

Temperatura termodinámica

En todo ciclo de Carnot entre fuentes de temperaturas t_1 y t_2 ,

el cociente de calores $\frac{|Q_2|}{|Q_1|}$ es independiente de $\left\{ \begin{array}{l} \text{la sustancia de trabajo} \\ \text{longitud de las } \text{isoterma} \\ \text{isoterma inicial} \end{array} \right\}$
y sólo depende de t_1 y t_2 :

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(t_1, t_2).$$

Vimos que, para gases ideales, usando la escala de temperatura del gas ideal, esta relación se convierte en:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}$$

Si tomamos: III: punto triple del agua

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_2 = Q_{III} \\ T_2 = T_{III} = 273,16^\circ \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{|Q_{III}|}{|Q_1|} = \frac{T_{III}}{T} \Rightarrow$$

$$T = T_{III} \frac{|Q_1|}{|Q_{III}|} = 273,16^\circ \frac{|Q_1|}{|Q_{III}|}$$

Esta fórmula es satisfecha por el gas ideal con la temp. de gas ideal.

Alternativamente, la puedo usar como definición de una escala general de temp., ya que el cociente $\frac{|Q|}{|Q_{III}|}$ no depende de la sustancia de trabajo ni del tamaño del ciclo.

La propiedad termométrica usada es el calor $|Q|$ en un ciclo de Carnot.

Repaso:

TEOREMA DE CARNOT

Ninguna máquina Térmica operando entre dos dados reservorios puede ser más eficiente que una máquina de Carnot operando entre los dos mismos reservorios

$$\eta_{\text{Carnot}} \geq \eta_{\text{otras}}$$

Corolario

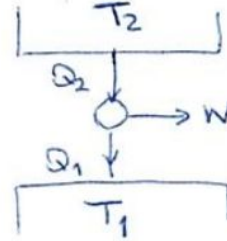
Todas las máquinas reversibles operando entre los mismos reservorios son igualmente eficientes.

Teorema o desigualdad de Clausius

$$\eta \leq \eta_{\text{rev}}$$

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 + \frac{Q_{r2}}{Q_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} \leq \frac{Q_{r1}}{Q_2} = \frac{-T_1}{T_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} \leq -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$



$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

Intercambiando calor ^{en un ciclo} con muchas fuentes a temperaturas T_1, T_2, \dots, T_N se demuestra que :

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

y la igualdad se cumple si el ciclo es reversible.

(Demostración: ver por ejemplo sección 11 del libro de Fermi)

Límite continuo de la desigualdad de Clausius

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0 \quad \text{general}$$

$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \quad \text{ciclos reversibles}$$

Notar que en el caso general, T se refiere a las temperaturas de las fuentes.

Solo en el caso de un ciclo reversible T es igual a la temperatura del sistema.

Si tomás **dos caminos reversibles** entre los mismos estados $A \rightarrow B$, entonces:

- recorrer uno y volver por el otro forma un ciclo reversible,
- por lo tanto:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Esto implica que:

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

no depende del camino.

Si una integral de línea es independiente del camino \rightarrow existe una función de estado.

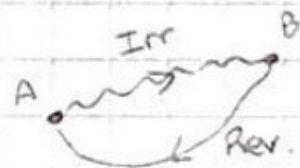
Definimos entonces:

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

aparece la **entropía como función de estado**

En forma diferencial: $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

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



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T}$$

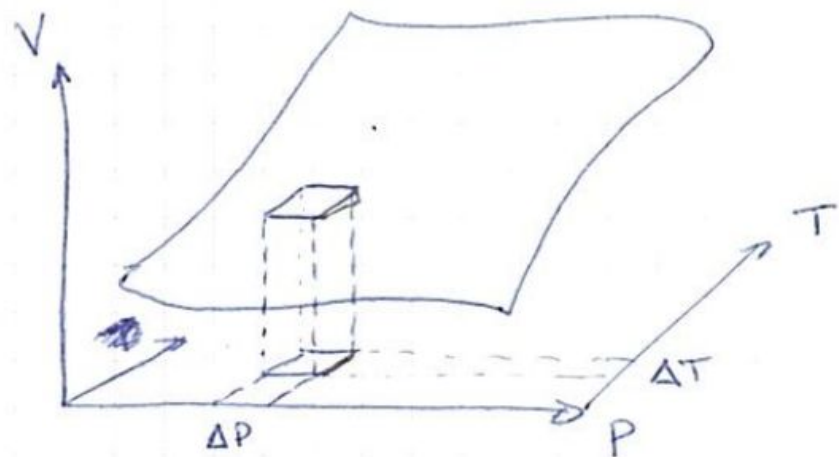
$$= \int_A^B \frac{dQ}{T} + S(A) - S(B)$$

$$\Rightarrow S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad //$$

Dilatación y compresibilidad

Sea sistema PVT.

Considerar ecuación de estado: $V = V(P, T)$



Coefficiente de dilatación cúbica

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Variación de V
debida a ΔT a $P = \text{cte}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta V_P &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T_P \\ &= V \beta \Delta T_P \end{aligned}$$

Ej: gas ideal

$$\begin{aligned} V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \frac{nR}{P} \Rightarrow \Delta V_P = \frac{nR}{P} \Delta T_P = \frac{V}{T} \Delta T_P \\ &\Rightarrow \beta = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Compresibilidad isotérmica

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Variación de V
debida a ΔP a $T = \text{cte}$ }

$$\Delta V_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P_T$$

Gas ideal: $\kappa = \frac{1}{P}$

Compresibilidad isotérmica

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Variación de V
debida a ΔP a $T = \text{cte}$ }

$$\Delta V_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P_T$$

Gas ideal: $\kappa = \frac{1}{P}$

La variación total ΔV en un cambio ΔT y ΔP :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P$$

$$\Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\Rightarrow dV = \beta V dT - \kappa V dP$$

$$\Rightarrow \frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$

Ej. Gas ideal:

Supongamos que se midió: $\beta = \frac{1}{T}$, $\kappa = \frac{1}{P}$

$$\Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \int \frac{dV}{V} = \int \frac{dT}{T} - \int \frac{dP}{P} \Rightarrow \ln V - \ln T - \ln P = \text{cte.}$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{PV}{T} \right) = \text{cte} \Rightarrow \frac{PV}{T} = \text{cte} \quad \begin{array}{l} \text{Ecuación de estado} \\ \text{de gas ideal} \end{array}$$

Faltaría identificar que $\text{cte} = nR$

Ej: Sólidos y líquidos.
(β y κ constantes aprox)

$$\int_{V_0}^V dV = V - V_0 = \beta \int_{T_0}^T \nabla dT - \kappa \int_{P_0}^P V dP$$

$$V - V_0 \approx \beta V_0 (T - T_0) - \kappa V_0 (P - P_0)$$

$$\Rightarrow V \approx V_0 [1 + \beta (T - T_0) - \kappa (P - P_0)]$$

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \approx \frac{V - V_0}{V_0} - \frac{(V - V_0)^2}{2V_0^2} + \frac{(V - V_0)^3}{3V_0^3} - \dots$$