UPM PlasmaLab

etsiae UPM

POLITÉCNICA "Ingeniamos el futuro"

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

TERMODINÁMICA

Dr. José Manuel Donoso

http://plasmalab.aero.upm.es/~jmdv/

Dpto. Física Aplicada, ETSIAE, Universidad Politécnica de Madrid

TOPICS: Sistemas y procesos termodinámicos, calor y trabajo, energía interna, entropía, Teorema de Carnot

Programa

1. TERMODINÁMICA

1.1. Conceptos básicos. Temperatura y Presión.

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU - dW}{T} = \frac{dU + p\,dV}{T} \equiv dS \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

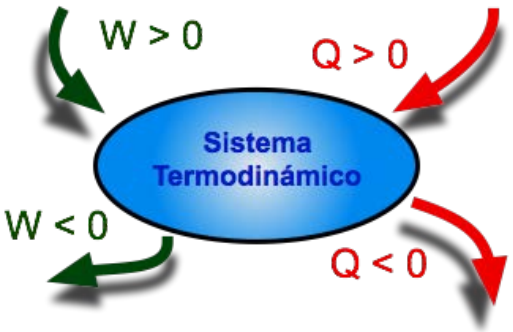
1.2. Trabajo. Energía Interna. Calor. Primer Principio.

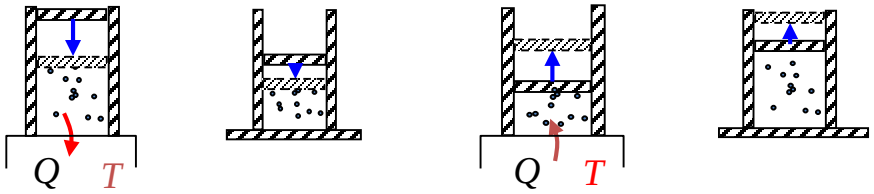
1.3. Capacidad Calorífica. Entalpía.

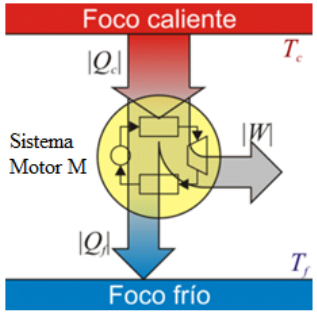
1.4. Gases Perfectos. Transformaciones Reversibles de Gases Perfectos.

1.5. Segundo Principio. Máquinas Bitermas. Ciclo de Carnot.

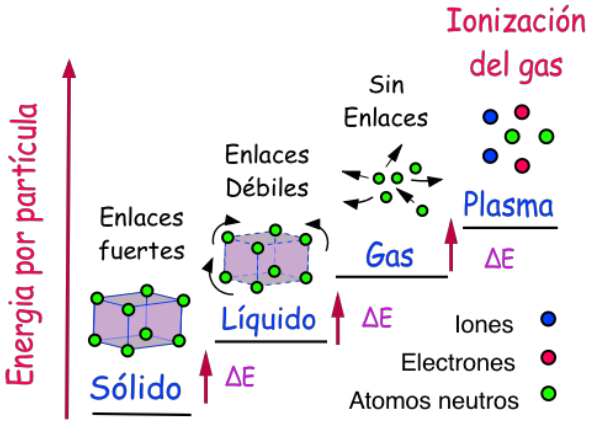
1.6. Teorema de Clausius. Entropía. Aplicación al Gas Perfecto.



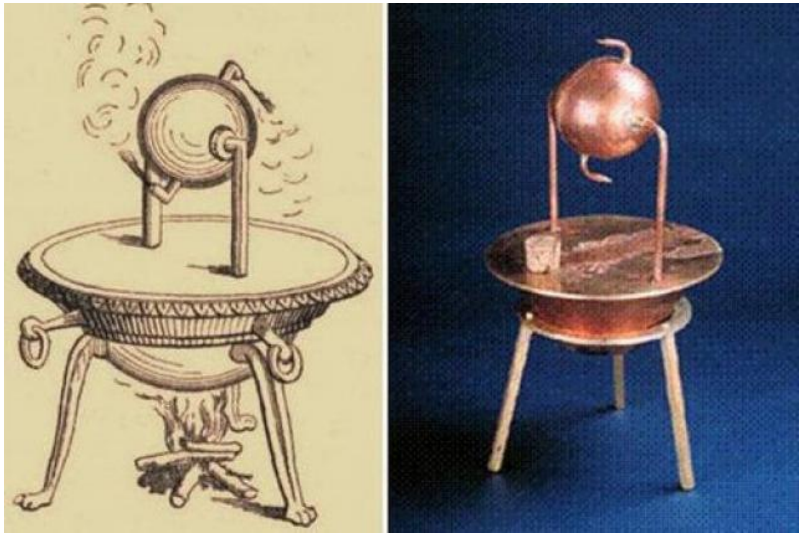




Estados de agregación(fases), máquinas térmicas …

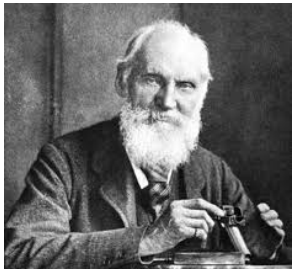


Algunos influencers de la
Termodinámica clásica:



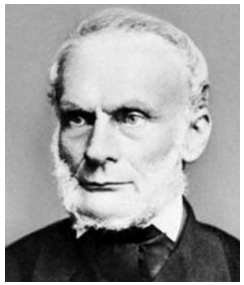
Nicolás Léonard Sadi Carnot
1796-1832

James Prescott Joule
1818-1889



Library of Congress

William Thomson
(Lord Kelvin) 1824-1907



Rudolf Julius
Emmanuel Clausius
1822-1888

Termodinámica: experimental y axiomática

• La **Termodinámica** estudia el intercambio de energía (con o sin intercambio de materia) entre una porción del universo (**sistema**) y su entorno (**medio ambiente**)

• **SISTEMA**: porción macroscópica (con partículas) aislada por límites reales o definidos, el exterior del sistema es el **ENTORNO** o MEDIO AMBIENTE

•Sistema más entorno constituyen el **UNIVERSO.**

•El sistema está definido por un contorno o borde real o ideal llamado **PARED, FRONTERA o LÍMITE** con propiedades como rigidez, permeabilidad …

• La **relación del sistema con el entorno** se estudia bajo *punto vista macroscópico*, no como en Física estadística que atiende al nivel microscópico.

• El sistema se caracterizará por un conjunto de **variables macroscópicamente** medibles (masa, densidad, presión, volumen, magnetización …) que son las llamadas:

Variables de estado (o coordenadas termodinámicas) : aquí, se verá su aplicación a llamados sistemas hidrostáticos o químicos, como gas ideal (p,V,T,n…)

• **ESTADO** del sistema: conjunto de valores específicos de sus variables que lo describen

Equilibrio y proceso termodinámicos

•**Ecuación de estado**: Relación (analítica o no) entre variables de estado, de base experimental, *p.e.* $P\,V - n\,RT = 0$.

•**Variables Extensivas,** dependen de la cantidad de materia del sistema, como por ejemplo masa (m) y volumen (V).

•**Variables Intensivas**, no dependen de porción de sistema considerada, como densidad de masa, temperatura (T) y presión (p) y las **variables específicas** (extensivas por cada unidad de masa o por mol como volumen molar v o calor específico másico c)

• En un sistema puede estar compuesto por **subsistemas** con ligaduras internas que limitan intercambios de materia y energía.

• Sistema **homogéneo**: si sus variables (en ausencia de ligaduras) no varían en el sistema *(aplicable a veces si las variaciones son continuas: gas en campo gravitatorio).*

• Sistema **heterogéneo**: Las variables de estado varían de forma discontinua de una parte a otra del sistema (coexistencia de **fases** *p.e.* que son subsistemas homogéneos).

• Cuando el ***sistema pasa de un estado a otro*** (cambio al menos de una variable) se dice ha experimentado un **proceso termodinámico**.

Equilibrio y procesos termodinámicos

- **Estado de Equilibrio: cuando variables de estado (propiedades termodinámicas) no cambian** en el tiempo y además, no es posible variarlas sin cambios en el ambiente, ni lo hacen de forma espontánea.

•Es una **idealización**, aproximación, si ambiente y sistema mantienen sus variables de estado fijas en **escalas largas de tiempo**.

•Tipos de equilibrio:

- **Equilibrio químico o material**: no varía la composición.
- **Equilibrio térmico**: no varía la *temperatura*, la misma en todos los puntos del sistema.
- **Equilibrio mecánico**: la presión es uniforme en el sistema y no cambia.

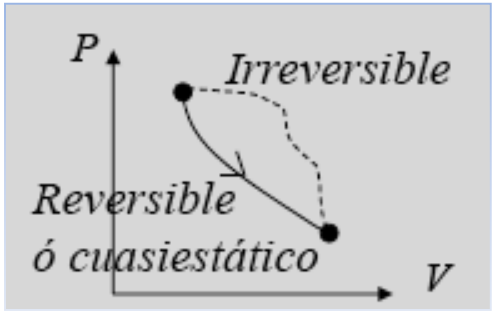
• Surge: *¿Qué es la Temperatura?*

• **Transformación o Proceso termodinámico :** paso de un estado de equilibrio a otro

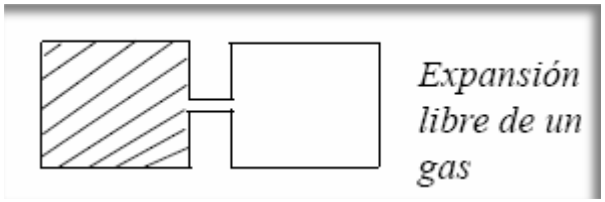
- ***Proceso reversible***: sistema y ambiente pueden tornar desde estados iniciales sin modificar el estado de Universo. Evoluciona lentamente por **sucesión de estados de equlibrio (cuasiestáticamente).**
- ***Proceso irreversible:*** Surgen pérdidas por disipación (ejm. rozamiento), no es cuasiestático.

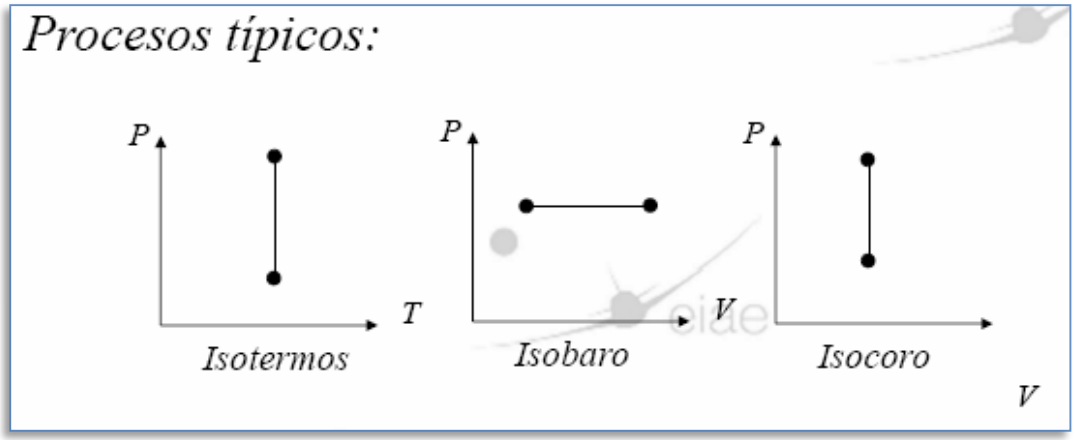
Procesos. Diagramas básicos.

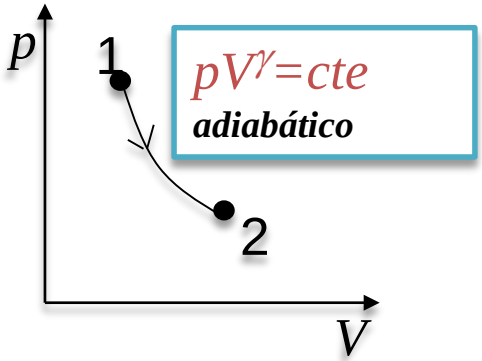
❖ Un proceso reversible (ideal), entendido como **cuasiestático,** conecta estados de equilibrio, puede representarse por un gráfico continuo *p.e.* en diagrama p-V.



