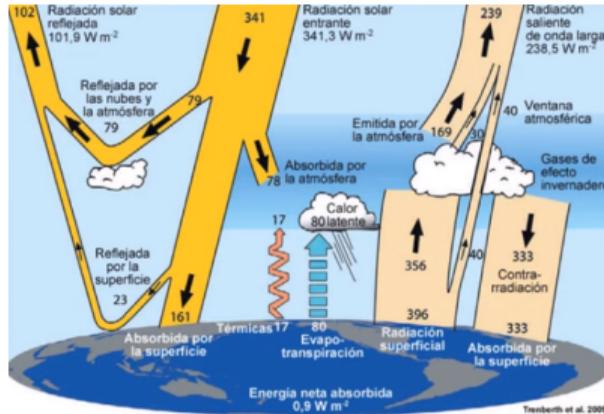


Resumen de Termodinámica, 6 v0.1



Video de apoyo al libro
<http://termo.red/libro/>
© Diego Saravia
<mailto:dsa@ututo.org>

6.2.- Flujos para el equilibrio

- Pensamos en un sistema aislado con dos subsistemas conectados mediante una pared de equilibrio.
- Los flujos, si no hay otros factores, avanzan en el sentido de igualar los esfuerzos.

6.3.- Flujos para el equilibrio

- ↪ La diferencia de esfuerzos, entre subsistemas conectados por paredes diatermas, adiabáticas móviles, o virtuales, causa un flujo, generando entropía.
- ↪ “ $T_{UV}()$ crece en U a V constante” y “ $p_{VS}()$ es decrece en V a S constante”, los flujos disminuyen las diferencias e igualan T y p .

6.4.- Flujos para el equilibrio

↪ En:

$$\delta S_g = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1$$

Ámbas dU y dV , pueden variar independientemente.

6.5.- Flujos para el equilibrio

↪ Así,

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0 \quad y \quad \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \geq 0$$

↪ Para que la generación de entropía S_g , sea positiva o nula.

6.6.- Flujos para el equilibrio

- ↪ El trabajo solo fluye desde mayores a menores presiones.
- ↪ Lo que es una ley de la mecánica, o del dominio adiabático en cuestión, que se refleja en la termodinámica. El flujo de V que tomamos como desplazamiento de la pared móvil es contrario al flujo de trabajo.

6.7.- Flujos para el equilibrio

- ↪ $T_2 \geq T_1$, Q entra al sistema con menos T (1). La T mas baja sube, y la mas alta (2) baja.
- ↪ En una pared diaterma con resistencia sale Q_C de un reservorio T_C y entra Q_F a T_F a otro reservorio. $Q_C = Q_F$ por la primera ley.
- ↪ El desplazamiento es U .

6.8.- Flujos para el equilibrio

↪ Como vimos la creación de entropía es:

$$\Delta S_g = \frac{\Delta Q_F}{T_F} - \frac{\Delta Q_C}{T_C}, \quad = \Delta Q \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right)$$

↪ Nuevamente, para que la creación sea positiva $T_C > T_F$, que es lo que dice el enunciado de Clausius.

6.9.- 1^{er} enun. de Clausius

de la segunda ley.

**El calor fluye sólo desde mayores
a menores T .**

6.10.- Le Chatelier, re-cargado

- ↪ Con lo anterior más lo visto del Principio de Le Chatelier, cuando hay una desviación de un equilibrio A, se va a un equilibrio en el sentido de restaurar A, “reduciendo” el cambio.
- ↪ “Le Chatelier–Brown”, aplica a cambios indirectos. No lo veremos.

6.11.- Dispersión, equilibrio

↪ El proceso por el cual las diferencias de esfuerzos se igualan vía flujos, y se llega al equilibrio es lo que se denomina “dispersión” de la energía.

6.12.- Dispersión, equilibrio

- ↪ Los subsistemas de un sistema aislado llegarán eventualmente al equilibrio y allí tienen los mismos niveles de esfuerzos.
- ↪ En el sentido de que son incapaces de impulsar más cambios.

6.13.- Dispersión, equilibrio

↪ Definimos la entropía mediante la reversibilidad y mostramos que los procesos que equilibran, con resistencias, son irreversibles. El proceso de dispersión es lo que impulsa los cambios y es irreversible.

6.14.- Dispersión, equilibrio

↪ Previamente encontramos que la Entropía se relaciona con el intercambio de calor sobre la temperatura a la que ocurre.

6.15.- Dispersión, equilibrio

Tenemos por ahora tres conceptos vinculados por la entropía:

- reversibilidad,
- flujo de calor reversible sobre temperatura cte.,
- equilibrio y dispersión de la energía: esfuerzos y flujos.

