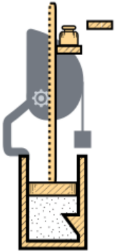
Resumen de Termodinámica, 4 v0.1



Video de apoyo al libro

http://termo.red/libro/

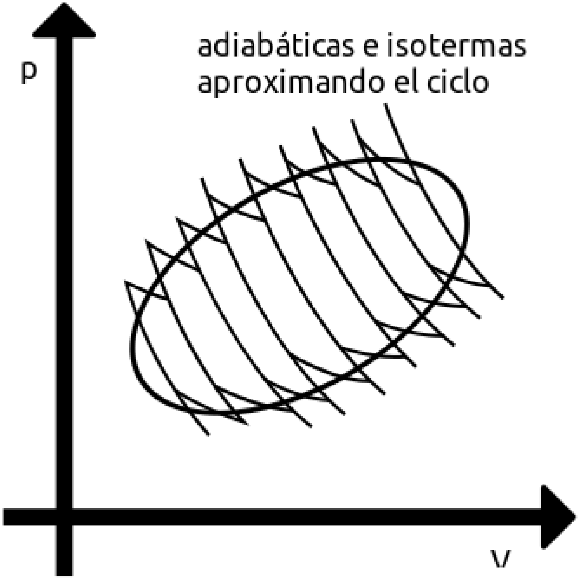
© Diego Saravia

mailto:dsa@ututo.org

4.2.- Des. de Clausius, ciclo

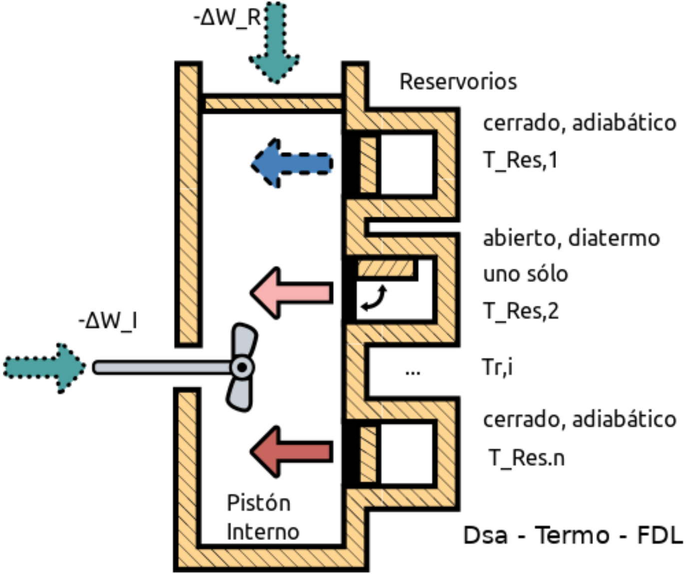
Dado cualquier ciclo de un sistema:

- Podemos dividirlo en isotermas y adiabáticas (en el ejemplo mediante ciclos de Carnot).
- Las adiabáticas atraviesan el ciclo, las isotermas son cortitas.
- Cuanto mas chicas las divisiones del ciclo, más precisa es la realización del mismo.


adiabáticas e isotermas
aproximando el ciclo
p
V

4.4.- Des. de Clausius, ciclo

- Conectamos el subsistema "interno" con una máquina con pistón, paletita y reservorios de calor reversibles.
- $T_{res,i}$: temperatura del reservorio i.



Dsa - Termo - FDL - 2018

4.6.- Des. de Clausius, ciclo

- $\hookrightarrow$ Especificamos el calor recibido en función de la temperatura.
- $\hookrightarrow$ Consideramos que varía en forma continua.

4.7.- Des. de Clausius, ciclo

Tenemos:

$\hookrightarrow$ Una serie de repositorios de 1 a *n*, con temperaturas crecientes, que se van conectando uno por vez, en el órden adecuado, de acuerdo a la temperatura que corresponda en cada tramo en que se dividió el ciclo.

4.8.- Des. de Clausius, ciclo

- ↪ El único que se conecta mediante una pared diaterma fija la temperatura del subsistema interno.
- ↪ El resto de los repositorios se desconecta usando paredes adiabáticas.

4.9.- Des. de Clausius, ciclo

$\hookrightarrow$ En los repositorios los procesos son reversibles. Podría haber resistencias en las paredes diatermas, y en tal caso la irreversibilidad se cuenta del lado del subsistema interno. La temperatura de cálculo es la del repositorio.

