

Clase Práctica: Entropía

No puede construirse una máquina que genere energía

1^{ra} Ley : $dU = \delta Q - \delta W$

conservación de la energía.

no se puede generar.
(como la máquina Calzetta)

2^{da} Ley : Nos dice que el trabajo y el calor no son lo mismo.
Hay una asimetría entre ellos.

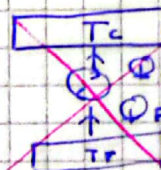
$$\begin{array}{c} W \xrightarrow{\text{todo}} Q \\ Q \not\xrightarrow{\text{todo}} W \end{array}$$

no se puede empatar

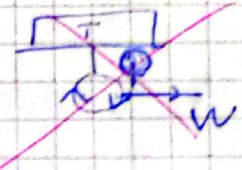
Antes de saber este principio cuando se construían máquinas se daban cuenta que no podían transformar todo el calor del combustible en trabajo. El tema es una molestia, o que el sistema no es ideal y por eso no se puede o es que hay una ley que me lo impide. Si, hay una ley, el segundo principio.

Hay muchas formas de enunciar el 2^{do} pto.

① Clausius



② Kelvin



Del segundo principio se puede deducir la

desigualdad de Clausius

Sea un sistema que realice una transformación cíclica y el sistema entrega o recibe calor de un conjunto $T_1, \dots, T_n$ fuentes diferentes.

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Donde la igualdad vale solo si el ciclo es reversible.

T_i : temperatura de la fuente i

Q_i : calor absorbido por el sistema

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Si la T_i del sistema y la fuente es la misma

Entropía

Podemos pensar en desigualdad de Clausius para un continuo de fuentes

reversible

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

↑
siempre sobre un camino cerrado porque el sistema realiza un ciclo

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

↳ temperatura de las fuente y el sistema porque el ciclo es reversible

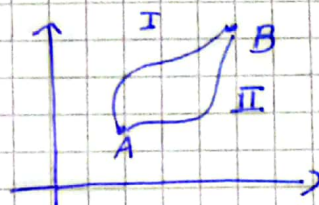
Espero, tengo una cantidad que no cambia en un ciclo.

¿Será una función de estado? Sí, lo es. Se puede demostrar que:

que:

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

solo depende del estado final o inicial y no del camino



Aquí que podemos escribir esto como la variación de una función de estado.

si el sistema es un gas

$$S = S(V, T) \quad S(P, V)$$

$$S(E, V) \quad \text{etc.}$$

• S : entropía

• $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

• $S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

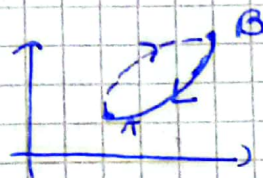
prop

①

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

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$



(2) Si el sistema está aislado, no sale ni entra calor,
 $\delta Q = 0$

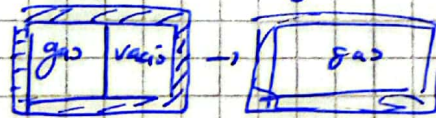
$$0 \leq S(B) - S(A)$$

$$S(A) \leq S(B)$$

la entropía aumenta si el proceso es irreversible. Si queda = si es reversible.

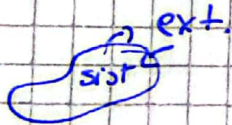
Ojo! esto no significa que la entropía de un sistema no pueda bajar. En general para $\delta Q < 0$ si le sacamos calor. Si no está aislado.

Expansión de gas.



proceso irreversible.

la entropía aumenta.



$$\Delta S^{\text{sist}} + \Delta S^{\text{ext}} = \Delta S^{\text{univ}} \geq 0$$

(3) Podemos escribir $ds = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

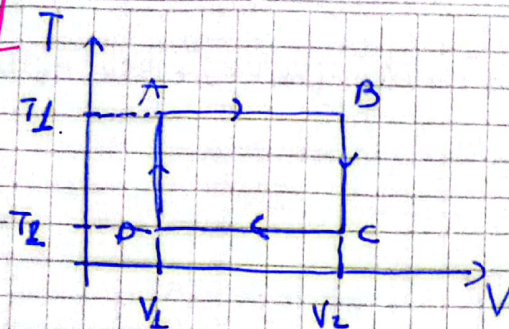
$$Tds = \delta Q_{\text{rev}} \rightarrow$$

podemos estimar así el calor en un proceso reversible.

