Resumen

def: $dS \equiv \frac{dQ}{T}$

ej: gas ideal

$$dQ = c_v\, dT + P\, dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV \qquad \text{pero } \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

Sea $V = cte \Rightarrow S(T,V) = \int \frac{c_v}{T} dT + f(V)$

$$= c_v \ln T + f(V)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = f'(V) \overset{!}{=} \frac{nR}{V}$$

$$\Rightarrow f(V) = \int \frac{nR}{V} dV$$

$$\Rightarrow f(V) = nR \ln V + cte$$

$$\therefore \boxed{S(T,V) = c_v \ln T + nR \ln V + cte}$$

2° ppio de la Termodin. : "En todo sistema adiabáticamente aislado la entropía jamás decrece"

Procesos Cuasiestáticos Típicos

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

(a) Adiabático $(dQ = 0)$

$$\Delta S = \int \frac{\cancel{dQ}^{\,0}}{T} = 0$$

(b) Isotérmico $(T = cte)$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int dQ = \frac{Q}{T}$$

(c) Isobárico $(P = cte)$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{C_p\, dT + (\ )\cancel{dP}^{\,0}}{T} = \int \frac{C_p}{T}\, dT$$

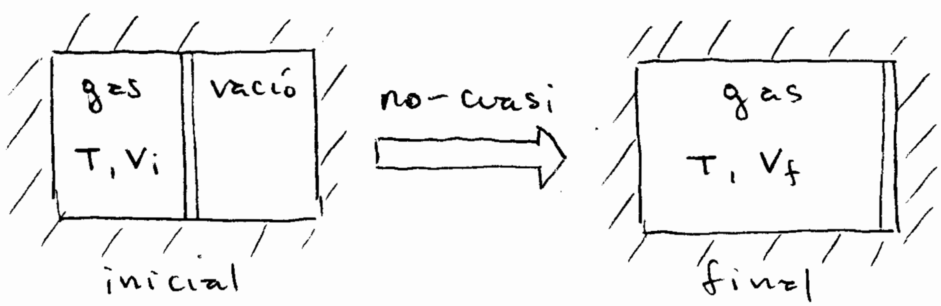
(d) Isocórico $(V = cte)$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{C_v\, dT + (\ )\cancel{dV}^{\,0}}{T} = \int \frac{C_v}{T}\, dT$$

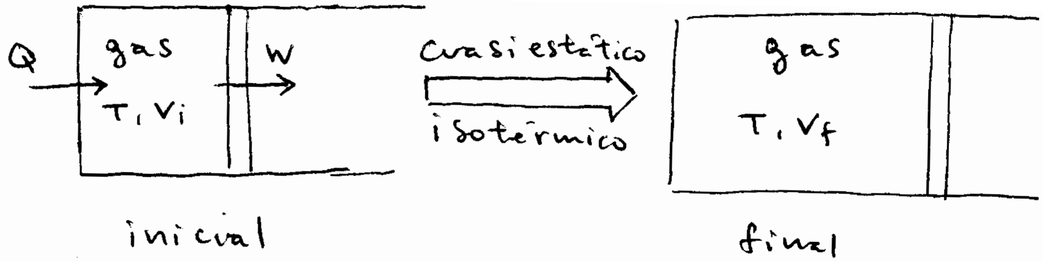
Procesos No-Cuasiestáticos

ejs: Expansión libre de un gas ideal. Calcular ΔS

proceso real



proceso equivalente (mismos estados inicial y final)

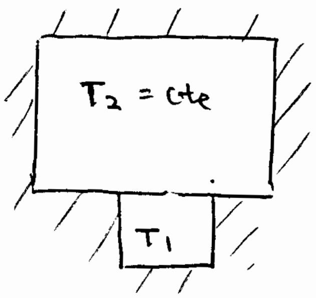


$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int dQ \qquad \text{pero} \quad dQ = \underbrace{dU}_{c_v\,dT=0} + \overbrace{P}^{\frac{nRT}{V}}\,dV$$