4.10.- Des. de Clausius, ciclo

$\hookrightarrow$ $\Delta S_{Int} = 0$, El cambio de S del subsistema interno es cero, por desarrollar un ciclo y ser S una variable de estado.

$\hookrightarrow$ Al llevar los repositorios procesos reversibles, el cambio total de S del conjunto es: $\Delta S_{Res} = -\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_{Res,i}}$, estableciendo que los $Q_{ingresan\ al\ subs.\ interno}$ sean positivos.

4.11.- Des. de Clausius, ciclo

$\hookrightarrow$ Dado que el sistema total, adiabático, puede tener procesos irreversibles y siguiendo la definición con la que construímos la entropía, ΔS_{Tot}, el cambio de entropía de todo el sistema, o del universo debido a los hechos que aquí describimos, es igual o mayor que cero.

4.12.- Des. de Clausius, ciclo

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_{Int} + \Delta S_{Res}$$

$$= -\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_{Res,i}} \geq 0$$

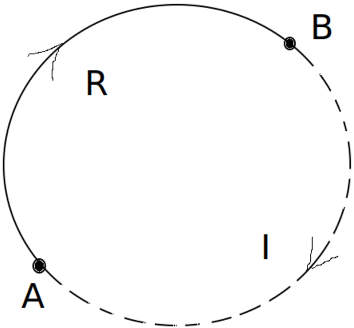
$$\sum \frac{\Delta Q_i}{T_{res,i}} \leq 0 \quad o \quad \oint \frac{\delta Q(T_{res})}{T_{res}} \leq 0$$

4.13.- Des. de Clausius, abierto

Dividimos un ciclo en dos partes.

↪ Suponemos un ciclo con una parte reversible (R) que va de A a B, y otra irreversible (I) que va de B a A.

↪ $\Delta S_{BA} = \int_{AR}^{B} \frac{\delta Q}{T}$, es el cambio de S en el proceso reversible, parte del ciclo.


B
R
I
A

4.15.- Des. de Clausius, abierto

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{AR}^{B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{BI}^{A} \frac{\delta Q}{T}$$

$$= \Delta S_{BA} + \int_{BI}^{A} \frac{\delta Q}{T}$$

$$-\int_{BI}^{A} \frac{\delta Q}{T} \geq \Delta S_{BA}, \qquad \Delta S_{BA} \geq \int_{BI}^{A} \frac{\delta Q}{T}$$

4.16.- Des. de Clausius, abierto

$\hookrightarrow$ Lo anterior vale para todo proceso, y en particular, en diferenciales:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \qquad \delta Q \leq TdS$$

$\hookrightarrow$ Para un sistema aislado $\delta Q = 0$ y como $T > 0$, entonces $dS \geq 0$. Coherente con nuestra definición de S.

4.17.- ΔW en procesos irreversibles

- El primer principio y la combinación de ambos valen siempre para todo tipo de proceso.

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS - pdV$$

- Lo que sólo vale para procesos reversibles es $\delta Q = TdS$, y $\delta W = pdV$.

4.18.- ΔW en procesos irreversibles

Como vimos, en general, $\delta Q \leq TdS$
y eso implica

$$dU + \delta W = \delta Q \leq TdS$$

$$dU + \delta W \leq TdS$$

$$dU - TdS \leq -\delta W$$

4.19.- ΔW en procesos irreversibles

$$TdS - pdV - TdS \leq -\delta W$$

$$\delta W \leq pdV$$

4.20.- ΔW en procesos irreversibles

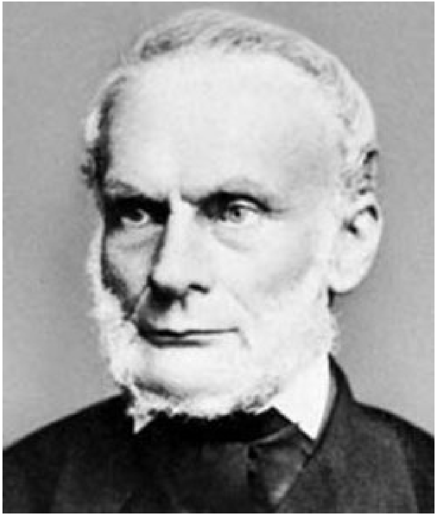
Ejemplo:

- $\hookrightarrow$ Tenemos un sistema encerrado en una caja de V constante. Lo agitamos con paletitas.
- $\hookrightarrow$ El $\delta Q = 0$, pero la entropía S crecerá.

