

CLASE AUXILIAR # 6

REPASO (2^{da} ley de la termodinámica).

EN PROCESOS CUASISTÁTICOS: $dQ = Tds$, S: ENTROPÍA
(FUNCIÓN DE ESTADO !!).

2^{do} principio de la termodinámica.

"EN TODO SISTEMA ADIABÁTICAMENTE AISLADO LA ENTROPÍA JAMÁS DECRECE"

$$\text{y, } \Delta S = S_f - S_i \geq 0, \text{ donde } \Delta S \text{ es } \begin{cases} > , \text{ proc. ADIABÁTICOS} \\ & \text{NO-CUASISTÁTICOS} \\ = , \text{ proc. ADIABÁTICOS} \\ & \text{CUASISTÁTICOS} \end{cases}$$

Ejemplos: (de cálculos de ΔS).

1) ENTROPÍA PARA UN GAS IDEAL.

De la 1^{era} ley $\rightarrow dQ = C_v dT + p dV$, como $dS = \frac{dQ}{T}$

$$\Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p dV}{T} \text{ y como } pV = nRT$$

$$\Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \underline{S(T, V) = C_v \ln(T) + nR \ln(V) + C}$$

2) ENTROPÍA PARA UN PROCESO NO CUASISTÁTICO.

IMPORTANTE: Al ser la entropía una función de estado para calcular ΔS , como solo depende de los sus estados final e inicial, podemos modelar el proceso como uno CUASISTÁTICO que evale los mismos estados extremos.

Por ejemplo, Expansión libre de un Gas ideal en 1 cámara Adiabática.

- En este proceso ya conocido sabemos que $\Delta U = 0$
 $\Rightarrow T_f = T_i$, pues $Q = 0$ (Adiabático) y $W = 0$ (exp. libre).

De esta forma crearemos un proceso isotérmico con lo que nos aseguramos de que los estados finales e iniciales sean iguales (misma T_0) en el que habrá transferencia de calor y también trabajo pero nos aseguraremos de sea cuasiestático, ¿p?



$$\Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ}{T}, \quad T = T_i = T_f, \quad \text{como } dQ = dU + PdV$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int \frac{PdV}{T} = \frac{1}{T} \int PdV \quad \text{y } dU = 0, \text{ pues } dT = 0.$$

$$\text{Y como } PV = nRT \Rightarrow \Delta S = nR \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\text{, Como } \frac{P_f}{P_i} = \frac{V_i}{V_f} \Rightarrow \text{t.b. } \Delta S = nR \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

NOTA: De la fórmula obtenida en el ejemplo 1 t.b se podía deducir el resultado.

3) Entropía para un proceso cuasiestático.

a) Adiabático.

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}, \quad \text{como } dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = 0.$$
$$\Rightarrow S = \text{cte.}$$

b) Isotérmico. ($T = \text{cte}$).

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}, \text{ como } T = \text{cte} \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int dQ$$

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

c) Isocórico. ($V = \text{cte}$).

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}, \text{ como } dQ = C_v dT + p dV \rightarrow$$

$$\Rightarrow dQ = C_v dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int C_v \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

d) Isobárico. ($p = \text{cte}$).

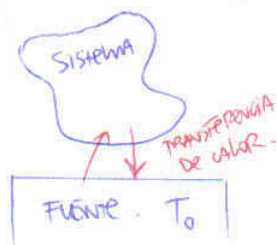
$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}, \text{ de la 1ª ley } dQ = dH - V dp$$

Considerando $H(p, T)$ y recordando
que $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$

$$\Rightarrow dQ = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp \rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

e) Fuente Térmica. Es algo a lo que se le puede extraer o AGREGAR CALOR SIN QUE CAMBIE SU T_0 .



$$(\Delta S)_{\text{Fuente}} = \frac{Q_{\text{Fuente}}}{T_0}$$

Si el Q proviene de la interacción con
el sistema $\Rightarrow Q_F = -Q_{\text{sistema}}$