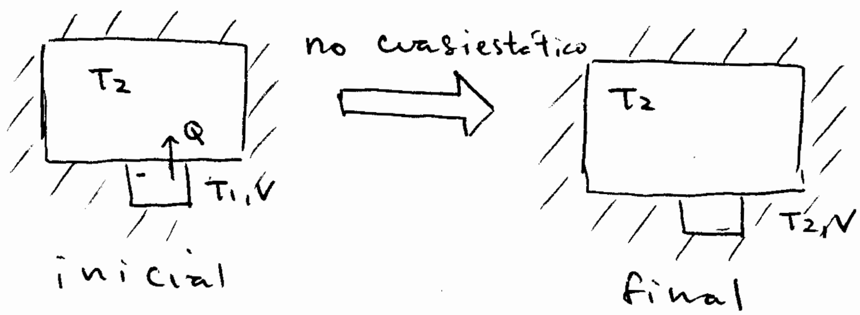
$$= nR\int \frac{dV}{V}$$

$$= \boxed{nR \ln \frac{V_f}{V_i}}$$

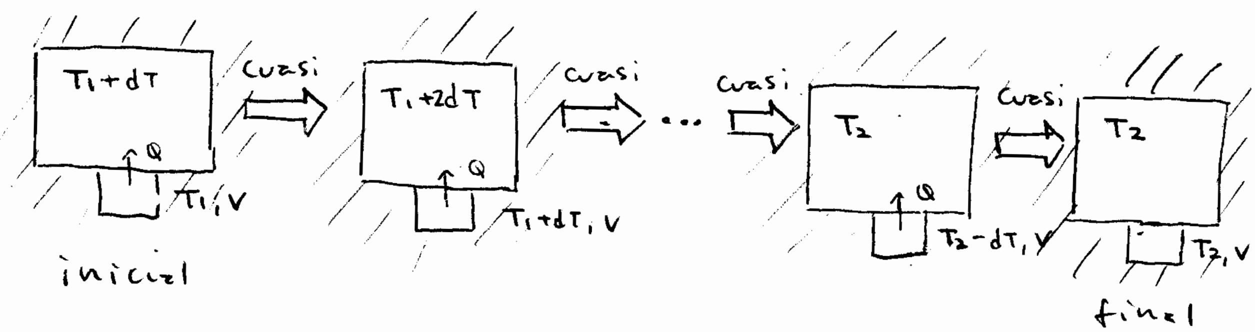
ej2: Gas ideal a volumen cte en contacto con fuente térmica a T_2. Calcular ΔS del gas, de la fuente y del universo.



Proceso real



Proceso equivalente a V cte



$$(\Delta S)_{gas} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{C_V}{T}\, dT = \boxed{C_V \ln \frac{T_2}{T_1}} < 0$$

$$(\Delta S)_{fuente} = \int \frac{dQ}{T_2} = \frac{Q_{fuente}}{T_2} = -\frac{Q_{gas}}{T_2}$$

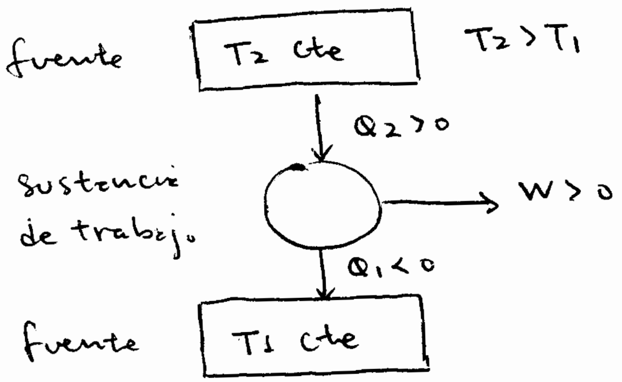
pero $Q_{gas} = \int C_V\, dT = C_V (T_2 - T_1)$

$$\Rightarrow (\Delta S)_{fuente} = \boxed{C_V \frac{T_1 - T_2}{T_2}} > 0$$

$$\therefore \quad (\Delta S)_{total} = (\Delta S)_{gas} + (\Delta S)_{fuente}$$

$$= \boxed{C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + C_V \frac{T_1 - T_2}{T_2}} > 0$$

Máquina Térmica



En un ciclo: $(\Delta U)_{gas} = 0$

$(\Delta S)_{gas} = 0$

1° Ley sobre el gas: $dQ = d\cancel{U}^{0} + dW \Rightarrow Q_2 + Q_1 = W \quad (1)$

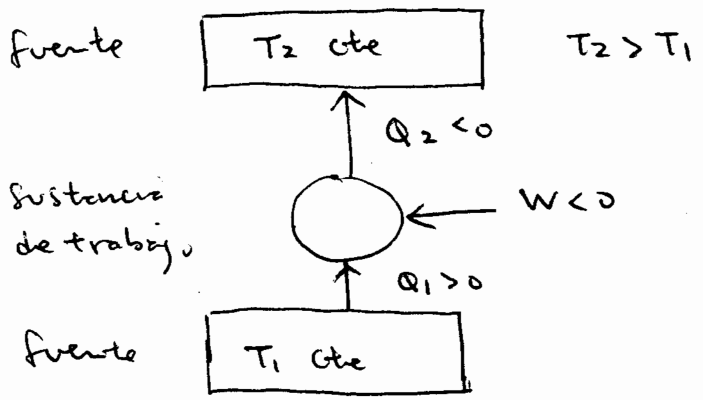
2° Ley sobre el universo: $\Delta S \geq 0 \Rightarrow (\Delta S)_{fuentes} + \cancel{(\Delta S)_{gas}}^{0} \geq 0$

$$\Rightarrow -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (2)$$

eficiencia

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_2} \underset{(1)}{=} \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \underset{(2)}{\leq} \boxed{1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