Gas : 1^{er} principio $dU = \delta Q - PdV$

$$dU = Tds - PdV$$

P9



(a) Calcular $\int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ para AB, BC, DA, CD y comprobar que la suma es nula.

1er ppio: $dU = \delta Q - P dV$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T}$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{n c_v}{T} dT + \frac{n R}{V} dV$$

gas ideal

$$dU = n c_v dT$$

$$c_v = \frac{3}{2} R \text{ monoatómico}$$

$$c_v = \frac{5}{2} R \text{ diatómico}$$

$$P = \frac{n R T}{V}$$

AB

$$T = \text{cte}, dT = 0$$

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{n R}{V} dV$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R}{V} dV$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n R [\ln V_2 - \ln V_1]$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n R \ln(V_2/V_1) = \Delta S_{AB}$$

BC

$$V = \text{cte}, dV = 0$$

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{n c_v}{T} dT$$

$$\int_B^C \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n c_v}{T} dT$$

$$\int_B^C \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = \Delta S_{BC}$$

CD

$$\int_C^D \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{V_2}^{V_1} \frac{n R}{V} dV$$

$$\Delta S_{CD} = n R \ln(V_2/V_1)$$

DA

$$\int_D^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{n c_v}{T} dT$$

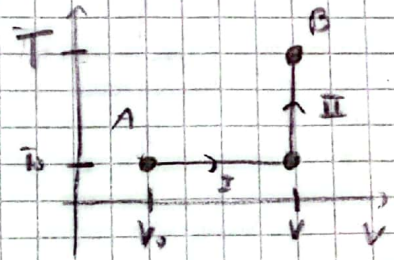
$$\Delta S_{DA} = n c_v \ln(T_2/T_1)$$

$$\Delta S = \Delta S^{AB} + \Delta S^{BC} + \Delta S^{CD} + \Delta S^{DA}$$

$$= nR \ln(V_2/V_1) + nC_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_1/V_2) + nC_V \ln(T_1/T_2) = 0 \quad (17)$$

¿cómo calcular la entropía?

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$



Si

$$\int_A^B dS = \int_I dS + \int_{II} dS$$

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{V_0}^V \frac{nR}{V} dV + \int_{T_0}^T \frac{nC_V}{T} dT$$

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + nR \ln(V/V_0) + nC_V \ln(T/T_0)$$

ecuación para la entropía en un gas ideal

¿puedo calcular así?

$$(b) \quad S(c) - S(a) = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}$$

$$\Delta S_{CA} = nR \ln(V_2/V_1) + nC_V \ln(T_2/T_1)$$

(c) ¿Se puede pasar adiabáticamente de A a c?

Puede usar la ec. de los adiabáticos.

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

o si el proceso es adiabático y reversible. $\delta Q = 0$.

$$\rightarrow \Delta S_{CA} = 0$$

$$\Delta S_{CA} = n \left[\ln\left(\frac{30}{5}\right) + \frac{5}{2} \ln\left(\frac{3}{5}\right) \right] \neq 0$$

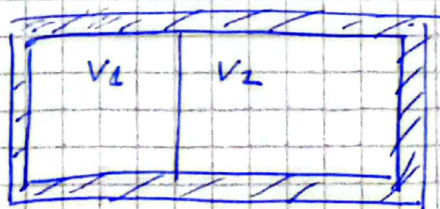
así que no.

Si es irreversible al nano me da

$$\Delta S^{CA} > 0 \quad \text{así que en principio no es imposible}$$

P7

b



se ponen dos gases en contacto con un pared diatérmica

i sistema 1 + 2

$$\Delta U = \overset{0}{Q} - \overset{0}{W} = 0$$

ΔU , se conserva.

por estar en
un recipiente
adiabático.

ii

$S = S(U, V)$ para cada gas.

$$S = S_1 + S_2$$

1er principio: $T_1 dS_1 = dU_1 + dW_1$

↓
trabajo que el volumen
debe estar los gases se mantiene fijo.

1

$$T_1 dS_1 = dU_1$$

$$\boxed{dS_1 = \frac{dU_1}{T_1}}$$

2) análogo

$$\boxed{dS_2 = \frac{dU_2}{T_2}}$$

iii

En el equilibrio la entropía se tiene que maximizar.

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0$$

Además se conserva la energía.

$$\frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = 0$$

$$dU_1 + dU_2 = 0$$

$$dU_1 = -dU_2$$

$$\frac{dU_1}{dU_2} = -\frac{T_2}{T_1}$$

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

$$\boxed{T_1 = T_2}$$