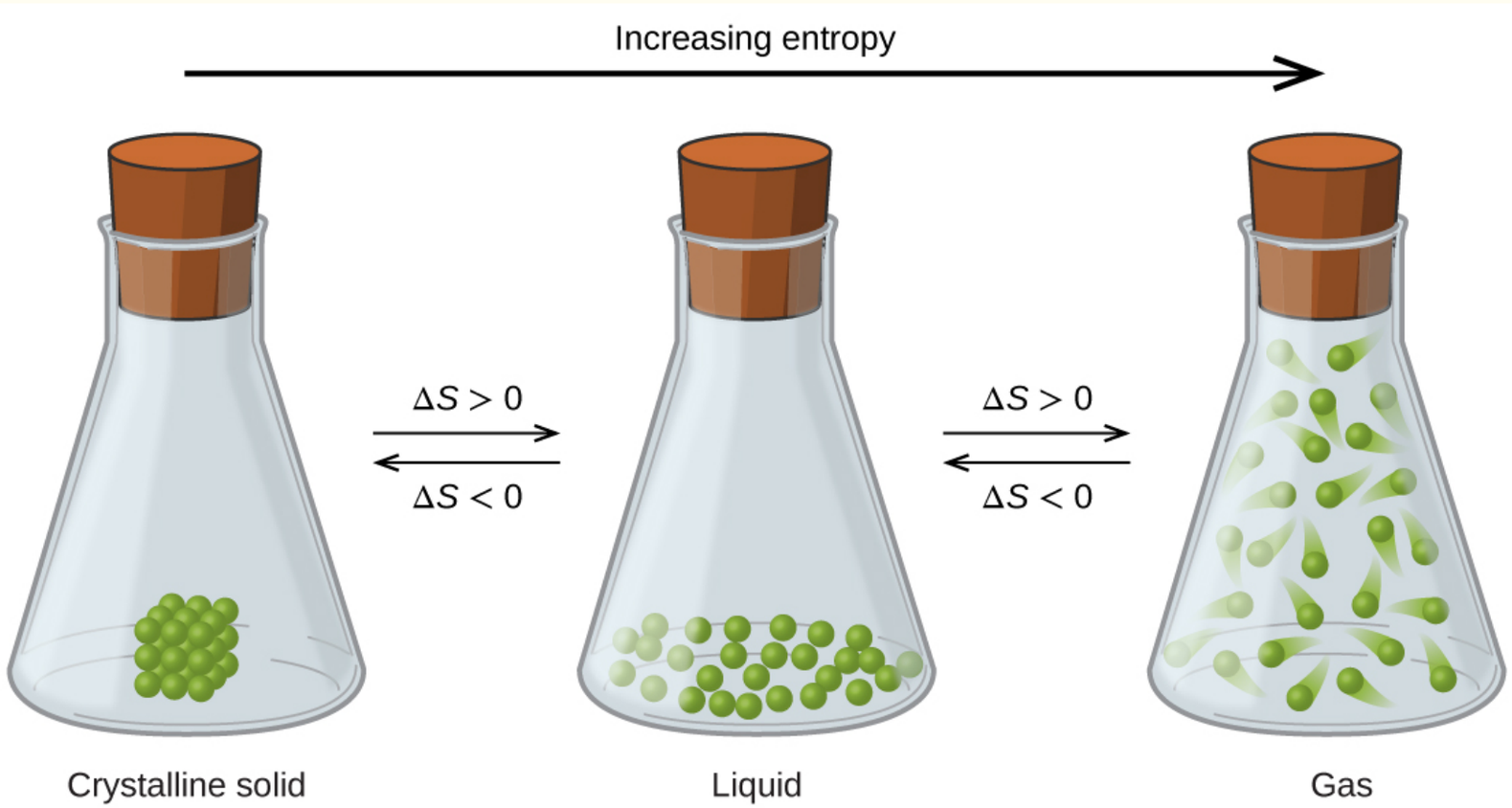
El nivel de desorden molecular (entropía) de una sustancia aumenta cuando ésta se funde o evapora.

¿Pero qué es la entropía?

¿Pero exactamente qué es el “desorden”?¿Cómo se define matemáticamente?

El desorden tiene que ver con la **cantidad de estados microscópicos posibles que pueden formar un cierto estado macroscópico**

Por ejemplo, puedo combinar un grupo de N moléculas de muchas formas para formar un sólido. Pero puedo combinarlas de mucho más formas para obtener un gas de la misma sustancia. Y mientras mayor sea la temperatura, más combinaciones posibles puede haber.



Esto se ilustrará con el siguiente experimento

Experimento/Analogía

Imaginen que tenemos un sistema compuesto por 3 dados, y sea N la suma de los tres valores.

(por ejemplo, si tiro un 5-1-5 entonces N=11)



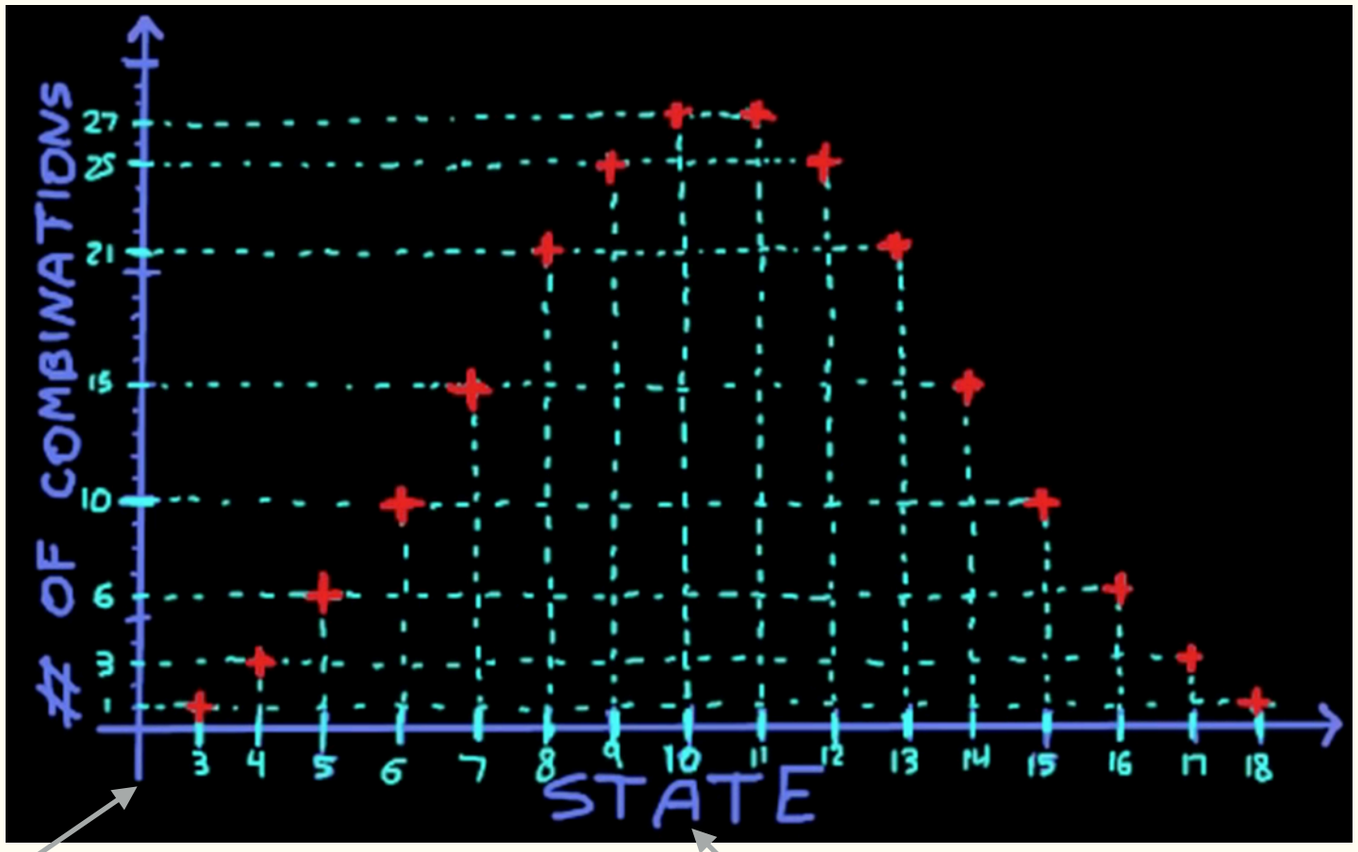
N puede tomar cualquier valor entre 3 (mínimo) y 18 (máximo).
¿Pero todos los estados tienen la misma probabilidad?

La respuesta es definitivamente “no” (ver sigiuente diapositiva)

Experimento/Analogía

Este es un gráfico con el número de configuraciones posibles que pueden resultar en un cierto estado N:

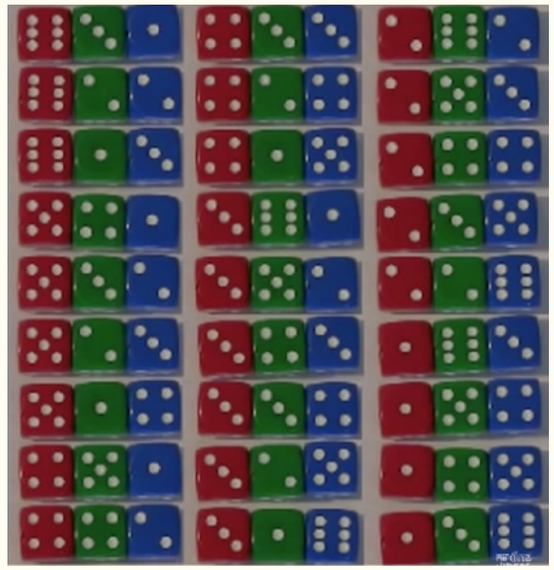
En esta analogía N es el estado macroscópico (por ejemplo presión o temperatura), mientras que la configuración de los dados es el estado microscópico (posición y energía de las moléculas)



Hay sólo una configuración posible para obtener N=3 (baja entropía)



¡Pero hay 27 configuraciones posibles para obtener N=10 o N=11! (alta entropía)



¡Lo mismo con los sistemas termodinámicos! Hay muchas formas de distribuir la energía y las moléculas para obtener un bloque de hielo, pero hay mucho más para obtener un gas.

Experimento/Analogía

¿Y a mí qué?

Que esto **nos permite predecir como evoluciona un sistema por sí sólo**: siempre en la dirección en la que la entropía aumenta.

Si comienzo con el sistema en la configuración 3-1-2 (N=6), agito los dados y vuelvo a mirar, es mucho más probable que N suba. Por el contrario, si comienzo con N=17 lo más probable es que N baje. En ambos casos nos movimos de un estado de baja entropía a un estado con mayor entropía.

Ahora, si bien con 3 dados es improbable que baje la entropía, es tecnicamente posible (de vez en cuando va a ocurrir que comience en N=6 y baje a N=3). Pero **¿qué pasa si tengo un millón de dados en lugar de sólo 3?**

¡En este caso la probabilidad de bajar de entropía es prácticamente nula!

Así es con las sustancias que usamos en termodinámica, que están compuestas por cantidades enormes de átomos y/o moléculas. Es técnicamente posible violar la segunda ley de termodinámica, pero la probabilidad es minúscula.



Experimento/Analogía

Resumiendo entonces:

- Mientras más configuraciones tenga un estado, más desordenado está.

Por ejemplo, hay muchísimas formas (configuraciones) de tener un cuarto desordenado. Pero hay mucho menos formas de tener un cuarto ordenado.



- No hay una fuerza misteriosa que empuje los sistemas hacia mayor entropía. ¡Es simplemente que las configuraciones con mayor entropía son las más probables!
- Si a la energía y a la materia se le da la posibilidad de que se esparza, tarde que temprano lo va a hacer.

Recomendaciones de buenos videos con explicaciones:

"A better description of entropy" https://www.youtube.com/watch?v=w2iTCm0xpDc

"What is entropy?" https://www.youtube.com/watch?v=YM-uykVfq_E

"Entropy" https://www.youtube.com/watch?v=o_PmWaW-JNE&t=166s

Cambio de entropía con sustancias puras, diagramas y entropía con sistemas abiertos

7-3 ▪ CAMBIO DE ENTROPÍA DE SUSTANCIAS PURAS

La entropía es una propiedad, por lo tanto el valor de la entropía de un sistema se establece una vez fijado el estado de éste. Las dos propiedades intensivas independientes fijan el estado de un sistema simple compresible, así como los valores de la entropía y otras propiedades en ese estado. Es posible expresar en términos de otras propiedades el cambio de la entropía de una sustancia, empezando por su definición (véase Secc. 7-7). Pero en general estas relaciones son demasiado complicadas e imprácticas para cálculos manuales; por lo tanto, con el uso de un estado de referencia adecuado las entropías de sustancias se evalúan a partir de los datos de propiedades medibles siguiendo los cálculos bastante complicados, para después tabular los resultados de la misma forma en que se hace con otras propiedades como v, u y h (Fig. 7-10).

