

# Física 4: Termodinámica



**Darío Mitnik**

Instituto de Astronomía  
y Física del Espacio

Departamento de Física  
Universidad de  
Buenos Aires

Argentina

## 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica

1<sup>er</sup> Principio:

$$du = \delta q - p dv$$

Trata sobre la conservación de la energía. La energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma.

El 2<sup>do</sup> Principio nos dice que hay procesos que **no pueden ocurrir** (a pesar que el primero lo permita)

# 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica

## Enunciado de Clausius (1850)

“Es imposible que una máquina autónoma, sin ayuda de algún agente externo, transfiera calor de un cuerpo a otro más caliente”.

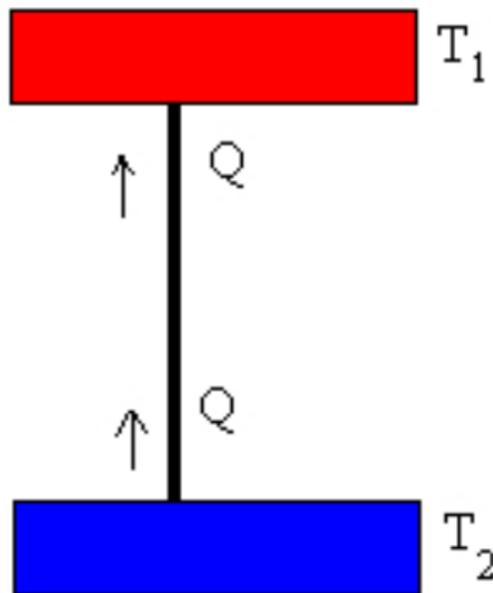
## Enunciado de Kelvin (1851)

“Es imposible producir trabajo efectivo enfriando una porción de materia a una temperatura menor a la del objeto mas frío que la rodee”.

# 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica

## Enunciado de Clausius

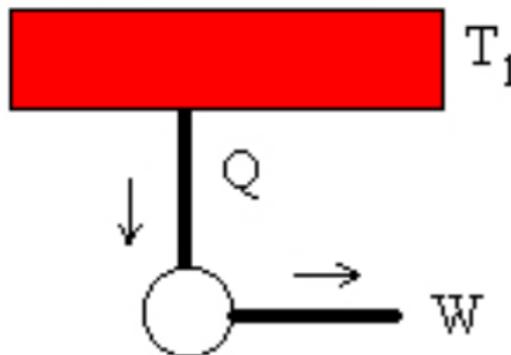
“No es posible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor temperatura”.



# 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica

## Enunciado de Kelvin

“No es posible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor procedente de un foco y la conversión de este calor en trabajo”.



# 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica

## Enunciado de Planck–Kelvin (1897)

“Es imposible construir una máquina que funcione con un período regular que no haga otra cosa que elevar un peso y causar el correspondiente enfriamiento de una fuente térmica.”.

## Enunciado de Carathéodory (1909)

“En cada vecindad arbitrariamente próxima a un estado inicial dado, existen estados a los que no se puede acceder arbitrariamente cerca, mediante procesos adiabáticos”.

# 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica

## Enunciado Formal

En un estado de equilibrio, los valores que toman los parámetros característicos de un sistema termodinámico aislado son tales que maximizan el valor de una cierta magnitud que está en función de dichos parámetros, llamada entropía.

## Enunciado Práctico

La cantidad de entropía del universo tiende a incrementarse con el tiempo.

# 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica

## Interpretación Estadística

$$S = k \log \Omega$$

$k$ : Constante de Boltzmann

$\Omega$ : Número de microestados posibles del sistema.

## Teoría de la Información

La entropía cuantifica la cantidad de información que lleva una señal.

# 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica



# 2<sup>do</sup> Principio de la Termodinámica



# Estados Ordenados



# 2<sup>do</sup> Principio: Demostración

# 2<sup>do</sup> Principio: Demostración



## 2<sup>do</sup> Principio: Consecuencias

### Eficiencia Máxima

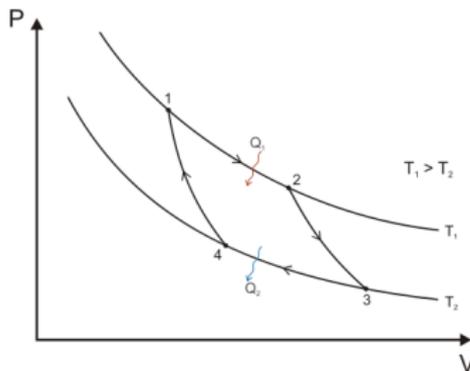
No puede existir una máquina que opere entre dos fuentes térmicas, con mayor eficiencia que una máquina reversible.

