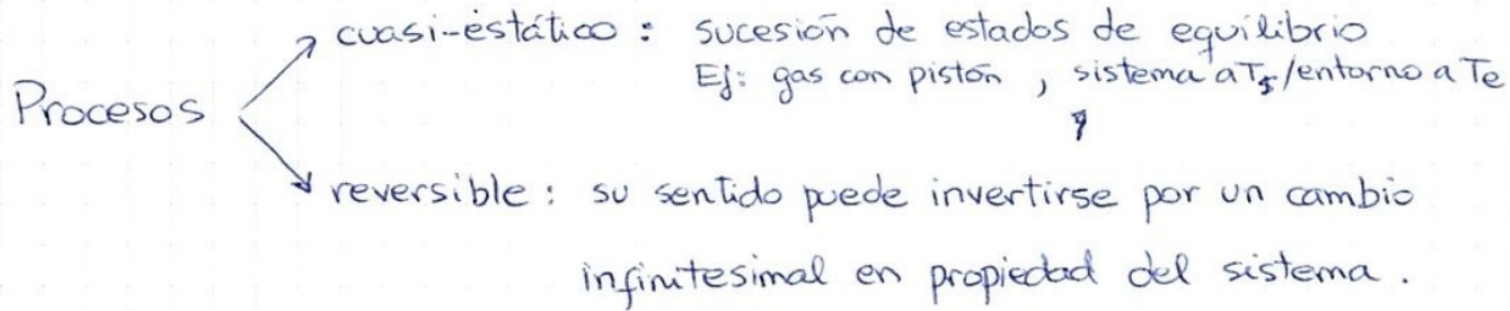
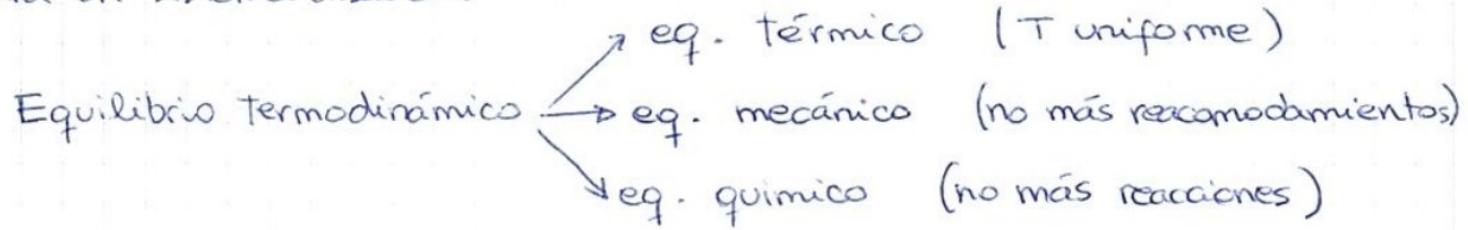


Repaso y consolidación de conceptos importantes

Para un sistema aislado:



Observaciones:

① reversible \Rightarrow cuasiestático

② cuasiestático $\not\Rightarrow$ reversible • Ej: pistón con rozamiento: el movimiento del pistón no se invierte con cambio

$$P_{\text{ext}} \cdot A \approx P_{\text{int}} \cdot A + f$$

infinitesimal de presión interna. Hay que superar fuerza $2f_{\text{roz}}$

• Ej: $T_E \neq T_S$, diferencia finita,

pero límite casi adiabático \rightarrow

cuasi-estático pero no ~~adiabático~~
reversible

③ reversible \Rightarrow trabajo disipativo nulo (no se invierte signo del trabajo con pequeño cambio del torque en paletas o dif. de potencial sobre resistencia)

Enfatizar: Trabajo de volumen

Se puede reemplazar $P_{\text{int}} \Leftrightarrow P_{\text{ext}}$ en procesos REVERSIBLES

No alcanza que sean cuasi-estáticos.

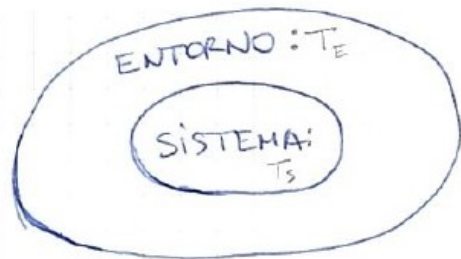
Entropía en distintos procesos reversibles

① Proceso adiabático reversible: $d'Q_r = 0 \Rightarrow ds = 0$

\Rightarrow Proc. adiabático rev. \Leftrightarrow isentrópico.

② Isotérmico reversible:

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T} \int_a^b d'Q_r = \frac{Q_r}{T}$$



$$T_S \approx T_E$$

$$T_E \gtrsim T_S \rightarrow S \uparrow$$

$$T_E \lesssim T_S \rightarrow S \downarrow$$

③ A $V = cte \Rightarrow dQ = c_v dT$

$$s_B - s_a = \int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_a^b c_v \frac{dT}{T} \approx c_v \ln \frac{T_b}{T_a}$$

↑
suponer $c_v = cte$

④ $P = cte$

$$s_B - s_a = \int_a^b c_p \frac{dT}{T} = c_p \int_a^b \frac{dT}{T} = c_p \ln \left(\frac{T_b}{T_a} \right)$$