4.21.- ΔW en procesos irreversibles

$\hookrightarrow$ Para la paletita claramente pdV es más que δW. pdV es cero, porque dV es cero y el trabajo causado por la paletita es negativo porque entra.

$$\delta W \leq pdV$$



Rudolf Clausius

4.23.- Generación de entropía, ΔS_g

Definimos una variable de proceso: generación de entropía. Indica el incremento de la entropía del universo en un proceso dado

- Como: $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$ podemos insertar un término positivo: $\Delta S + \Delta S_g = \int \frac{\delta Q}{T}$
- Así:
$$\Delta S_g = \Delta S - \int \frac{\Delta Q}{T} \geq 0, \quad o \quad \delta S_g = dS - \frac{\delta Q}{T}$$

4.24.- Generación de entropía, ΔS_g

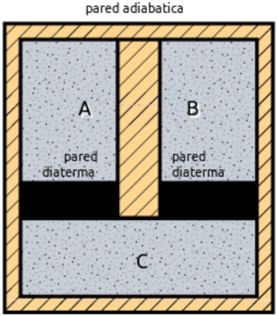
Ejemplo:

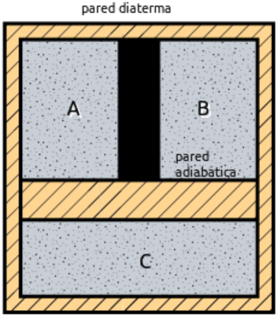
$\hookrightarrow$ Tenía 4 pesos en el bolsillo, entraron 2, y ahora tengo 9.

$\hookrightarrow$ Es evidente que un mago logró crear 3 pesos en mi bolsillo.

4.25.- Principio cero

- Lo podemos demostrar a partir de otros conceptos que ya vimos.
- Si A está en equilibrio térmico con C, y C lo está con B, entonces los A y B lo están.
- Poner y sacar paredes en la figura no debiera alterar el equilibirio.


pared adiabatica
A
B
pared
diaterma
pared
diaterma
C


pared diaterma
A
B
pared
adiabatica
C

4.27.- Dominio adiabático

- ↪ De cada lado de un pistón, hay fuerzas. Si la resultante es cero, el pistón podrá estar en equilibrio, caso contrario habrá aceleración.
- ↪ Las fuerzas (presiones) acompañan el desplazamiento en la fórmula de W, en los dominios adiabáticos.
- ↪ p es el esfuerzo en éste dominio.
- ↪ V es lo que se desplaza.

4.28.- Dominio térmico

- $\hookrightarrow$ Ya definimos la temperatura como una variable compartida por subsistemas, a ambos lados de una pared diaterma, en equilibrio térmico.
- $\hookrightarrow$ Es el esfuerzo en el dominio térmico.
- $\hookrightarrow$ U, casi siempre como Q, es lo que se desplaza.

4.29.- Esfuerzos y desplazamientos

- ↪ Los esfuerzos, en el equilibrio parcial, deben ser iguales a ambos lados de una pared móvil, para cada dominio.
- ↪ Los desplazamientos suelen ser iguales o estar vinculados, al menos en los casos reversibles.

4.30.- S_g en intercambio de V y U

$\hookrightarrow$ Despejamos dS del “cambio combinado”, es decir del primer y segundo principio combinados en su forma diferencial:
$dU = TdS - pdV$.

4.31.- S_g en intercambio de V y U

$\hookrightarrow$ Expresamos dS en dos subsistemas, de un sistema compuesto aislado, que intercambian volumen y energía interna, entre sí:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2$$

4.32.- S_g en intercambio de V y U

$\hookrightarrow$ Identificamos los cambios. Si no hay patinaje:

$$dU_1 = -dU_2, \qquad dV_1 = -dV_2$$

$\hookrightarrow$ Nota: dU, dV y dS están relacionados, pero dos de ellos se pueden variar en forma independiente.