7-5 ▪ DIAGRAMAS DE PROPIEDADES QUE INVOLUCRAN A LA ENTROPÍA

Los diagramas de propiedades proporcionan gran ayuda visual en el análisis termodinámico de los procesos. En los capítulos anteriores hemos usado extensivamente diagramas P-v y T-v junto con la primera ley de la termodinámica. Para el análisis de la segunda ley es muy útil trazar los procesos en diagramas en los que una de las coordenadas es la entropía. Los dos diagramas normalmente usados en este tipo de análisis son los diagramas de *temperatura-entropía* y *entalpía-entropía*.

(Secciones 7.3-7.5 y 7.13 del C&B)

Resumen hasta ahora:

Hemos visto que para un sistema cerrado:

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

$\Delta S_{sis} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}}$

(por definición)

transferencia de entropía por calor
(puede ser positiva o negativa)

entropía generada S_{gen}
(sólo puede ser ≥0)

¿Cómo puede cambiar la entropía de un sistema cerrado?

- transferencia de calor
- si hay irreversibilidades (las cuales generan entropía)

(Note como si no hay irreversibilidades entonces $S_{gen} = 0$ y la ecuación de arriba se vuelve una identidad)

¿Sistemas Abiertos?

Ahora queremos considerar sistemas abiertos. ¿Cómo cambia esto?

Hay que considerar un mecanismo de transferencia de entropía adicional, que es el flujo másico

(debiera ser obvio; si en un sistema abierto entra o sale masa con mucha o poca entropía, va a cambiar la entropía total del sistema)

Entonces, resumiendo:

Tres mecanismos que pueden hacer que cambie la entropía de un sistema:

- transferencia de calor

$$S_{calor} = \frac{Q}{T} \text{ (si T=constante)}$$

- Generación de entropía (por irreversibilidades)

$$S_{\text{gen}} \geq 0$$

- flujo másico (para sistemas abiertos)

$$S_{\text{masa}} = ms$$

masa que entra o sale de un sistema

entropía específica

Balance de Entropía

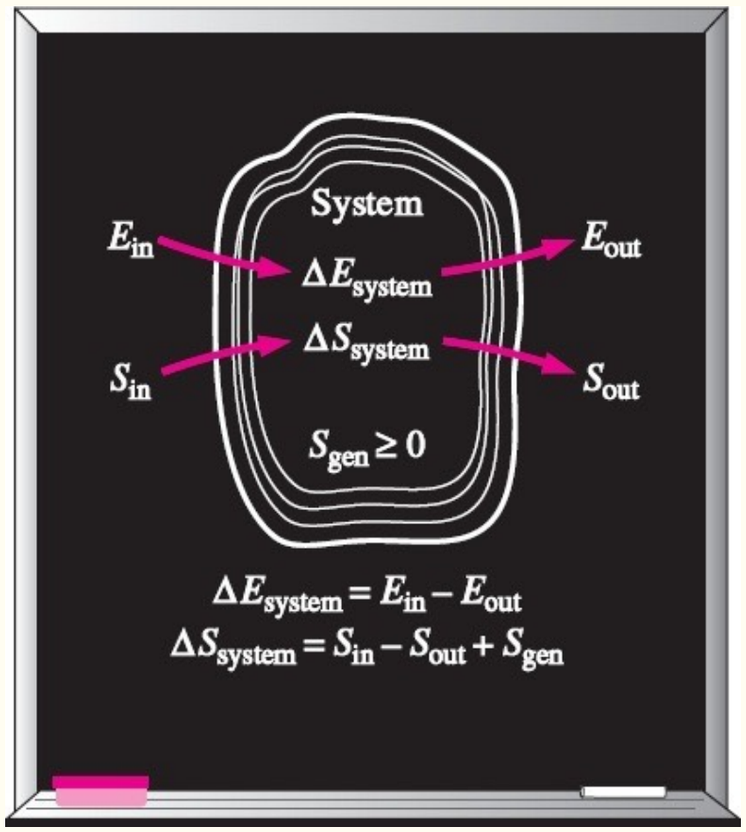


En general tenemos entonces que:

$$\begin{pmatrix}\text{Entropía}\\ \text{total de}\\ \text{entrada}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Entropía}\\ \text{total de}\\ \text{salida}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Entropía}\\ \text{total}\\ \text{generada}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Cambio en la}\\ \text{entropía total}\\ \text{del sistema}\end{pmatrix}$$

es decir:

$$S_{\text{entrada}} - S_{\text{salida}} + S_{\text{generada}} = \Delta S_{\text{sistema}}$$



Note la similitud con el balance de energía, aunque en ese caso no tuvimos un término de $E_{generada}$. A pesar de esto, es más fácil lidiar con entropía ya que ésta no cambia de forma.

Para un sistema cerrado esto se reduce a la ecuación ya conocida: ⟶

$$\Delta S_{\text{sis}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}}$$

Balance de Entropía

Entonces para un sistema abierto (volumen de control) nos queda:

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + \sum m_{entra} s_{entra} - \sum m_{sale} s_{sale} + S_{gen} = (S_2 - S_1)_{VC}$$

(¡Cuidado! Aquí se asumió que la temperatura de la frontera es constante, por lo que el término de transferencia de entropía perdió la integral; lo escribimos así para ser consistentes con el libro, pero tenga en mente que podría haber alguna situación donde asumir temperatura constante no es una buena aproximación, y deba regresar a la integral)

En forma de tasa:

$$\sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum \dot{m}_{entra}\, s_{entra} - \sum \dot{m}_{sale}\, s_{sale} + \dot{S}_{gen} = \frac{dS_{vc}}{dt}$$

En condiciones de flujo estacionario:

$$\longrightarrow dS_{vc}/dt = 0$$



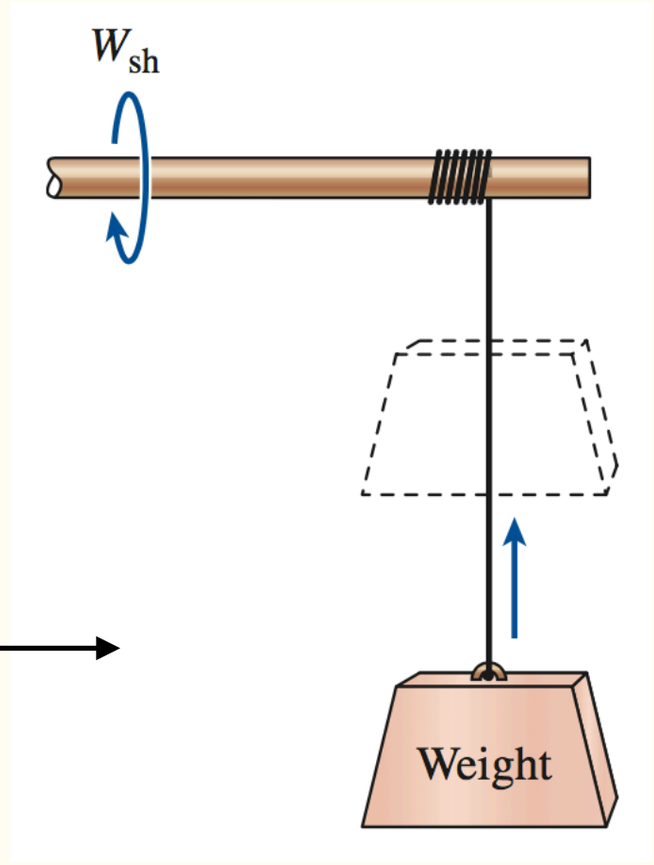
Nota: las sumatorias son porque puede haber varias entradas o salidas de masa, así como varias fronteras en donde se intercambia calor

Trabajo y Entropía

¿Y qué pasa con el trabajo? ¿Si un sistema hace trabajo, o el entorno hace trabajo sobre él, cambia la entropía?

No. No hay un término de “transferencia de entropía por trabajo” que considerar en las ecuaciones.

El trabajo no incrementa el desorden de un sistema. Por ejemplo, se puede convertir trabajo rotacional en trabajo de movimiento de forma 100% reversible →



¡Pero cuidado! A veces el entorno hace trabajo en un sistema y, debido a las irreversibilidades, entropía se genera (por ejemplo, si hubiera fricción en la flecha). En este caso no fue el trabajo el que produjo el incremento en entropía, sino las irreversibilidades

No hay transferencia de entropía asociada con la transferencia de energía como trabajo

¿Otro tipo de diagramas?

Hasta ahora hemos estado utilizando diagramas P-V ya que nos permiten visualizar gráficamente el trabajo hecho por/sobre un sistema

Para procesos en donde tenemos que hacer análisis con la segunda ley puede ser muy útil el utilizar diagramas T-S

¿Por qué?

Consideremos un proceso internamente reversible. Por definición:

$$\delta Q_{\text{int rev}} = T\,dS$$

$$Q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T\,dS$$

¡es el área bajo la curva!

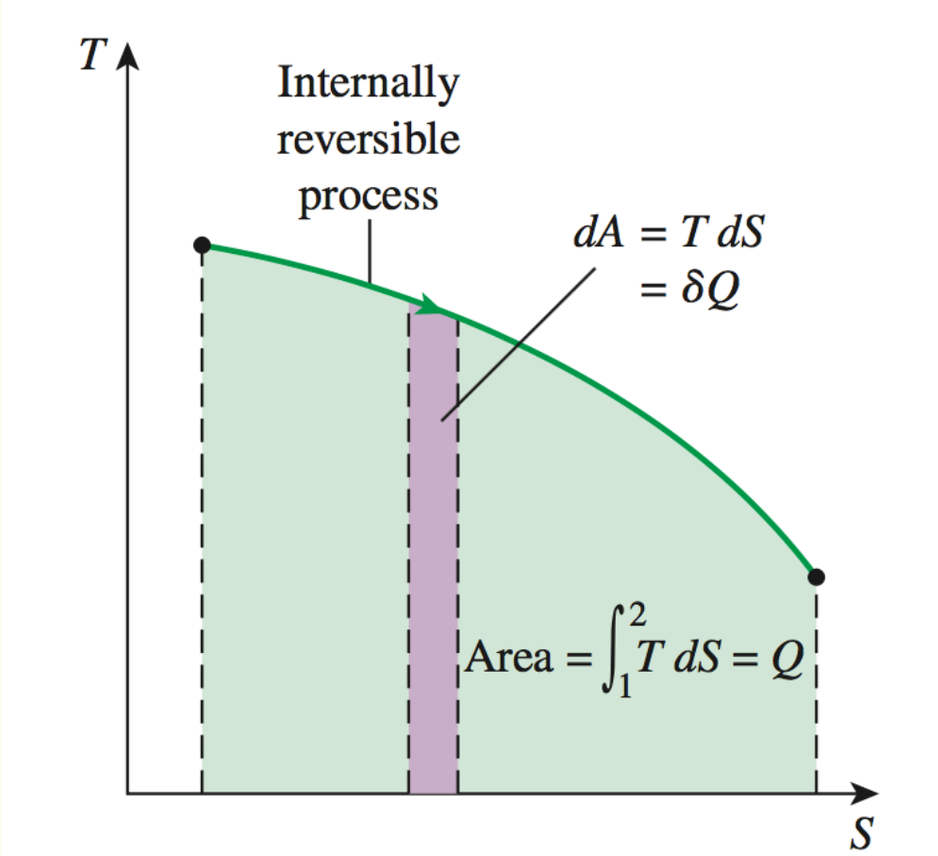


FIGURA 7-16

En un diagrama *T*-*S*, el área bajo la curva representa la transferencia de calor para un proceso internamente reversible.

Procesos Isentrópicos

¿Cómo se le llama a un proceso en el que la entropía no cambia?

Proceso Isentrópico

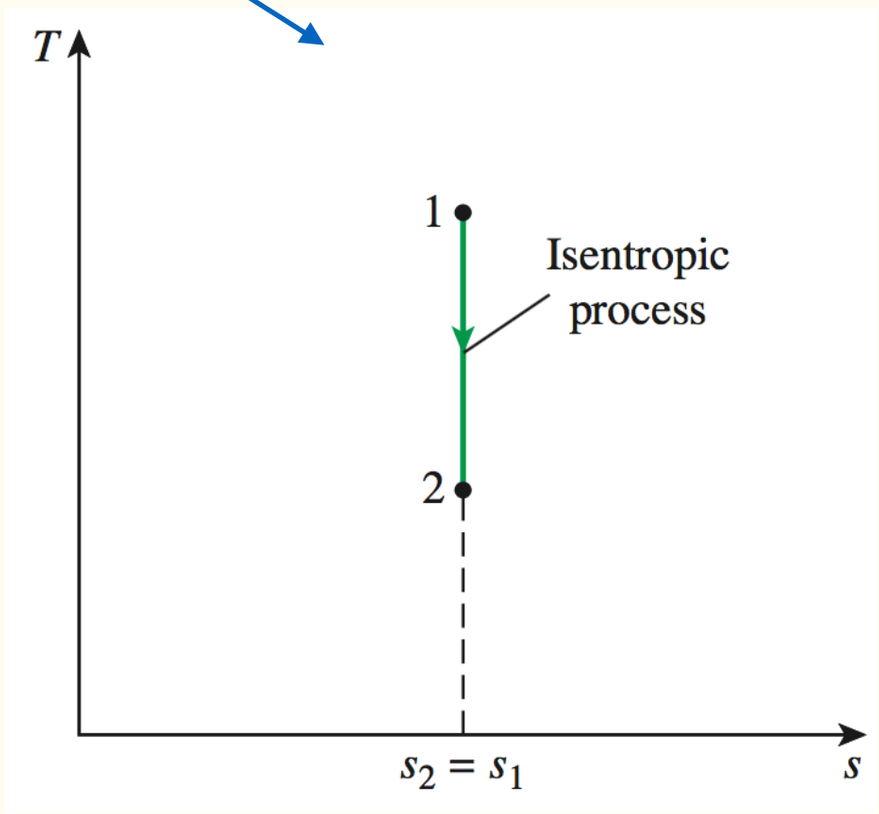
Proceso isentrópico:	$\Delta s = 0$ o $s_2 = s_1$

¿Cómo se representa en un diagrama T-S?