Máquina Frigorífica y Bomba de Calor



Se cumplen las mismas ecuaciones (1) y (2)

máq. frigo.: $$\eta \equiv \frac{Q_1}{-W} \underset{(1)}{=} -\frac{Q_1}{Q_2+Q_1} = -\frac{1}{\frac{Q_2}{Q_1}+1} \underset{(2)}{\leq} \frac{1}{\frac{T_2}{T_1}-1} = \frac{T_1}{T_2-T_1}$$

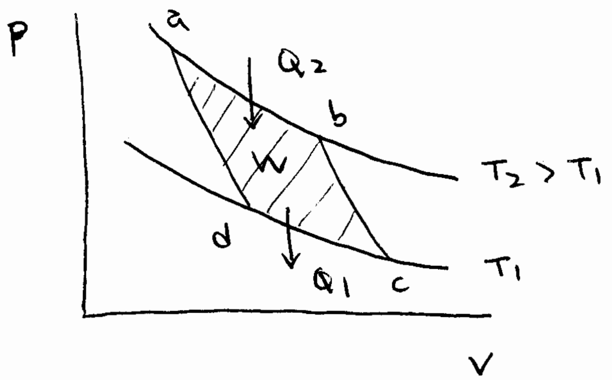
$$\Rightarrow \boxed{\eta \leq \frac{T_1}{T_2-T_1}}$$

bomba de calor: $$\eta \equiv \frac{Q_2}{W} \underset{(1)}{=} \frac{Q_2}{Q_2+Q_1} = \frac{1}{1+\frac{Q_1}{Q_2}} \underset{(2)}{\leq} \frac{1}{1-\frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_2}{T_2-T_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta \leq \frac{T_2}{T_2-T_1}}$$

P1| Sea una máquina térmica de Carnot. Demuestre que se cumple $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Ciclo de Carnot:
- proceso cíclico reversible
- 2 isotermas y 2 adiabáticas



Sol:

$a \rightarrow b$: proceso isotérmico T_2

$$dQ_2 = \underbrace{dU}_{C_v dT = 0} + \underbrace{p}_{\frac{nRT}{V}} dV$$

$$\Rightarrow \quad dQ_2 = nRT_2 \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \quad Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) > 0 \qquad (1)$$

$b \rightarrow c$: proceso adiabático

$$\underbrace{p}_{\frac{nRT}{V}} V^{\gamma} = cte \quad \Rightarrow \quad T V^{\gamma - 1} = cte$$

$$T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1} \qquad (2)$$

$c \longrightarrow d$: proceso isotérmico T_1

$$Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) < 0 \qquad (3)$$

$d \longrightarrow a$: proceso adiabático

$$T_1 V_d^{\gamma-1} = T_2 V_a^{\gamma-1} \qquad (4)$$

de (1) y (3) :

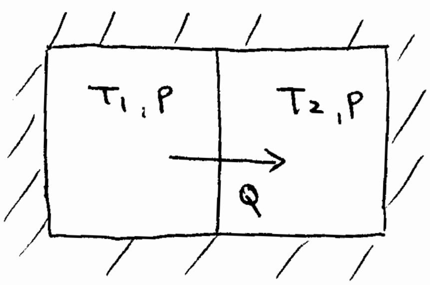
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = nR\ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) + nR\ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

$$= nR\ln\left(\frac{V_d \cdot V_b}{V_c \cdot V_a}\right)$$

pero de (2) · (4) $\Rightarrow \quad V_b \cdot V_d = V_c \cdot V_a$

$$\therefore \quad \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

P 2 | Dos cuerpos idénticos de capacidad calórica cte se encuentran inicialmente a temperatura T_1 y T_2, aislados del exterior. Al ponerlos en contacto térmico a la presión cte P, determinar la variación de entropía experimentada por el conjunto al alcanzar el estado de equilibrio final.



Proceso no cuasiestático

Sol:

Proceso equivalente a presión cte.

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_2}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= C_p \ln \frac{T_f^2}{T_1 \cdot T_2}$$

$$= 2 C_p \ln \left(\frac{T_f}{\sqrt{T_1 \cdot T_2}} \right)$$

¿ T_f? $dQ = C_p \, dT$ a P cte

$Q_1 = C_p (T_f - T_1)$ Calor que sale (o entra) al subsistema 1.