❖ Un proceso irreversible (rápido) degrada el sistema, para producir trabajo *p.e*, se simbolizará gráficamente por trazo de puntos: no puede asociarse a ecuación de evolución o proceso (no hay función continua que los represente) Ejm.



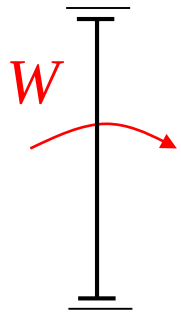




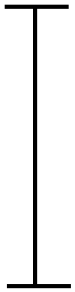
$$isocora: \frac{p}{T} = cte. \; ; \; isobara: \frac{V}{T} = cte. \; ; \; isoterma: \; pV = cte.$$

Representad los mismos procesos en diagramas *V-T*, y *p-T*

Tipos de paredes y sistemas: interacción sistema-entorno

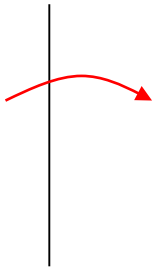


Pared Móvil
Permite variaciones de volumen

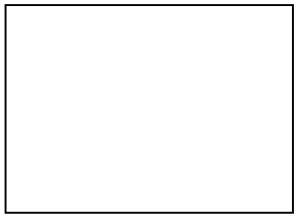


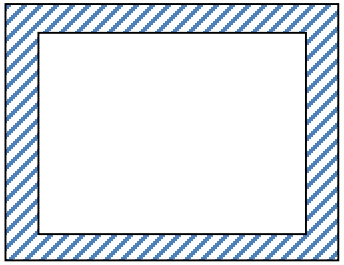
Pared rígida:
Impide partes móviles (trabajo **W=0**)

Pared Adiabática
Impide intercambio de energía por **calor (Q=0)**



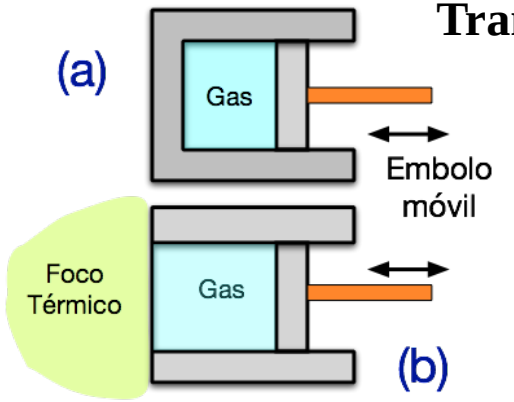
Pared Diatérmica
o diatérmana, permite paso de energía por calor



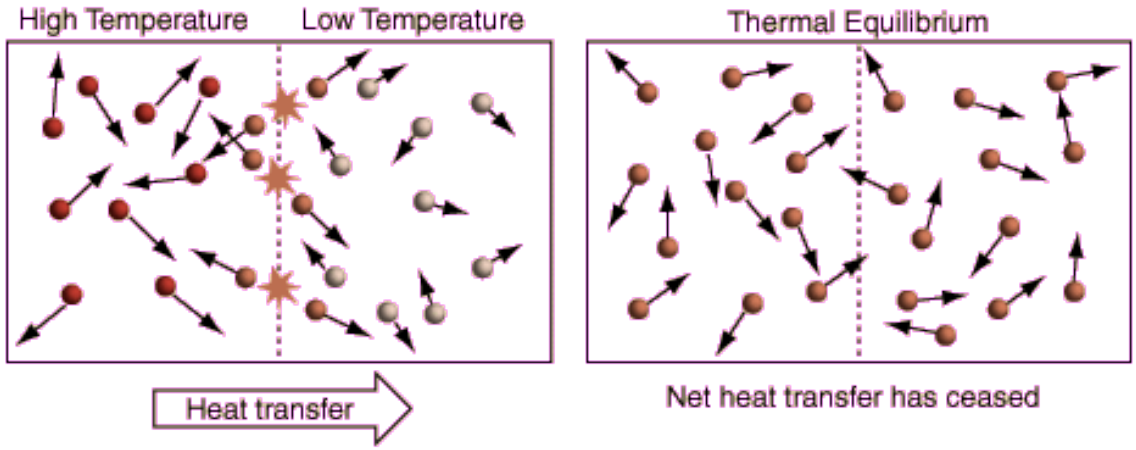


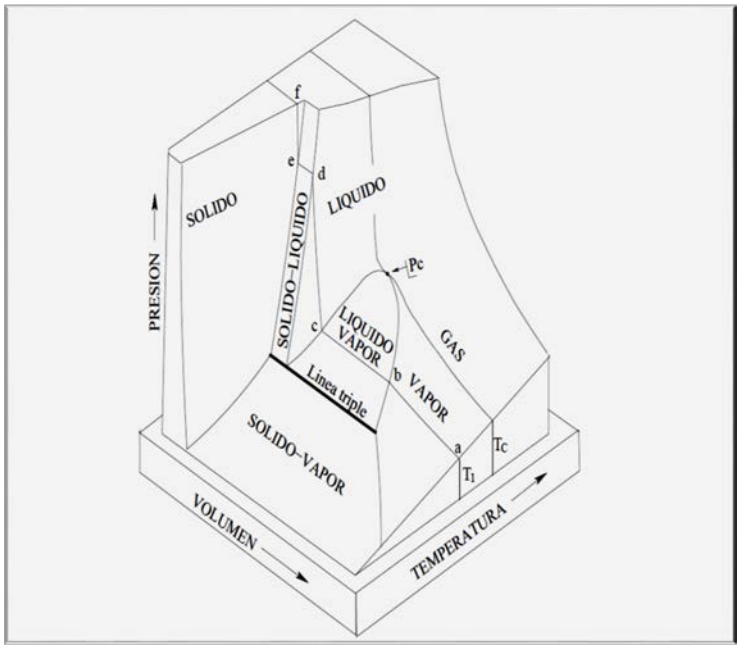
ABIERTO: Intercambia materia energía.	**CERRADO:** No intercambia materia. (Paredes impermeables)	**AISLADO:** No intercambia materia, ni energía: Paredes fijas, adiabáticas e impermeables.

Gas ideal. Intercambio de energía. Calor , trabajo … ¿qué son ?

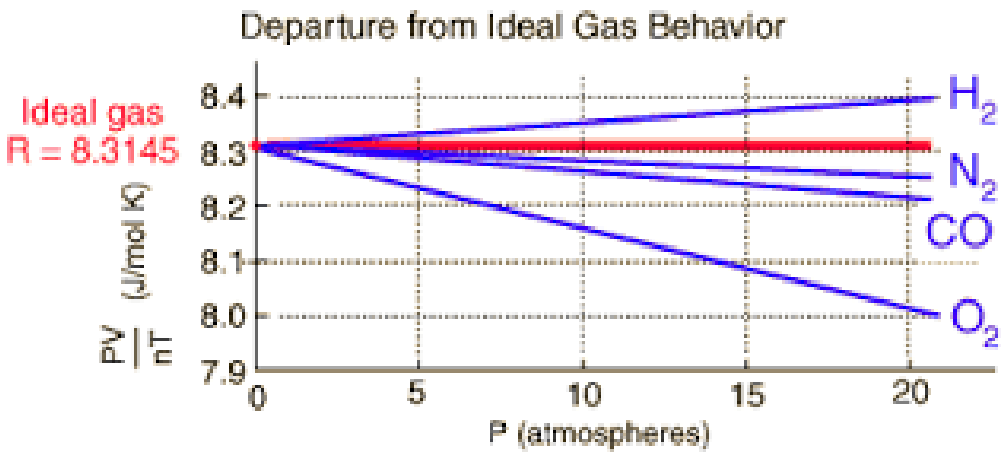


Transferencias de **energía** entre entorno y sistema**: Calor y trabajo**





Gas ideal:

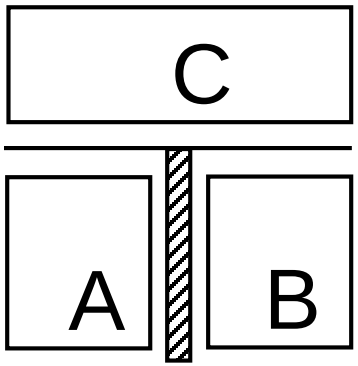


http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu

PRINCIPIO CERO: TEMPERATURA termodinámica.

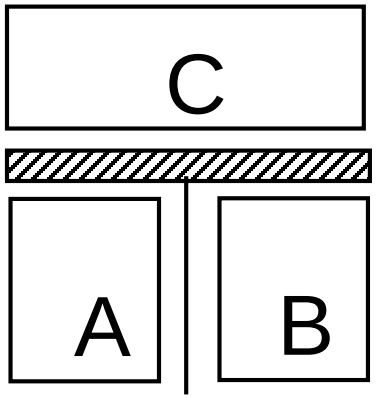
Dos sistemas en contacto mediante pared diatérmana en tiempo suficientemente largo alcanzan el ***equilibrio térmico*** con una y sólo una relación entre las variables de estado de los dos sistemas: hay una **magnitud intensiva común, *T*.**

Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero se encuentran en equilibrio térmico entre sí.



1. Observación **experimental**: sistemas A y B separados por pared adiabática y de C por pared diatérmica: Tras tiempo, A y B alcanzan equilibrio con C, con variable intensiva común *T*.

2. Si A y B entran ahora en contacto por pared diatérmica pero aislados de C, sus estados de equilibrio no varían.



- *Define* la **temperatura** (empírica θ): propiedad o magnitud intensiva común para todos los sistemas que se encuentran en equilibrio térmico entre sí.
- Introduce un *principio de equivalencia* entre todos los estados posibles de equilibrio.
- **Medir** *T*: establecer **escala** relativa a ciertas variables termométricas $T = \theta(x)$

Escalas de temperatura

•**Termómetro**: sistema (patrón) que entra en equilibrio con el sistema a medir, *T* viene dada unívocamente por medida del cambio de una propiedad (variable termométrica), *ejm. x =longitud columna mercurio en capilar vidrio, x =resistencia eléctrica, x =p presión de gas a V cte.*

•Surgen escalas relativas a una propiedad termométrica, con puntos de referencia *(como puntos de fusión y ebullición del agua)*

•**Temperatura absoluta** (escala absoluta de gas ideal) definida con un ***termómetro*** *de gas ideal* ***a volumen constante***. Asigna al *punto triple* (coexisten las tres fases) del agua 273,16 K y 0 K al reposo absoluto de partículas del "gas"(?) ideal.

$$T = 273{,}16\frac{p}{P_3} \qquad (T\ en\ Kelvin, P_3 = presión\ del\ \ punto\ triple)$$

•Equivalencia *T= t ºC+273,15* . Es *una escala centígrada, como la Celsius,* (establece 100*K de diferencia* entre temperaturas de puntos fusión del hielo y ebullición del agua).

• *p* es la **presión,** con unidades habituales relacionadas por: 1 *atm*=101325 *Pa* =1,0133 *bar* =760 *mmHg (760 Torr)* *Nota:*1 Torr = 0,999 999 857 533 699… mmHg

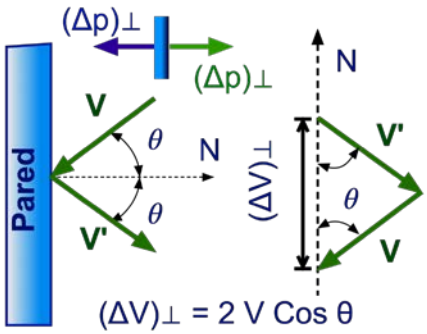
Gas ideal. Interpretación por teoría cinética.