Como una línea vertical

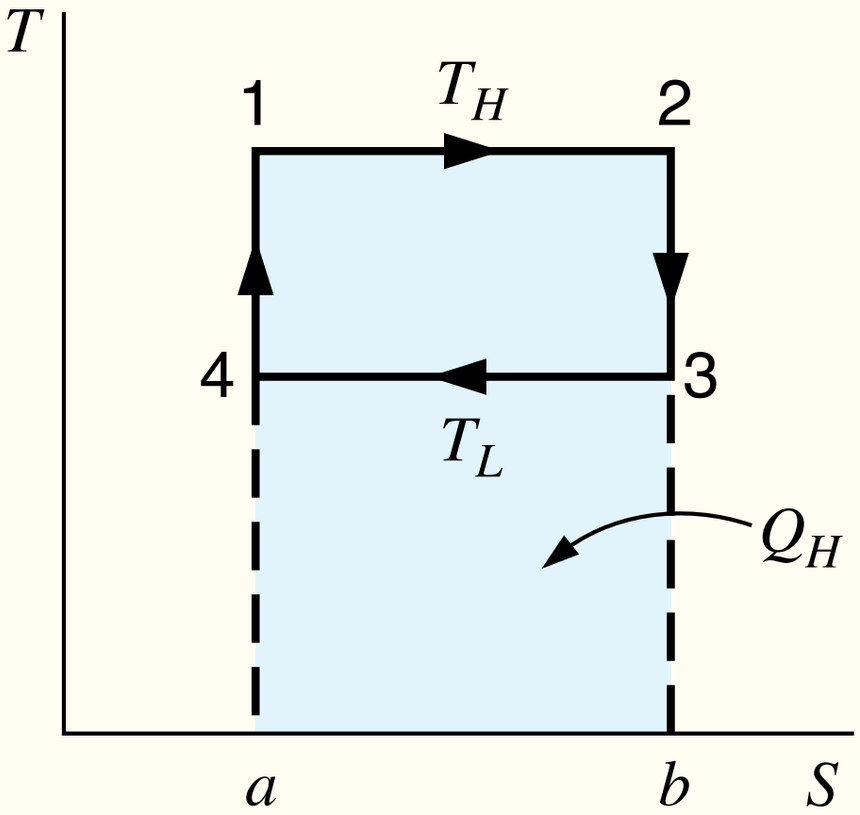
2 comentarios:

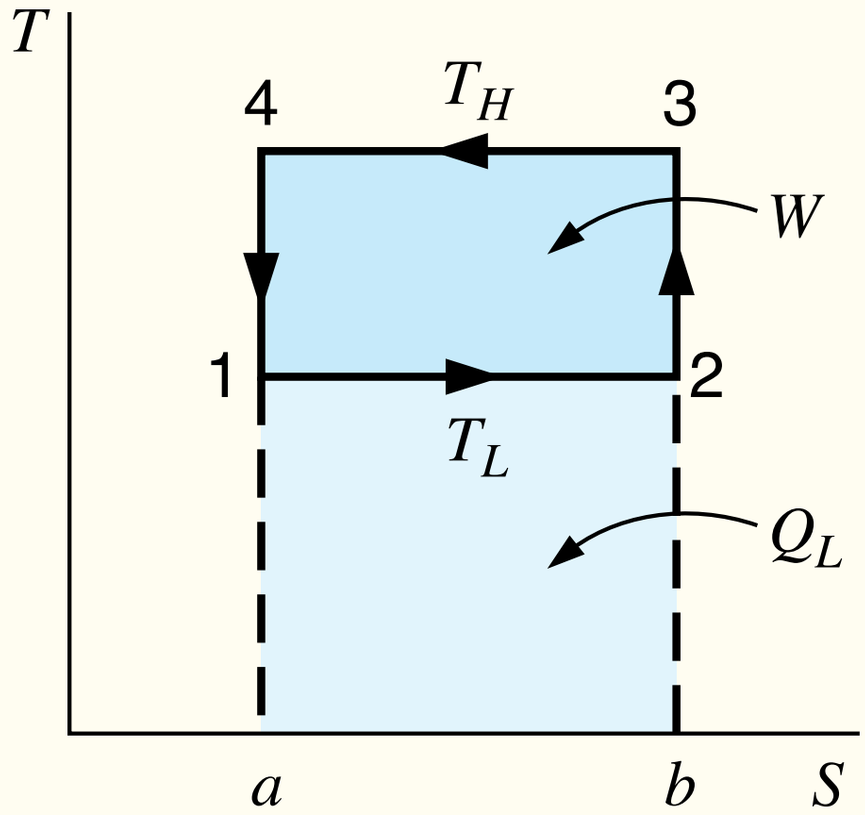
- Un proceso adiabático e internamente reversible es isentrópico. Pero no todo proceso isentrópico es adiabático & internamente reversible. A pesar de esto, mucha gente (incluyendo el libro a veces) se refiere a “adiabático internamente reversible” al decir “isentrópico”
- Más adelante utilizaremos procesos isentrópicos para obtener los límites de óptimo funcionamiento de procesos y/o dispositivos reales.



Diagramas T-S y Carnot

¿Cómo se ve el ciclo de Carnot en un diagrama T-S?





$$\Delta S_{12} = \frac{Q_H}{T_H}$$

$$\Delta S_{34} = \frac{Q_L}{T_L}$$

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0$$

(ciclo es reversible)

¿Aquí también es cierto que el área encerrada por el ciclo es el trabajo neto?

Sí, ya que es Q_H-Q_L

Entropía y Sustancias Puras

¿Cómo se ve el diagrama T-S para una sustancia pura que cambia de fase?

muy parecido a un T-v

Nótese que **la entropía de una sustancia pura se maneja de la misma forma que cualquier otra variable de estado** (como la entalpía):

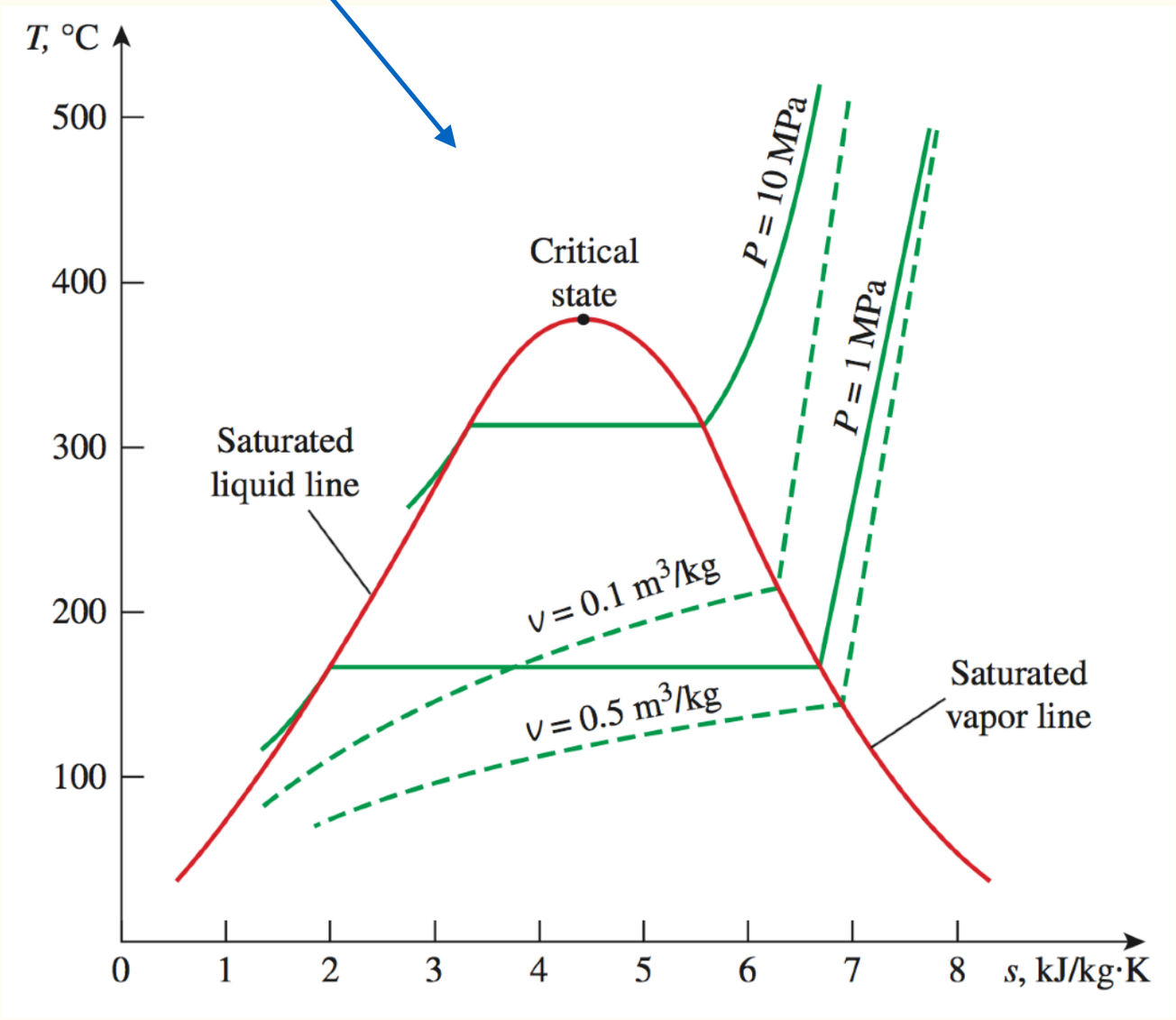
$$s = s_f + x s_{fg}$$

(para mezcla saturada)

$$s_{\text{a } T,P} \cong s_{f \text{ a } T}$$

(aproximación de líquido comprimido por líquido saturado a la temperatura deseada)

$$\Delta S = m\Delta s = m(s_2 - s_1)$$



Trabajo Reversible de flujo estacionario y Eficiencia Isentrópica

7-12 ▪ EFICIENCIAS ISENTRÓPICAS DE DISPOSITIVOS DE FLUJO ESTACIONARIO

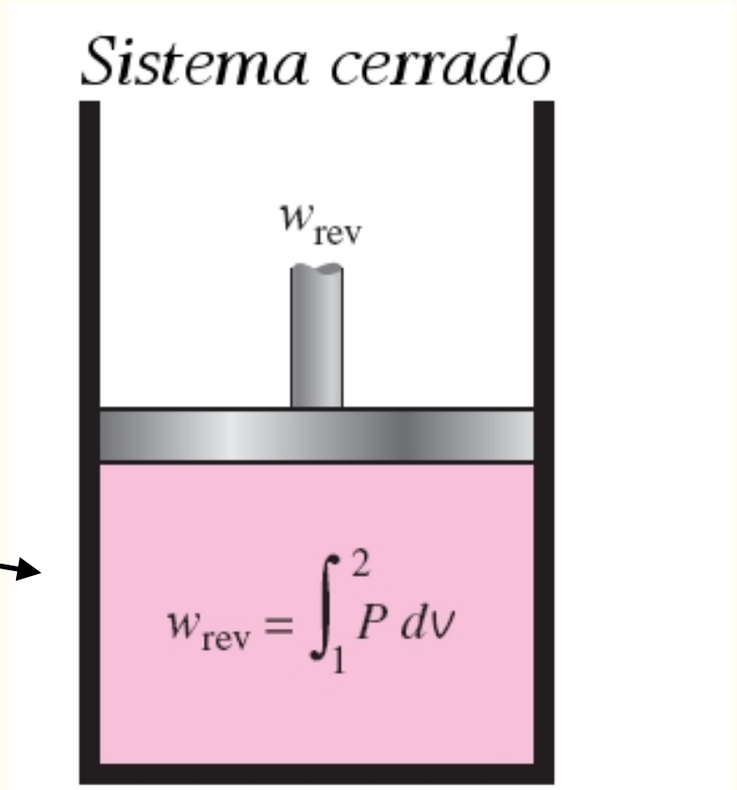
Se ha mencionado repetidamente que las irreversibilidades son inherentes a todos los procesos reales y que su efecto siempre es la degradación del desempeño de los dispositivos. Al hacer análisis en ingeniería sería deseable contar con algunos parámetros que permitan cuantificar en los dispositivos el grado de degradación de energía. En el capítulo anterior se hizo esto para los dispositivos cíclicos, como máquinas térmicas y refrigeradores, comparando los ciclos reales con los idealizados, como el de Carnot. Un ciclo que estaba completamente compuesto de procesos reversibles sirvió como *ciclo modelo* con el que los reales podrían ser comparados. Este ciclo modelo e ideal permitió determinar los límites teóricos de funcionamiento en dispositivos cíclicos que se hallan bajo condiciones especificadas, y examinar cómo es afectado el desempeño de dispositivos reales como resultado de las irreversibilidades.