$Q_2 = C_p (T_f - T_2)$ " " " " " 2.

y como $Q_1 = -Q_2 \Rightarrow T_f - T_1 = -(T_f - T_2)$

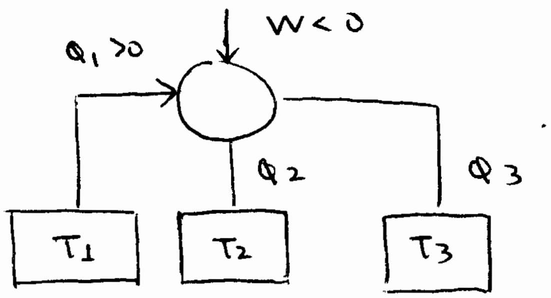
$$\Rightarrow T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\therefore \boxed{\Delta S = 2 C_p \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 \cdot T_2}} \right)}$$

P3) El sistema de la figura trabaja en ciclos reversibles con las fuentes de calor a temp $T_1 = 300\,K$, $T_2 = 500\,K$ y $T_3 = 600\,K$. La máquina absorbe 500 J de calor de la fuente T_1 y recibe 500 J de trabajo mecánico desde el exterior

(a) Calcular Q_2 y Q_3.

(b) ¿Es posible que la máquina absorba los 500 J de la fuente T_1 y entregue 500 J de trabajo? ¿Para qué valores de Q_2 y Q_3?



Sol:

1° ley: $Q_1 + Q_2 + Q_3 = W$ (1)

2° ley: $-\dfrac{Q_1}{T_1} + -\dfrac{Q_2}{T_2} + -\dfrac{Q_3}{T_3} = 0$ (2)

despejando Q_2 y Q_3 de (1) y (2) se tiene

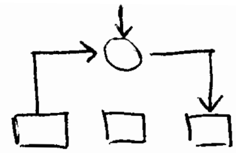
$$Q_2 = \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_3} \cdot \frac{T_2}{T_1} Q_1 + \frac{T_2}{T_2 - T_3} \cdot W$$

$$Q_3 = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_2} \cdot \frac{T_3}{T_1} Q_1 + \frac{T_3}{T_3 - T_2} \cdot W$$

Reemplazando numéricamente $T_1 = 300\,K$, $T_2 = 500\,K$, $T_3 = 600\,K$

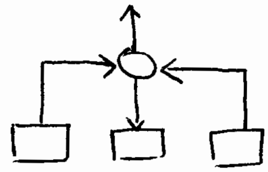
$Q_1 = 500\,J$, $W = -500\,J$

$$\Rightarrow \boxed{Q_2 = 0 \quad y \quad Q_3 = -1000}$$



(b) Basta reemplazar $W = +500\,J$ en las expresiones anteriores

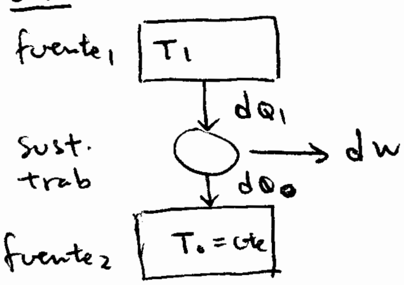
$$\Rightarrow \boxed{Q_2 = -5000 \quad y \quad Q_3 = 5000}$$



P4| Demostrar que el trabajo máximo obtenible de un cuerpo de volumen cte, cuya capacidad calórica correspondiente varía con la temperatura según $C_V = aT^2$ (a cte) queda dado por:

$$W_{max} = \frac{1}{6} a (T_1 - T_0)^2 (2T_1 + T_0)$$ al ser enfriado desde una temp inicial T_1 hasta la temp T_0 de una fuente fría.

Sol:



1° ley (sust. trab): $dQ = dW \Rightarrow dQ_1 + dQ_0 = dW$ (1)

2° ley (universo): $\underset{\uparrow W_{max}}{\Delta S = 0} \Rightarrow \frac{-dQ_1}{T} + \frac{-dQ_0}{T_0} = 0$ (2)

(2) en (1) para dQ_0 $\Rightarrow dW = dQ_1 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$

Ahora, 1° ley sobre la fuente$_1$: $\underbrace{dQ_{fuente\,1}}_{-dQ_1} = C_V\, dT$

$$\Rightarrow dW = -C_V\, dT \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

$$\Rightarrow W = -a \int_{T_1}^{T_0} T^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT$$

$$\Rightarrow \boxed{W = \frac{a}{6} (T_1 - T_0)^2 (2T_1 + T_0)}$$