6.16.- 3 leyes

- ↪ Construimos 3 variables (T , U y S) y 2+1 leyes que las vinculan.
- ↪ Estas leyes permiten predecir muchos procesos en sistemas materiales.

6.17.- 1^{ra} ley, U y Q

- Existe la variable y la función U , de los estados del sistema.
- En condiciones no adiabáticas, en el dominio térmico, la diferencia entre el cambio de energía interna y el trabajo, se define como calor ΔQ , entonces:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

6.18.- 1^{ra} ley, energía E

E se define como:

- Una variable de estado con conservación local.
- La suma de las energías en cada dominio. U es la del dominio térmico.
- Su valor, en cada dominio, es el trabajo adiabático con subsistemas mecánicos.

6.19.- 2^{da} ley, S

Existe la variable y la función S de los estados del sistema.

- Vale lo mismo en estados recorridos en forma reversible, en procesos adiabáticos.
- Es balanceable localmente.

6.20.- 2^{da} ley, S

- ΔS cuando a un subsistema se le introduce Q en forma reversible a una temperatura T es:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

- Nunca disminuye y cuando puede aumenta hasta un máximo en el equilibrio.

6.21.- 2^{da} ley, esf. y desp.

- ↪ Las variables de esfuerzo son iguales en los equilibrios.
- ↪ Los desplazamientos igualan las diferencias de los esfuerzos entre subsistemas.
- ↪ Si son diferentes, el sistema compuesto, incrementando su entropía, llega al equilibrio igualándolas.

6.22.- 2^{da}, dominio térmico

- ↪ La temperatura $T > 0$, es la variable de estado de esfuerzo de las paredes diatermas.
- ↪ Asumimos que U es la variable de desplazamiento.
- ↪ Q , sin otra acción, va de los subsistemas con más T a los de menos.
- ↪ Quien recibe Q aumenta T .

6.23.- 2^{da}, dominios adiabáticos

- ↪ La presión $p \geq 0$ es la variable de esfuerzo de las paredes adiabáticas móviles.
- ↪ V es desplazamiento.
- ↪ El W de un pistón, si no hay otra acción, va de los subsistemas con más p los de menos.
- ↪ Quien recibe W , disminuye V , aumenta p .

6.24.- 2^{da} ley, reve., cónc.

- ↪ Para recorrer reversiblemente estados que conservan la entropía, estos deben ser estados de equilibrio indiferente, puntos cuya entropía son iguales entre sí y máximos con relación a otros estados posibles.
- ↪ La función $S_{UV}()$ es cóncava para sistemas simples.

6.25.- Clausius y Gen. S

↪

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

↪

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

↪ La generación de entropía es siempre positiva o cero.

6.26.- Combinando leyes

↪ Combinando las ley 1 y 2:

$$dU = TdS - pdV$$

$$6.27.- \delta Q \geq TdS \text{ y } \delta W \leq pdV$$

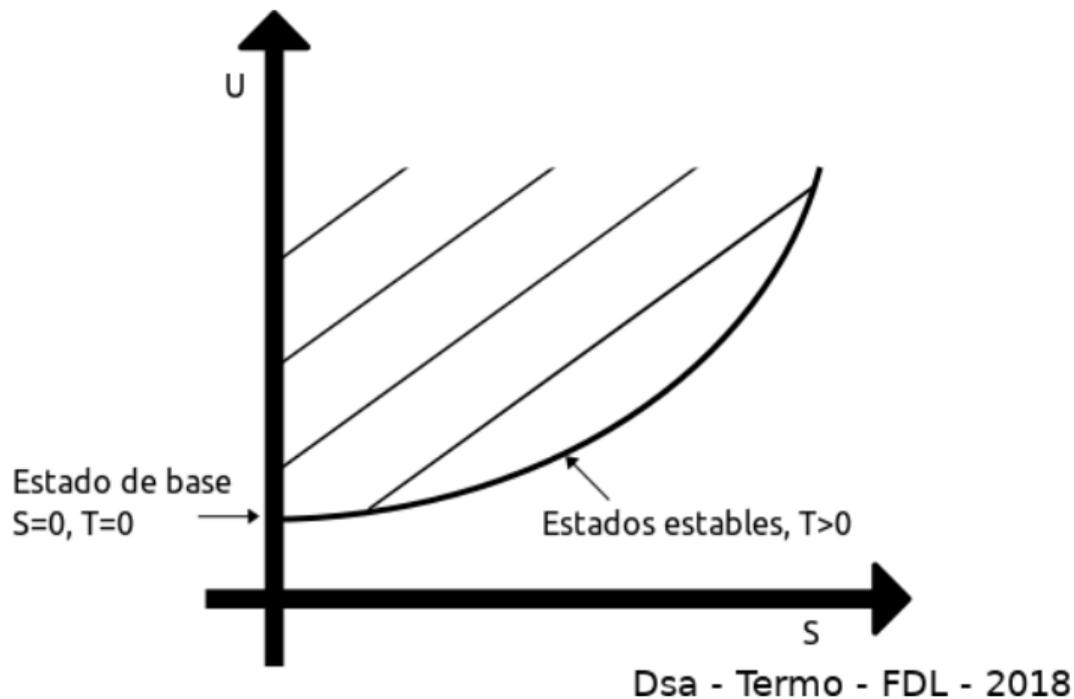
$$\Delta Q \leq T\Delta S, \text{ y } \Delta W \leq p\Delta V.$$