(Secciones 7.10-7.12 del C&B)

Trabajo Reversible

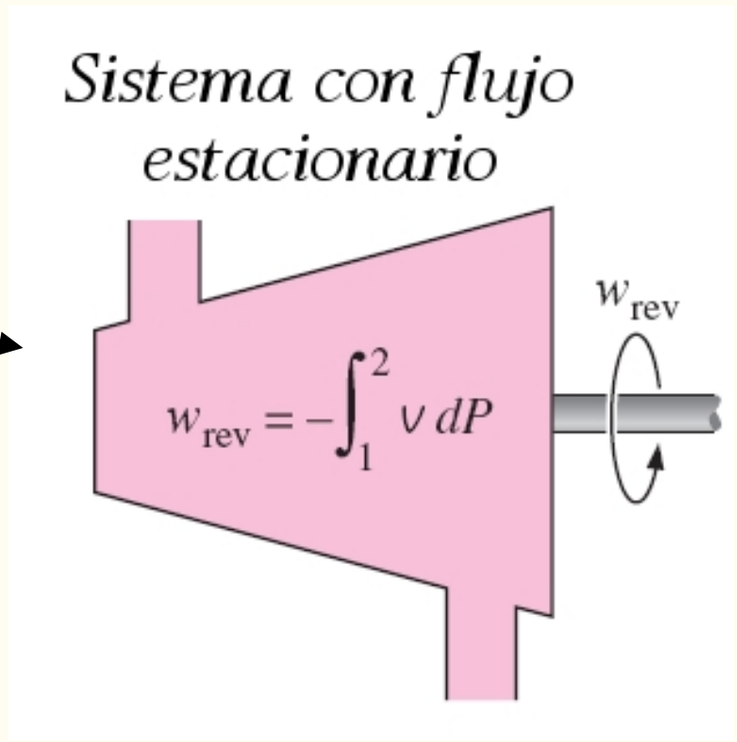
Hemos visto ya que para un **sistema cerrado** el trabajo de frontera que se hace en un proceso reversible (ya que es cuasiestático) está dado por:

$$w_{rev} = \int P\,dv$$



De igual forma sería muy bueno poder derivar una relación similar para un **sistema abierto** trabajando en un proceso reversible. Si hacemos esto nos queda que:

$$w_{rev} = -\int v\,dP$$



Una buena aplicación son las **bombas isentrópicas**. Estos dispositivos típicamente trabajan con líquidos, que como son incompresibles tienen un volumen específico constante. La integral se reduce a $-v(P_2-P_1)$

Demostración

Demostremos el resultado anterior. A partir del balance de energía para un sistema abierto operando en flujo estacionario llegamos a:

$$\delta q_{\text{rev}} - \delta w_{\text{rev}} = dh + d\text{ec} + d\text{ep}$$

Y la segunda ecuación de Gibbs nos dice que:

$$\left.\begin{aligned} \delta q_{\text{rev}} &= T\,ds \\ T\,ds &= dh - v\,dP \end{aligned}\right\} \xrightarrow{\text{de donde}} \delta q_{\text{rev}} = dh - v\,dP$$

Y combinando estas ecuaciones llegamos a

$$-\delta w_{\text{rev}} = v\,dP + d\text{ec} + d\text{ep}$$

Lo que nos da una expresión para el **trabajo realizado (específico)**:

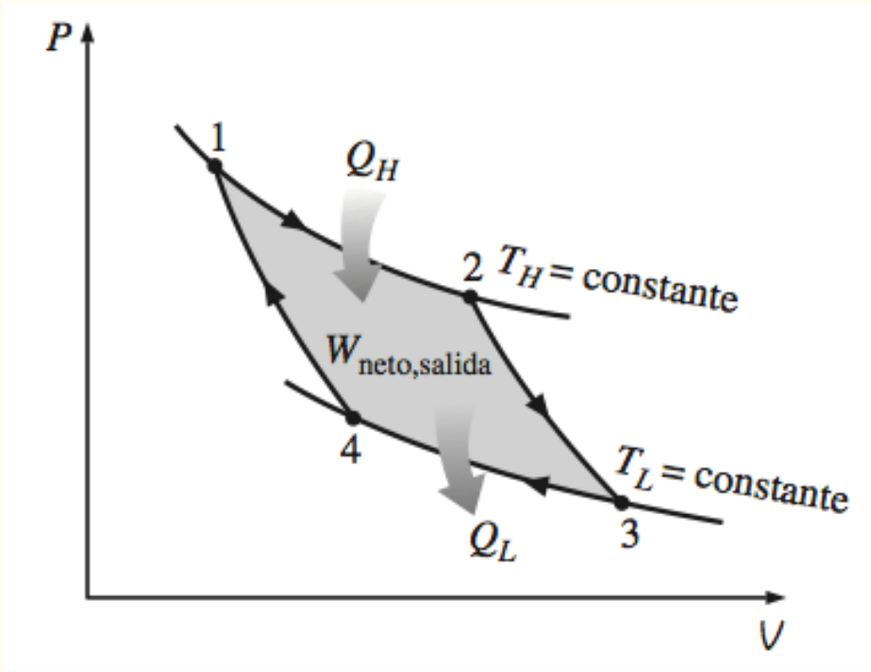
$$w_{\text{rev}} = -\int_1^2 v\,dP - \Delta\text{ec} - \Delta\text{ep}$$

Eficiencia Isentrópica

Hemos visto que las irreversibilidades siempre degradan el desempeño de cualquier dispositivo

Cuando vimos dispositivos cíclicos (como máquinas térmicas o refrigeradores), ¿cómo determinamos los límites teóricos de funcionamiento?

Respuesta: Considerando un ciclo reversible idealizado (de Carnot)



Este ciclo modelo permitió, entre otras cosas, determinar la eficiencia máxima que se puede alcanzar.

Eficiencia Isentrópica

¿Qué pasa si ahora tenemos un dispositivo de flujo estacionario (turbina, tobera, compresor…etc)?

Podemos también considerar un proceso ideal que nos permita determinar sus límites. ¿Qué tipo de proceso tiene que ser?

Por lo general estos dispositivos se diseñan para ser adiabáticos (o casi)

Tiene que ser reversible para maximizar el desempeño

Respuesta: un proceso adiabático reversible (es decir isentrópico)

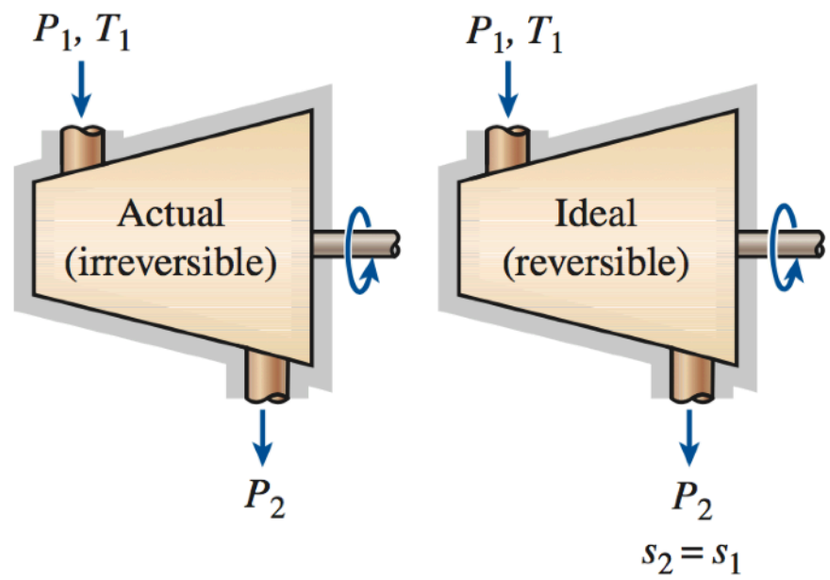


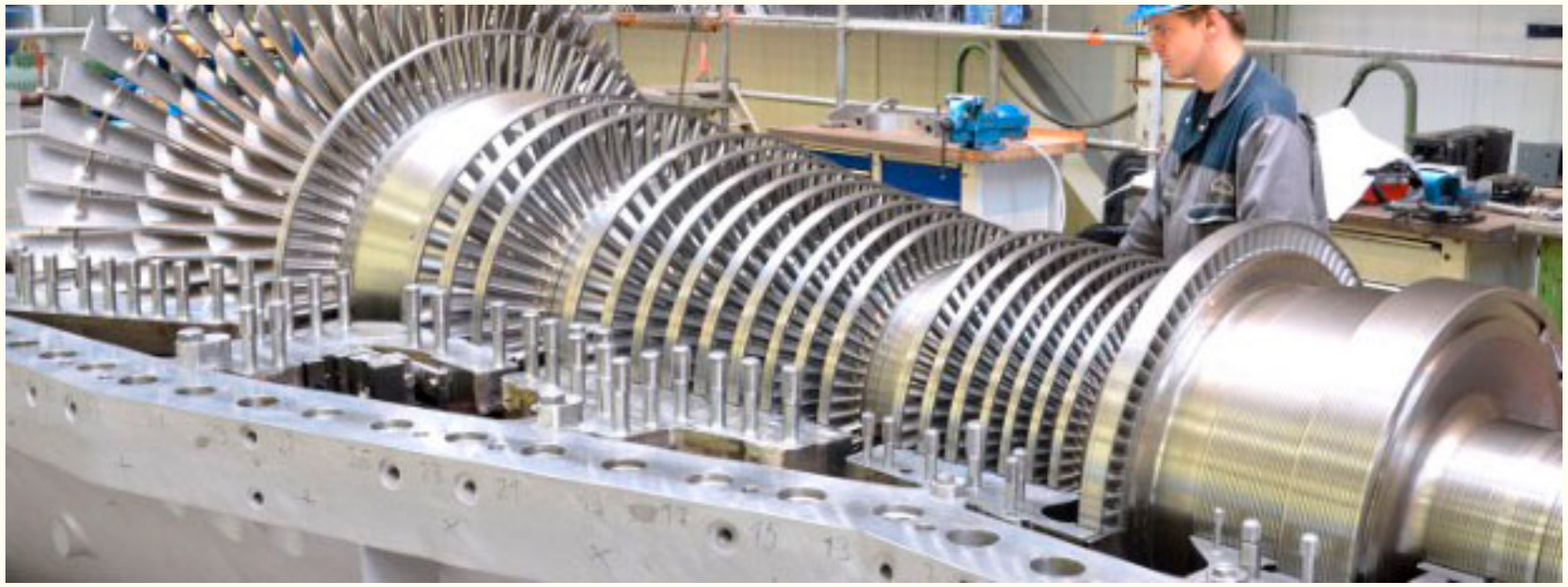
FIGURA 7-48

El proceso isentrópico no incluye irreversibilidades y sirve como proceso ideal para los dispositivos adiabáticos.

Experimento

Aprovechando que estamos hablando de turbinas, hagamos un experimento relacionado al vapor sobrecalentado.

En una turbina de vapor, la principal fuente de energía es la energía interna del vapor, y no su energía cinética ni potencial.



¡Esta energía es tanta que hasta se puede encender un fósforo nomás al ponerlo en contacto!

“Superheated steam” https://www.youtube.com/watch?v=R9uvIhgVz04&t=3s

Eficiencia Isentrópica de una Turbina

El parámetro que cuantifica qué tanto un dispositivo real se aproxima a uno idealizado se llama **“eficiencia isentrópica”** o **“eficiencia adiabática”**

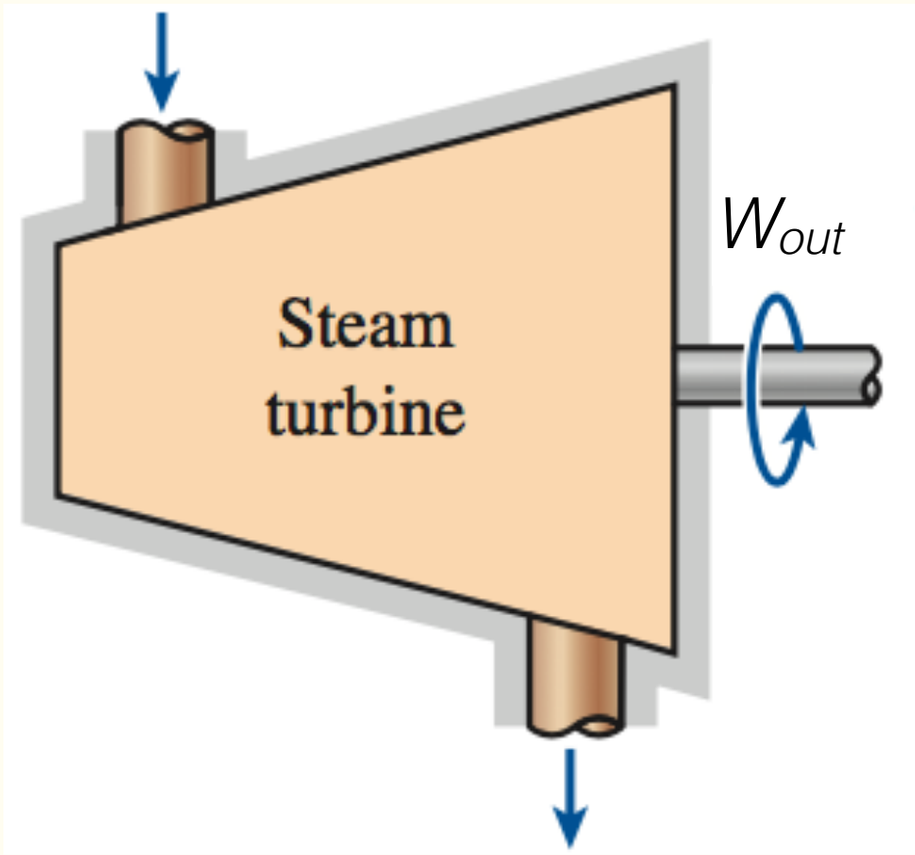
Para una turbina, ¿cómo se define?