4.33.- S_g en intercambio de V y U

Entonces:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1$$

$$dS_2 = -\frac{1}{T_2} dU_1 - \frac{p_2}{T_2} dV_1$$

La suma de $dS_1 + dS_2 = dS$, es el cambio total de la entropía de un sistema aislado.

4.34.- S_g en intercambio de V y U

- $\hookrightarrow$ Si el proceso es reversible es 0.
- $\hookrightarrow$ Caso contrario, dado que no hay flujos de calor, o sea de entropía, externos, porque el sistema esta aislado, el cambio es la generación de entropía:

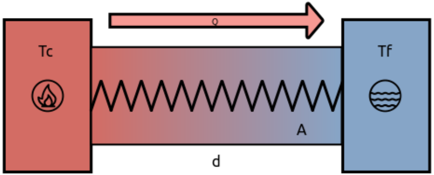
$$\delta S_g = dS - \frac{\delta Q}{T} = dS$$

4.35.- S_g en intercambio de V y U

La generación de entropía ante un intercambio de V y U entre dos subsistemas simples es:

$$\delta S_g = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1$$

$$+ \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1$$



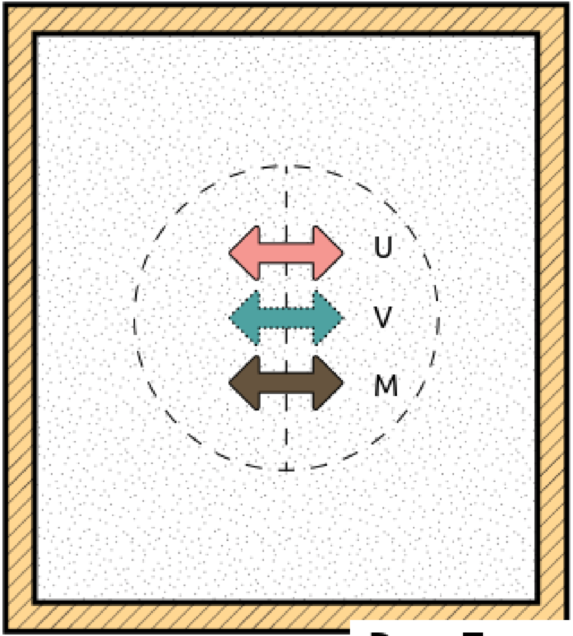
Dsa - Termo - FDL - 2018

$$\dot{Q} = k\frac{A}{d}(T_c - T_f)$$

$$\dot{S}_g = \dot{Q}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}\right) = k\frac{A}{d}\frac{(T_c - T_f)^2}{T_c T_f}$$

4.37.- Subsistemas virtuales

- En un sistema elemental aislado, podemos imaginar una porción virtual partida al medio, y planteamos intercambios de U, V y M.
- Así se le aplican las mismas ideas a los simples que a los compuestos.


U
V
M

4.39.- Conclusiones

- $\hookrightarrow$ La generación de entropía no puede ser negativa.
- $\hookrightarrow$ Las variables de esfuerzo en los subsistemas en el equilibrio son iguales.
- $\hookrightarrow$ La generación de entropia es cero cuando los esfuerzos son iguales.

4.40.- Si puede, S crecerá

- Vimos que si se produce un cambio, S no decrecerá, ahora afirmamos que cuando pueda hacerlo S crecerá.
- Veremos la relación entre el equilibrio, el valor de las variables de equilibrio y el crecimiento de S, en sistemas aislados: simples, y compuestos.

4.41.- Vars. de equilibrio

En sistemas aislados, sin incluír estados estacionarios o fuera del equilibrio sostenidos desde afuera; las variables de equilibrio a ambos lados de una pared que permita el desplazamiento de la variable correspondiente, pueden ser:

4.42.- Vars. de equilibrio $\neq$

- No hay equilibrio.
  - $\hookrightarrow$ S será menor que un estado con variables iguales.
  - $\hookrightarrow$ Como las paredes lo permiten, habrá un proceso hacia el equilibrio y S crecerá:

4.43.- Vars. de equilibrio $\neq$

- Hasta llegar al equilibrio, sea un punto, o un conjunto continuo.
- Indefinidamente. No se equilibra:
  - Cíclica, con inercia, en un conjunto continuo de puntos sin resistencia.
  - No cíclica, ej. un tubo infinito en el vacio con un gas bajo un pistón cuya tapa se aleja.