Cálculo de **energía cinética** media en gas ideal con N partículas puntuales no interactuantes en volumen V y *movimiento aleatorio*. La cantidad de partículas dirigidas perpendicularmente hacia la pared (v_z >0, la mitad) de área S del recipiente en tiempo δt cuando ocupan volumen δV *adyacente* es: (la mitad van hacia pared)

$$\frac{\delta N}{\delta V}=\frac{N}{V}\Rightarrow N_\perp=\frac{1}{2}\delta N=\frac{1}{2}N\frac{\delta V}{V}=\frac{1}{2}\frac{N}{V}\ S\,\delta z=\frac{1}{2}\frac{N}{V}\ S\,v_\perp\delta t$$

El intercambio neto de momento lineal por colisiones con pared:

$$\delta P_\perp=N_\perp\left(m_o v_\perp-(-m_o v_\perp)\right)=\frac{N}{V}\ m_o S\,v_\perp^2\,\delta t\equiv\frac{N}{V}\ m_o S\,v_z^2\,\delta t$$



Y la presión ejercida: $$p=\frac{F_z}{S}=\frac{\delta P_\perp/\delta t}{S}=\frac{N}{V}\ m_o v_z^2$$

En promedio (**equipartición** de energía): $$\boxed{\langle v^2\rangle=\langle v_x^2+v_y^2+v_z^2\rangle=3\langle v_z^2\rangle\rightarrow\langle v_z^2\rangle=\frac{1}{3}\langle v^2\rangle}$$

Da $$\boxed{pV=N\ m_o\langle v_z^2\rangle=\frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m_o\langle v^2\rangle\right)=\frac{2}{3}N\langle E_c\rangle\equiv nRT=\frac{N}{N_A}RT=N\,k_BT}$$

donde $k_B=R/N_A$ es la *constante de Boltzmann* , y las energías cinética total y media por partícula:

$$\boxed{E_c=\frac{1}{2}N\,m_o\langle v^2\rangle=N\left(\frac{3}{2}k_BT\right)\rightarrow\langle E_c\rangle=\frac{3}{2}k_BT\ \ ;\ \ k_B=\frac{R}{N_A}\simeq 1,38\cdot 10^{-23}\,JK^{-1}}$$

Gas ideal. InterpreTeoría Cinética. Existencia de Energía Interna

•Luego T se relaciona con la **energía cinética media** por partícula, indicando nivel de agitación térmica . La energía cinética del *gas ideal monoatómico* puede entenderse como la **energía interna** U del sistema

$$\boxed{E_c \equiv U = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} nRT}$$

•Si el gas ideal es *biatómico* a los 3 *grados de libertad* anteriores se añaden 2 más, por lo que

$$\boxed{U = \frac{5}{2} nRT = \frac{5}{2} N k_B T}$$

•De forma general, U del gas ideal se expresa en función del ***índice adiabático*** $\gamma > 1$

$$\boxed{U = \frac{nRT}{\gamma - 1} = \frac{N k_B T}{\gamma - 1} \rightarrow \begin{cases} \gamma = 5/3 \ \ (gas\ monoatómico) \\ \gamma = 7/5 \ \ (gas\ biatómico) \end{cases} \rightarrow U \ medida\ en\ J}$$

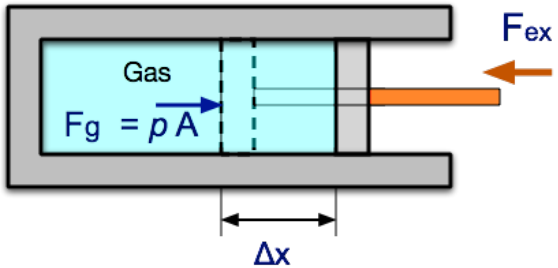
Para un sistema general U se asocia a *la suma de energías cinéticas, más energías de interacción entre todas las partículas, en caso no ideal:*

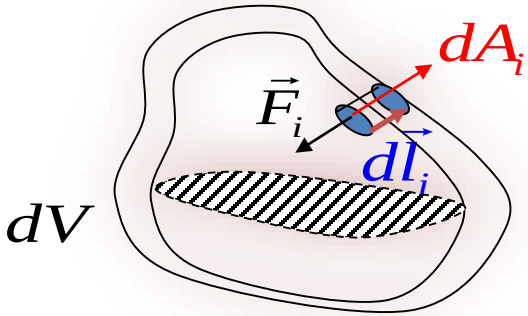
•Se ***POSTULA*** : *Existe una función U* (energía interna) extensiva, aditiva, cuya variación depende sólo de las variables de los estados de equilibrio extremos del proceso, es ***función de estado***. En sistema hidrostáticos: (en gas ideal sólo depende de T, ***Ley de Joule***)

$$\boxed{U = U(T, V, N...) \quad \rightarrow \quad U_{gas\ ideal} = U(T) = \frac{nRT}{\gamma - 1} + cte.}$$

Trabajo termodinámico:intercambio de energía por partes móviles en el sitema

Un sistema puede intercambiar energía aun con paredes adiabáticas: por acción de fuerzas exteriores sobre él y movimiento de partes móviles de los límites, energía intercambiada en forma de **TRABAJO** *W*. ***Ejm.* Compresión-expansión contra presión exterior:**





$$W = F_{ext}\Delta x = -\ p_{ext} A\ \Delta x = -p_{ext}\ \Delta V$$

Si el proceso es **reversible** (quasiestático) la presión exterior equilibra a la interior $p_{ext} = p$:

$$\boxed{dW = -p_{ext}\ dV = -p\,dV \Rightarrow W = -\int_A^B p\ dV\ \ (proceso\ rever.)}$$

❖*Como Q (calor)…* *W* representa proceso de intercambio de energía en forma de trabajo, diremos **trabajo** realizado por o contra el sistema (no se designa por ΔW, no es "variación de …") es **energía transferida** por movimiento ordenado de partículas.

❖**NO es función de estado**. *dW* es energía transferida, **también** se nota por δW

❖En un **proceso cíclico** (reversible o no), en general, *W* (como *Q*) **no** es **nulo**

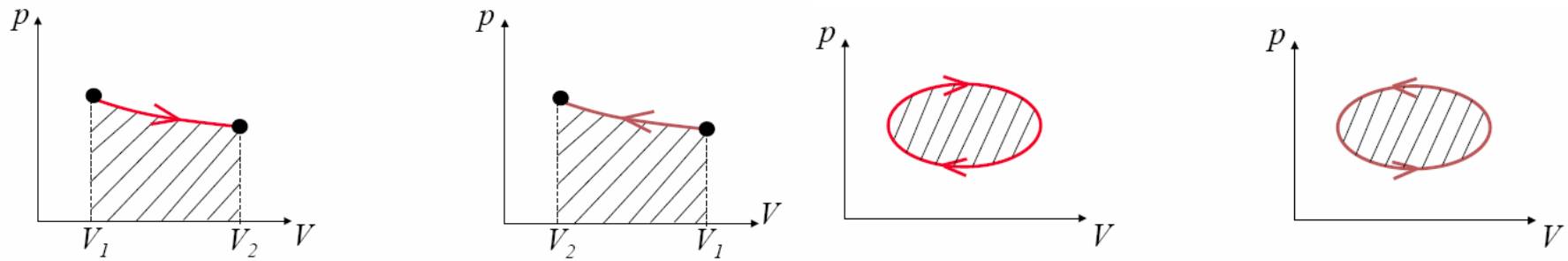
Trabajo

Ejm. *Gas ideal en* proceso isotermo reversible, trabajo mecánico W_m y termodinamico W coinciden:

$$\Delta W_m = -n\,R\,T_o \int_{V_i i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -n\,R\,T_o \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \begin{cases} W_m > 0 & \text{Compresión} \quad V_f < V_i \\ W_m < 0 & \text{Expansión} \quad V_f > V_i \end{cases}$$

En procesos ***irreversibles W*** ha de calcularse de modo indirecto, **por ejemplo** *evaluando el trabajo mecánico* W_m realizado para llevar sistema adiabáticamente entre dos estados de equilibrio e *identificando el trabajo termodinámico con la energía transferida.*

Signo: Como $p > 0$, ***si el gas se expande, W es negativo*** (el sistema pierde energía haciendo trabajo contra el exterior, p.e. "subiría una pesa" –Planck-) etc.



Expansión (V_2>V_1)
Trabajo negativo (W<0)

Compresión (V_2<V_1)
Trabajo positivo (W>0)

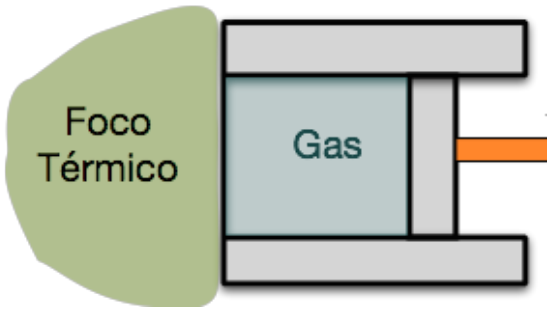
Ciclo motor
Trabajo negativo

Ciclo refrigerante
Trabajo positivo

En diagrama p-V , $|W|$ **(rever.)** es **el área bajo la curva** $p=p(V)$ **(***Observar para un ciclo)*

Calor y su medida

Calor: la *energía Q* (en J) *transferida entre dos sistemas* en contacto térmico a través de una pared diatérmica (intercambio de energía por procesos interacciones interarticulares microscópicos)



Ejemplo: gas ideal perfecto a volumen constante (no hay interacción mecánica o trabajo) en contacto con un foco térmico. La energía interna varía ***Q*** Julios como:

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \rightarrow \begin{cases} \Delta U > 0 \ si \ T_2 > T_1 \\ \Delta U < 0 \ si \ T_2 < T_1 \end{cases}$$

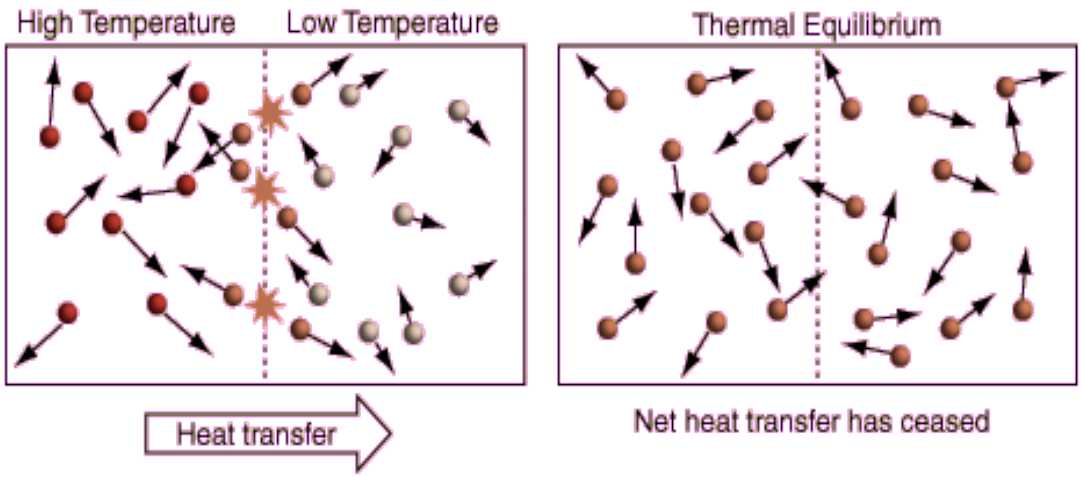
- Q calor , es modo de transferencia de energía entre el sistema y el ambiente en ausencia de movimiento macroscópico entre sistemas en contacto térmico (pared diatérmana).

- **NO es una forma de energía**, es forma de transmisión de ella y su valor *Q* representa un balance de energía transferida en un proceso entre dos estados termodinámicos.

- **NO es función de estado** pues no es propiedad de un sistema, no puede depender de propiedades *T,p,V*… de éste en un estado dado. *Calor* denomina un proceso, no un ente.

- Se dice: *el sistema intercambia la energía Q en forma de calor* o, simplemente , diremos "el calor Q (positivo o negativo) es"…

Calor y su medida: Capacidad calorífica



•La causa es

la interacción colisional

(a nivel microscópico) entre partículas con **agitación térmica** de los sistemas en contacto.

Transferencia energética del sistema de mayor *T* al de menor *T*, cesa en el equilibrio térmico.

Base experimental: calor necesario para variar la temperatura de *n* moles de *T* a *T*+*dT* es proporcional a la **capacidad calorífica** *C* –es propiedad de la sustancia, medida experimentalmente- del proceso particular:

$$dQ \equiv \delta Q = n\,c\,dT = C\,dT \;,\; con \quad C = \left(\frac{dQ}{dT}\right), en\,\frac{J}{K}$$

$$\begin{cases} C_p = \left(\dfrac{\delta Q}{dT}\right)_p & a\ presión\ cte. \\ C_V = \left(\dfrac{\delta Q}{dT}\right)_V & a\ volumen\ cte. \end{cases} \rightarrow \gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1$$

•*OJO:* ***dQ*** **es energía transferida** (neta) en forma de calor, **NO** es "variación de …" . Se suele notar por **δQ** a veces (diferencial no exacta dicen algunos) para indicar esto.