$$\eta_T = \frac{\text{Trabajo real de la turbina}}{\text{Trabajo isentrópico de la turbina}}$$

$$\eta_T = \frac{w_a}{w_s}$$

trabajo que produce la turbina en realidad dado un cierto estado inicial del vapor

trabajo que produciría la turbina si el proceso fuera isentrópico, dado el mismo estado inicial del vapor

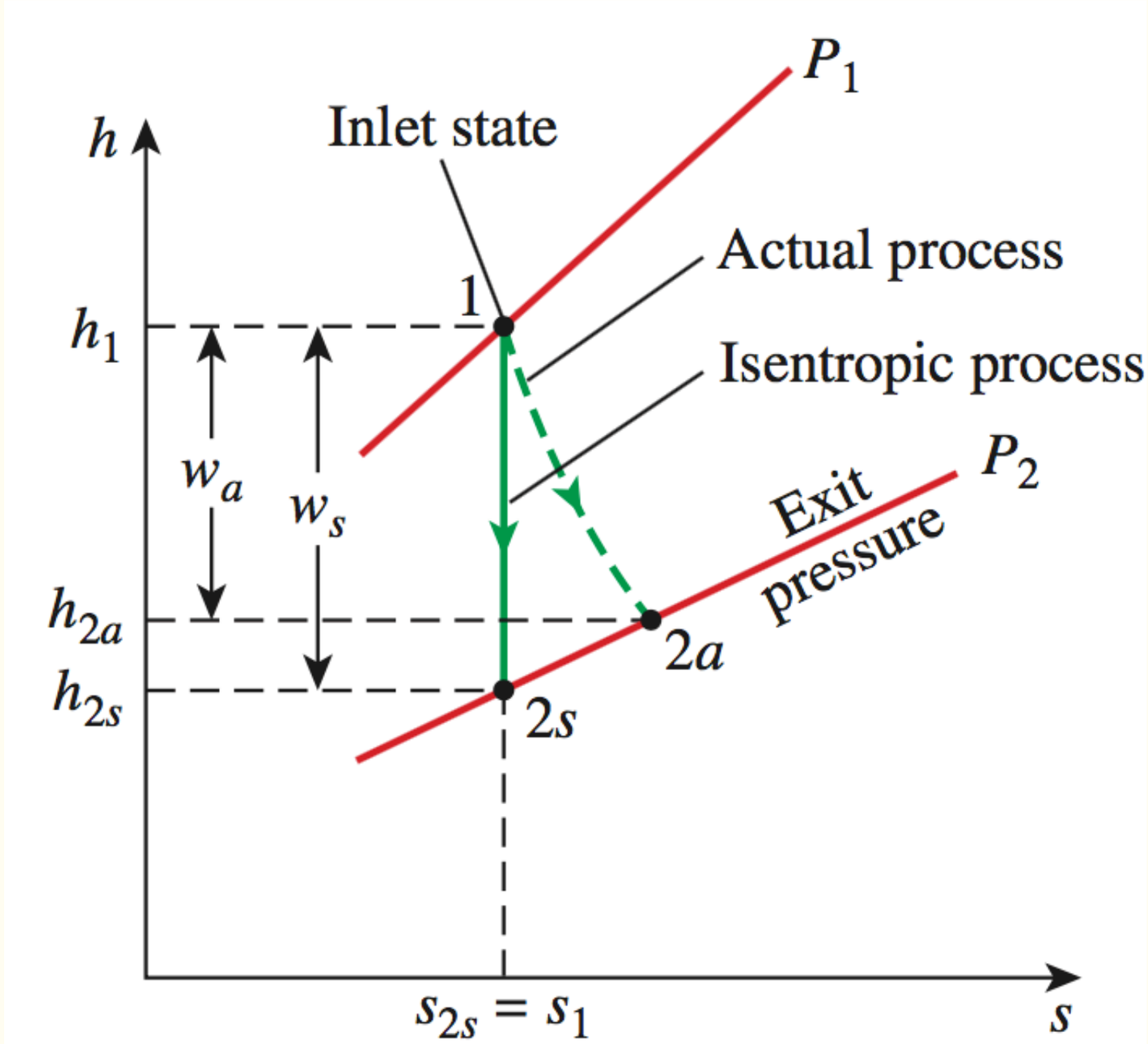


Eficiencia Isentrópica de una Turbina

Ignorando los cambios en energía cinética y potencial, la eficiencia isentrópica para una turbina se simplifica a:

$$\eta_{turbina} = \frac{h_1 - h_{2a}}{h_1 - h_{2s}}$$

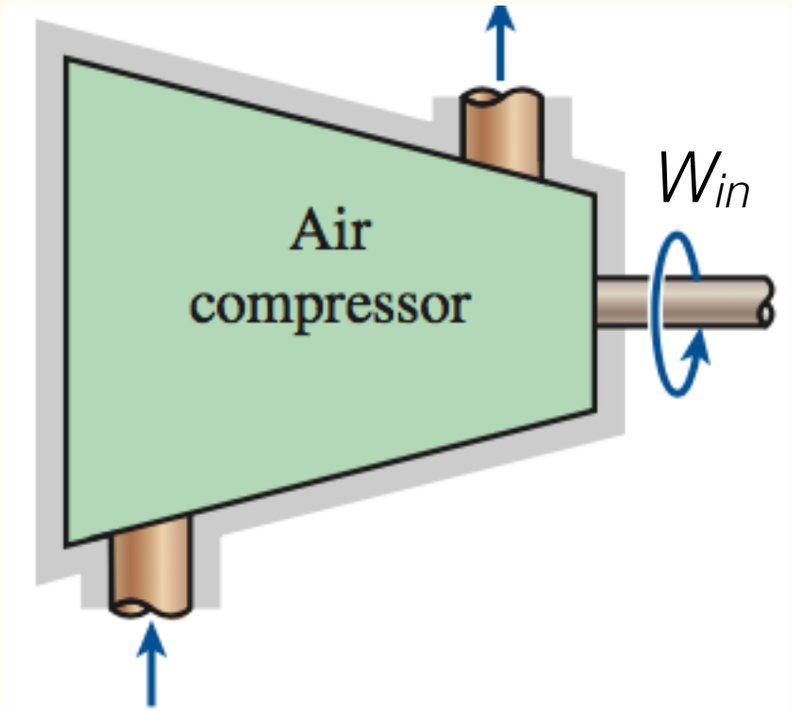
- h_{2a}: Entalpía de salida real
- h_{2s}: Entalpía de salida isoentrópica
- h_1: Entalpía inicial

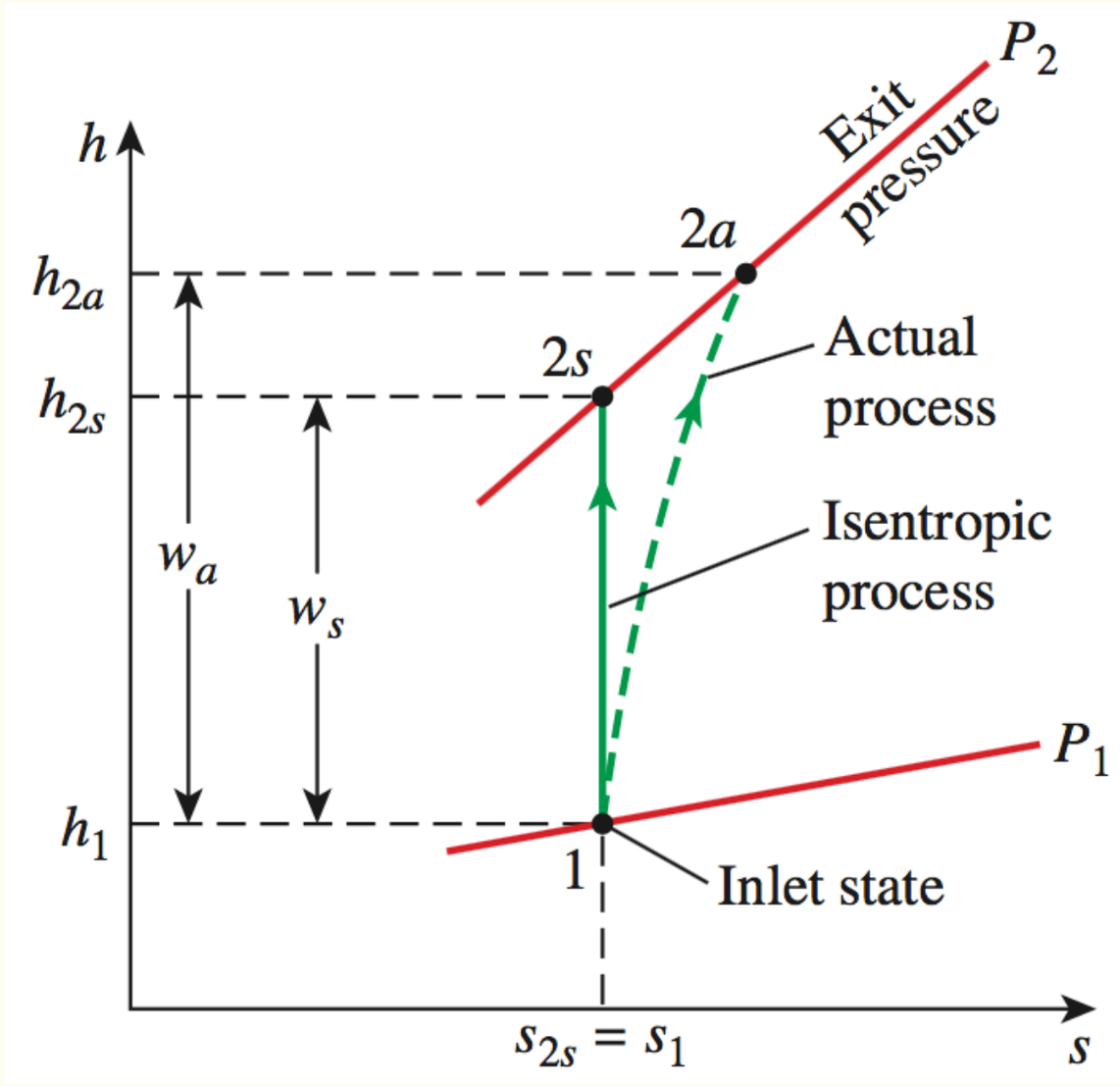


Una buena turbina puede tener una η_T de hasta 90%

Nota: no se recomienda recordar fórmulas como ésta de memoria, ya que es muy fácil derivarlas si se recuerda lo aprendido bajo Sistemas Abiertos

Eficiencia Isentrópica de Compresores y Bombas





$$\eta_C = \frac{\text{Trabajo isentrópico del compresor}}{\text{Trabajo real del compresor}} = \frac{w_s}{w_a}$$

Ignorando los cambios en energía cinética y potencial, la eficiencia isentrópica para un compresor se simplifica a: →

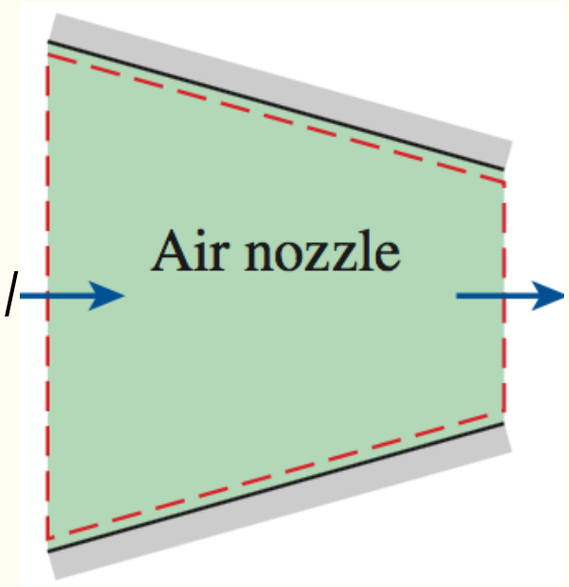
Entalpía de salida isoentrópica — Entalpía inicial

$$\eta_{compresor} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_{2a} - h_1}$$