6.28.- 3^{ra} ley, $S = 0 \Leftrightarrow T = 0$

Cuando la entropía **tiende** a cero, la temperatura tiende a cero.

↪ Ley de Nernst.

↪ Forma habitual de $U_S()$ a un volumen dado. La temperatura es la pendiente de la curva $U_S()$. Cerca de $S = 0$, es horizontal, o sea $T = 0$.



Entropía 0, temperatura 0.



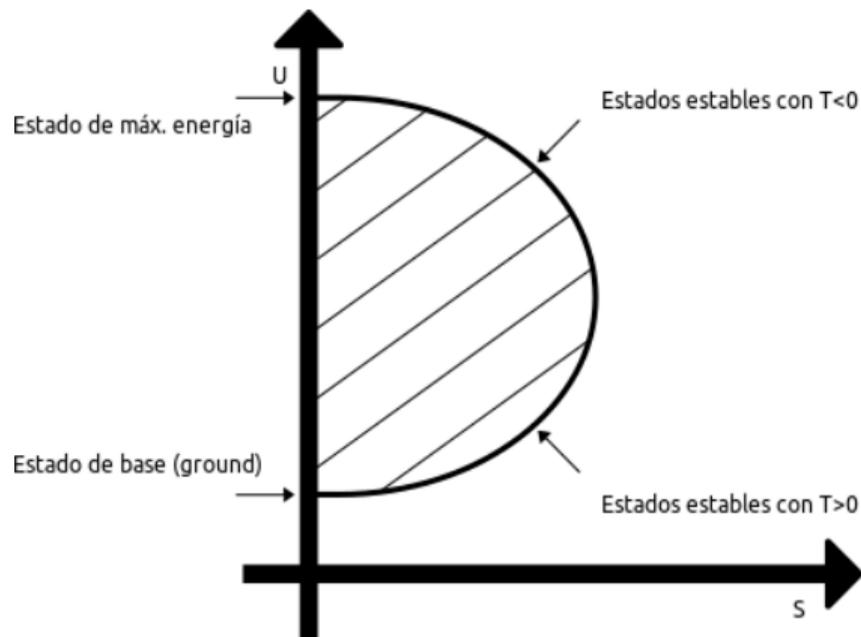
Walther Hermann Nernst Görbitz

6.31.- Temperaturas negativas.

- ↪ En algunos sistemas con propiedades cuánticas especiales, como un laser, podemos encontrar que la temperatura es negativa.
- ↪ Aparecen temperaturas negativas cuando la energía de un sistema está acotada.

6.32.- Temperaturas negativas

↪ La entropía comienza siendo nula con pendiente horizontal, llega a un máximo con pendiente vertical y vuelve a disminuir llegando a una nueva horizontal. Así en el pico al final, la temperatura es negativa, lo que significa que es “más” caliente que la positiva. Siempre S es cóncava.



$U(S, n, T)$ para valores fijos de n y V

Dsa - Termo - FDL - 2018

Temperatura negativa y función $S(U, V)$

6.34.- Temperaturas negativas

- ↪ Al ingresar calor sale entropía.
- ↪ Estas temperaturas son “mayores” que las positivas en el sentido que el calor va de las negativas a las positivas.
- ↪ Para incluir $T < 0$ conviene trabajar con la variable $-\frac{1}{T}$ en vez de T , por el cambio de signo en el infinito de la variable temperatura.

6.35.- Temperaturas negativas

Incrementando U :

- ↪ Luego de $T = 0$, $S = 0$, hay pocos “niveles cuánticos” ocupados, se van ocupando más y más, aumentando S , hasta $T = \infty$
- ↪ Pasa a $T = -\infty$, luego los estados ocupados disminuyen, hasta llegar el máximo de U , la cota, con uno sólo, $S = 0$.

6.36.- Balances, sis. cerrados

↪ Suelen realizarse:

- Termodinámica: M, E y S.
- Uno por especie, reacciones químicas y difusión (una no).
- 3 de momentos en Mec. de Fluidos (3 dim.)