•*C* **depende del tipo de proceso** (a volumen o a presión cte. para un gas) y

c = *C/n* **es el calor específico molar** de la sustancia en *J/(K mol)*.

UN *SISTEMA NO TIENE CALOR* NI TIENE TRABAJO, TIENE ENERGÍA INTERNA QUE PUEDE VARIOS SI INTERCAMBIA ENERGÍA EN FORMA DE Q Y/0 W

PRIMER PRINCIPIO o primera ley de la TERMODINÁMICA

•La función de estado *energía interna* ***U*** **puede variar** en un sistema por **transferencia de energía** en forma de calor y/o trabajo.

a) Si no hay desplazamiento de fronteras del sistema, no hay trabajo macroscópico, $W=0$, puede haber transferencia por calor (acciones microscópicas) en el proceso

b) Si el sistema evoluciona adiabáticamente $Q=0$ y si hay movimiento de las fronteras W puede no ser nulo en el proceso.

$$a)\ \ \Delta U\big|_{V\,cte} = Q\big|_{V}$$

$$b)\ \ \Delta U\big|_{Q=0} = W\big|_{adiab.}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

$$dU = dQ + dW \equiv \delta Q + \delta W$$

•Para un sistema (cerrado) la suma de las cantidades de energía intercambiadas en un proceso cualquiera en formas de calor Q y trabajo W, produce un cambio ΔU de su energía interna. Matemáticamente, expresa el balance de energía.

•Este principio es expresión de la **conservación de la energía.**

•En un ciclo

(reversible o no)**:**

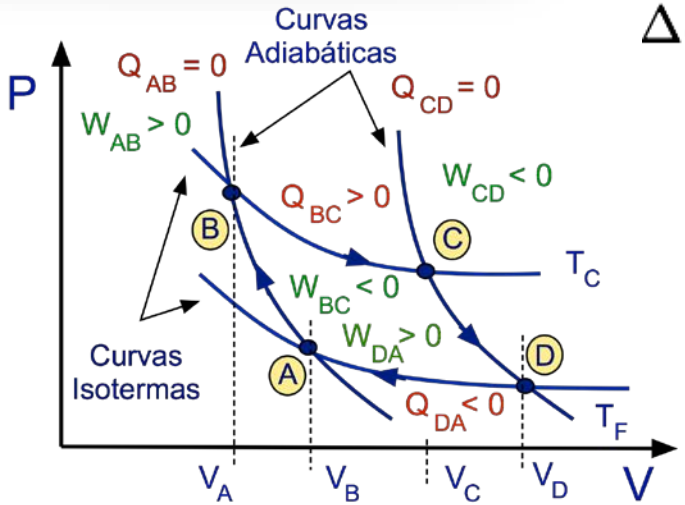
$$\Delta U_{ciclo} = \oint dU = U_2 - U_2 = 0 \ \Rightarrow Q = -W$$

$$pero\ \ en\ general: \oint dQ \neq 0\ \ y\ \ \oint dW \neq 0$$

Enunciado como Imposibilidad del Móvil Perpetuo de Primera Especie: Es imposible construir una máquina que, funcionando cíclicamente, produzca trabajo sin absorber una cantidad equivalente de calor

Ejm. Ciclo reversible.

Ciclo de Carnot



$$Q_{CD} = Q_{AB} = 0$$

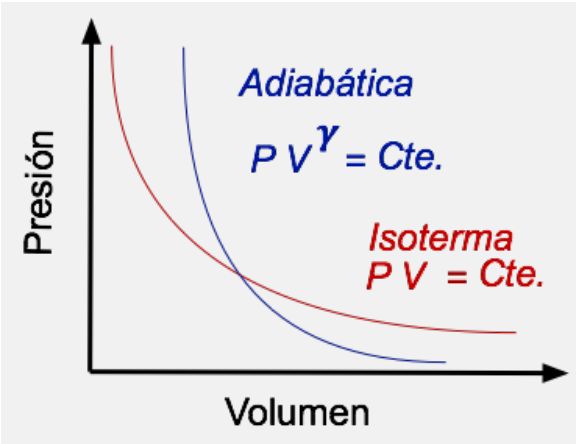
$$\Delta U_{CD} = W_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_F - T_C) = -\Delta U_{AB} < 0$$

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_F) > 0$$

$$Q_{BC} = -W_{BC} = nRT_C \ln \frac{V_B}{V_C} > 0$$

$$Q_{DA} = -W_{DA} = nRT_F \ln \frac{V_A}{V_D} < 0$$

$$(\Delta U)_{ciclo} = 0 = |W| + |Q_F| - |Q_C| = 0 \qquad V_A/V_D = V_B/V_C$$



Las curvas **adiabáticas tienen mayor pendiente** *dp/dV* que las isotermas (norma de Reech) pues $\gamma > 1$

$$pV = cte \Rightarrow pdV + Vdp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}$$

$$pV^{\gamma} = cte \Rightarrow p\gamma V^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\delta Q=0} = -\gamma\frac{p}{V}$$

$$c_p - c_V = R \text{ (relación de Mayer)}$$

NOTA: Entalpía H y Capacidades caloríficas.

•También se usa para este Principio la función de estado $H=U+pV$, **entalpía,** que tiene a T y a p como variables independientes e interesa para **evaluar** Q *a presión constante*:

$$\overbrace{dH = dU + pdV + Vdp = dQ + Vdp}^{H=H(p,T)=U+pV=U+nRT}$$

$$H_{gas\,ideal} = \frac{nRT}{\gamma-1} + nRT = \gamma\frac{nRT}{\gamma-1} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} dH = \left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \\ dH = dQ + V\,dp \Rightarrow \dfrac{dH}{dT} = \dfrac{dQ}{dT} + V\dfrac{dp}{dT} \end{cases}$$

•De estas relaciones se tienen las capacidades caloríficas:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V (pues\, dV = 0)\ , \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p (pues\, dp = 0)$$

•y los resultados para cálculo de Q a V cte. y a p cte. :

$$Q\big|_V = \int_1^2 C_V\ dT = \Delta U\ ,\ Q\big|_p = \int_1^2 C_p\ dT = \Delta H = \gamma\,\Delta U$$

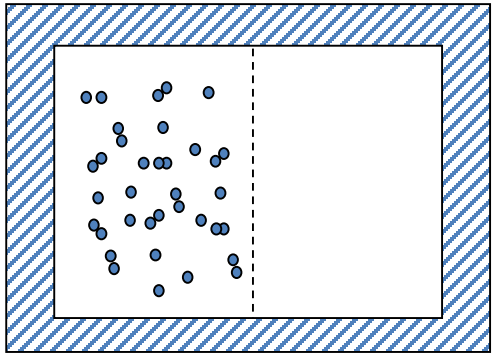
•Para gas ideal, **en cualquier proceso ,** ΔU *y* ΔH **sólo dependen de** $\Delta T = T_2 - T_1$ *y*, con $\boldsymbol{pV=nRT}$:

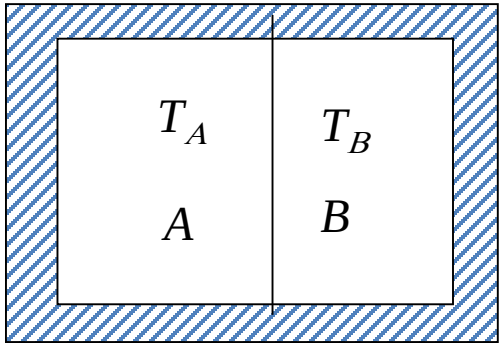
$$H = \frac{\gamma}{\gamma-1}nRT = \gamma U \rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(H = \gamma U\right) \Rightarrow C_p = \gamma C_V = \gamma\frac{nR}{\gamma-1} \Rightarrow c_p = \gamma c_V = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$$

$$gas\ monoatómico: c_p = \frac{5}{2}R, \qquad c_v = \frac{3}{2}R, \qquad \gamma = \frac{5}{3}$$

Necesidad de un segundo principio: Entropía

Se observan procesos que evolucionan en un sentido ***espontáneamente*** y no en el inverso:





En un sistema aislado: Expansión de un gas contra vacío permitiendo pared móvil y paso de energía de sistema de mayor temepratura al de menor en contacto térmico.
Si se dieran *en sentido opuesto, no violarían el Primer Principio*, conservación de energía:

$$\boxed{\Delta U = Q + W = 0}$$

Es necesaria una segunda ley termodinámica que dé cuenta de estos hechos observados.
Un primer enunciado (Clausius): Ningún proceso termodinámico tiene como único resultado la transferencia de calor de un cuerpo frío a otro más caliente.

Se postula existe una **función de estado (ENTROPÍA)** *S= S(U,V,N)* extensiva, dependiente de magnitudes extensivas que, en ausencia de ligaduras, los parámetros extensivos maximizan su valor respecto a otros estados de equilibrio con ligaduras (según Clausius).

$$\boxed{S = S(U, V, N)}$$

Entropía(Segunda Ley de la Termodinámica)

- *Se postula existencia de función de estado S* (entropía) que:

- 1.- es aditiva en sistemas compuestos respecto a los subsistemas constituyentes
- 2.- El sistema **evoluciona maximizando la entropía**

$$\boxed{S = \sum_i S_i \;\; ; \;\; dS_{evolución} > 0 \;\; y \;\; dS_{equil.} = 0}$$

- 3.- La función entropía *S* es **continua, diferenciable** y **monótona creciente con la energía** *U*, luego es invertible respecto de U , lo que da la representation energética equivalente de la Termod.

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} > 0 \Rightarrow U = U(S,V,N) \;\; (U \;\; \text{explicitable})$$

- Con referente el gas ideal **se propone, atendiendo a**

proceso reversible, del Principio 1, se definiría posible función de estado S (es válida):

$$\boxed{\frac{dQ}{T} = \frac{dU - dW}{T} = \frac{dU + p\,dV}{T} \equiv dS \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV}$$

(llamada **Ecuación de Gibbs** para sistemas cerrados, *Término entropia fue introducido por R.J.E. Clausius (1876)*)

Equilibrio. Equilibrios térmico y mecánico. Experimento ideal:

•Evolución de subsistemas de un sistema aislado. Partiendo de un equilibrio el conjunto evoluciona maximizando la entropía, que varía como:

$$dS = dS_A + dS_B$$

$$\text{Restricciones}: \begin{cases} U_A + U_B = cte \rightarrow dU_B = -dU_A \\ V_A + V_B = cte \rightarrow dV_B = -dV_A \end{cases}$$

• Por tanto,

$$\boxed{dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B}\right) dV_A \geq 0}$$

SENTIDO de EVOLUCIÓN:

❖Evoluciona a equilibrio térmico pasando energía del subsistema *de mayor al de menor temperatura*. Ver: si la pared es fija $\Delta V_A = 0$, si *p.e.* si $T_A < T_B$, debe ser $\Delta U_A > 0$ para que $dS > 0$: A gana energía (B pierde)

❖Evoluciona a equilibrio mecánico pasando energía del subsistema *de mayor presión al de menor*: Ver: subsistemas inicialmente a *igual T* con pared móvil diatérmica, si *p.e.* $p_A > p_B$ para dS > 0 debe ser $\Delta V_A > 0$ A aumentaría en volumen (B disminuye).