Entalpía de salida real

Un buen compresor puede tener una η_C de 80-90%

Eficiencia Isentrópica de Toberas



estado inicial → → *estado final*

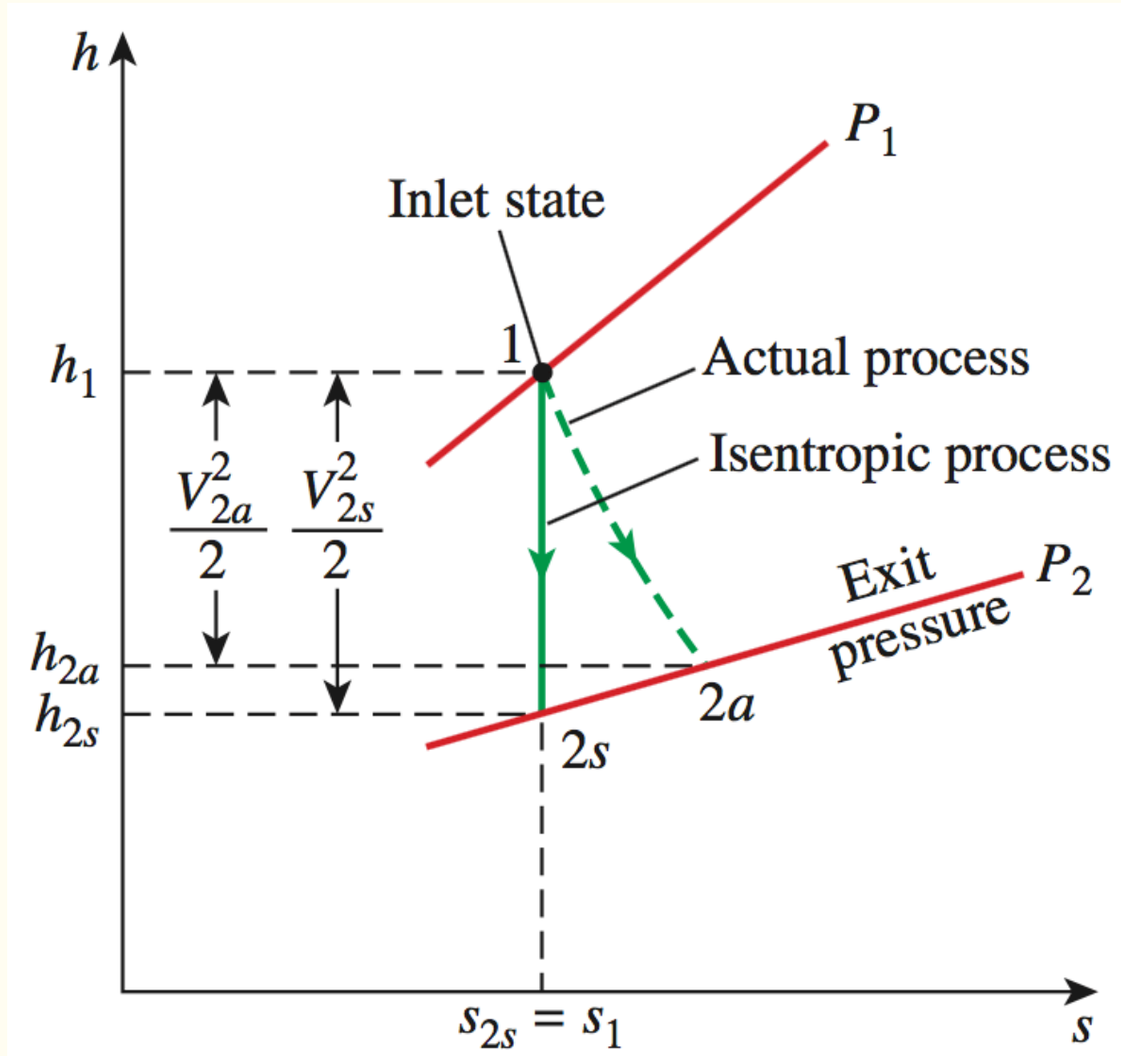
Una tobera sirve para acelerar un fluido

$$\eta_N = \frac{\text{EC real a la salida de la tobera}}{\text{EC isentrópica a la salida de la tobera}} = \frac{V_{2a}^2}{V_{2s}^2}$$

Si la velocidad de entrada es muy pequeña comparada a la de salida, esto se reduce a:

Entalpía inicial → h_{in}; Entalpía de salida real → $h_{out,a}$; Entalpía de salida isoentrópica → $h_{out,s}$

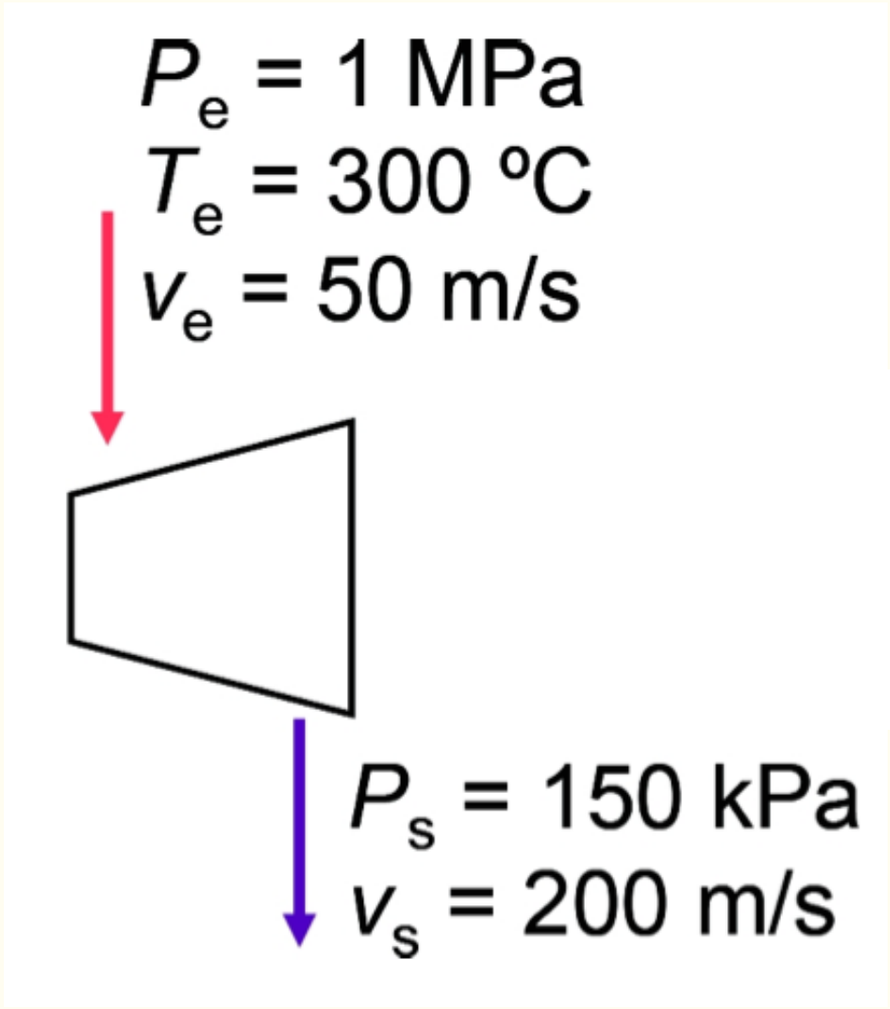
$$\eta_{tobera} = \frac{h_{in} - h_{out,a}}{h_{in} - h_{out,s}}$$



Ejemplo #1: Eficiencia Isentrópica de una Turbina de Vapor

(no en libros, con solución completa)

En una turbina a vapor el vapor entra a 300°C, 1MPa y a 50m/s. A la salida, el vapor está a 150kPa y tiene una velocidad de 200m/s. Determine el trabajo por unidad de masa producido por esta turbina asumiendo que es adiabática y reversible. Luego determine la eficiencia isentrópica si el trabajo real por unidad de masa producido por esta turbina es de 300kJ/kg



Conservación de masa

$$\dot{m}_{salida} = \dot{m}_{entrada} = \dot{m}$$

Primera ley ó Conservación de energía

$$h_s - h_e + \frac{v_s^2 - v_e^2}{2} + g\,(z_s - z_e) = q - w$$

(Nótese que no podemos aplicar ciegamente la fórmula de η_T de tres diapositivas atrás ya que aquí nos piden tomar en cuenta la energía cinética)

Ejemplo #1 (Solución)

P_e = 1 MPa
T_e = 300 ºC
v_e = 50 m/s



P_s = 150 kPa
v_s = 200 m/s

Proceso adiabático $q = 0$ y $\Delta z \approx 0$

$$h_e + \frac{v_e^2}{2} = h_s + \frac{v_s^2}{2} + w$$

$$\sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum \dot{m}_{entra}\, s_{entra} - \sum \dot{m}_{sale}\, s_{sale} + \dot{S}_{gen} = \frac{dS_{vc}}{dt}$$

En condiciones de flujo estacionario $\longrightarrow dS_{vc}/dt = 0$,

$$\sum_{vc} \frac{\dot{Q}_{vc}}{T} + \sum \dot{m}_e\, s_e - \sum \dot{m}_s\, s_s + \dot{S}_{gen} = 0$$

Proceso es adiabático $Q_{vc} = 0$ y reversible $s_{gen} = 0$:

$$s_e = s_s$$

Ejemplo #1 (Solución)

TABLE A–6

Superheated water (*Continued*)

T °C	*v* m³/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K	*v* m³/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K	*v* m³/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K
	P = 1.00 MPa (179.88°C)				*P* = 1.20 MPa (187.96°C)				*P* = 1.40 MPa (195.04°C)			
Sat.	0.19437	2582.8	2777.1	6.5850	0.16326	2587.8	2783.8	6.5217	0.14078	2591.8	2788.9	6.4675
200	0.20602	2622.3	2828.3	6.6956	0.16934	2612.9	2816.1	6.5909	0.14303	2602.7	2803.0	6.4975
250	0.23275	2710.4	2943.1	6.9265	0.19241	2704.7	2935.6	6.8313	0.16356	2698.9	2927.9	6.7488
300	0.25799	2793.7	3051.6	7.1246	0.21386	2789.7	3046.3	7.0335	0.18233	2785.7	3040.9	6.9553
350	0.28250	2875.7	3158.2	7.3029	0.23455	2872.7	3154.2	7.2139	0.20029	2869.7	3150.1	7.1379
400	0.30661	2957.9	3264.5	7.4670	0.25482	2955.5	3261.3	7.3793	0.21782	2953.1	3258.1	7.3046
500	0.35411	3125.0	3479.1	7.7642	0.29464	3123.4	3477.0	7.6779	0.25216	3121.8	3474.8	7.6047
600	0.40111	3297.5	3698.6	8.0311	0.33395	3296.3	3697.0	7.9456	0.28597	3295.1	3695.5	7.8730
700	0.44783	3476.3	3924.1	8.2755	0.37297	3475.3	3922.9	8.1904	0.31951	3474.4	3921.7	8.1183
800	0.49438	3661.7	4156.1	8.5024	0.41184	3661.0	4155.2	8.4176	0.35288	3660.3	4154.3	8.3458
900	0.54083	3853.9	4394.8	8.7150	0.45059	3853.3	4394.0	8.6303	0.38614	3852.7	4393.3	8.5587
1000	0.58721	4052.7	4640.0	8.9155	0.48928	4052.2	4639.4	8.8310	0.41933	4051.7	4638.8	8.7595
1100	0.63354	4257.9	4891.4	9.1057	0.52792	4257.5	4891.0	9.0212	0.45247	4257.0	4890.5	8.9497
1200	0.67983	4469.0	5148.9	9.2866	0.56652	4468.7	5148.5	9.2022	0.48558	4468.3	5148.1	9.1308
1300	0.72610	4685.8	5411.9	9.4593	0.60509	4685.5	5411.6	9.3750	0.51866	4685.1	5411.3	9.3036

Para las condiciones de entrada del vapor **[Tabla A-6]**,

$$h_e = 3051.6 \text{ kJ/kg} \qquad s_e = 7.1246 \text{ kJ/kg K}$$

La entropía del vapor a la salida es $s_s = s_e = 7.1246$ kJ/kg K.

Ejemplo #1 (Solución)

¿En qué estado está el agua a la salida?