↑
suponer $c_p = cte$

Diagramas de temperatura-entropía

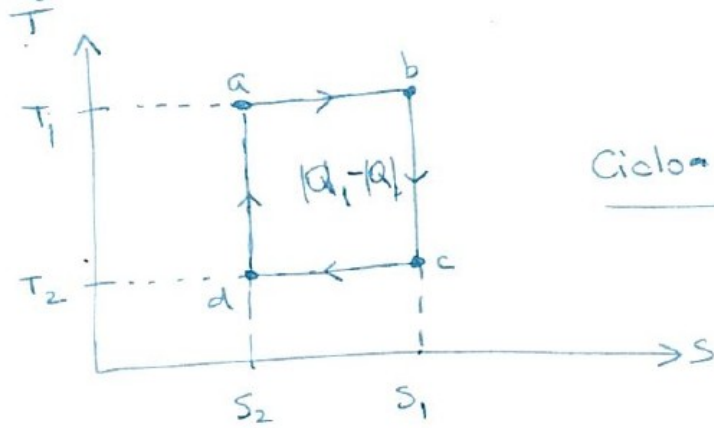
variables de estado: P, T, V

vimos que $U = U(P, T) \text{ o } U(P, V) \text{ o } U(V, T)$

igualmente $S = S(P, T) \text{ o } S(P, V) \text{ o } S(V, T)$

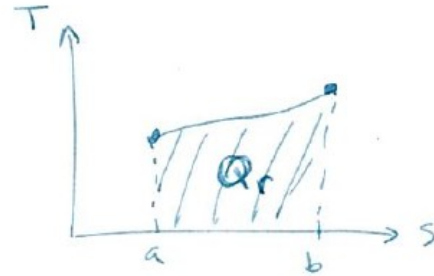
Por el contrario puedo tomar a (S, T) , por ejemplo, como las variables independientes, y expresar las demás en función de (S, T) .

Hago un diagrama:



Ciclo de Carnot

$$\int_a^b T ds = \int_a^b d'Q_r = Q_r$$



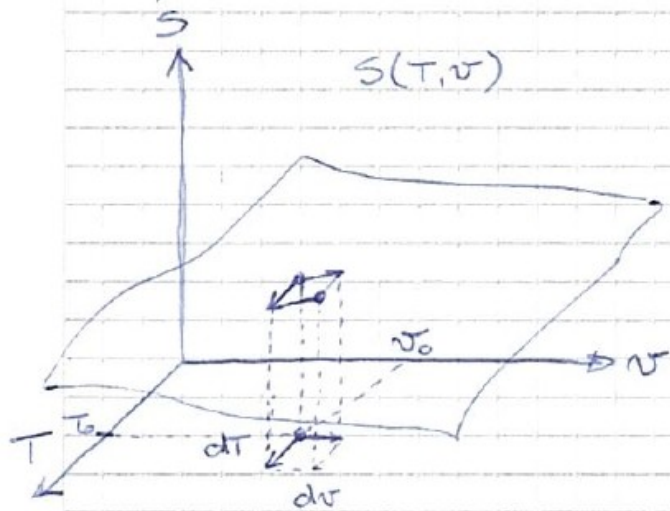
Primero y segundo principios combinados

2^{do} ppio \Rightarrow Todos los ciclos de Carnot (con t_1 y t_2) dan el mismo cociente $\frac{Q_2}{Q_1}$

\Rightarrow definición de escala de temperaturas termodinámicas ($T, ^\circ K$)

\Rightarrow nos permitieron definir función de estado entropía, S , cuya ~~variación es~~ ~~variación es~~ $dS = \frac{d'Q_R}{T}$

S función de estado $\rightarrow S(T, v)$, $S(P, v)$, etc.



En un punto (T_0, v_0) , la variación dS asociada a desplazamientos dT y dv es:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{v_0} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_{T_0} dv$$

¿Qué es dS ? $dS = S(T_0 + dT, v_0 + dv) - S(T_0, v_0)$

1^{ero} + 2^{do} ppio combinados

Por 1^{er} ppio. $du = dq - d'w$

Para procesos reversibles: $du = dq_{tr} - Pdv$

$$\Rightarrow dq_{tr} = du + Pdv$$

Por 2^{do} ppio, $ds = \frac{dq_{tr}}{T}$

$$\Rightarrow \boxed{T ds = du + Pdv}$$

Expresando $u = u(T, v)$

$$\Rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Entonces:

$$ds = \frac{1}{T} (du + P dv)$$

$$= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + P dv \right]$$

$$= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv$$

Comparando con la expresión de $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$ obtenemos:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right]$$

Las derivadas segundas cruzadas son iguales:

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \right]_v = \frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] \right\}_v$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{1}{T^2} P$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

Esta ecuación muestra que $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ puede obtenerse de la ecuación de estado $p = p(T, v)$, y no hace falta la ecuación de la energía.

Lo mismo no es cierto para $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = C_v$. Debe ser obtenida experimentalmente.

Recordemos las definiciones:

- coeficiente de dilatación cúbica: $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$
- coeficiente de compresibilidad isotérmica: $K = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$

y como $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T}$ ver Ec. 2-40
(sección 2-9)

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{\beta}{K} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

En general, cualquier derivada ~~para~~ puede expresarse en función de:

$$\beta, K, \left\{ \begin{array}{l} C_p \\ C_v \end{array} \right\}, P, v, T$$

Forma normal de la derivada.

Habíamos visto:

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

$$= \left[\frac{T\beta}{\kappa} - P + P \right] \nu\beta$$

$$= \frac{\nu T \beta^2}{\kappa}$$

\Rightarrow

$$\boxed{C_p - C_v = \frac{\nu T \beta^2}{\kappa}} \quad !$$

Como $\nu, T, \beta^2, \kappa > 0 \Rightarrow C_p > C_v$ siempre.