$$\Rightarrow (\Delta S)_{\text{Fuente}} = -\frac{Q_{\text{sist}}}{T_0}$$

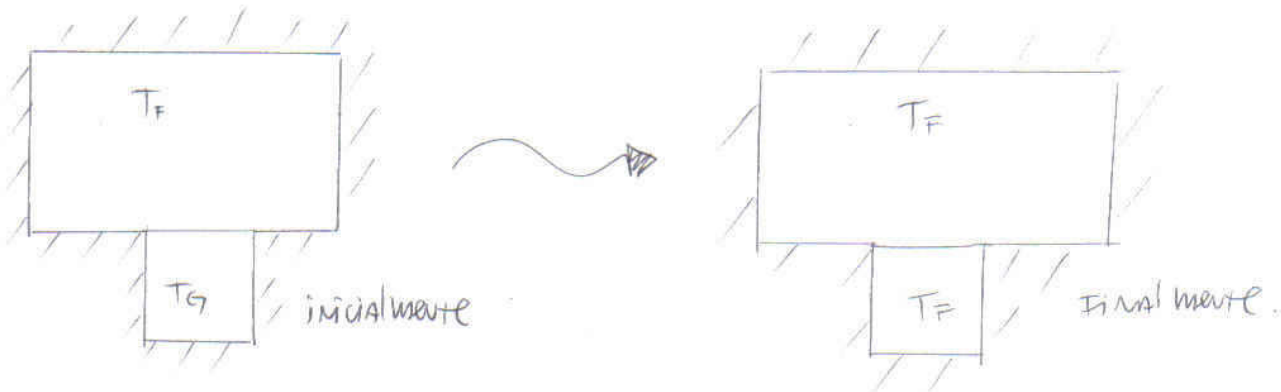
• ENTROPÍA DEL UNIVERSO (S^*). ES LA SUMA DE LA ENTROPÍA DEL
SISTEMA (S) + LA DE LOS SISTEMAS EXTERIORES (S^0).

$$S^* = S^0 + S, \text{ como } \Delta S \geq 0 \Rightarrow \Delta S^* \geq 0$$

P₁

Se tiene un GAS ideal a Volumen CTE y a una T^0 igual a T_G en contacto con una fuente de T^0 igual a $T_F < T_G$. Calcular la entropía del universo.

Solución / tenemos de $\Delta S^* = \Delta S^0 + \Delta S$.



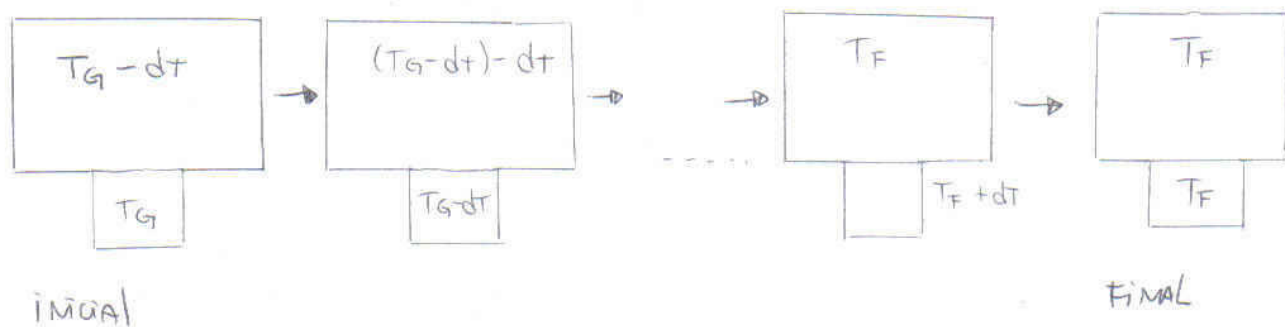
Si tomamos como sistema el GAS $\Rightarrow \Delta S^0 = (\Delta S)_{\text{Fuente}}$.

y sabemos que $(\Delta S)_{\text{Fuente}} = -\frac{Q_{\text{sist}}}{T_F}$, Como $Q = \Delta U + W$

y $W=0$, pues $V=\text{cte}$ $\wedge$ $\Delta U = C_V(T_F - T_G)$

$$\Rightarrow (\Delta S)_{\text{Fuente}} = -\frac{C_V(T_F - T_G)}{T_F} = \frac{C_V(T_G - T_F)}{T_F} > 0.$$

Ahora para ΔS_{sist} . Como hay una diferencia finita de T^0 's al comienzo del proceso $\Rightarrow$ este no es cuasiestático, pero podemos modelar un problema en el que hacemos interactuar el GAS con una fuente de $T^0 = T_G - dt$. Así $T_F \approx T_G$ en cada proceso intermedio hasta llegar a una fuente con $T^0 = T_F$.



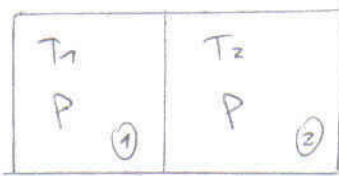
De esta forma obtenemos que: $\Delta S_{\text{sist}} = C_V \ln \left(\frac{T_F}{T_G} \right) < 0$,
 , pues es un proc. cuasiestático e isocórico ($V = \text{cte}$).

$$\Rightarrow \Delta S^* = \frac{C_V (T_G - T_F)}{T_F} + C_V \ln \left(\frac{T_F}{T_G} \right)$$



SE TIENEN DOS CUERPOS IDÉNTICOS CON CAPACIDADES CALÓRICAS (C_p) Ctes. ÉSTOS SE ENCUENTRAN INICIALMENTE A T°'S DIFERENTES T_1 Y T_2 , AISLADOS DEL EXTERIOR. UNA VEZ PUESTOS EN CONTACTO TÉRMICO MANTENIENDO LA PRESIÓN CONSTANTE SE PIDE DETERMINAR LA VARIACIÓN DE LA ENTROPÍA EXPERIMENTADA POR EL CJO. AL ALCANZAR EL ESTADO DE EQUILIBRIO FINAL.