TABLE A–5

Saturated water—Pressure table

		Specific volume, m^3/kg		*Internal energy,* kJ/kg			*Enthalpy,* kJ/kg			*Entropy,* kJ/kg · K		
Press., P kPa	Sat. temp., T_{sat} °C	Sat. liquid, v_f	Sat. vapor, v_g	Sat. liquid, u_f	Evap., u_{fg}	Sat. vapor, u_g	Sat. liquid, h_f	Evap., h_{fg}	Sat. vapor, h_g	Sat. liquid, s_f	Evap., s_{fg}	Sat. vapor, s_g
1.0	6.97	0.001000	129.19	29.302	2355.2	2384.5	29.303	2484.4	2513.7	0.1059	8.8690	8.9749
1.5	13.02	0.001001	87.964	54.686	2338.1	2392.8	54.688	2470.1	2524.7	0.1956	8.6314	8.8270
2.0	17.50	0.001001	66.990	73.431	2325.5	2398.9	73.433	2459.5	2532.9	0.2606	8.4621	8.7227
2.5	21.08	0.001002	54.242	88.422	2315.4	2403.8	88.424	2451.0	2539.4	0.3118	8.3302	8.6421
3.0	24.08	0.001003	45.654	100.98	2306.9	2407.9	100.98	2443.9	2544.8	0.3543	8.2222	8.5765
4.0	28.96	0.001004	34.791	121.39	2293.1	2414.5	121.39	2432.3	2553.7	0.4224	8.0510	8.4734
5.0	32.87	0.001005	28.185	137.75	2282.1	2419.8	137.75	2423.0	2560.7	0.4762	7.9176	8.3938
7.5	40.29	0.001008	19.233	168.74	2261.1	2429.8	168.75	2405.3	2574.0	0.5763	7.6738	8.2501
10	45.81	0.001010	14.670	191.79	2245.4	2437.2	191.81	2392.1	2583.9	0.6492	7.4996	8.1488
15	53.97	0.001014	10.020	225.93	2222.1	2448.0	225.94	2372.3	2598.3	0.7549	7.2522	8.0071
20	60.06	0.001017	7.6481	251.40	2204.6	2456.0	251.42	2357.5	2608.9	0.8320	7.0752	7.9073
25	64.96	0.001020	6.2034	271.93	2190.4	2462.4	271.96	2345.5	2617.5	0.8932	6.9370	7.8302
30	69.09	0.001022	5.2287	289.24	2178.5	2467.7	289.27	2335.3	2624.6	0.9441	6.8234	7.7675
40	75.86	0.001026	3.9933	317.58	2158.8	2476.3	317.62	2318.4	2636.1	1.0261	6.6430	7.6691
50	81.32	0.001030	3.2403	340.49	2142.7	2483.2	340.54	2304.7	2645.2	1.0912	6.5019	7.5931
75	91.76	0.001037	2.2172	384.36	2111.8	2496.1	384.44	2278.0	2662.4	1.2132	6.2426	7.4558
100	99.61	0.001043	1.6941	417.40	2088.2	2505.6	417.51	2257.5	2675.0	1.3028	6.0562	7.3589
101.325	99.97	0.001043	1.6734	418.95	2087.0	2506.0	419.06	2256.5	2675.6	1.3069	6.0476	7.3545
125	105.97	0.001048	1.3750	444.23	2068.8	2513.0	444.36	2240.6	2684.9	1.3741	5.9100	7.2841
150	111.35	0.001053	1.1594	466.97	2052.3	2519.2	467.13	2226.0	2693.1	1.4337	5.7894	7.2231

¡Vapor Húmedo! (ya que $s_f < s_s < s_g$ a 150kPa)

Ejemplo #1 (Solución)

Para las condiciones de salida, los valores de h y s para el líquido saturado y para el cambio de fase **[Tabla A-5]** son

$$h_f = 467.13 \text{ kJ/kg} \qquad s_f = 1.4337 \text{ kJ/kg K}$$

$$h_{fg} = 2226.0 \text{ kJ/kg} \qquad s_{fg} = 5.7894 \text{ kJ/kg K}$$

Podemos calcular la calidad:

$$s_s = 7.1246 \text{ kJ/kg K} = s_f + x\, s_{fg} = 1.4337 \text{ kJ/kg K} + x\, 5.7894 \text{ kJ/kg K}$$

$$x = 0.983$$

y entonces:

$$h_s = h_f + x\, h_{fg} = 467.13 \text{ kJ/kg} + 0.983 \times 2226.0 \text{ kJ/kg} = 2655.3 \text{ kJ/kg}$$

Ejemplo #1 (Solución)

Reemplazando en la ecuación de la Primera ley,

$$w_s = h_e + \frac{v_e^2}{2 \times 1000} - h_s - \frac{v_s^2}{2 \times 1000} = \mathbf{377.5}\ \text{kJ/kg}$$

La eficiencia isentrópica para una turbina se define como:

$$\eta_T = \frac{w_a}{w_s}$$

Por lo que:

$$\eta_T = \frac{300}{376.3} = 0.79$$

¡Listo!



¡Terminamos con Entropía!

A continuación se incluyen algunos problemas extra que no hicimos con clase. Algunos tienen la solución entera. Espero les sirvan.



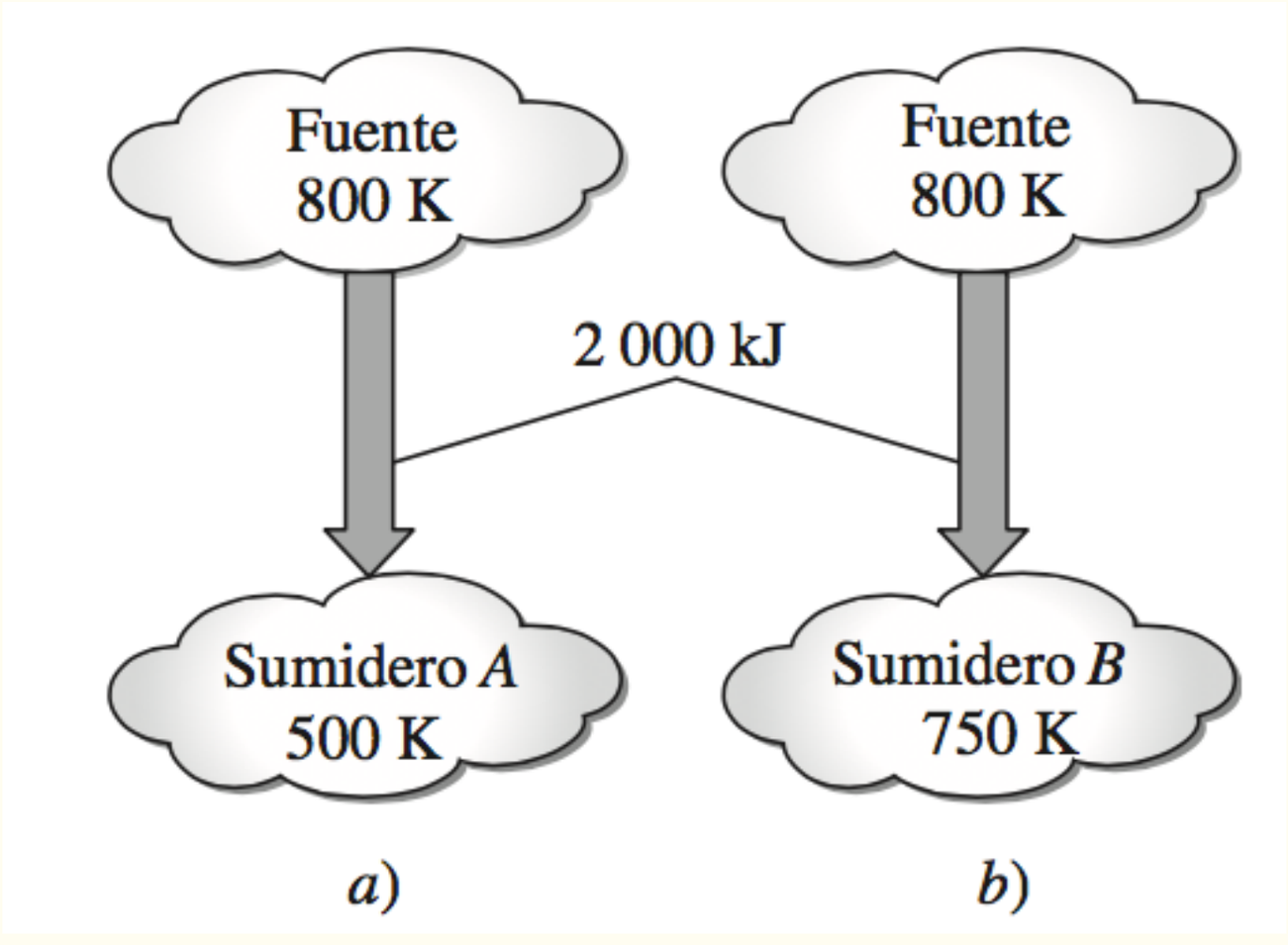
Nota: se le agradece a al Profesora Griselda García por su ayuda en la compilación de algunos de estos problemas

Ejercicio #1

(Ejemplo Resuelto 7.2 del C&B, con solución)

EJEMPLO 7-2 **Generación de entropía durante los procesos de transferencia de calor**

Una fuente de calor a 800 K pierde 2 000 kJ de calor hacia un sumidero a *a*) 500 K y *b*) 750 K. Determine qué proceso de transferencia de calor es más irreversible.



<u>Preguntas conceptuales:</u>

¿Por qué esperamos entropía generada?

¿Cúal de los dos casos espera usted que sea más irreversible?

Solución Ejercicio #1

El proceso de transferencia de calor debido a una diferencia finita de temperaturas es irreversible. Por ende al considerar la fuente + entorno debemos encontrar que hay entropía generada.

Podemos considerar la fuente y el sumidero como el sistema total. Necesitamos considerar que hay algún tipo de división o material entre ambos, ya que la temperatura no puede brincar bruscamente de un valor a otro. Sin embargo, como descrito en el libro, se puede considerar que esta división no contribuye al cambio de entropía total ($\Delta S_{division} = 0$)

Como aquí se transfiere calor de forma isotérmica (a T=constante), no hay transferencia de calor debido a diferencias finitas de temperatura dentro de los reservorios y los procesos son internamente reversibles. Nos queda

a) Para el proceso de transferencia de calor a un sumidero a 500 K:

$$\Delta S_{\text{fuente}} = \frac{Q_{\text{fuente}}}{T_{\text{fuente}}} = \frac{-2\,000\ \text{kJ}}{800\ \text{K}} = -2.5\ \text{kJ/K}$$

$$\Delta S_{\text{sumidero}} = \frac{Q_{\text{sumidero}}}{T_{\text{sumidero}}} = \frac{2\,000\ \text{kJ}}{500\ \text{K}} = +4.0\ \text{kJ/K}$$

y

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{fuente}} + \Delta S_{\text{sumidero}} = (-2.5 + 4.0)\ \text{kJ/K} = \mathbf{1.5\ kJ/K}$$

Solución Ejercicio #1

b) Si se repiten los cálculos del inciso *a*) para una temperatura de 750 K en el sumidero, obtenemos

$$\Delta S_{\text{fuente}} = -2.5\ \text{kJ/k}$$

$$\Delta S_{\text{sumidero}} = +2.7\ \text{kJ/K}$$

y

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = (-2.5 + 2.7)\ \text{kJ/K} = \mathbf{0.2\ kJ/K}$$

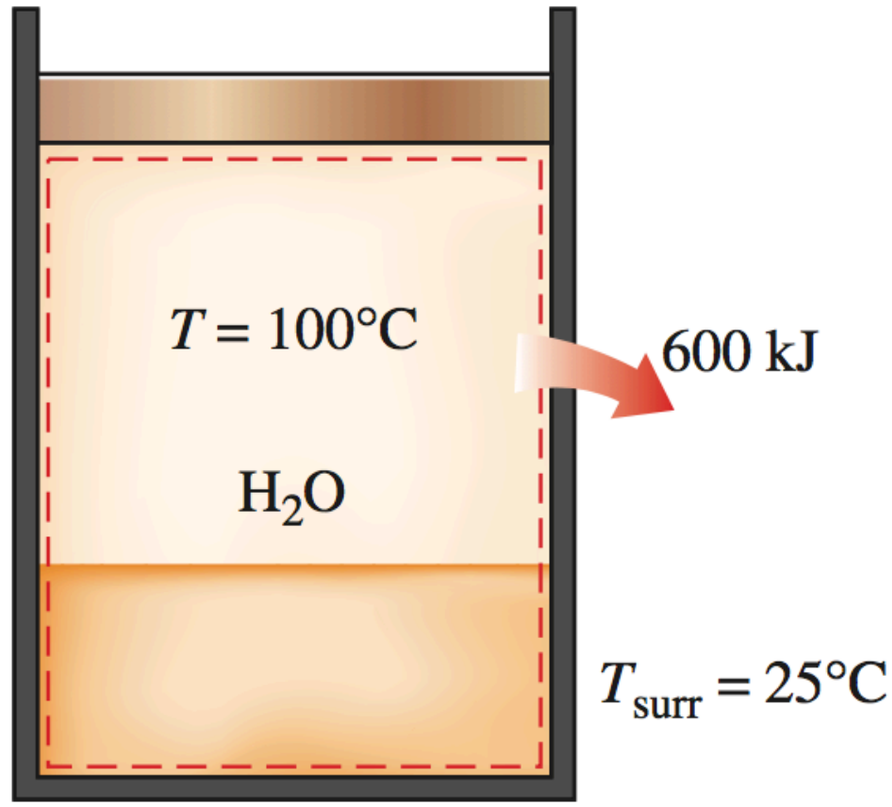
Como esperado, las irreversibilidades (y por ende la entropía generada) en una transferencia de calor con diferencia finita de temperatura son mayores cuando la diferencia de temperatura es mayor

(y cuando la diferencia de temperaturas es cero, como en Carnot en donde se transfiere calor de forma isotérmica, no hay irreversibilidades).

Ejercicio #2

(Ejemplo resuelto 7.21 en C&B)

Un dispositivo de cilindro-émbolo sin fricción contiene una mezcla saturada de líquido y vapor de agua a 100 °C. Durante un proceso de presión constante, 600 kJ de calor se transfieren al aire circundante que se halla a 25 °C. Como resultado, la parte de vapor dentro del cilindro se condensa. Determine *a*) el cambio de entropía del agua y *b*) la generación de entropía total durante este proceso de transferencia de calor.