•Alcanzado **equilibrio** $dS=0$, como dU_A y dV_A son cualesquiera, se tiene:

$$\boxed{T_A = T_B \quad y \quad p_A = p_B \text{ (equilibrios térmico y mecánico)}}$$

Ejm. Evaluar ΔS del caso particular *:n moles del gas ocupando* $V_A = V/2$ *se expande contra vacío hasta volumen V.* Sol. $nR\ln 2$

Relaciones para un gas ideal:

Luego, para la variación de entropía de sistema cerrado gas ideal:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = n\,c_V\,\frac{dT}{T} + n\,R\,\frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S - S_0 = nc_V \ln\frac{T}{T_0} + nR\ln\frac{V}{V_0} \Rightarrow S = nR\left(\frac{\ln T}{\gamma - 1} + \ln V + C_0\right)$$

Válida para procesos cualesquiera (reversibles o no). También se verifica que cumple los postulados anteriores:

$$S = nR\left(\ln\frac{V}{n} + \frac{1}{\gamma-1}\ln\frac{U}{n} + \text{cte.}\right) = nR\left(\ln v + \frac{1}{\gamma-1}\ln u + \text{cte.}\right)$$

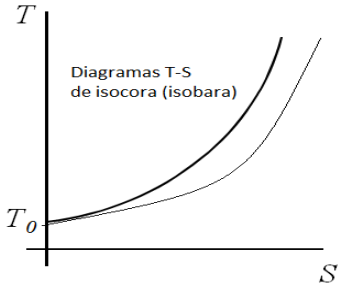
$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V \equiv \frac{1}{T} \Rightarrow U = \frac{nRT}{\gamma-1} \quad y \quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_U \equiv \frac{p}{T} \Rightarrow pV = nRT$$

$$dU = TdS - pdV = dQ + dW \Rightarrow$$

$$dQ_{rev} = TdS \Rightarrow Q_{rev} = \int_1^2 T\,dS$$

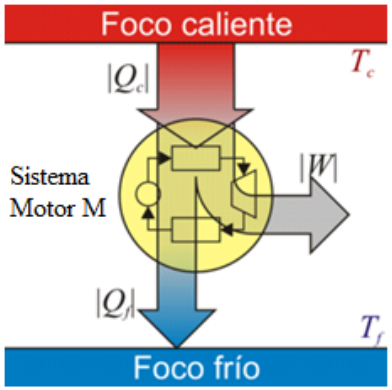
- A su vez permite el **cálculo de** Q en *procesos reversibles* :
  (Un proceso **adibático reversible** es isoentrópico o **isentrópico**)
- Interpretación **microscópica** de S: (en clase).
- Otras expresiones (comprobadlas):

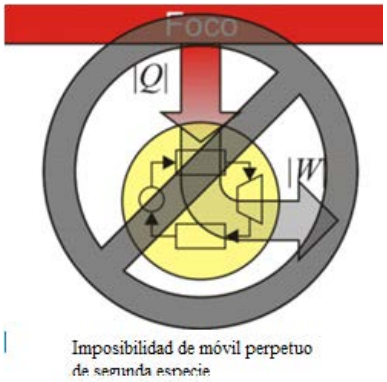
$$\left.\begin{aligned} S - S_0 &= nc_p \ln\frac{T}{T_0} - nR\ln\frac{p}{p_0} \\ S - S_0 &= nc_p \ln\frac{V}{V_0} + nc_V \ln\frac{p}{p_0} \end{aligned}\right\} \left\{\begin{aligned} &\text{si } \Delta S = nc_v \ln\frac{p\,V^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} = 0 \Rightarrow pV^\gamma = cte \\ &\text{y en isobara } T = T_0\, e^{\left(\frac{S-S_0}{C_p}\right)} \end{aligned}\right.$$



•**Máquina térmica**: dispositivo de **funcionamiento cíclico** que obtiene energía neta ($W < 0$) por intercambio de energía de un sistema, llamado ***motor térmico***, con uno o más focos de calor.

•La sustancia del sistema **motor evoluciona cíclicamente** recibiendo energía (calor) de un foco térmico caliente (o varios) y cediendo calor ($Q_F < 0$) a un foco frío (varios).





•**Rendimiento :**
relación entre energía producida (-*W*) y la suministrada (*Q* absorbido)

$$\eta = \frac{-W}{Q_{>0}}$$

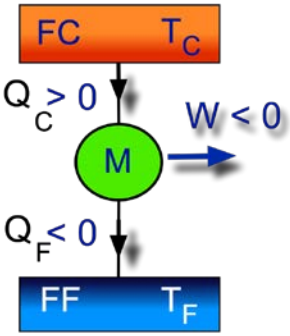
Enunciado de Kelvin-Planck de la segunda Ley: Es imposible construir un motor que funcionado cíclicamente no produzca otro efecto que extraer calor de un foco y realizar una cantidad equivalente de trabajo. ***Es imposible construir un móvil perpetuo de segunda especie***

$$\text{Ciclo motor, suponiendo UN foco} \begin{cases} Q = T_F \Delta S_{ciclo} = T_F \;\; 0 = 0 \\ \Delta U = 0 = Q + W \end{cases} \Rightarrow -W = Q = 0$$

También daría trabajo neto nulo si el motor *toma calor de sucesivos focos*, luego: es **necesario que ceda calor** *al menos a un foco frío*, ***S*** *así* **disminuye en alguna etapa** del ciclo

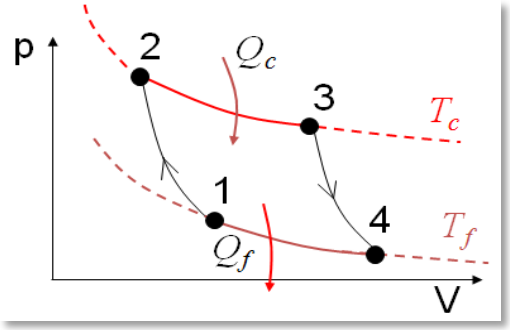
Maquina de Carnot

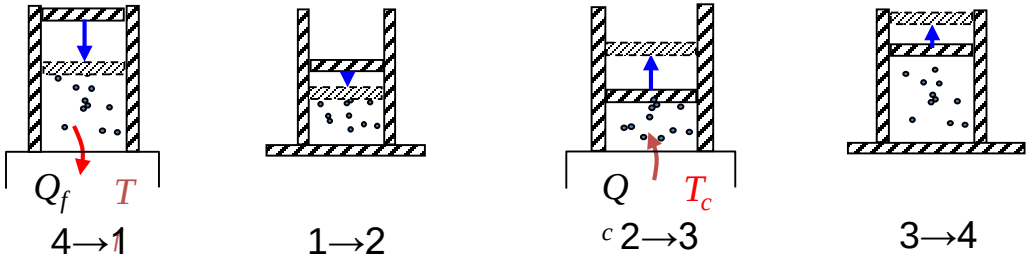
La *máquina más simple*: ciclo **reversible,** motor entre dos focos térmicos, con sustancia motora sin cambio de fase y que opera isotérmicamente al contacto con cada foco, pasando de uno a otro adiabáticamente.



Los procesos reversibles son :

1. **Adiabático** hasta alcanzar la temperatura T_c del foco caliente.
2. **Isotermo** a temperatura T_c mientras absorbe calor Q_c del foco caliente.
3. **Adiabático** hasta la temperatura T_f.
4. **Isotermo** a temperatura T_f hasta llegar al estado inicial, cediendo Q_f al foco frío.





Por ser cíclico, $\Delta U = 0$ y $\Delta S = 0$ y en cada isoterma reversible $\Delta S_k = Q_k/T_k$. El rendimiento:

$$\begin{cases} \Delta U = Q_c + Q_f + W = Q_c - |Q_f| + W = 0 \\ \Delta S = \dfrac{Q_c}{T_c} + \dfrac{Q_f}{T_f} = \dfrac{Q_c}{T_c} - \dfrac{|Q_f|}{T_f} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -W = Q_c - |Q_f| \; ; \; \dfrac{|Q_f|}{Q_c} = \dfrac{T_f}{T_c} \\ \eta = \dfrac{-W}{Q_c} = 1 - \dfrac{|Q_f|}{Q_c} = 1 - \dfrac{T_f}{T_c} \le 1 \end{cases}$$

Consecuencias:

1) El rendimiento de esta máquina es función de las temperaturas de los focos independiente de la sustancia utilizada en el sistema motor.

2) Todas las máquinas de Carnot con los mismos focos de temperatura tienen igual rendimiento.

3) **Teorema de Carnot**: Ningún motor térmico que funcione entre dos focos caloríficos dados puede tener mayor rendimiento que uno de Carnot funcionando entre los mismos focos (ver →apuntes p.46)

4) Todas las máquinas reversibles que funcionen entre dos focos térmicos dados dan el mismo rendimiento (corolario)

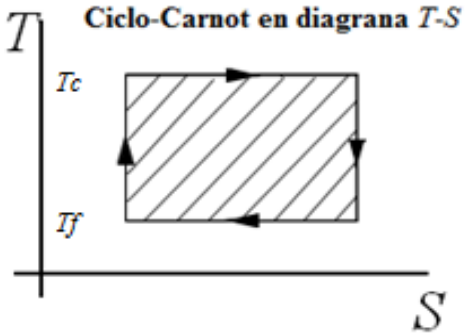
5) **Máquina reversible** funcionando entre dos focos y **Máquina de Carnot** son términos equivalentes.

6) En diagrama T-S, el ciclo-Carnot es un rectángulo de altura T_c-T_f y base $\Delta S > 0$ arbitraria.

7) El área en diagrama T-S del ciclo **área representa el calor neto** transferido, o sea, el **trabajo realizado** contra exterior.

Ejm.

$$\left[\begin{array}{l} Q_c = \quad T_c \Delta S > 0 \\ Q_f = -T_f \Delta S < 0 \end{array}\right. \Rightarrow \eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = \frac{(T_c - T_f)\Delta S}{T_c \Delta S} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$



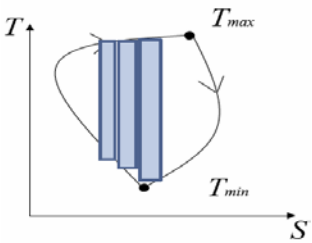
NOTA: Teorema de Carnot (Enunciados aternativos de la Segunda Ley)

- ***Ninguna máquina térmica en funcionamiento reversible tiene mayor rendimiento que la de Carnot.***
- *El rendimiento de una máquina térmica operando entre dos focos no puede ser superior que el de una máquina reversible operando entre los mismos focos*

Indicación demo.: Se ve descomponiendo el ciclo en *n* etapas (infinitas incluso) sucesión C_n, de ciclos de Carnot en los que se absorbe ($Q_i > 0$) y se desprende ($Q_j < 0$) calor a temperaturas prácticamente constantes:

$$\Delta S = 0 = \sum_{i,Q>0} \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{j,Q<0} \frac{Q_j}{T_j} = \sum_{i,Q>0} \frac{Q_i}{T_i} - \sum_{j,Q<0} \frac{|Q_j|}{T_j}; \qquad \eta_{rev} = \frac{Q_{>0} + Q_{<0}}{Q_{>0}} = 1 - \frac{\sum_{j,Q<0} |Q_j|}{\sum_{i,Q>0} Q_i}$$

Con los valores mínimo y máximo de las temperaturas de la sucesión de focos:

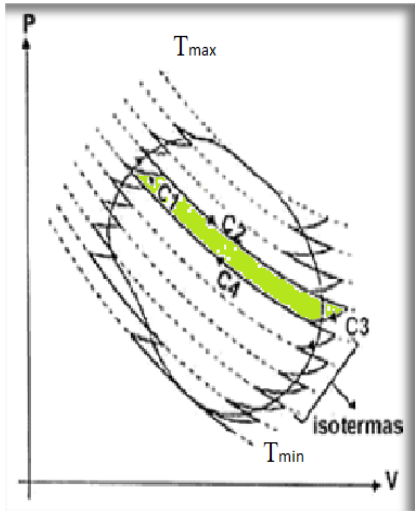


$$T_{\min} = \min\{T_j \mid Q_j < 0\} \;\; y \;\; T_{máx} = \max\{T_i \mid Q_i > 0\}$$

Se tiene que:

$$\frac{\sum_i Q_i}{T_{máx}} \le \sum_{i,Q>0} \frac{Q_i}{T_i} = \sum_{j,Q<0} \frac{|Q_j|}{T_j} \le \frac{\sum_j |Q_j|}{T_{\min}} \Rightarrow \frac{T_{\min}}{T_{máx}} \le \frac{\sum_j |Q_j|}{\sum_i |Q_i|} \Rightarrow$$

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{\sum_{j,Q<0} |Q_j|}{\sum_{i,Q>0} Q_i} \le 1 - \frac{T_{\min}}{T_{máx}} = \eta_{Carnot}$$