Solución.



inicialmente



finalmente.

NUEVAMENTE como el proceso es NO-CUASIESTÁTICO, YA QUE INICIALMENTE HAY UNA DIFERENCIA FINITA DE T°'S. DEBEMOS MODELAR UN PROBLEMA CUASIESTÁTICO CON LOS ESTADOS FINALES.

Esto lo podemos HACER DE LA MISMA FORMA que en el problema ANTERIOR tomando ① como sistema y ② como el sistema en el que vamos CAMBIANDO la T° para calcular LA ENTROPÍA en ① y VICEVERSA para calcularla en ②. MANTENIENDO AHORA EN CADA CASO $P = \text{cte}$ y NO $V = \text{cte}$ como en el problema ANTERIOR.

luego en CADA CASO tenemos un proceso cuasiestático isobárico

$$\Rightarrow \Delta S_1 = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) \wedge \Delta S_2 = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right)$$

Ahora para calcular T_f tenemos que:

$$dQ = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \quad \text{, pues } p = \text{cte.}$$

$$\Rightarrow Q_1 = C_p (T_f - T_1) \quad \wedge \quad Q_2 = C_p (T_f - T_2)$$

Como el sist. está aislado $\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$

$$\Rightarrow T_f - T_1 + T_f - T_2 = 0 \Rightarrow T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

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

$$\Rightarrow \Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2 T_1} \right) + C_p \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2 T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_p \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right)$$



Demstrar que la variación de la entropía de un GAS IDEAL en un proceso cuasiestático con valores iniciales de T_1, P_1 y finales de T_2, P_2 es:

$$\Delta S = n C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - n R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

HINT 1: Asuma que la entropía depende de la presión y la T .

Solución ✓ Sea $S(p, T) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$

Como $dH = n C_p dT$ $\wedge$ $H = U + PV \Rightarrow dH = \underbrace{dU + PdV + VdP}_{dQ}$

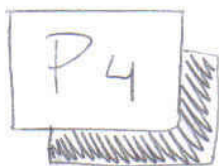
$$\Rightarrow dQ = dH - VdP \Rightarrow dQ = n C_p dT - VdP$$

Ahora como $da = Tds$.

$$\Rightarrow -nC_p dT - v dp = T ds \Rightarrow nC_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp = ds$$

Como $PV = nRT \Rightarrow ds = nC_p \frac{dT}{T} - \frac{nR}{P} dp$

$$\Rightarrow S(T, P) = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + C'$$



EN UN CILINDRO DE PAREDES ADIABÁTICAS Y VOLUMEN $2V_0$ HAY UN ÉMBOLO DIATÉRMICO QUE PUEDE DESLIZARSE SIN ROCE. INICIALMENTE EL ÉMBOLO SE ENCUENTRA FIJO JUSTO EN LA MITAD DEL CILINDRO, DEJANDO A AMBOS LADOS SENDAS CÁMARAS DONDE SE INTRODUCEN n Y $4n$ MOLES, RESPECTIVAMENTE, DE UN MISMO GAS IDEAL MONOATÓMICO A LAS T_0 'S $2T_0$ Y T_0 .

UNA VEZ SOLTADO EL ÉMBOLO, EL SISTEMA ALCANZA UN ESTADO FINAL DE EQUILIBRIO. CALCULAR LA VARIACIÓN DE LA ENTROPÍA DEL UNIVERSO DEBIDA A ESTE PROCESO.

Solución.

$$\text{TENEMOS QUE } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

TANTO EN LA CÁMARA ① COMO EN LA ② TENEMOS UN GAS IDEAL.

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = C_{v1} \ln\left(\frac{T_{f1}}{2T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V_{f1}}{V_0}\right)$$

$$+ C_{v2} \ln\left(\frac{T_{f2}}{T_0}\right) + 4nR \ln\left(\frac{V_{f2}}{V_0}\right), \text{ con } C_{v1} = \frac{3}{2}nR \text{ y } C_{v2} = \frac{3}{2} \cdot 4nR.$$

AHORA EN EL ESTADO FINAL DE EQUILIBRIO (TÉRMICO Y DINÁMICO)

$$\Rightarrow T_{f1} = T_{f2} = T_f \text{ y } P_{f1} = P_{f2} = P_f.$$

$$\Rightarrow P_f \cdot V_{f1} = nRT_f \wedge P_f V_{f2} = 4nRT_f \Rightarrow \underline{4V_{f1} = V_{f2}}.$$

