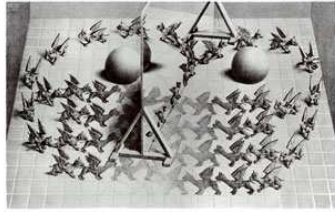


### Termo 3b



## TERMODINAMICA 2

### ley 2

Hay varios posibles enunciados:

Sea eel formulado por W. Thompson en 1851-1852, basado en los trabajos de Sadi Carnot en 1824

*Es imposible hacer una transformacion termodinamica cuyo unico resultado final es el intercambio de una cantidad  $\neq 0$  de calor con menos de 2 reservorios de calor y la aparicion de trabajo positivo en el ambiente*

*Es imposible hacer una transformacion termodinamica cuyo unico resultado final es el intercambio de una cantidad  $\neq 0$  de calor con menos de 2 reservorios de calor y la aparicion de trabajo positivo en el ambiente*

Si nos fijamos en esta definicion

⇒

- "unico resultado final..." el sistema debe sobrellevar un ciclo (empieza y termina en el mismo estado)
- "2 reservorios de calor" a distintas temperaturas
- reservorio de calor, que no varia su temperatura, pero no es esencial.
- "trabajo positivo en el ambiente"

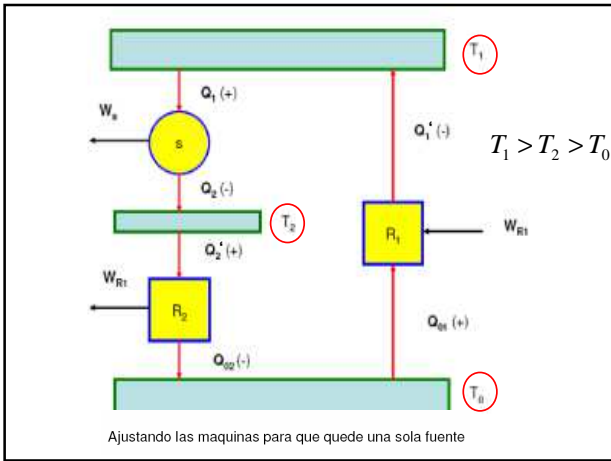
### Corolario 8)

Cuando un sistema sobrelleba un proceso ciclico

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

(Desigualdad de Clausius)

Demostracion :



$T_1 > T_2 > T_0$

Ajustando las maquinas para que quede una sola fuente

$|Q_1| = |Q'_1| \quad \text{y} \quad |Q_2| = |Q'_2|$

$Q_i = Q_1 + Q'_1 + Q_2 + Q'_2 + Q_{01} + Q_{02} = Q_{01} + Q_{02}$

---

Por segunda ley (Ciclo con una única fuente de calor) (corolario 5)

$W_s + W_{R1} + W_{R2} \leq 0$

---

Como es ciclo por primera ley ( $\Delta E = 0$ )

$Q_{01} + Q_{02} = W_s + W_{R1} + W_{R2} \leq 0$

Usando Corolario 6  $-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$

$\left[ \frac{Q_{01}}{Q'_1} = -\frac{T_0}{T_1} \right] \quad \text{y} \quad \left[ \frac{Q_{02}}{Q'_2} = -\frac{T_0}{T_2} \right]$

Entonces

$$\left. \begin{aligned} Q_{01} &= -Q'_1 \frac{T_0}{T_1} = Q_1 \frac{T_0}{T_1} \\ Q_{02} &= -Q'_2 \frac{T_0}{T_2} = Q_2 \frac{T_0}{T_2} \end{aligned} \right\} \text{ Como } Q_{01} + Q_{02} \leq 0 \dots$$

luego

$$\left( \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right) T_0 \leq 0 ; \text{ como } T_0 > 0 \implies \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Extendiendolo a n maquinas

$\implies \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \implies \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

**Corolario 9)**

Si el ciclo es reversible  $\Rightarrow$

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0$$

Una nueva funcion de estado !!!! la ENTROPIA

**Entropia :**

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

(observar que solo esta definida para calor reversible)

$$\text{Como } \oint dS = 0 = \left[ \int_A^B \frac{dQ_R}{T} \right]_{\text{camino 1}} + \left[ \int_B^A \frac{dQ_R}{T} \right]_{\text{camino 2}}$$

entonces

$$\left[ \int_A^B \frac{dQ_R}{T} \right]_{\text{camino 1}} = \left[ \int_A^B \frac{dQ_R}{T} \right]_{\text{camino 2}}$$

De donde

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ_R}{T}$$

por cualesquiera camino

**Ecuacion diferencial para la Entropia**

$$dE = dQ_R - dW_R$$

$$dQ_R = TdS$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{1}{T}PdV$$

Para que  $S$  sea aditiva necesitamos que  $E$  sea aditiva

En general estamos acostumbrados a que  $E$  sea aditiva, pero si depende de una interfase hay problemas (tension superficial en sistemas finitos)

$$\Delta S_V = \int C_V \frac{dT}{T} = \int C_V d \ln T$$

Entonces

$$\Delta S_P = \int C_P \frac{dT}{T} = \int C_P d \ln T$$

En este caso solo involucra calores luego aparecen solo  $C_P$  y  $C_V$

**Procesos adiabaticos reversibles**

$$\Delta S = 0$$

**Cambios de Entropia en procesos irreversibles**

Si un ciclo involucra un proceso irreversible  $\Rightarrow$

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_R}{T} \leq 0$$

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} - \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} \leq 0$$