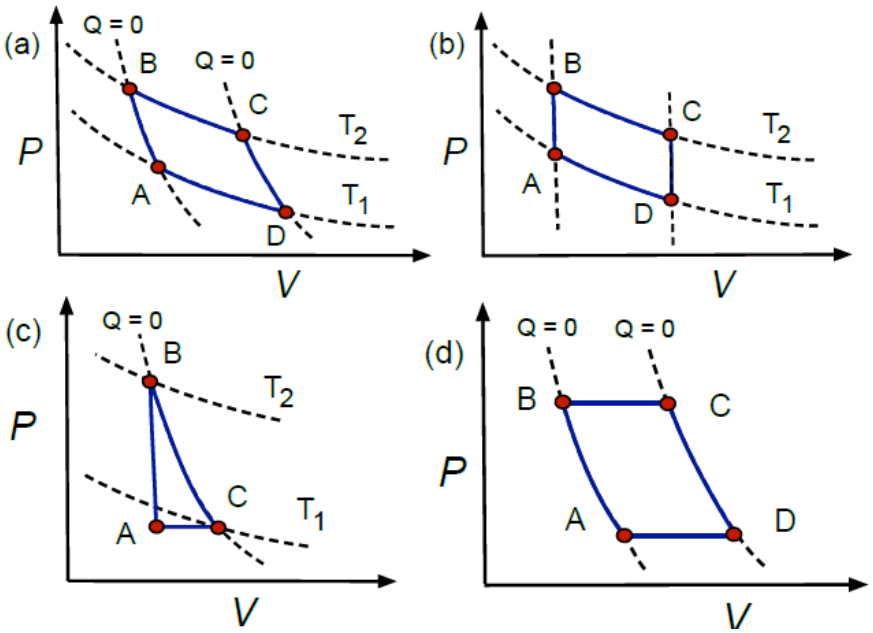


PROBLEMAS

- **Problema 1.1**

La figura representa cuatro procesos cíclicos en un diagrama presión-volumen (pV) para un gas ideal. Describir sus procesos básicos (identificando isotermos, adiabáticos, isóbaros e isócoros) y el calor y trabajo intercambiados en los mismos en los siguientes casos:

1. Cuando el ciclo se recorren en sentido horario.
2. Si se recorren en sentido antihorario.



Solución :

a) Cuando se recorren en sentido de las agujas del reloj:

a) AB proceso adiabático; $W > 0, Q = 0$; BC isotermo $W < 0, Q > 0$; CD adiabático, $W < 0; Q = 0$ y DA isotermo $W > 0, Q < 0$.

b) AB proceso isócoro; $W = 0, Q > 0$; BC isotermo $W < 0, Q > 0$; CD isócoro, $W = 0$; $Q < 0$ y DA isotermo $W > 0, Q < 0$.

c) AB proceso isócoro; $W = 0, Q > 0$; BC adiabático $W < 0, Q = 0$ y CA isóbaro, $W > 0; Q < 0$.

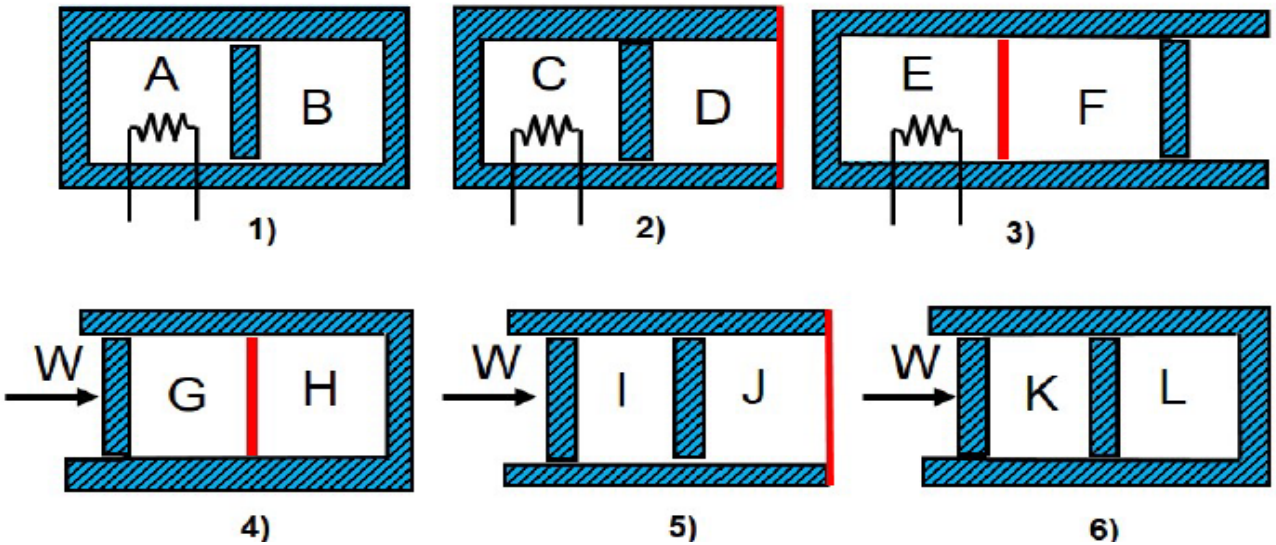
d) AB proceso adiabático; $W > 0, Q = 0$; BC isóbaro $W < 0, Q > 0$; CD adiabático, $W < 0; Q = 0$ y DA isóbaro $W > 0, Q < 0$.

b) Si se recorren los ciclos en el sentido antihorario, cambia todo de signo.

- **Problema 1.2**

Las cámaras de la figura, cuyas paredes interiores son móviles, contienen un mismo gas ideal, inicialmente en equilibrio a la temperatura T_o, volumen V_o y presión p_o, que son iguales a las del medio exterior. En los casos (1-3) la resistencia eléctrica transfiere una cantidad de calor Q al gas y en (3) la pared exterior derecha puede desplazarse. En (4-6) se realiza un trabajo externo W sobre el gas encerrado en uno de los compartimientos.

Se pide describir el proceso que realiza el gas en cada uno de los sistemas (1-6) y dibujar el correspondiente diagrama presión-volumen.

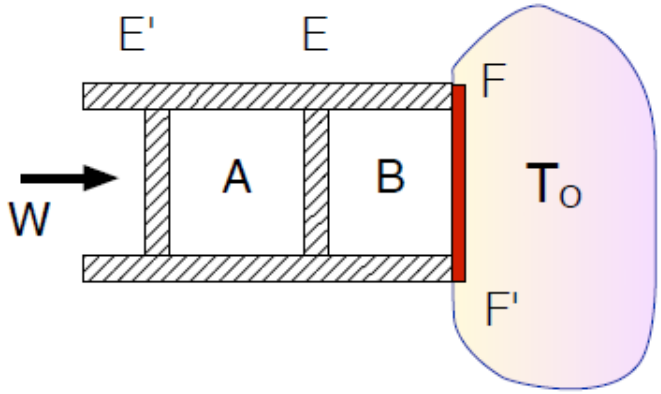


1. En B proc. adiabático, $p_A = p_B$ y $V_A + V_B$ constante.
2. $T_D = T_o$, $p_C = p_D$ y $V_C + V_D$ constante.
3. $T_E = T_F$, $p_E = p_F = p_o$.
4. $T_G = T_H$, $P_G = p_H$, $Q_G + Q_H = 0$.
5. $T_J = T_o$, $p_I = p_J$ y el proceso en I es una compresión adiabática.
6. $p_K = p_L$ y los proceso en K y L son compresiones adiabáticas.

- **Problema 1.3 :** En el interior de un recipiente se tienen dos recintos A y B con n_A y n_B moles del mismo gas ideal. Los émbolos E y E' son adiabáticos y pueden deslizar sin fricción. La pared fija FF' es diatérmica y está en contacto con un baño térmico a temperatura T_o. En el equilibrio inicial cada recinto tiene un volumen V_o. Luego, el émbolo E' se desplaza lentamente desde el exterior hacia la derecha hasta que el volumen de A se reduce a $V_o/2$.

Para el nuevo equilibrio, se pide:

a) Las temperatura inicial $T_A = T_{Ao}$ y final T'_A del gas en el recinto A.
b) La presión final p'_A del gas en A.
c) El volumen final V'_B del gas en B.
d) El trabajo realizado por el gas en A
e) El calor intercambiado por el gas en B con el foco térmico.



(a) $T_{Ao} = T_o\,(n_B/n_A)$; $T'_A = 2^{(\gamma-1)}\,T_o\,(n_B/n_A)$

(b) $p'_A = 2^{\gamma}\,(n_B\,R\,T_o/V_o)$

(c) $V'_B = 2^{-\gamma}\,V_o$

(d) $W_A = -\dfrac{n_B\,R\,T_o}{\gamma-1}\left(2^{(\gamma-1)}-1\right)$

(e) $Q = -\gamma n_B\,R\,T_o\,\ln 2 < 0$

- **Problema 1.4**

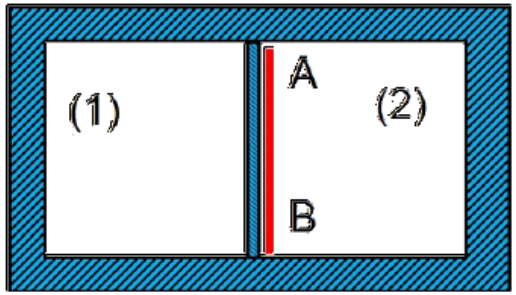
En el interior de un recipiente de volumen V_o y paredes adiabáticas se tienen una lámina adiabática y un émbolo diatérmico AB (en rojo en la figura) que pueden deslizar sin rozamiento y están sujetos inicialmente por topes. Inicialmente lámina y émbolo dividen el cilindro en dos recipientes iguales (1) y (2) que contienen respectivamente n_1 y n_2 moles un mismo gas ideal monoatómico a las temperaturas T_1 y T_2.

Se realizan los siguientes procesos consecutivamente;

a) Se retira la lámina adiabática, los topes y se espera a alcanzar el equilibrio.
b) Se desplaza lentamente el émbolo hasta que el volumen de (1) se reduce a $V_o/4$ mediante un mecanismo externo.

Se pide:

1. La temperatura T', presión p' y volúmenes (V_1', V_1') de los depósitos en el equilibrio final después del proceso (a).
2. El incremento de entropía de los dos recintos en el proceso (a).
3. Trabajo realizado en el proceso (b).



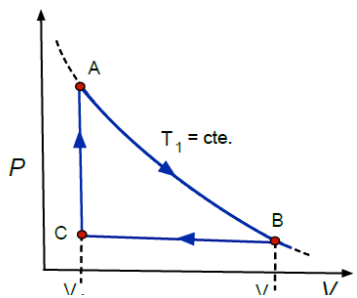
1) $T' = \dfrac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}$ $\quad p' = \dfrac{n_1 R T_1 + n_2 R T_2}{V_o}$ $\quad V_1' = \dfrac{n_1}{n_1 + n_2} V_o$ $\quad V_2' = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2} V_o$

2) $\Delta S_1 = n_1 R \left(\dfrac{1}{\gamma - 1} \ln \dfrac{T'}{T_1} + \ln \dfrac{2 V_1'}{V_o} \right)$ $\quad \Delta S_2 = n_2 R \left(\dfrac{1}{\gamma - 1} \ln \dfrac{T'}{T_2} + \ln \dfrac{2 V_2'}{V_o} \right)$

3) $W = \dfrac{n_1 + n_2}{\gamma - 1} (T'' - T')$ donde, $T'' = \dfrac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2} \left(\dfrac{4 n_1}{n_1 + n_2} \right)^{\frac{(\gamma-1) n_1}{(n_1+n_2)}} \left(\dfrac{4 n_2}{3 (n_1 + n_2)} \right)^{\frac{(\gamma-1) n_2}{(n_1+n_2)}}$

- **Problema 1.5**

En el ciclo termodinámico reversible de la figura, n moles de gas ideal experimentan una expansión isoterma en AB a la temperatura T_1, una compresión manteniendo la presión constante en BC, luego en CA se incrementa la presión manteniendo el volumen constante. Se conocen los volúmenes V_A y V_B, la temperatura T_1 y se pide el calor y trabajo intercambiados en cada proceso del ciclo.



$$W_{AB} = n\,R\,T_1 \ln\frac{V_A}{V_B} < 0 \;\; ; \;\; Q_{AB} = -W_{AB} > 0$$

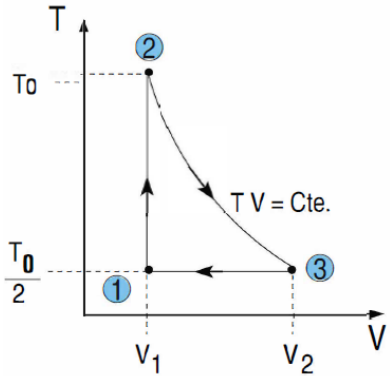
$$W_{BC} = p_A\,(V_B - V_C) > 0 \;\; ; \;\; Q_{BC} = \frac{\gamma}{\gamma-1}\,T_1\left(\frac{V_A}{V_B} - 1\right) < 0$$

$$W_{CA} = 0 \;\; ; \;\; Q_{CA} = \Delta U_{CA} = \frac{n\,R}{\gamma-1}\,T_1\left(1 - \frac{V_A}{V_B}\right) > 0$$

- **Problema 1.6**

Un sistema consta de n moles de un gas ideal monoatómico que efectúan el ciclo reversible indicado en el diagrama temperatura-volumen de la figura. El gas parte del estado 1 del que se conocen su temperatura $T_o/2$ y su volumen en V_1. Sabiendo que en el proceso $2-3$ se mantiene constante el producto $T \times V$, se pide, en función de n y T_o :

a) El calor y trabajo en el proceso $1-2$.
b) El trabajo en el proceso $2-3$.
c) La variación de energía interna y calor del proceso $3-1$.
d) Rendimiento del ciclo.