(resolver en pizarra)

Respuestas: (a) ΔS=0.40 kJ/K, (b) S_{gen}=0.40 kJ/K

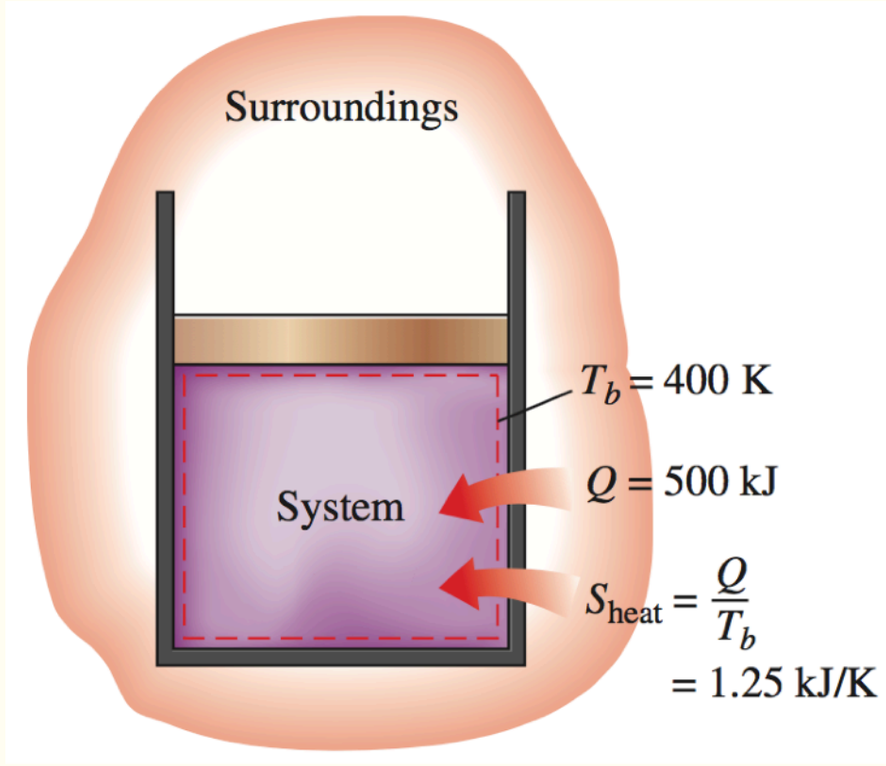
Nota: para el (a) hay que tomar el sistema como la mezcla hasta la pared interna, que está a 100°C. Para el (b) hay que extender el sistema hasta la pared externa que está a 25°C (ver siguiente diapositiva).

Comentarios sobre el ejercicio #2

La transferencia de calor debido a diferencia finita de temperaturas es irreversible (por lo que el inciso b del problema salió ≠0). Sin embargo, **cuando un sistema intercambia calor con su entorno de forma isotérmica (T=constante) y la pared está a la misma T entonces el proceso es internamente irreversible, por lo que:**

$$\Delta S = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = \frac{Q}{T}$$

transferencia isotérmica de calor:



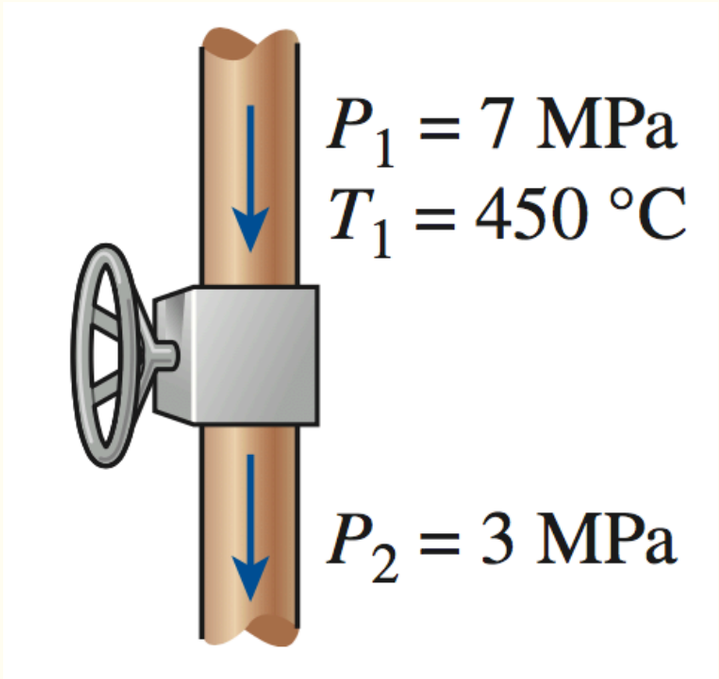
Esto es ya porque si la frontera interna está a la misma temperatura del sistema no hay intercambios de calor debido a diferencias finitas de temperatura dentro del sistema. De la misma forma, si el proceso no fuera isotérmico habría gradientes de temperatura dentro de él al momento de transferir calor y no podría ser internamente reversible.

Sin embargo, la pared externa no está a 100°C sino a 25°C. Por ende en las paredes del cilindro hay transferencia de calor debido a diferencias finitas de temperaturas y ahí se genera la entropía. A pesar de esto es válido asumir que $\Delta S_{pared}=0$ ya que está en estado estacionario.

Ejercicio #3

(Ejemplo resuelto 7.18 en C&B)

Durante un proceso de flujo estacionario, vapor de agua a 7 MPa y 450°C es estrangulado en una válvula a una presión de 3 MPa. Determine la entropía generada durante este proceso y verifique si se satisface el principio de incremento de entropía.



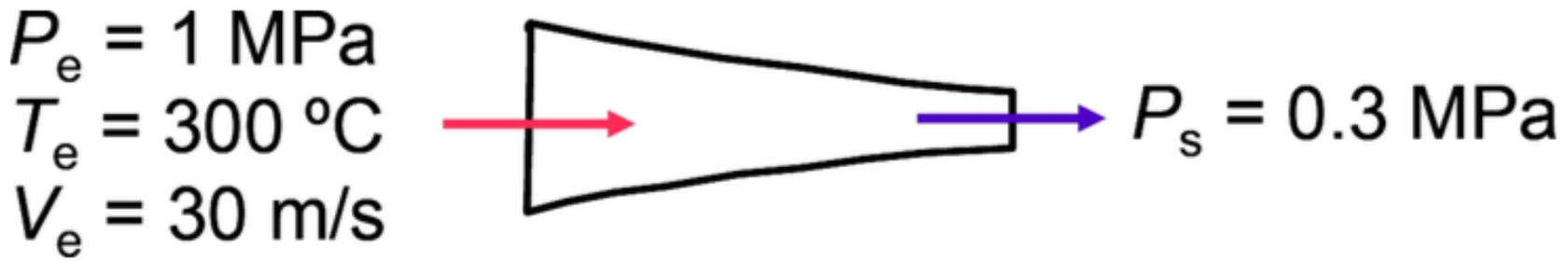
(resolver en pizarra)

Respuesta: s_{gen}=0.3693 kJ/(kg K)

Ejercicio #4

(no en libros, con solución completa)

Vapor fluye adiabáticamente a través de una tobera. La entrada se produce a 1 MPa y 300^{o}C, con velocidad de 30 m/s. la presión del vapor a la salida es 0.3 MPa. Determine la velocidad de salida de vapor, suponiendo un proceso reversible, adiabático y estacionario. Muestre el proceso en el diagrama $T - s$.



$$\dot{m}_s = \dot{m}_e$$

Para las condiciones de entrada del vapor,

h_e = 3051.6 kJ/kg $\qquad$ s_e = 7.1246 kJ/kg K $\qquad$ **[Tabla A-6]**

A $P = P_e$, la entropía del vapor saturado es s_g = 6.5850 kJ/kg K **[Tabla A-5]**

Ejercicio #4 (Solución)

$s_e > s_g \quad \longrightarrow \quad$ el vapor entra supercalentado

En la salida, P_s = 0.3 MPa y, como el proceso es adiabático y reversible, $s_s = s_e$ = 7.1246 kJ/kg K

Según la Primera Ley, la velocidad de salida viene dada por

$$\frac{v_s^2}{2} = h_e + \frac{v_e^2}{2} - h_s$$

¿cuánto vale h_s y T_s?

De la **[Tabla A-6]** tenemos que

T_1 = 150^{o}C	h_1 = 2761.2 kJ/kg	s_1 = 7.0792 kJ/kg K
T_2 = 200^{o}C	h_2 = 2865.9 kJ/kg	s_2 = 7.3112 kJ/kg K

Ejercicio #4 (Solución)

Usando interpolación lineal,

$$s = s_o + \alpha\,(T - T_o) \qquad h = h_o + \beta\,(T - T_o)$$

T_o = 150^{o}C $\quad$ s_o = 7.0792 kJ/kg K $\quad$ h_o = 2761.2 kJ/kg

$\alpha = (s_2 - s_1)/(T_2 - T_1) = 0.00464$ kJ/kg K^2

$\beta = (h_2 - h_1)/(T_2 - T_1) = 2.094$ kJ/kg K

Luego,

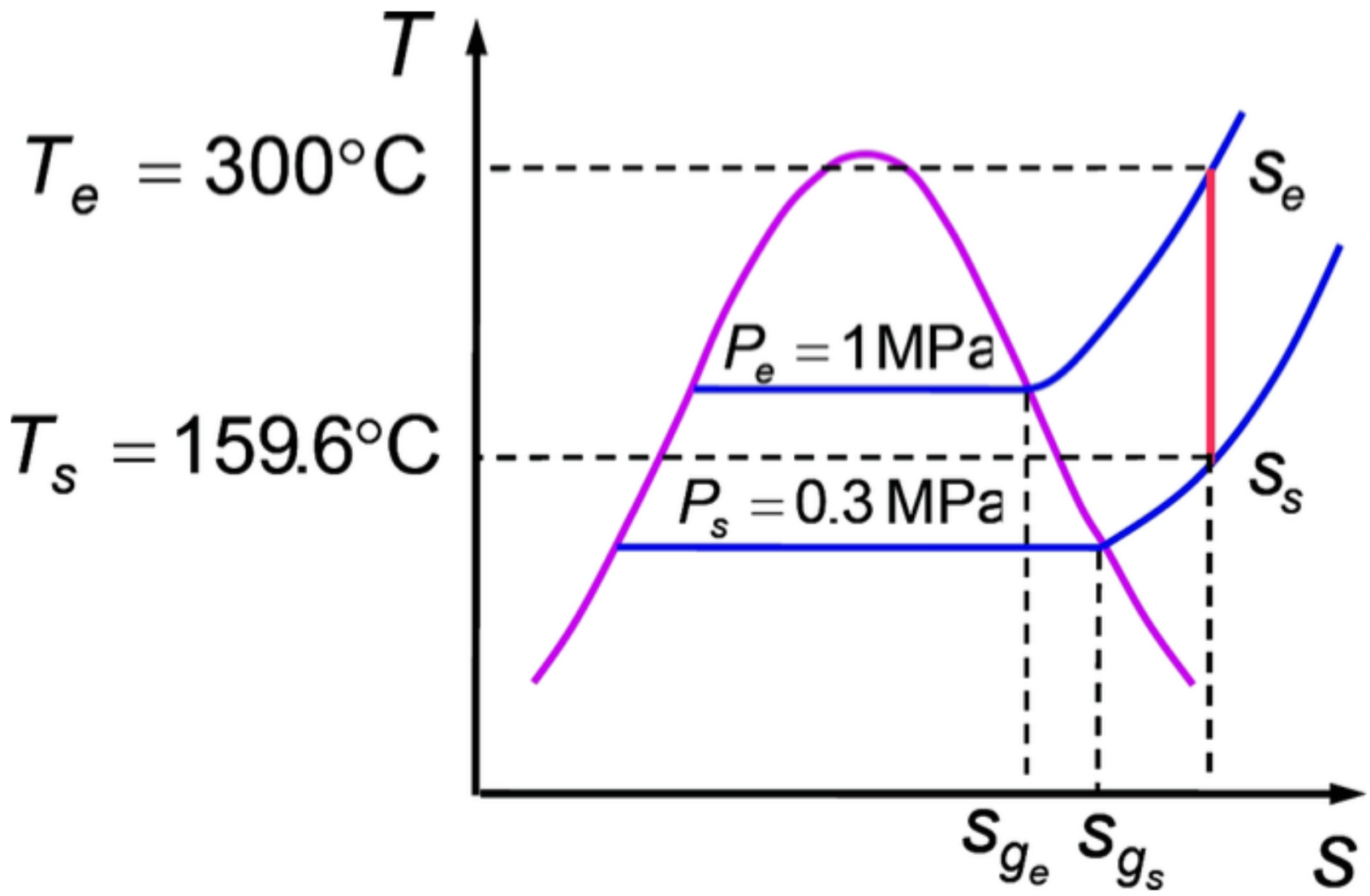
$$s = s_s = s_o + \alpha\,(T_s - T_o) \longrightarrow T_s = 159{,}8^oC \longrightarrow h_s = 2781{,}7 \text{kJ/kg}$$

Reemplazando los valores obtenidos en la ecuación de la Primera Ley,

$$\frac{v_s^2}{2} = h_e + \frac{v_e^2}{2} - h_s \longrightarrow v_s = 735 \text{ m/s}$$

Ejercicio #4 (Solución)

Gráfico del proceso en un diagram $T - s$



Próxima clase: ciclos termodinámicos

