



Ideas que dan forma a la física

Hay procesos que son irreversibles

(Aprovechar las oportunidades)

Prof. J Güémez

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Cantabria

Santander, enero 2019

Aprovechar las oportunidades. Hay procesos irreversibles

En la naturaleza, muchos procesos se producen de forma espontánea, sin intervención de seres vivos: una piedra elevada a una cierta altura tiende a caer, un cuerpo caliente tiende a enfriarse, cargas eléctricas diferentes tienden a unirse, etc. Una idea importante en física es la de que siempre que se produzca un proceso de forma espontánea, irreversible, es posible intervenir para, al menos, en parte, obtener energía útil (macroscópica, mecánica, organizada). Una central hidroeléctrica, una central térmica o el transporte de la corriente eléctrica hacen uso de esta idea.

La tendencia de los electrones a descender a capas electrónicas de menor energía permite estimular estas transiciones y obtener radiación láser (Einstein).

Junto con las magnitudes físicas que se conservan, el momento lineal, la energía, etc., también hay magnitudes que no se conservan y aumentan, la entropía, etc., o disminuyen, la función de Gibbs, etc., permitiendo cuantificar las oportunidades, en su caso, perdidas, de obtener energía útil.

El momento lineal tiene una definición mecánica precisa.
El momento lineal de un sistema es igual al momento lineal
del centro de masas. Para un sistema aislado, el momento
lineal se conserva.

El momento lineal no se puede ocultar en modos
microscópicos.

Se le puede seguir bien la pista al momento lineal.
(Leyes de Newton)

Algo semejante se puede decir el momento angular.
(Leyes de la rotación)

Existen energías mecánicas macroscópicas (energía cinética de traslación, energía cinética de rotación, etc.), caracterizadas por variables mecánicas.

Además de las energías macroscópicas, se tienen modos microscópicos de acumular energía (energía térmica interna, calor, etc.).

En determinados procesos, la energía mecánica macroscópica desaparece en modos microscópicos.

El momento lineal tiene un único modo, mecánico, de expresarse.

Por el contrario, la energía puede adoptar diversos modos, entre otros, modos mecánicos macroscópicos y modos microscópicos.

Esto implica que se deben introducir nuevas magnitudes (temperatura, etc.), no mecánicas, para caracterizar los diversos tipos de energías microscópicas, no mecánicas.

Las energías mecánicas macroscópicas se pueden transformar, íntegramente, unas en otras.

Una energía potencial gravitatoria se puede transformar por completo en energía cinética de traslación.

No hay ninguna restricción a que una energía mecánica macroscópica, organizada, se transforme por completo en energía no mecánica microscópica.

Por el contrario, las energías microscópicas, caracterizadas por magnitudes como la temperatura, tienen sus propias leyes de transformación y no se pueden transformar en energías mecánicas, macroscópicas, organizadas, íntegramente.

Primer principio de la termodinámica

Para un sistema termodinámico en equilibrio existe una función de estado operativa energía interna.

Las variaciones de energía interna se pueden medir.

$$\Delta U$$

La energía interna de un sistema aislado se conserva.

$$\Delta U = 0$$

La energía interna de un sistema no aislado puede variar mediante el intercambio de trabajo (energía mecánica, macroscópica, organizada, que se puede transportar y vender) o el intercambio de calor (energía intercambiada bajo una diferencia de temperaturas).

$$\Delta U = W + Q$$

Primer principio de la termodinámica

Para un sistema termodinámico en equilibrio que se desplaza como un todo bajo la acción de fuerzas externas que producen una resultante no nula, el primer principio de la termodinámica se expresa como

$$\sum_k F_k^{\text{ext}} \neq 0$$

$$M \Delta v_{\text{cm}} = \sum_k F_k^{\text{ext}} t_0$$

$$\frac{1}{2} M \Delta v_{\text{cm}}^2 = \Delta K_{\text{cm}} = \sum_k F_k^{\text{ext}} \Delta x_{\text{cm}}$$

$$\Delta K_{\text{cm}} + \Delta U = W + Q$$

Primer principio de la termodinámica

$$\Delta K_{\text{cm}} + \Delta U = W + Q$$

Variación de la energía cinética del centro de masas (leyes de Newton)

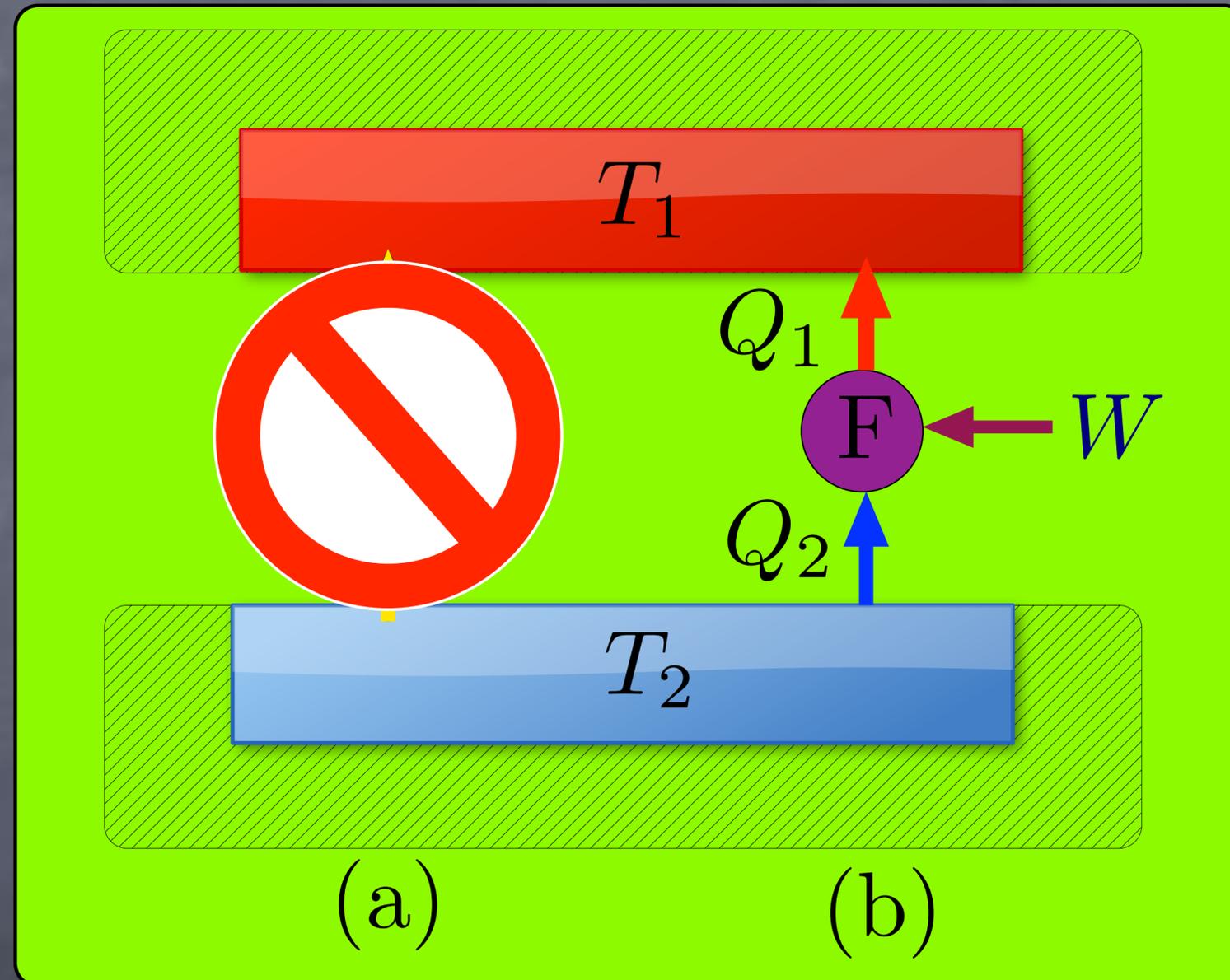
Energía interna: energía cinética interna, energía cinética de rotación, energía térmica, energía en enlaces químicos, etc.

Trabajo de las fuerzas externas. No intervienen ni las fuerzas internas ni las fuerzas que no realizan trabajo.

Calor o trabajos disipativos.