(a) $W_{12} = 0 \;\; ; \;\; Q_{12} = \Delta U_{1,2} = \frac{3}{4}\,n\,R\,T_o >$

(b) $W_{23} = -\frac{n\,R\,T_o}{2}$

(c) $\Delta U_{31} = 0 \;\; ; \;\; Q_{31} = -W_{31} = -\frac{n\,R\,T_o}{2}\,n\,\ln 2 < 0$

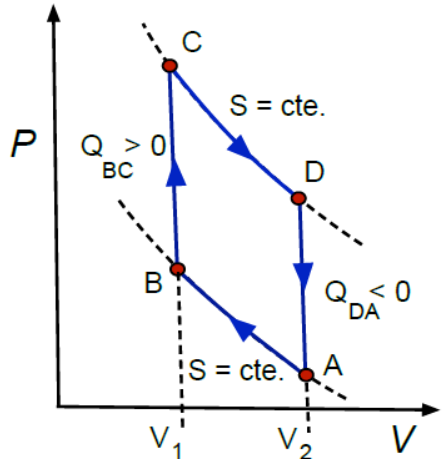
(d) $\eta = \frac{2}{3}\,(1 - \ln 2)$

- **Problema 1.7**

El ciclo de Otto de la figura es un modelo del funcionamiento de un motor de gasolina de encendido por una chispa eléctrica. En este modelo, n moles de un gas ideal experimentan una compresión isentrópica en AB, luego un aporte de calor a volumen constante ($Q_1 > 0$, combustión) en el proceso BC, seguido de una expansión isentrópica en CD ($W < 0$) y finalmente en DA se cede calor a volumen constante ($Q_2 < 0$, enfriado).

Sabiendo la relación $k = V_1/V_2$ (ver figura) y el coeficiente de Poisson γ del gas se pide:

a) La relación entre las temperaturas en los puntos señalados del ciclo.
b) Los calores intercambiados por el gas en los procesos BC y DA.
c) El rendimiento del ciclo.



a) $\dfrac{T_D}{T_C} = \left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma-1)}$; $\dfrac{T_A}{T_D} = \dfrac{T_B}{T_C}$

b) $Q_{DA} = \dfrac{n\,R}{\gamma-1}(T_A - T_D) < 0$; $Q_{BC} = \dfrac{n\,R}{\gamma-1}(T_C - T_B) < 0$

c) $\eta = 1 - k^{\gamma-1}$

Notas:

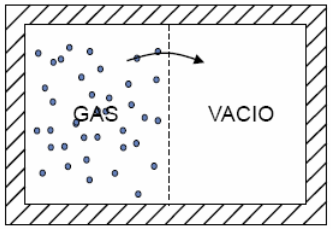
•Dado que para un gas ideal la función de estado U (como H) sólo depende de T, **para cualquier proceso** entre dos estados de equilibrio:

$$\Delta U = \int_{T_A}^{T_B} n\, c_V\, dT = \frac{nR}{\gamma - 1}\left(T_B - T_A\right) \quad y \quad \Delta H = \int_{T_A}^{T_B} n\, c_p\, dT = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}\left(T_B - T_A\right)$$

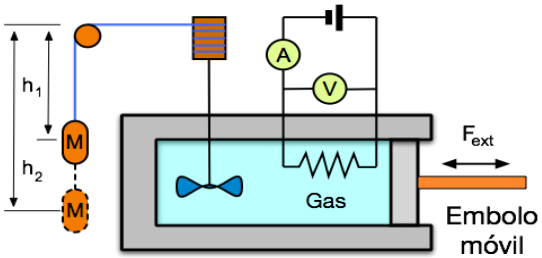
y coinciden con el calor en procesos isocoros o isobaros, respectivamente, $\Delta U = Q_v$ (y $\Delta H = Q_p$ en isobara).

•Es consecuencia de la ***Ley de Joule*** *sobre la energía interna* : Para cualquier **gas ideal**, la **energía interna** depende sólo de la temperatura del gas, $\boldsymbol{U = U(T)}$.

Para un gas desviado de comportamiento ideal no es cierta. En la expansión contra vacío de un gas real se ve que U =U(T,V,N)

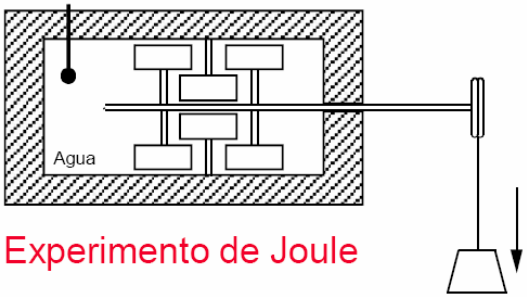


$$Q_{neto} = -W_{neto} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0$$



Comentario (exp. de Joule):

•**Equivalencia Q - W:** en evolución adiabática de sistema cerrado el trabajo es el mismo para todos los posibles procesos entre los dos estados de equilibrio, no depende de la naturaleza del sistema, del proceso o de la forma de realizar W. (***1 caloría equivale a 4,184 J***)



Experimento de Joule

Máquinas con procesos irreversibles

En particular: **El rendimiento** de un ciclo motor **irreversible es menor que el de uno reversible**. Si la máquina térmica opera irreversiblemente (caso real) en al menos una etapa, la entropía aumenta dando contribución δS>0, luego el rendimiento es:

$$\overbrace{\Delta S\big|_{irrev.} = 0}^{ciclo\,motor} = \frac{Q_c}{T_c} - \frac{|Q_f|}{T_f} + \overbrace{\delta S}^{producción\,de\,S>0} \Rightarrow$$

$$\frac{|Q_f|}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c} + \delta S\frac{T_f}{Q_c} > \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c}\bigg|_{irrev.} < 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c}\bigg|_{rev.} \le 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\eta_{irrev} < \eta_{rev} \le \eta_{Carnot}$$

En cualquier proceso irreversible se produce un exceso de entropía, hay que dar más calor al foco frío para eliminar esa producción de entropía, lo que genera menos energía libre para realizar trabajo.

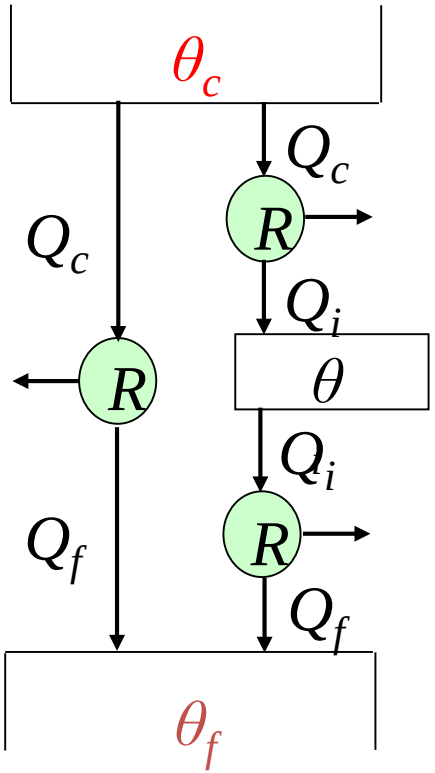
TEOREMA DE CLAUSIUS: Para cualquier proceso cíclico se verifica:

$$\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i} = \oint\frac{\delta Q}{T} \le 0 \begin{cases} = 0 & \text{Proceso Reversible} \\ < 0 & \text{Proceso Irreversible} \end{cases}$$

$$\Delta S\big|_{Universo} = \Delta S\big|_{sistema} + \Delta S\big|_{ambiente} \ge 0$$

Ejm. 1kg de hielo a 0ºC se funde en un ambiente a 1ºC, calcula ΔS de universo. Idem si el ambiente está a 1000K.¿Qúé proceso es "más irreversible"? (calor latente de fusión L=334kJ/kg)

Algunos comentarios adicionales



❖Ya que el rendimiento de un ciclo de Carnot es sólo función de la temperatura, puede construirse **escala de temperatura** θ usando Q como variable termométrica.

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = f(\theta_f, \theta_c) \Rightarrow \frac{|Q_f|}{|Q_i|}\frac{|Q_i|}{|Q_c|} = \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \Rightarrow f(\theta_f, \theta_i) f(\theta_i, \theta_c) = f(\theta_f, \theta_c)$$

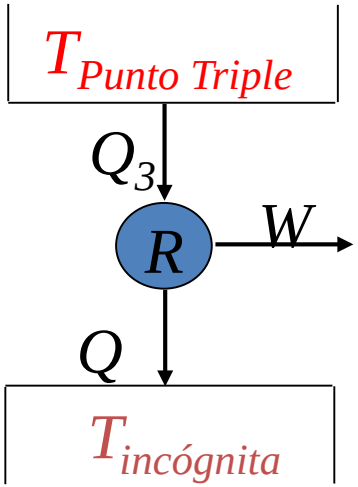
$$Tomando \quad f(\theta_i, \theta_j) = \frac{\theta_i}{\theta_j} = \frac{|Q_i|}{|Q_j|}$$

❖La relación entre T (escala de los gases perfectos) y la escala termodinámica viene dada por el rendimiento ideal:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} \Leftrightarrow \eta = 1 - \frac{\theta_F}{\theta_C}$$

❖Eligiendo un mismo valor de θ y T para una sustancia en un determinado estado referente, 273.16 K **para el punto triple del agua**, la escala termodinámica absoluta coincide con la escala de los gases perfectos:

$$\boxed{T_{incógnita} = 273.16 \frac{|Q|}{Q_3}}$$



Comentarios adicionales

❖**Tercer Principio**: imposibilidad de alcanzar el cero absoluto

En la escala absoluta, el mínimo Q posible es cero y se daría para $T=0$ llamado punto de temperatura del CERO ABSOLUTO

El rendimiento de la máquina ideal de Carnot sería la unidad para temperatura de foco frío a cero absoluto, pero $\boldsymbol{T_f = 0}$ implicaría transformación íntegra de calor tomado del foco caliente Q_c, en trabajo, lo que iría contra el Segundo Principio de la termodinámica.

$$T_f = T_c\left(1+\frac{W}{Q_c}\right) = 0 \Rightarrow Q_c = -W$$

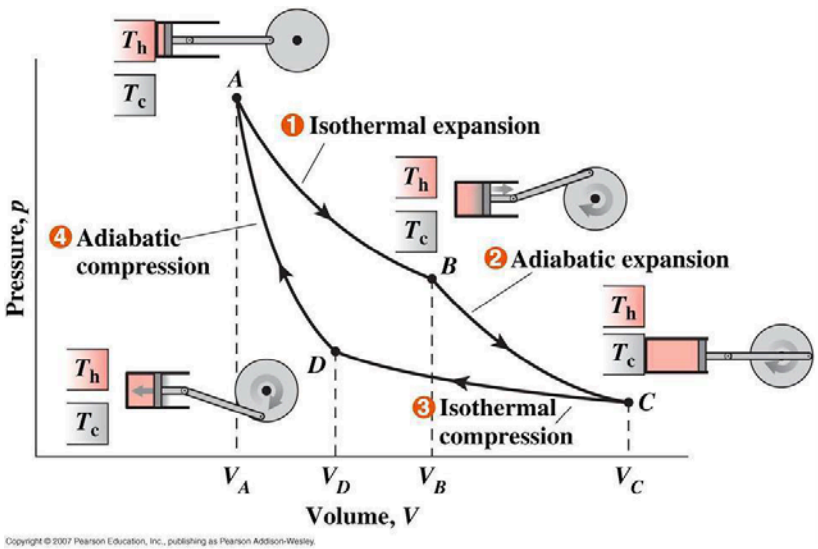
Enunciados: "Es imposible alcanzar el cero absoluto mediante procesos cíclicos de enfriamiento."
"La entropía de todas las sustancias puras perfectamente cristalinas tiende a un mismo valor, cero, cuando la temperatura tiende a cero."