Como $V_{f1} + V_{f2} = 2V_0$

$$\Rightarrow 4V_{f1} + V_{f1} = 2V_0 \Rightarrow \underline{V_{f1} = \frac{2V_0}{5}} \quad \Rightarrow \quad \underline{V_{f2} = \frac{8V_0}{5}}$$

Ahora para calcular T_f tomamos ambas cámaras como sistema $\Rightarrow Q=0$ (sist. aislado) $\wedge W=0$ ($W_{ext}=0$)

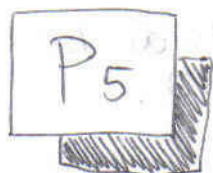
$$\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow nR(T_f - 2T_0) + 4nR(T_f - T_0) = 0$$

$$\Rightarrow 5T_f - 6T_0 = 0 \Rightarrow \underline{T_f = \frac{6}{5}T_0}$$

Así finalmente...

$$\Delta S_{univ} = \frac{3}{2}nR \ln\left(\frac{3}{5}\right) + nR \ln\left(\frac{2}{5}\right) + 6nR \ln\left(\frac{6}{5}\right) + 4nR \ln\left(\frac{8}{5}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{univ} = nR \left\{ \frac{3}{2} \ln\left(\frac{3}{5}\right) + \ln\left(\frac{2}{5}\right) + 6 \ln\left(\frac{6}{5}\right) + 4 \ln\left(\frac{8}{5}\right) \right\}$$



EN UN cilindro horizontal de paredes ADIABÁTICAS, CERRADO EN AMBOS extremos, HAY un émbolo que puede deslizarse SIN ROCE, DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA MUY PEQUEÑA. A AMBOS LADOS DEL émbolo HAY IGUALES CANTIDADES DE UN MISMO GAS MONOATÓMICO IDEAL. Si inicialmente las T_0 's son T_0 A LA IZQUIERDA y $3T_0$ A LA DERECHA y posteriormente en CADA INSTANTE HAY equilibrio mecánico.

a) Calcular la razón V_f / V_0 en los estados inicial y final.

b) ¿El proceso es reversible?

c) Calcular la variación de entropía del universo en el proceso.

Solución / inicialmente $P_{i1} V_{i1} = nRT_0$

a) $\wedge P_{i2} V_{i2} = nR 3T_0$

Como siempre hay eq. mecánico $\Rightarrow P_{i1} = P_{o1}$

$\Rightarrow \frac{V_{i1}}{V_{o1}} = \frac{1}{3}$. Finalmente $(P_{f1} = P_{o1} \wedge T_{f1} = T_{o1})$

, pues el émbolo conduce el calor por lo que se logra el equilibrio térmico y en cada instante hay equilibrio mecánico.

$\Rightarrow \frac{V_{f1}}{V_{o1}} = 1$

b) EL proceso NO es reversible pues al comienzo hay una diferencia finita de T's y inicialmente NO hay eq. térmico.

NOTA: Se debe tener cuidado por que en el enunciado hay frases como: "conductividad térmica muy pequeña" y "en cada instante hay equilibrio mecánico" típicas de procesos reversibles que justamente están para provocar confusiones.

c) TENEMOS de: $\Delta S_{univ} = \Delta S_I + \Delta S_D$

$\Rightarrow \Delta S_{univ} = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V_{o1}}{V_{i1}}\right) + C_v \ln\left(\frac{T_f}{3T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V_{f1}}{V_{i1}}\right)$

* Para T_f tomamos como sist. los 2 gases

y $\Delta U = 0 \Rightarrow C_v(T_f - T_0) + C_v(T_f - 3T_0) = 0$

$\Rightarrow \underline{T_f = 2T_0}$

Alors $V_{D1} + V_{I1} = V_T \Rightarrow V_{I1} + 3V_{D1} = V_T \Rightarrow V_{D1} = \frac{V_T}{4}$

$\Rightarrow V_{D1} = \frac{3V_T}{4}$; Transien $V_{Df} + V_{If} = V_T$

$\Rightarrow V_{Df} = \frac{V_T}{2} \wedge V_{If} = \frac{V_T}{2}$

Finalment ...

$$\begin{aligned} \Delta S_{uv} &= \frac{3}{2} nR \ln(2) + nR \ln(2) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{2}{3}\right) + nR \ln\left(\frac{2}{3}\right) \\ &= \frac{5}{2} nR \ln(2) + \frac{5}{2} nR \ln\left(\frac{2}{3}\right) \end{aligned}$$

$$= \frac{5}{2} nR \ln\left(\frac{4}{3}\right) //$$

Sente au TOU
ATE. Alexis Saez V.