Segundo principio de la termodinámica

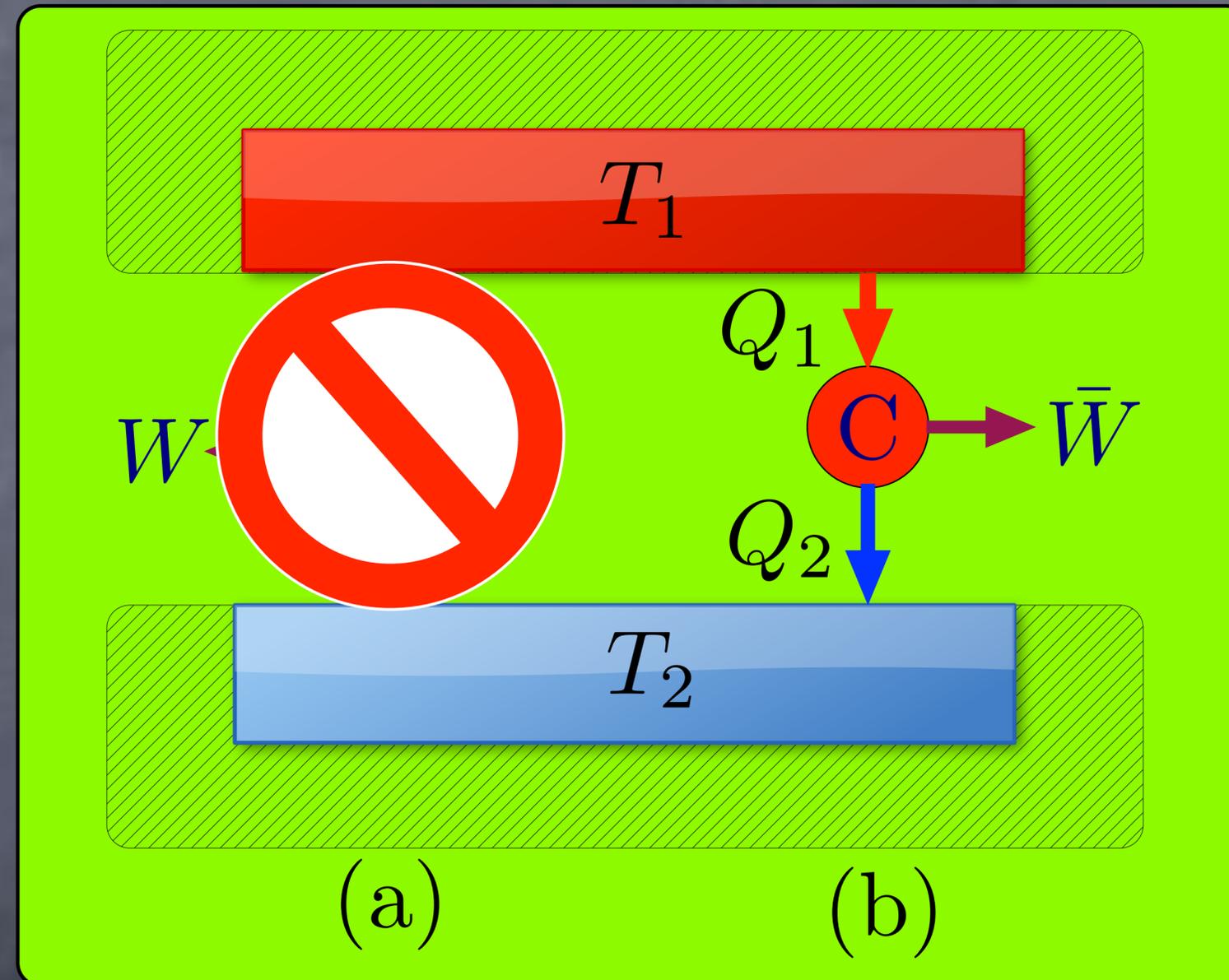
Formulación de Clausius.



El calor no pasa espontáneamente de un cuerpo caliente a un cuerpo frío.

Segundo principio de la termodinámica

Formulación de Kelvin-Planck



No se puede obtener trabajo, en un proceso cíclico, a partir de un único foco térmico.

Segundo principio de la termodinámica

Desigualdad de Clausius

Clausius demostró el siguiente teorema (Teorema de Clausius o Desigualdad de Clausius), que puede considerarse como un enunciado alternativo del Segundo Principio:

La suma de los calores recibidos o cedidos por un cuerpo S en un proceso cíclico, tomados con sus signos respectivos, y divididos por las temperaturas absolutas de los focos de calor que los cedieron o recibieron, es negativa o nula.

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

La igualdad sólo se verifica si el proceso cíclico fuese reversible.

Entropía

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^{(\text{rev})}}{T_i} = 0$$

Para un sistema termodinámico en equilibrio existe una función de estado entropía.

Las variaciones de entropía de un sistema en un proceso se pueden medir. La entropía es una magnitud operativa.

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

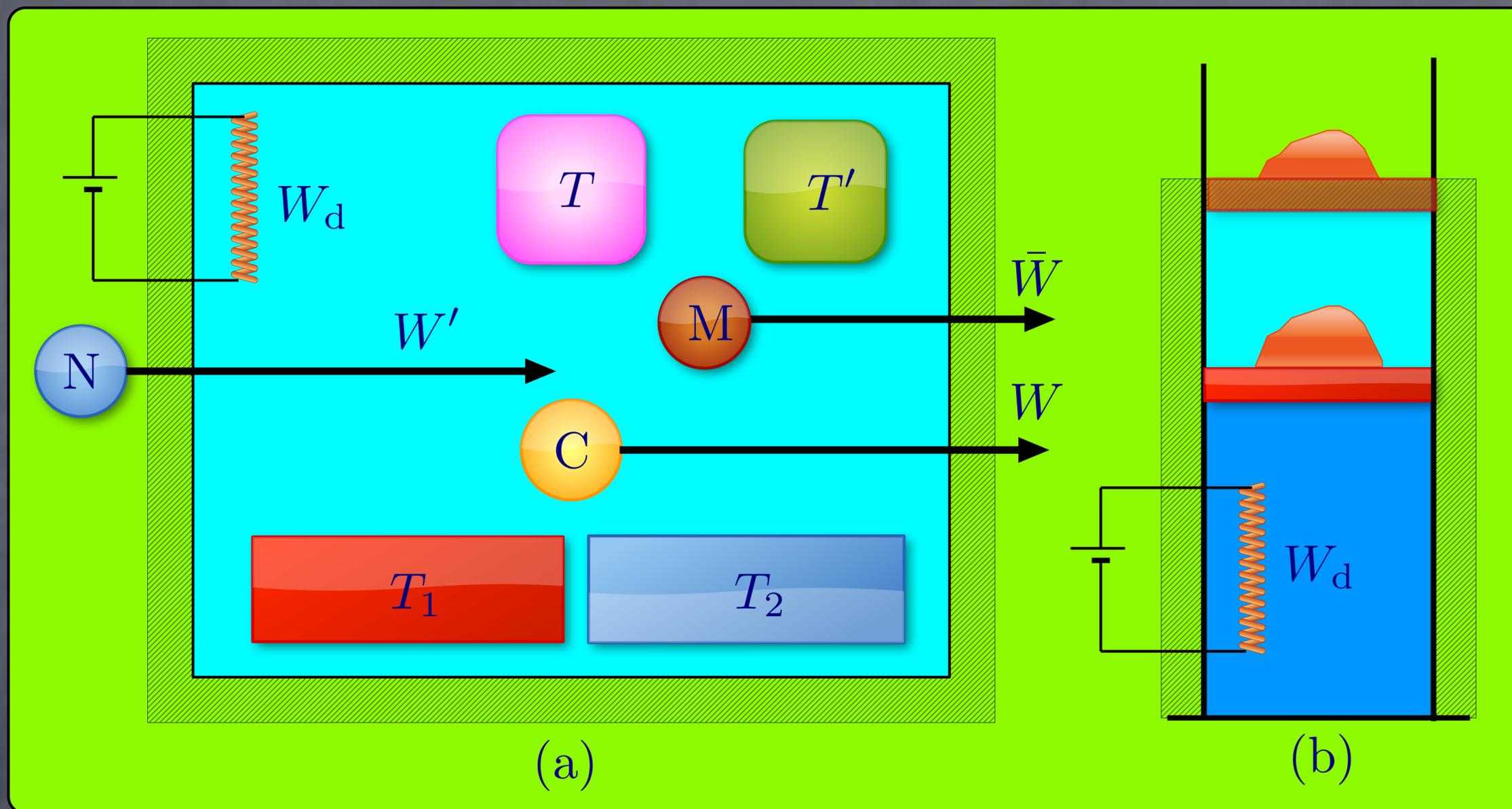
Teorema de Planck de no disminución de la entropía del universo (sistema aislado)

La entropía de un sistema aislado no puede disminuir.
Se conserva en procesos reversibles.
Aumenta en procesos irreversibles.