↪ Para incorporar irreversibilidades, el punto de ingreso de Q , con T_A va en el sistema.

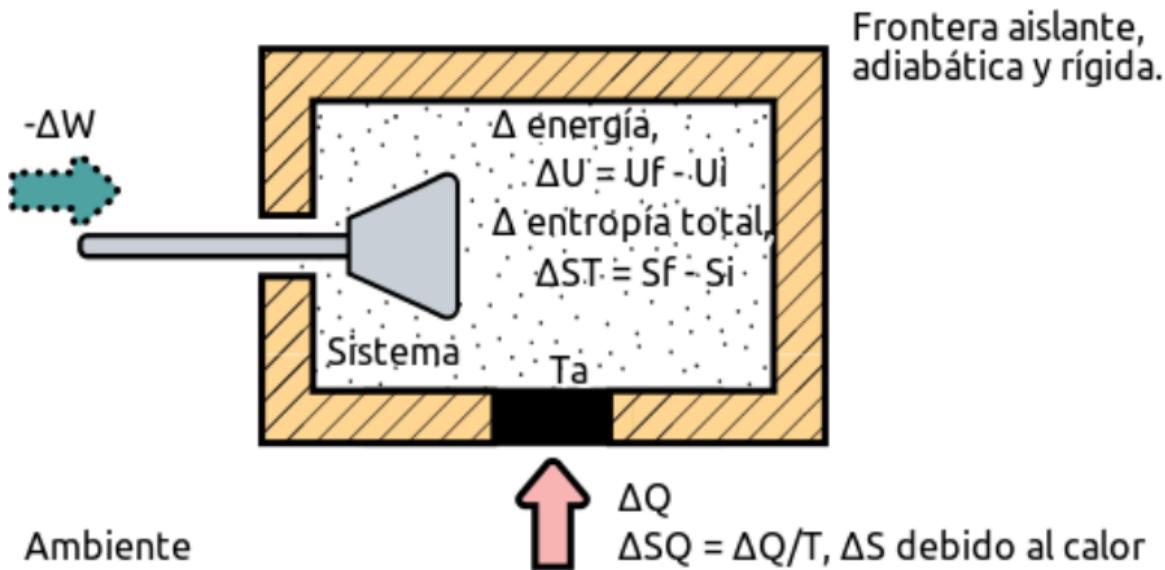
6.37.- Balances, sis. cerrados

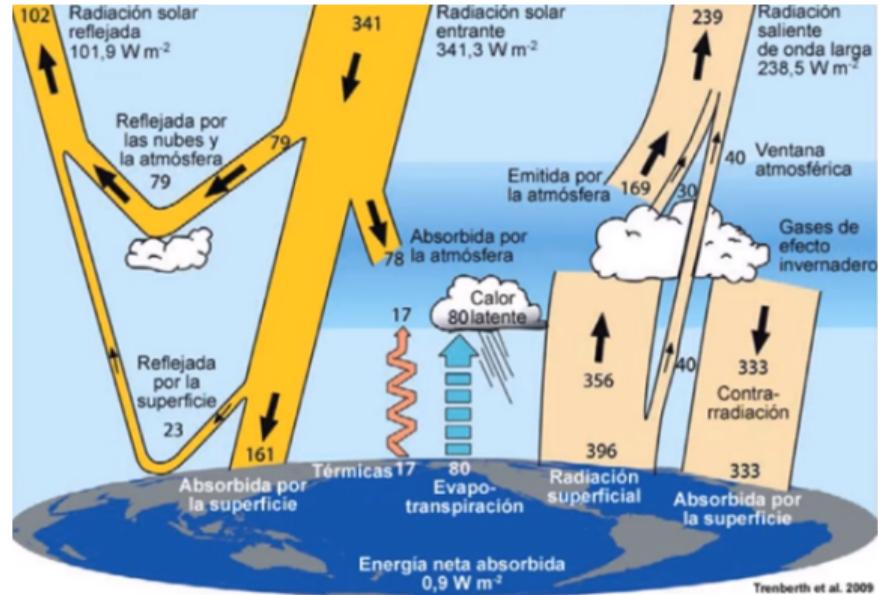
Los balances globales (las flechas dobles sin punto son desplazamientos, no flujos):

$$\Delta M = 0$$

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

$$\Delta S = \frac{\overset{\Rightarrow}{\Delta Q}}{T_a} + \Delta S_g, \quad \Delta S_g \geq 0$$





Ver local

<https://www.youtube.com/watch?v=SwwymcAWU0w>

Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente.

CTM-10.02-Atmósfera - balance, 2014. Pako Simarro.