Entonces

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} = \Delta S$$

**Entropia de un sistema aislado**

$$E = cte.$$

$$dQ = 0, \text{ por ser aislado}$$

entonces, para un proceso general (no especificamos si es reversible o no)

$$dS \geq 0$$

Donde el igual vale para el reversible

La entropia de un sistema aislado no puede decrecer

Si un proceso virtual propuesto para un sistema aislado necesita

$$\Delta S < 0$$

Dicho proceso es imposible

De aqui un criterio para el equilibrio

Si un sistema aislado se encuentra en un estado tal que para todo posible proceso espontaneo que lo saque de el requiere  $\Delta S < 0$  entonces debe permanecer en este estado  $\Rightarrow$  este es el estado de equilibrio y es el de ENTROPIA MAXIMA

$$[\Delta S]_{adiabatico} \geq 0$$

$$[\Delta S_R]_{adiabatico} = 0$$

**Diagramas Entropia Temperatura**

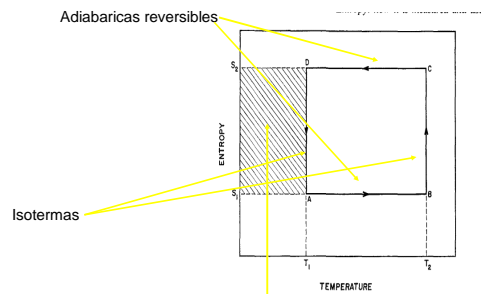
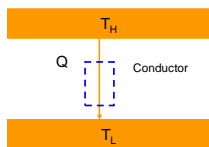


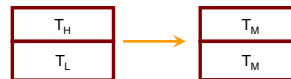
Figure 3 A Carnot cycle represented on an entropy-temperature diagram of the working substance. The heat absorbed by the working substance in going from A to D is represented by the shaded area. In going from D to A this amount of heat is given out.

Entropía y flujo de calor entre reservorios

$$\Delta S = \left(\frac{-Q}{T_H}\right) + \left(\frac{Q}{T_L}\right) = \frac{Q}{T_H T_L} (T_H - T_L).$$

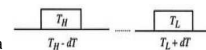


El problema de los dos ladrillos



Para hacer el proceso reversible hacemos que cada ladrillo pase por una secuencia de baños térmicos hasta alcanzar la temperatura

final  $T_H - dT, T_H - 2dT, \dots, T_L - dT$



$$dQ = CdT \quad \text{Con } C \text{ la capacidad calorífica del ladrillo}$$

$$\Delta S_{\text{ladrilloH}} = \int_{T_H}^{T_M} \frac{CdT}{T} = C \ln\left(\frac{T_M}{T_H}\right)$$

$$\Delta S_{\text{ladrilloL}} = \int_{T_L}^{T_M} \frac{CdT}{T} = C \ln\left(\frac{T_M}{T_L}\right)$$

$$\Delta S_{\text{ladrillos}} = C \ln\left(\frac{T_M}{T_H}\right) + C \ln\left(\frac{T_M}{T_L}\right) = C \ln\left(\frac{T_M^2}{T_H T_L}\right) > 0$$

Como C es la misma para los dos  $T_M = \frac{T_H + T_L}{2}$

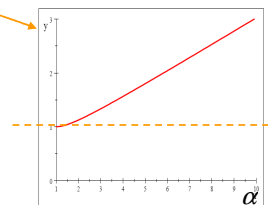
Entonces

$$\left(\frac{T_M^2}{T_H T_L}\right) = \frac{T_H}{4T_L} + \frac{1}{2} + \frac{T_L}{4T_H}$$

Pero

$$T_H = \alpha T_L \text{ con } \alpha > 1$$

$$\left(\frac{T_M^2}{T_H T_L}\right) = \frac{\alpha}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4\alpha}$$



Expansión libre vs. Expansión isotérmica

$$V_1, T_1 \longrightarrow V_2, T_1$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dE}{T} + \int_1^2 \frac{pdV}{T}$$

0

$$\Delta S = NR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Que vale tanto para la expansión libre como para la expansión isotérmica

Para la expansión libre (experiencia de Joule, adiabático)

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} = NR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_{sistema} = NR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_{ambiente} = 0$$

Entonces :

$$\Delta S_{total} > 0 \quad \text{Proceso irreversible}$$

$$\Delta S_{sistema} > \int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{La igualdad solo vale para } Q_R$$

Existe una relación directa entre el trabajo necesario para restablecer el estado original y el cambio de entropía:

$$W = NRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = T \Delta S_{2-1}$$

Entonces, en este caso

$$T \Delta S$$

Tiene el significado físico de "trabajo perdido" en el sentido de trabajo que no se pudo aprovechar

Para la expansión isotérmica reversible

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

$$\Delta S_{sistema} = NR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_{ambiente} = Q_{ambiente} / T < 0$$

$$Q_{ambiente} = Q_{sistema} = W$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} = \frac{Q}{T} - \frac{Q}{T} = 0$$

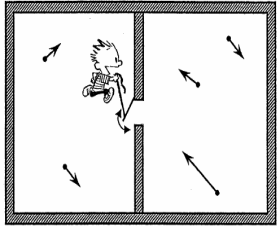


Figure 21: Maxwell's demon.