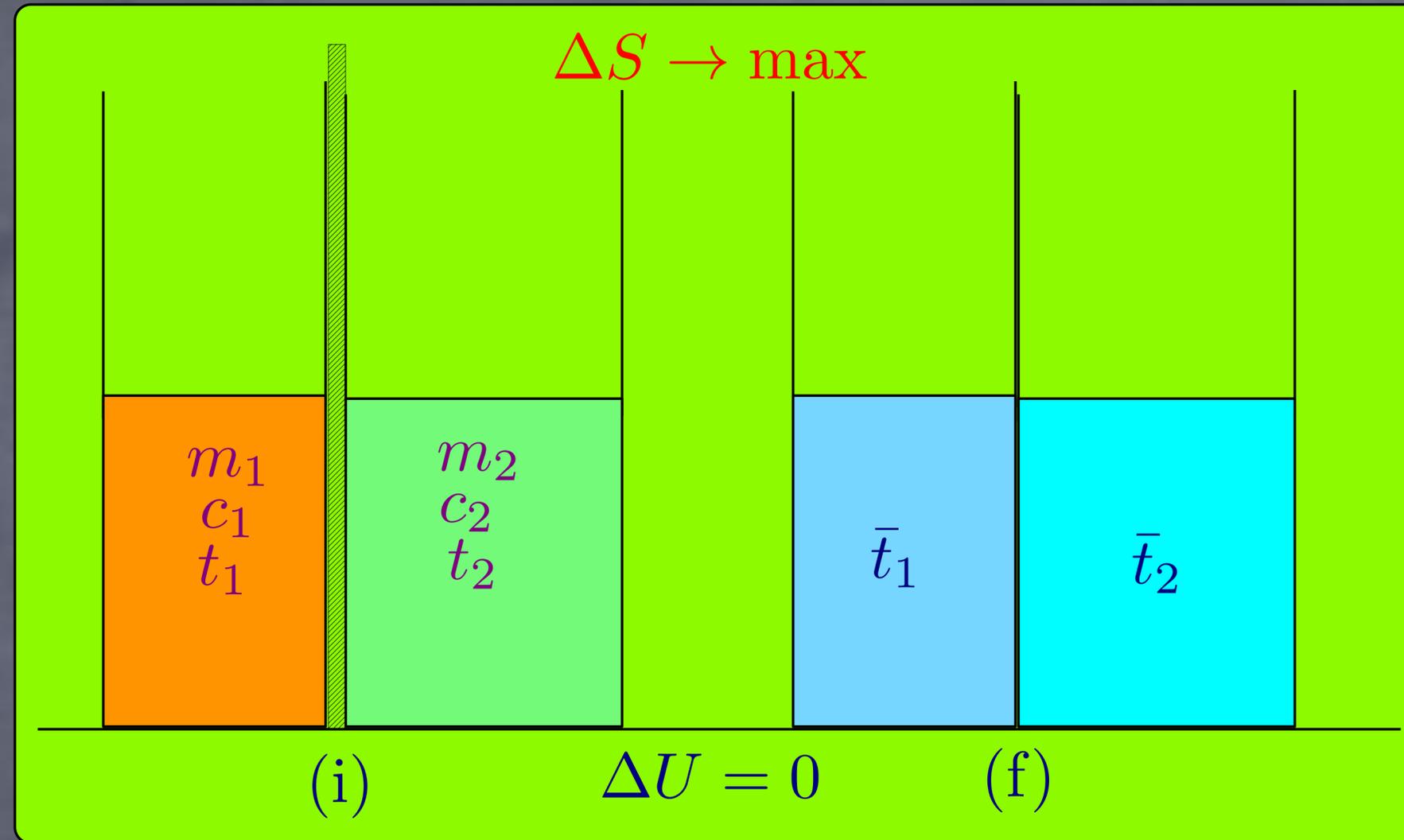
$$\Delta S_U = \sum_i \Delta S_i \geq 0$$

La variación de entropía de una parte del sistema aislado puede ser positiva o puede ser negativa.
Pero la variación de entropía del sistema aislado (universo) debe ser necesariamente positiva.

Teorema de Planck de no disminución de la entropía del universo (sistema adiabático)



Principio de máxima entropía



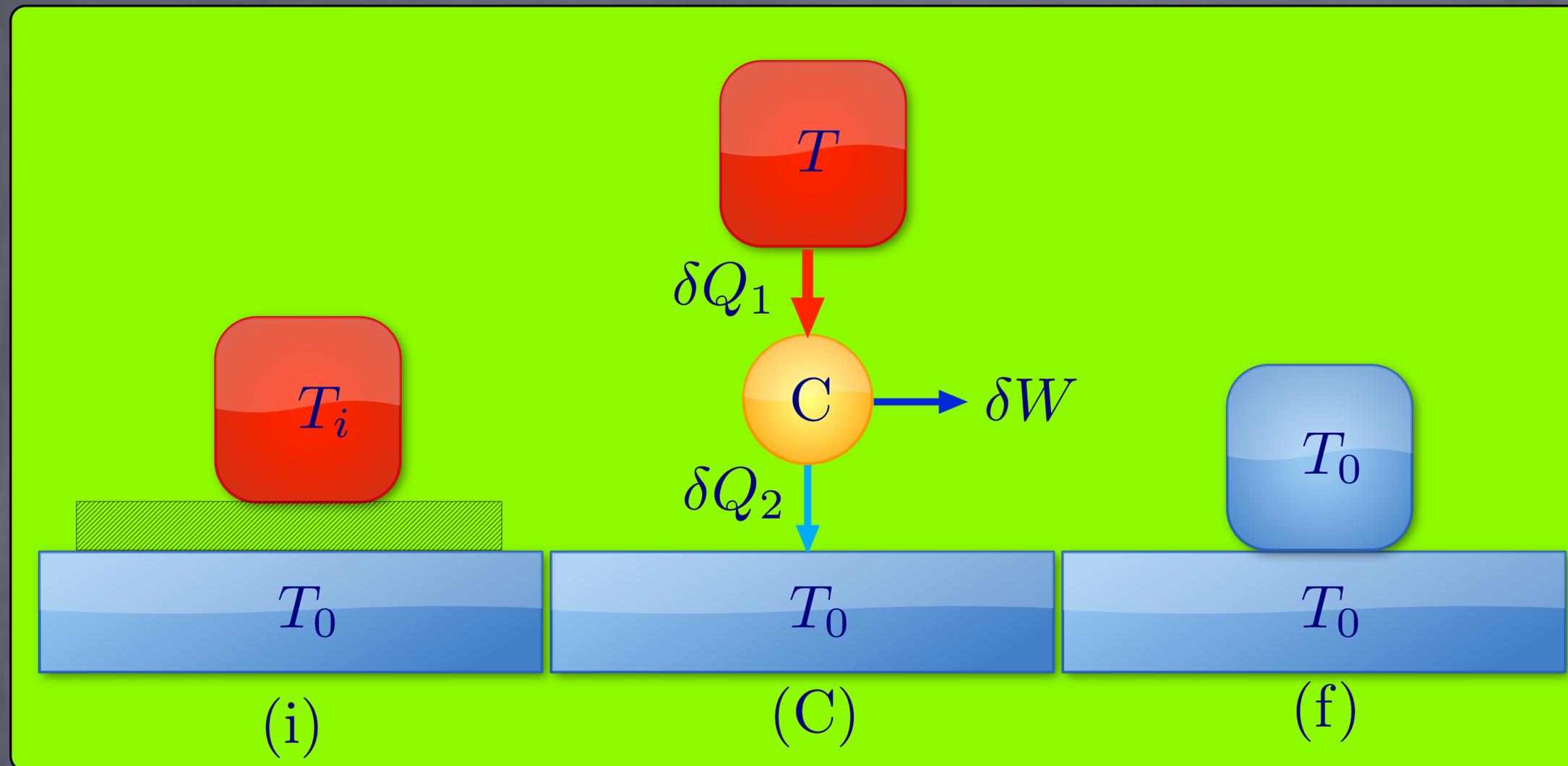
Equilibrio termodinámico.