4.44.- Vars. de equilibrio $=$

Los sistemas:

- **Simples:** Estado único de equilibrio, por ende estable.
- **Compuestos:**
  - Estado único de equilibrio estable.
  - Equilibrio indiferente o desplazamiento inercial reversible (Continua).

4.45.- Vars. de equilibrio $=$, eq. ind.

- Conjunto continuo de puntos, región de equilibrio indiferente, todos con la misma S, máxima con relación a otros puntos.
- Llega al conjunto y se detiene o se desplaza, con inercia, deteniéndose si hay resistencia.
- Si se mueve no hay equilibrio, aún con variables $=$.

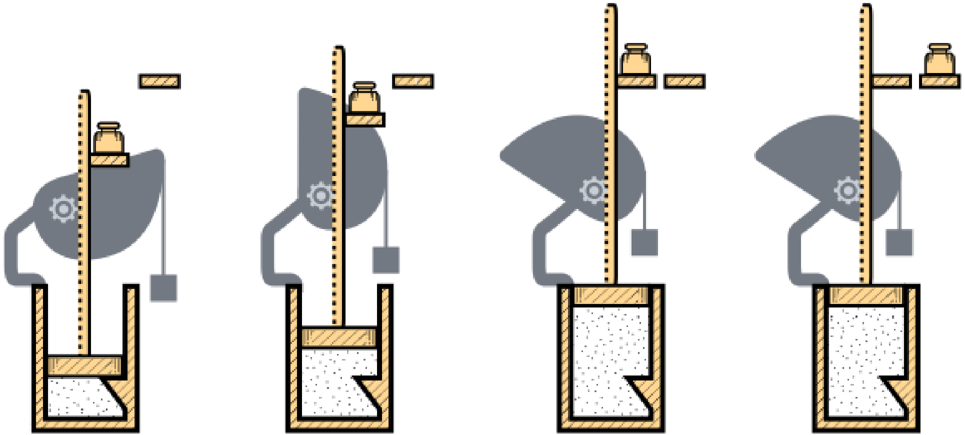
4.46.- Ejemplos. $=$, eq. ind.

Una bola, en una mesa de billar, en el vacio. Puede estar quieta o moviéndose sin parar nunca.

Un planeta girando alrededor de su sol. Hay inercia, combinada con las fuerzas centrales del sol.

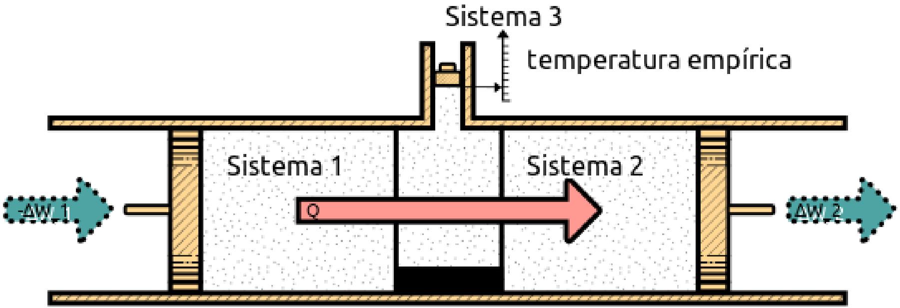
4.48.- Ejemplos. $=$, eq. ind.

Un pistón reversible tipo "mecanismo indiferente", que ingresa o egresa W a un subsistema. Este mecanismo, tiene inercia. Si comienza a moverse, continurá haciéndolo.



4.50.- Ejemplos. $=$, eq. ind.

La “trasmisión reversible de calor”, con dos pistones separados por una pared diaterma. No tiene inercia. Donde se lo suelta queda.



Paredes diatermas reversibles

Ingresa ΔW_1,
egresa ΔW_2, para que no
cambie la temperatura empírica

Dsa - Termo - FDL - 2018

4.52.- Ejemplos. $=$, eq. ind.

- $\hookrightarrow$ Par de subsistemas simples con agua y hielo, separados por una pared diaterma.
- $\hookrightarrow$ Total de hielo y de agua: constantes. Pueden cambiar en cada subsistema.

4.53.- Ejemplos. $=$, eq. ind.

Continúa.

- $\hookrightarrow$ Sin inercia (dominio térmico).
- $\hookrightarrow$ Puede cambiar si lo impulsan mecanismos adicionales.