Microscópicamente, significaría reposo absoluto de partículas, un ordenamiento máximo.

PRINCIPIO DEL AUMENTO DE ENTROPÍA

Como el **universo es un sistema aislado**, todos los procesos reales ocurren en el sentido en el que la entropía del universo aumenta, marcando el sentido de la **evolución** del universo físico

Más Comentarios



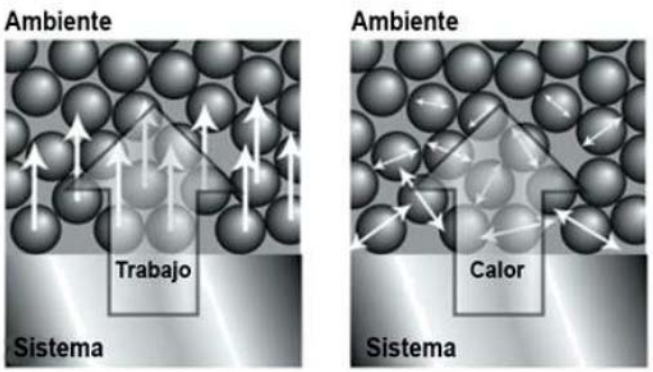


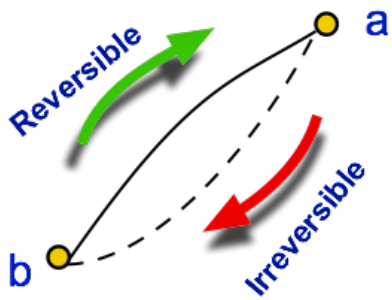
Figura 8. Diferencia molecular entre la transferencia de energía en forma de trabajo (a la izquierda) y calor (a la derecha). Realizar trabajo tiene como consecuencia movimiento uniforme de átomos en el medio; calentar estimula el movimiento desordenado de los mismos.

"Entre los cientos de leyes que describen el universo, hay cuatro que destacan especialmente. Son las leyes de la termodinámica, que resumen las propiedades de la energía y sus distintas transformaciones de una forma a otra… cuatro leyes, cuya numeración comienza de modo poco práctico en el cero y termina en el tres…

No piensen que la termodinámica se ocupa solo de las máquinas de vapor: se ocupa de casi todo. …

Carnot fue capaz de establecer un resultado correcto y sorprendente: el rendimiento de una máquina de Vapor ideal no depende de la sustancia de trabajo, tan solo depende de las temperaturas a las que el calor se suministra desde la fuente de calor y se desecha en el sumidero frío" (P. Atkins, *Las cuatro leyes del Universo*) .

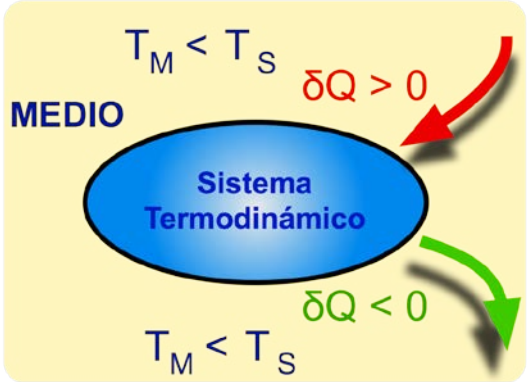
Comentarios Crecimiento de la entropía



$$\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i} + \int_{rev} \frac{dQ}{T} = \left[\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i}\right]_a^b + \int_b^a \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i} \leq \int_a^b \frac{dQ}{T} \qquad (\Delta S)_{rev} \geq \sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i}$$

Si consideramos un sistema cualquiera y su entorno



$$(\delta S)_{sis} \geq \frac{\delta Q}{T_S} \qquad (\delta S)_{med} \geq \frac{(-|\delta Q|)}{T_M} \qquad T_M > T_S$$

$$(\delta S) = (\delta S)_{sis} + (\delta S)_{med} \geq \delta Q \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_M}\right) > 0$$

Situación inversa, $T_M < T_S$ $\qquad (\delta S)_{sis} \geq \frac{(-|\delta Q|)}{T_S} \qquad (\delta S)_{med} \geq \frac{\delta Q}{T_M}$

$$(\delta S) = (\delta S)_{sis} + (\delta S)_{med} \geq \delta Q \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_S}\right) > 0$$

$$\boxed{\delta S = (\delta S)_{sis} + (\delta S)_{med} > 0}$$

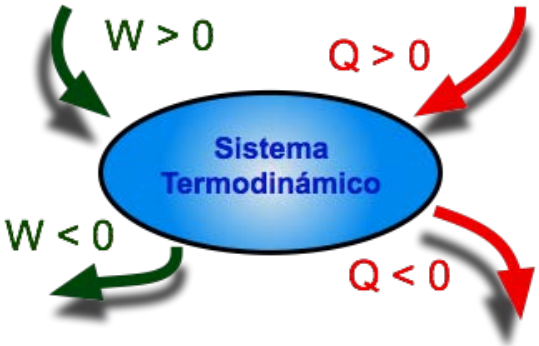
En un sistema cerrado, la entropía crece o permanece constante en todos los procesos adiabáticos que unen dos estados de equilibrio

Enunciado clásico. Convenio signos.

Es ***imposible*** **construir un** ***móvil perpetuo de primera especie***. Como en un ciclo**:**

$$\Delta U_{ciclo} = 0 \Rightarrow Q_{neto} = -W_{neto}$$

Es imposible construir una máquina que, funcionando cíclicamente, produzca trabajo sin absorber una cantidad equivalente de calor



Convenio de signos de Q y W:

Según el Primer Principio $\Delta U = Q + W$, se adopta el criterio de tal modo que tanto calor Q intercambiado como el trabajo W son positivos si aumentan la energía interna del sistema $\Delta U > 0$.

Ejms. En una *expansión adiabática* reversible de un gas ideal $W < 0$, el sistema pierde energía realizando trabajo contra el exterior (subiría un peso, en palabras de Planck) y $\Delta U = 0 + W < 0$. En una ***expansión isoterma*** $\Delta U = 0$ ***y*** $Q = -W > 0$ **.**

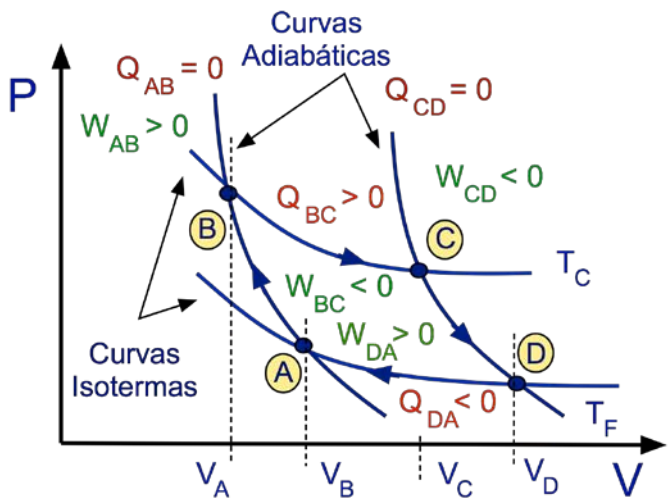
- En general, $U=U(T,V)$ *(sistema cerrado)* por lo que ***una variación infinitesimal*** de ella sería:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = dQ + dW$$

PROBLEMAS. Ciclo de Carnot: Cálculos directos

$$Q_{CD} = Q_{AB} = 0$$

$$\Delta U_{CD} = W_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_F - T_C) = -\Delta U_{AB} < 0$$



$$\Delta U_{AB} = W_{AB} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_F) > 0$$

$$Q_{BC} = -W_{BC} = nRT_C \ln \frac{V_B}{V_C} > 0$$

$$Q_{DA} = -W_{DA} = nRT_F \ln \frac{V_A}{V_D} < 0$$

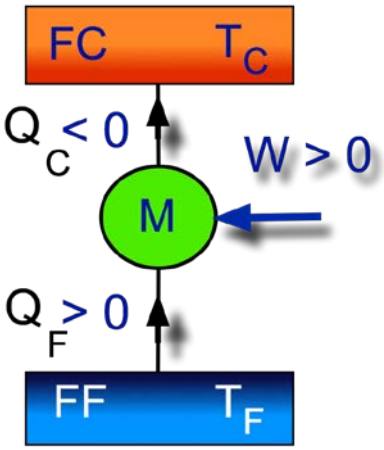
$$(\Delta U)_{ciclo} = 0 = |W| + |Q_F| - |Q_C| = 0 \qquad W' = |W| = |Q_C| - |Q_F|$$

$$\eta = \frac{W'}{Q_{(+)}} = \frac{|Q_{BC}| - |Q_{DA}|}{Q_{BC}} = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} < 1$$

$$\begin{cases} T_F V_A^{\gamma-1} = T_C V_B^{\gamma-1} \\ T_F V_D^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \end{cases} \rightarrow \qquad V_A/V_D = V_B/V_C \quad \text{(razón constante)}$$

$$\frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} = \frac{T_F \ln(V_B/V_C)}{T_C \ln(V_A/V_D)} = \frac{T_F}{T_C} \qquad \eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Comentarios Nota: Máquina refrigerante (no en el temario este curso)



Una máquina *refrigerante o frigorífica* es un sistema que opera también cíclicamente que recibe energía en forma de trabajo ($W > 0$) y absorbe energía en forma de calor de un foco frío ($Q_F > 0$) que cede a un foco caliente ($Q_C < 0$)

$$(\Delta U)_{ciclo} = 0 = |W| + |Q_F| - |Q_C| = 0$$

$$|Q_C| = |Q_F| + |W| \qquad |Q_C| > |Q_F|, |W|$$

Eficiencia: $\epsilon = \dfrac{Q'}{W_{(+)}}$ $\qquad \epsilon = \dfrac{|Q_F|}{|Q_C| - |Q_F|}$

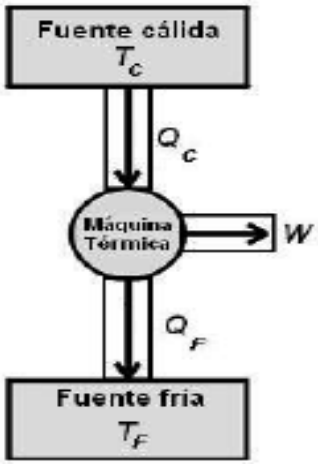


Figura 15.1 Representación esquemática de una máquina térmica.

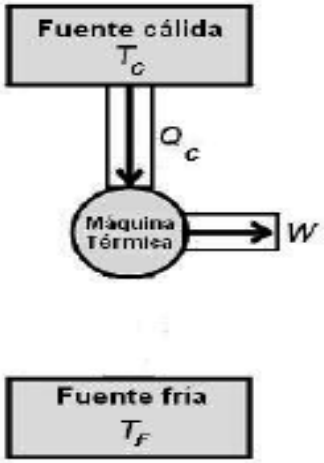


Figura 15.2 Representación esquemática de una máquina térmica imposible de construir.

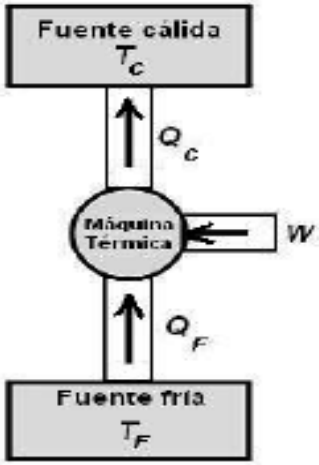


Figura 15.3 Representación esquemática de un refrigerador.

Thank you very much for your kind attention

This work is partially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation … (they say…)