Se dispone de dos cuerpos diferentes a temperaturas diferentes, separados por una pared adiabática. Cuando se elimina la ligadura adiabática, ambos cuerpos alcanzan la misma temperatura final, conservándose la energía interna total y haciéndose máxima la entropía del conjunto.

La energía acumulada en un cuerpo en forma de energía interna térmica, puede extraerse de él y transformarse en trabajo (energía mecánica, macroscópica, organizada, en tránsito) bajo tres condiciones.

1. Se debe disponer de un segundo cuerpo (un foco térmico) a temperatura diferente del primero.
2. Se debe conservar la energía total: la diferencia entre el calor extraído del primero y el calor cedido al segundo, debe ser igual al trabajo obtenido.
3. Durante el proceso de obtención de trabajo, la entropía del universo (ambos cuerpos) debe, o mantenerse constante, o aumentar.

Interpretación termodinámica de la entropía

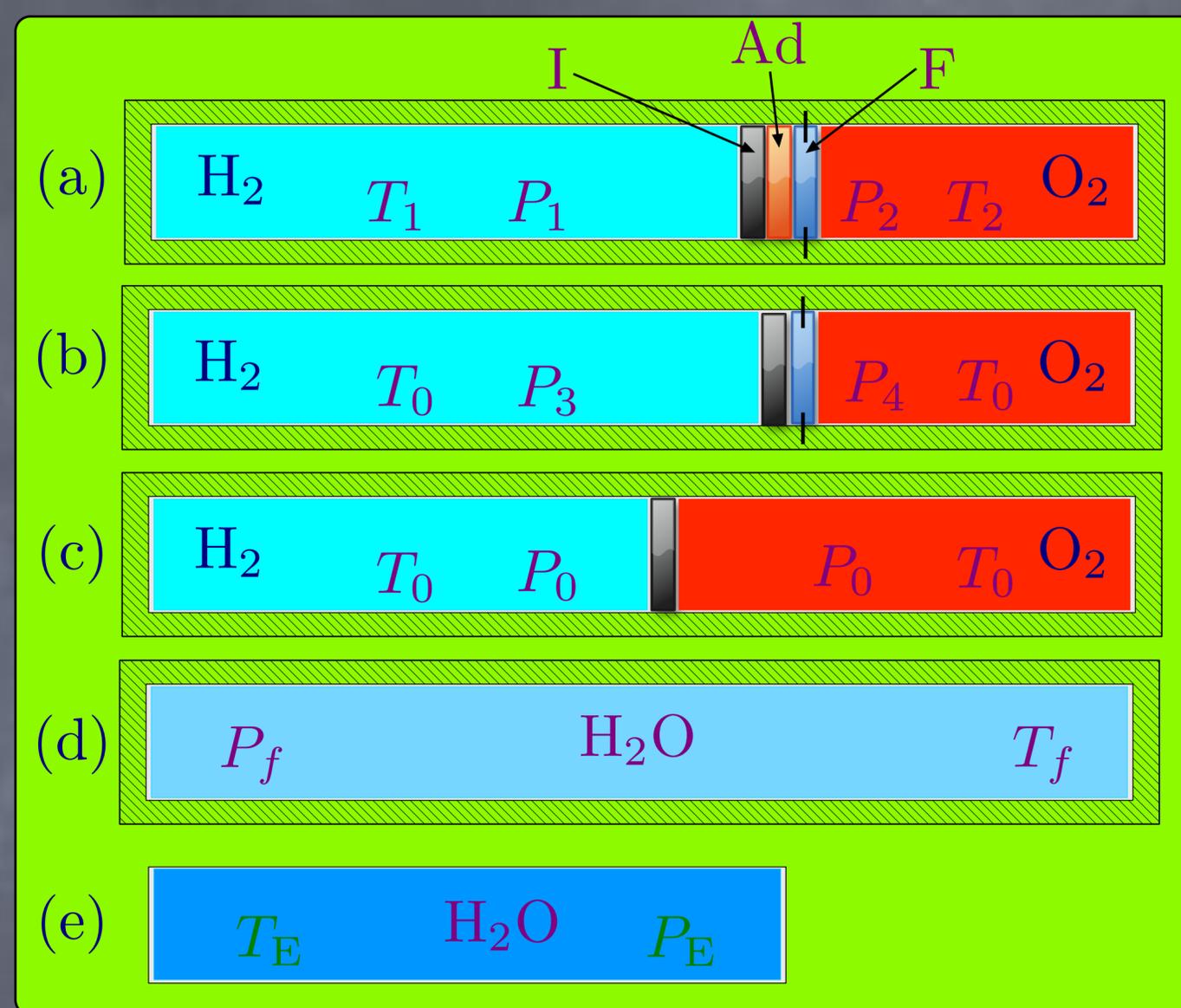


Sistema complejo formado por un cuerpo finito (volumen constante), A, un foco de calor a temperatura T_0 y una máquina de Carnot. (a) Una ligadura interna adiabática impide el intercambio de calor entre el cuerpo y el foco. (b) Máquina de Carnot funcionando entre el cuerpo y el foco. El trabajo puede atravesar la frontera adiabática del sistema complejo.

3. Durante el proceso de obtención de trabajo, la entropía del universo (ambos cuerpos) debe, o mantenerse constante, o aumentar.

No están permitidos (es decir, no se observan) aquellos procesos que evolucionen con disminución de la entropía del universo (que incluye todos los cuerpos que intervienen en el proceso). No está admitido explicar un fenómeno físico apelando a procesos en los que disminuya la entropía del universo (aunque se conserve la energía del universo).

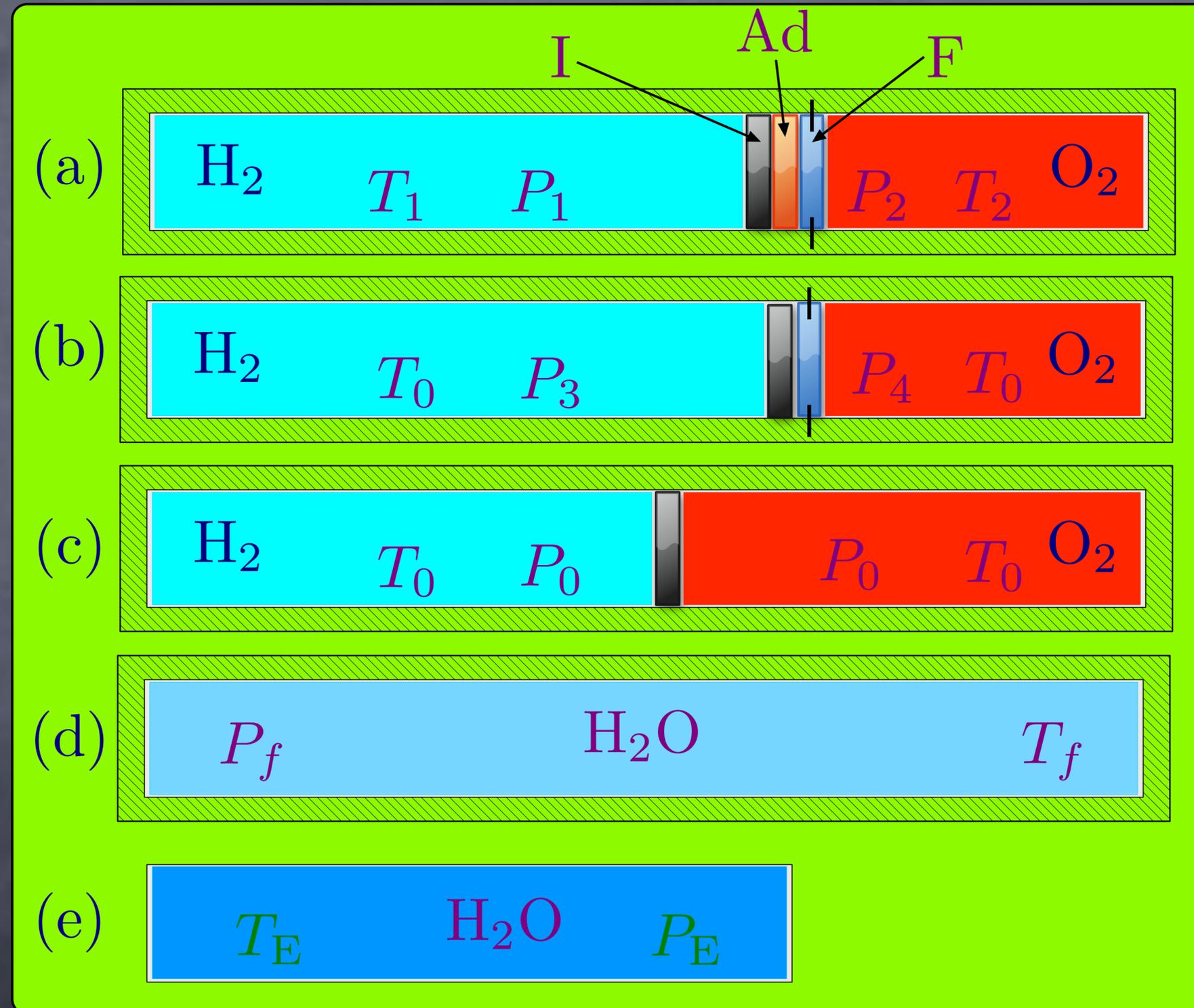
En un proceso en el que intervienen varios cuerpos, la entropía de unos puede disminuir y la de otros debe aumentar, pero siempre la entropía del universo debe necesariamente, o mantenerse constante, o aumentar.