### Eficiencia de Máquinas Reversibles

Todas las máquinas reversibles que operan entre dos fuentes térmicas tienen la misma eficiencia. (Máquina de Carnot)

# Máquina de Carnot (1824)

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = \\ &= 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}\end{aligned}$$



# Desigualdad de Clausius

Los reservorios absorben o liberan calor a una sustancia que se encuentra trabajando entre ellos.

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

$Q_i$ : Calor que **entrega** el reservorio  $i$

$T_i$ : Temperatura del reservorio  $i$ .

Si hay infinitos reservorios:

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

La igualdad se aplica **únicamente cuando el proceso sea reversible**.

# Desigualdad de Clausius en Acción

Sin Sistema

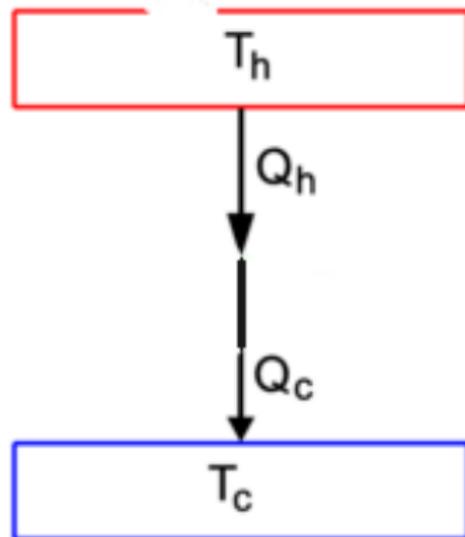
$$T_H = 400 \text{ K}$$

$$Q_H = 800 \text{ J}$$

$$T_L = 200 \text{ K}$$

$$Q_L = 800 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \sum \frac{Q_i}{T_i} &= \frac{800}{400} + \frac{-800}{200} = \\ &= 2 - 4 = -2 \frac{\text{J}}{\text{K}} < 0 \end{aligned}$$



# Desigualdad de Clausius en Acción

Con una máquina con eficiencia 25%

$$T_H = 400 \text{ K}$$

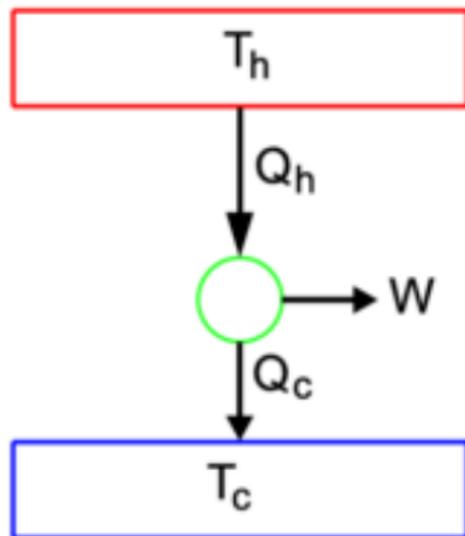
$$Q_H = 800 \text{ J}$$

$$T_L = 200 \text{ K}$$

$$W = 800 \times 0.25 = 200 \text{ J}$$

$$Q_L = 800 - 200 = 600 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \sum \frac{Q_i}{T_i} &= \frac{800}{400} + \frac{-600}{200} = \\ &= 2 - 3 = -1 \frac{\text{J}}{\text{K}} < 0 \end{aligned}$$



# Desigualdad de Clausius en Acción

Con una máquina con eficiencia máxima (50%)

$$T_H = 400 \text{ K}$$

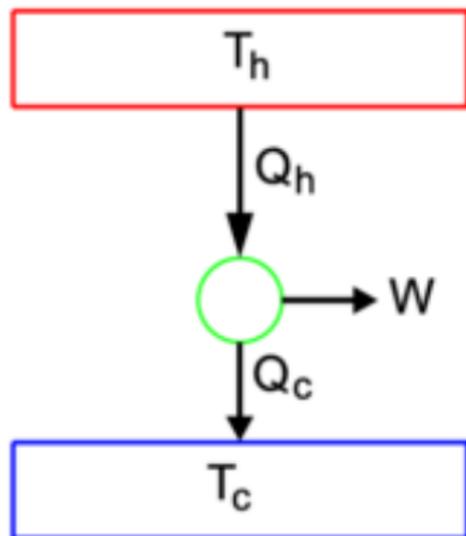
$$Q_H = 800 \text{ J}$$

$$T_L = 200 \text{ K}$$

$$W = 800 \times 0.5 = 400 \text{ J}$$

$$Q_L = 800 - 400 = 400 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \sum \frac{Q_i}{T_i} &= \frac{800}{400} + \frac{-400}{200} = \\ &= 2 - 2 = 0 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 0 \end{aligned}$$