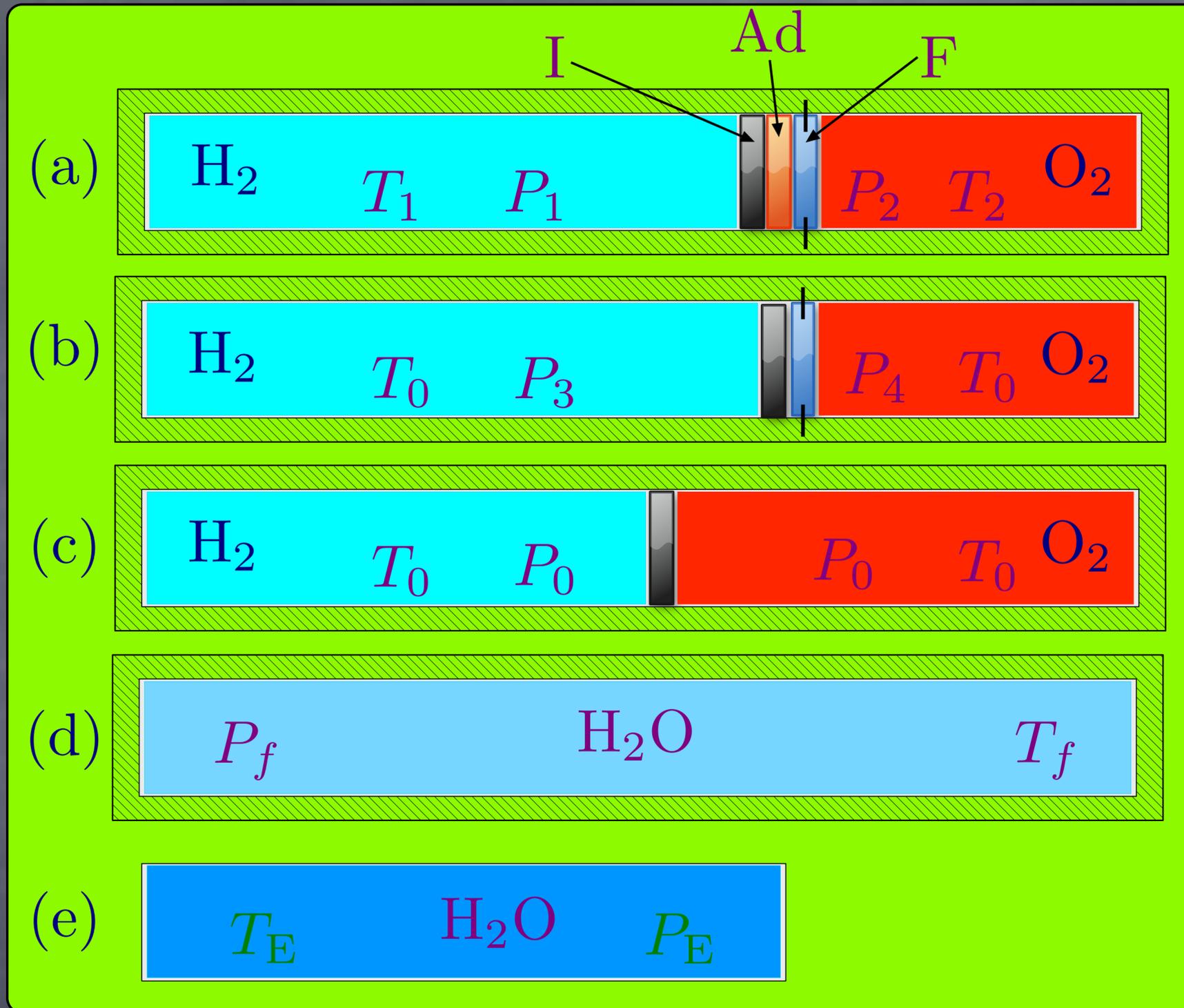


Procesos espontáneos.

(a) Gas hidrógeno y gas oxígeno separados por paredes impermeables (I), adiabáticas (Ad) y fijas (F). (b) Cuando se elimina la pared adiabática, el sistema alcanza una misma temperatura final. (c) Cuando se elimina la pared fija, el sistema alcanza una misma presión final. (d) Cuando se elimina la pared impermeable, se produce una reacción química y se obtiene agua. (e) En contacto diatermo con un foco de trabajo a presión del entorno y con un foco térmico a temperatura del entorno, el sistema alcanza la presión y temperatura del entorno.

Sea un sistema aislado, formado por muchas partes, separadas unas de otras por diversas paredes internas o ligaduras (adiabáticas, fijas, no-reacción, etc.).

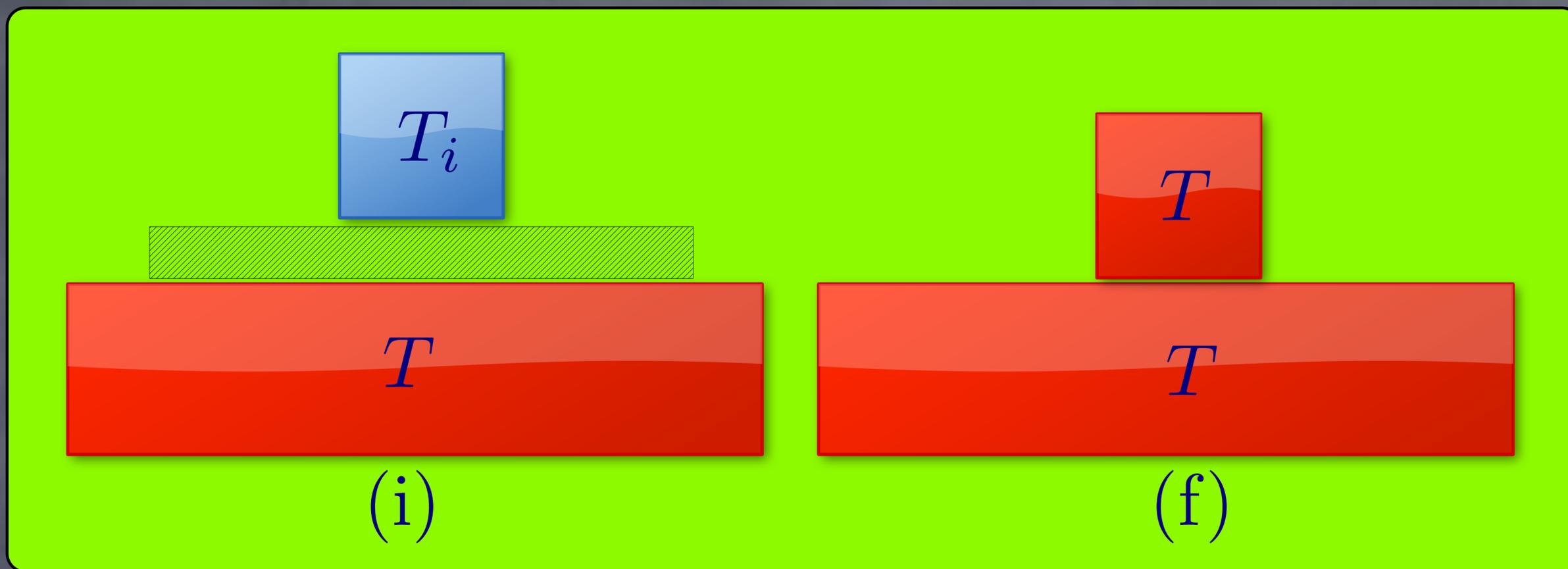




Si al eliminar una de las paredes internas, se produce algún proceso de forma espontánea, dicho proceso evolucionará con aumento de la entropía del sistema (universo).

Si al eliminar una de las paredes internas, se produce algún proceso de forma espontánea, dicho proceso evolucionará con aumento de la entropía del sistema (universo).

En esas circunstancias, las leyes de la termodinámica aseguran que se puede obtener un cierto trabajo a partir de la situación inicial previa a la eliminación de la ligadura.



Sea detectado un proceso espontáneo de transmisión de calor de un cuerpo caliente a un cuerpo frío, una vez eliminada una ligadura interna de pared adiabática entre ellos

Cálculo de variaciones de entropía.

Se extrae calor de un cuerpo a una alta temperatura.

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1} < 0$$

Hay que ceder calor al foco a menor temperatura para asegurar que, como mínimo, la entropía del universo no disminuye.

$$\Delta S_2 = +\frac{Q_2}{T_2} > 0$$

Si no se aprovecha la oportunidad y todo el calor 1, que se extrae del foco 1, se cede íntegramente al foco 2, algo que sucederá espontáneamente, el aumento de la entropía del universo será:

$$\Delta \bar{S}_U = \Delta \bar{S}_1 + \Delta \bar{S}_2 = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1}{T_2} > 0$$

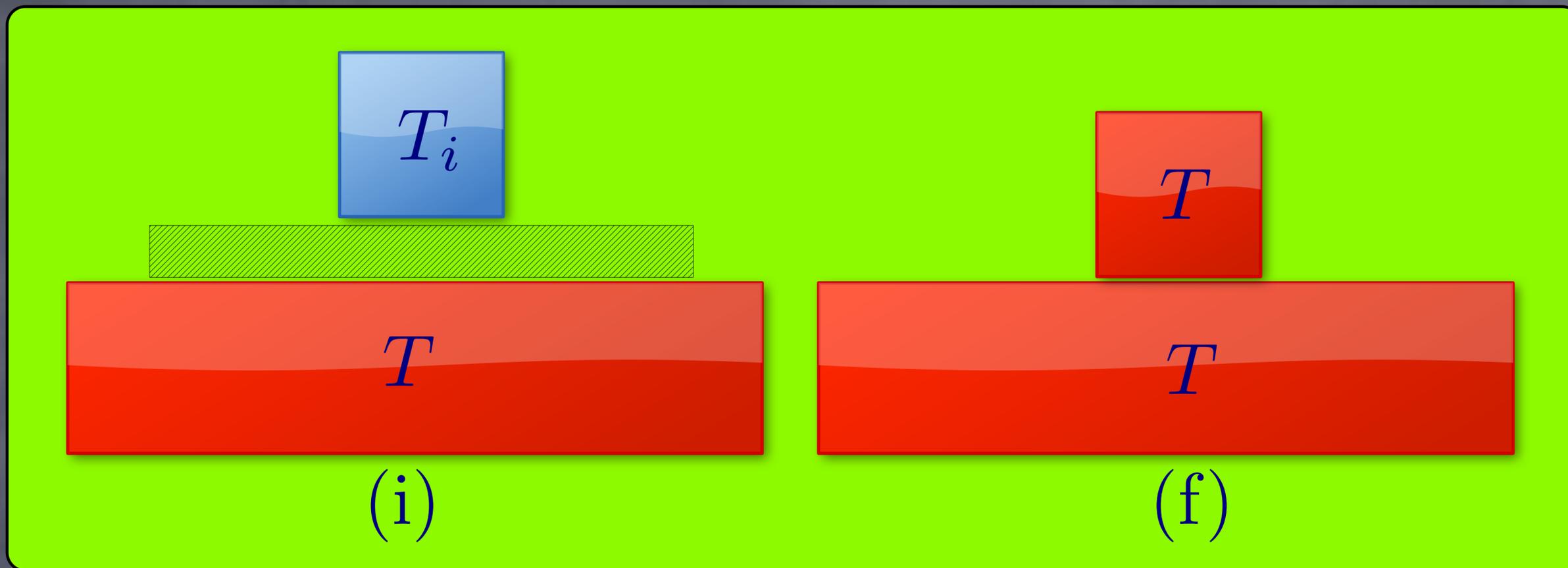
$$W_{\max} = Q_1 - Q_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_2 \Delta \bar{S}_U = W_{\max}$$

La variación de entropía del universo en el proceso espontáneo, multiplicada por la temperatura del foco más frío que interviene, cuantifica el trabajo perdido.

$$T_2 \Delta \bar{S}_U = W_{\max}$$

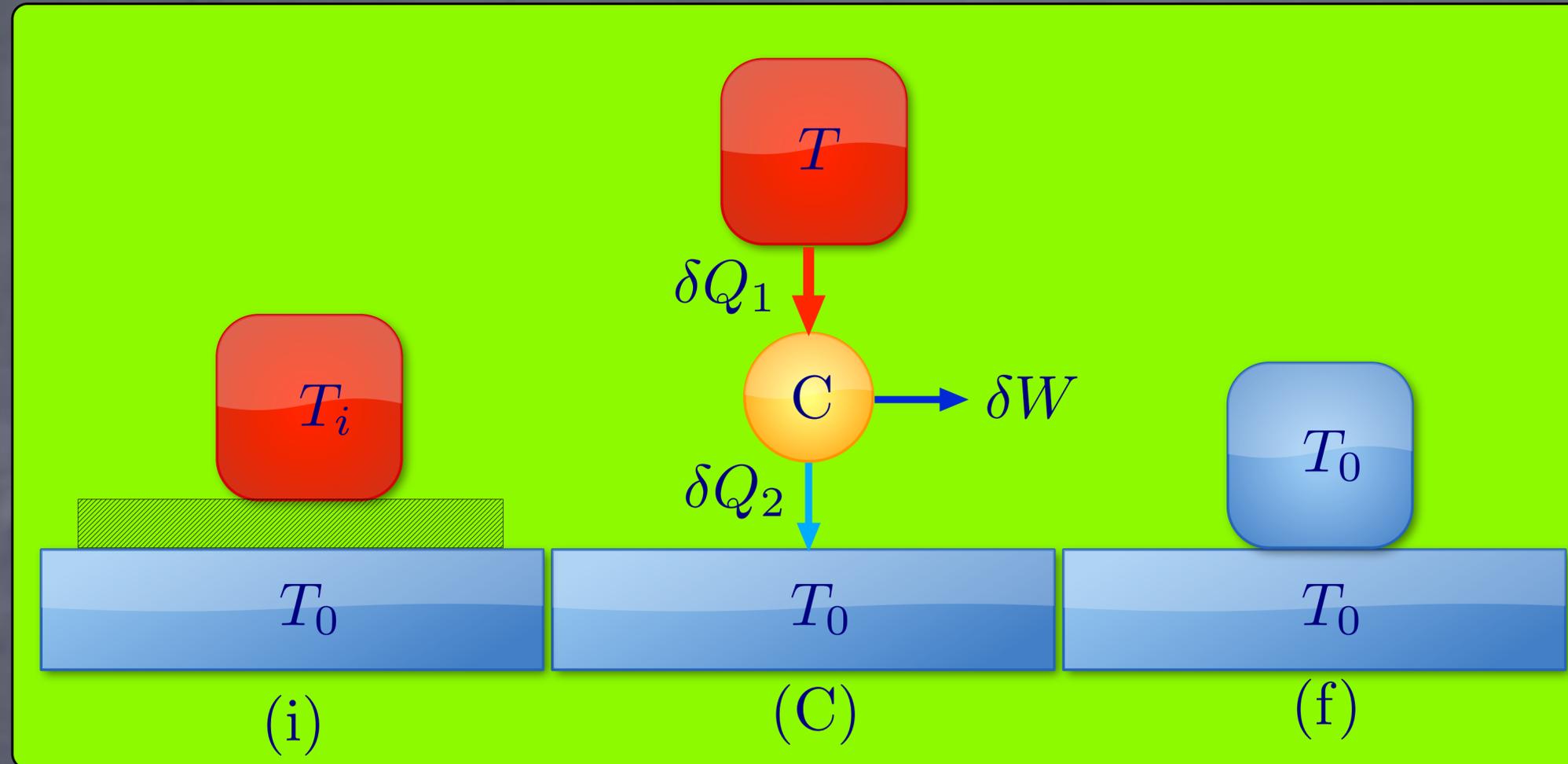
La variación de entropía del universo en el proceso espontáneo, multiplicada por la temperatura del foco más frío que interviene, cuantifica el trabajo perdido.



$$T_2 \Delta \bar{S}_U = W_{\max}$$

Si al eliminar una ligadura se produce un proceso espontáneo, tiene lugar un aumento de la entropía del universo.

Trabajo máximo.



$$T_2 \Delta \bar{S}_U = W_{\max}$$

Sistema complejo formado por un cuerpo finito (volumen constante), A , un foco de calor a temperatura T_0 y una máquina de Carnot. (a) Una ligadura interna adiabática impide el intercambio de calor entre el cuerpo y el foco. (b) Máquina de Carnot funcionando entre el cuerpo y el foco. El trabajo puede atravesar la frontera adiabática del sistema complejo.

Cálculo de variaciones de entropía.

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1} < 0 \quad \Delta S_2 = +\frac{Q_2}{T_2} > 0$$

Condición del mínimo calor que hay que ceder.

$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

Como la temperatura 2 es menor que la temperatura 1, se puede cumplir esta condición con un calor 2 menor que el calor 1. Una vez cumplida la condición, la diferencia de calores se puede transformar en trabajo (energía mecánica, macroscópica, organizada).

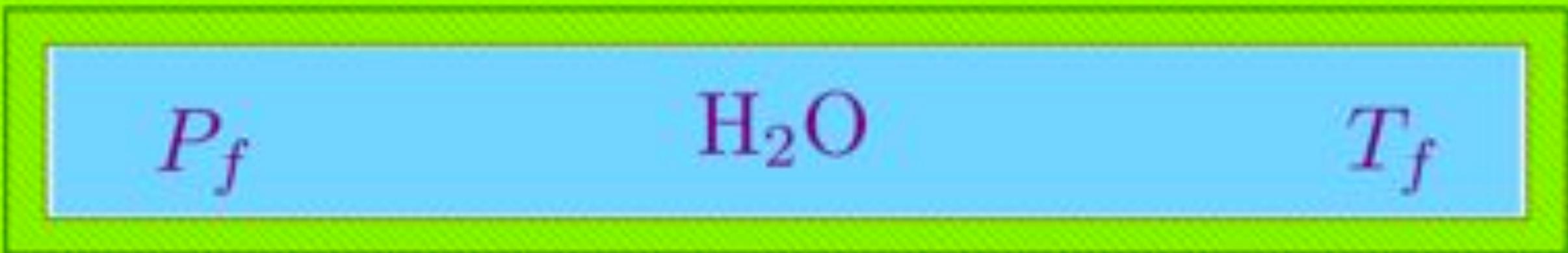
$$W_{\max} = Q_1 - Q_2$$

Sea un recipiente en el que se puede producir una reacción química. Por ejemplo, un recipiente dotado de un émbolo en el que hay encerrada una mezcla estequiométrica de hidrógeno y oxígeno. Los reactantes se encuentran separados por una pared que evita que reaccionen químicamente (un catalizador oculto).

(c)



(d)



Se elimina la ligadura de no reacción (se libera el catalizador) y se produce la reacción química. Los enlaces químicos en los productos de la reacción tiene una energía menor (más negativa) que la energía de los enlaces químicos de los reactivos (menos negativa).

$$\Delta U_{\xi} = \sum_j e_j^{(p)} - \sum_k e_k^{(r)}$$

Reacción de formación de agua



Los gases se expanden contra la presión exterior, realizando un trabajo negativo contra la atmósfera.

$$W_{\text{exp}} = -P_{\text{atm}}\Delta V_{\xi}$$

La reacción química tiene asociada una variación de entropía (Tercer principio de la termodinámica).

$$\Delta S_{\xi}$$

Se cede una cierta cantidad de calor al exterior.

$$\Delta \bar{S}_{\text{F}} = \frac{\bar{Q}}{T}$$

El proceso es espontáneo si aumenta la entropía del universo (sistema más entorno).

$$\Delta \bar{S}_{\text{U}} = \Delta S_{\xi} + \frac{\bar{Q}}{T} > 0$$

Como mínimo se debe ceder un calor al entorno que asegure que la entropía del universo no disminuye.

$$\Delta S_{\text{F}} = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\xi} + \frac{Q_{\text{min}}}{T} = 0$$

Es decir, hay implicado un calor mínimo

$$Q_{\text{min}} = T \Delta S_{\xi}$$

Si la variación de entropía de la reacción es negativa, también lo será el calor mínimo.

Conocidos los productos de la reacción y los reactivos de partida, se puede obtener el aumento de la entropía del universo producido y la disminución de la función de Gibbs que tiene lugar.

$$\Delta G_{\xi} = \Delta U_{\xi} + P_{\text{atm}} \Delta V_{\xi} - T \Delta S_{\xi}$$

$$\Delta G_{\xi} < 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{U}} > 0$$

No toda la energía liberada en la ruptura y recombinación de enlaces químicos se puede utilizar en producir trabajo (energía mecánica, macroscópica, organizada, susceptible de convertirse por completo en otras formas de energía).

Si no se obtiene nada de trabajo en el proceso espontáneo

$$T\Delta\bar{S}_U = -\Delta G_\xi > 0$$

El aumento de la entropía del universo (sistema más entorno), multiplicada por la temperatura característica, es igual a trabajo que se podría haber obtenido a partir del estado inicial y llegando al estado final, y que se ha perdido.

$$W_{\text{per}} = T\Delta\bar{S}_U$$

La disminución de la función de Gibbs del sistema, es igual a trabajo que se puede obtener a partir del estado inicial y llegando al estado final, si se aprovecha la oportunidad.

$$W_{\text{max}} = -\Delta G_\xi$$

Utilizando, por ejemplo, una máquina térmica reversible, la disminución de la energía interna del sistema (diferencia entre las energías químicas de enlace entre productos y reactivos de la reacción), menos el trabajo de expansión a la atmósfera y descontado el mínimo calor que debe cederse para compensar la disminución de la entropía de la reacción química, se puede transformar íntegramente en trabajo.

$$W_{\max} = -\Delta G_{\xi}$$

En este caso, el incremento de entropía del universo es cero y se obtiene al máximo trabajo posible al pasar del estado inicial al final.

$$\Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\xi} + \frac{Q_{\text{min}}}{T} = 0$$

Si se permite que la reacción química se produzca sin que se obtenga nada de trabajo, el incremento de entropía del universo será máximo.

$$W_{\text{per}} = T \Delta \bar{S}_{\text{U}}$$

Principio de potencialidad de la disminución de la función de Gibbs.

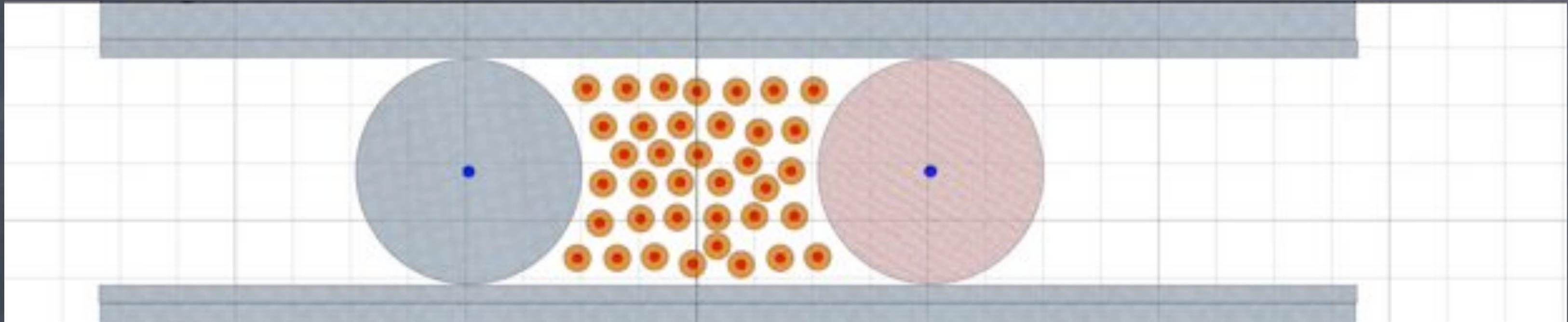
En una reacción química (bajo condiciones de temperatura y presión del foco de presión y del foco térmico que rodean al sistema), la menos variación de la función de Gibbs para la reacción química es el máximo trabajo que se puede obtener de ella.

Si se obtiene el trabajo máximo, los procesos habrán sido reversibles y la variación de la entropía del universo habrá sido cero.

Si se obtiene menos trabajo que el máximo, parte de los procesos habrán sido irreversibles y la entropía del universo habrá aumentado.

Si no se obtiene trabajo, los procesos habrán sido irreversibles y la entropía del universo habrá alcanzado un máximo.

Producción de energía mecánica



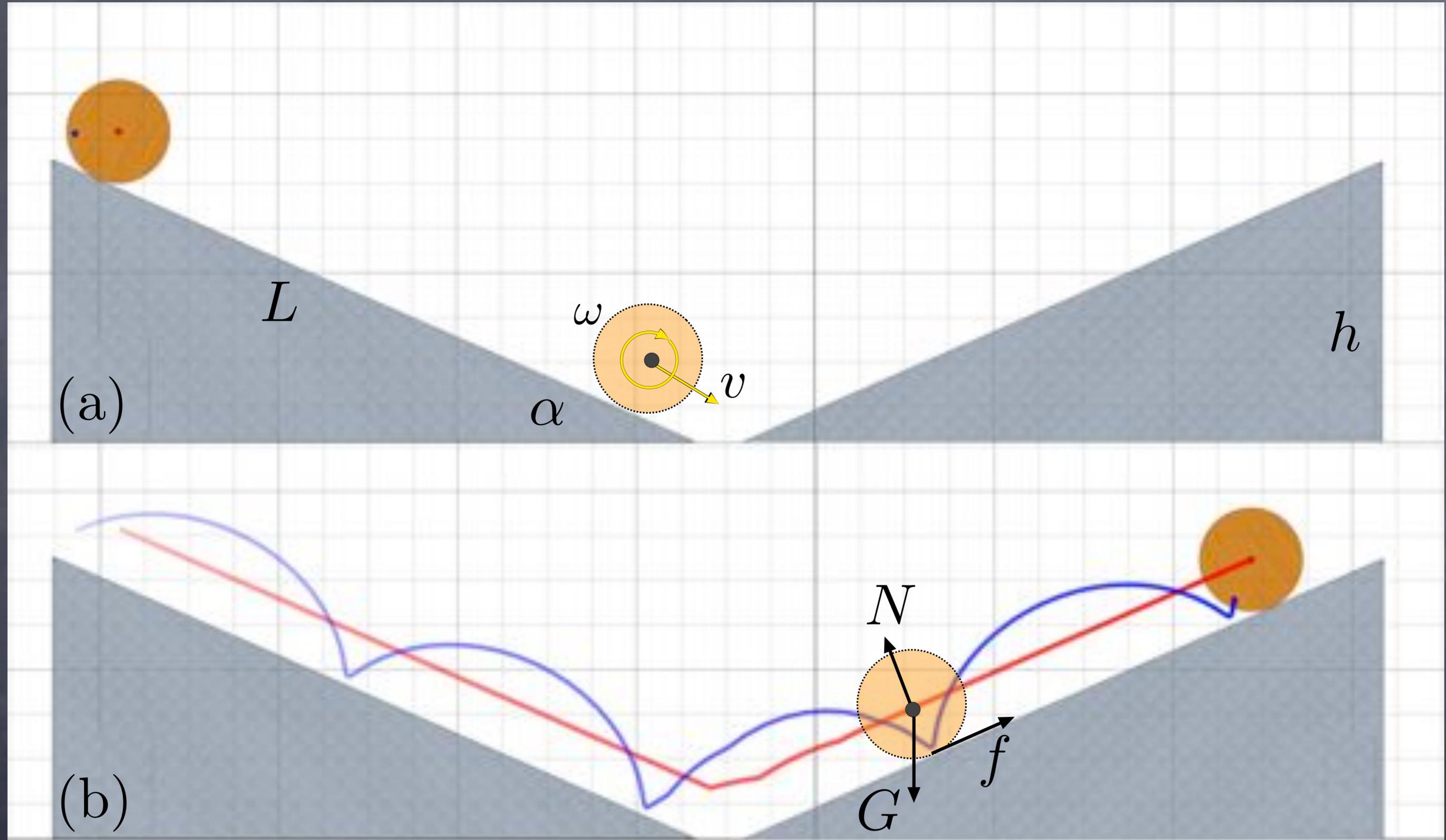
Los productos de la reacción química golpean las bolas, obteniéndose energía cinética de traslación (trabajo, energía mecánica macroscópica organizada).

Conservación de la energía mecánica



Condición de rodadura

Conservación de la energía mecánica



Conservación de la energía mecánica

En muchos de los ejercicios de los libros de Mecánica, se considera que los procesos físicos evolucionan con conservación de la energía mecánica. Teniendo en cuenta las energías cinéticas, de traslación y rotación, y las energías potenciales, gravitatoria, electrostática, etc., se admite que el proceso evoluciona conservándose en todo momento la suma de las energías mecánicas. En este tipo de procesos no aparecen fuerzas disipativas, las ecuaciones de Newton en traslación y las de Poinsot-Euler en rotación son suficientes como para describir completamente el proceso y no hay fenómenos térmicos que tomar en consideración.

Conservación de la energía mecánica

Hamiltoniano

$$H(x, p; \theta, J) = \frac{p^2}{2m} + \frac{J^2}{2I} + mg(L - x) \sin \alpha$$

$$H(x, v; \theta, \omega) = \frac{mv^2}{2} + \frac{I\omega^2}{2} + mg(L - x) \sin \alpha$$

Normal

$$N = \mu mg \cos \alpha$$

Conservación de la energía mecánica

Lagrangiano

$$\begin{aligned} L(x, v; \theta, \omega) &= vp + \omega J - H(x, v; \theta, \omega) = \\ &= \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}I\omega^2 - mg(L - x) \sin \alpha \end{aligned}$$

Función de restricción

$$\mathcal{F}_R(x, \theta) = -fx + fR\theta = 0$$

(Método de los multiplicadores de Lagrange)

Conservación de la energía mecánica

Ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(x, v; \theta, \omega)}{\partial v} - \frac{\partial L(x, v; \theta, \omega)}{\partial x} = \frac{\partial \mathcal{F}_R(x, \theta)}{\partial x},$$
$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(x, v; \theta, \omega)}{\partial \omega} - \frac{\partial L(x, v; \theta, \omega)}{\partial \theta} = \frac{\partial \mathcal{F}_R(x, \theta)}{\partial \theta}.$$

Conservación de la energía mecánica

Segunda ley de Newton

$$m dv - mg \sin \alpha dt = -f dt,$$

$$I d\omega = f R dt.$$

Condición de rodadura

$$v = \omega R$$

Fuerza que debe aplicar el plano sobre el disco

$$f = \frac{1}{3} mg \sin \alpha$$

Fuerza máxima que puede aplicar el plano sobre el disco

$$f_{\max} = \mu mg \cos \alpha$$