# Desigualdad de Clausius en Acción

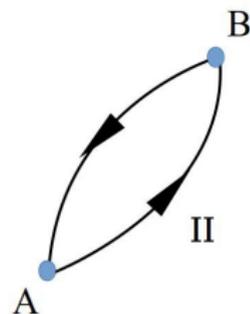
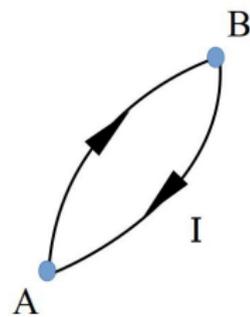
En un camino reversible, las  $T$  son las temperaturas del sistema, y podemos plantear la desigualdad en un ciclo:

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

$$\oint_{II} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\oint_{II} \frac{\delta Q}{T} = - \oint_I \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\oint_I \frac{\delta Q}{T} = \oint_{II} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

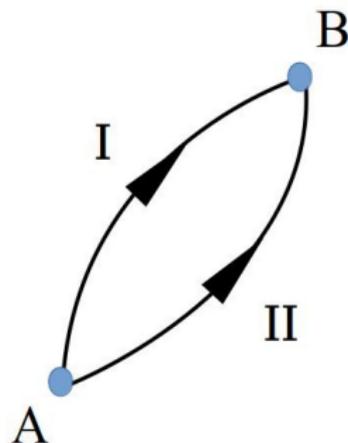


# Desigualdad de Clausius en Acción

En un camino reversible:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$
$$\int_I \frac{\delta Q}{T} - \int_{II} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

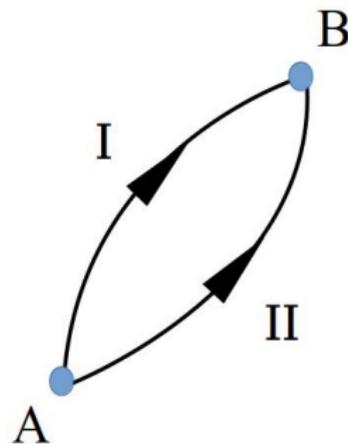
$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} (I) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} (II)$$



# Entropía

En un camino reversible:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \equiv S(B) - S(A)$$



# Entropía

- ▶ Adiabático Reversible:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{0}{T} = 0$$

- ▶ Isoterma Reversible:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q_T = \frac{\Delta Q_T}{T}$$

- ▶ Isocora Reversible:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_v}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{c_v dT_v}{T}$$

# Entropía de un Gas Ideal

$$\begin{aligned}dS &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p dV}{T} \\&= \frac{n c_v dT}{T} + \frac{p dV}{T} = n c_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \\&\Rightarrow S = n c_v \ln T + n R \ln V + S_0\end{aligned}$$

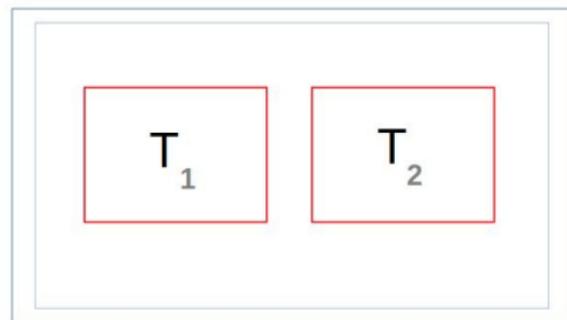
$$S(B) - S(A) = n c_v \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

# ¿Qué es la *εντροπία*? (transformación)

Sistema adiabático. Ponemos en contacto ambos recipientes.

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\Delta S = 0 ??$$



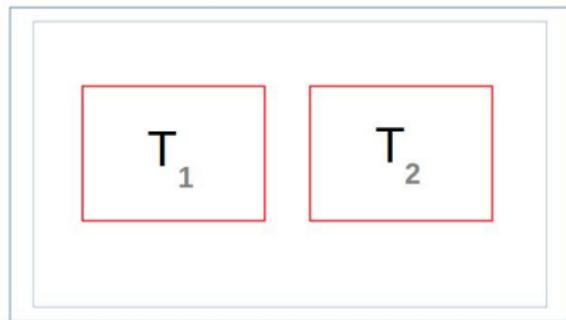
# ¿Qué es la *εντροπία*? (transformación)

Sistema adiabático. Ponemos en contacto ambos recipientes.

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\Delta S = 0 ??$$

NO!!  $\int \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$  **SÓLO** cuando el camino es **REVERSIBLE**.



# Ejemplo

Ponemos en contacto ambos recipientes → **IRREVERSIBLE**

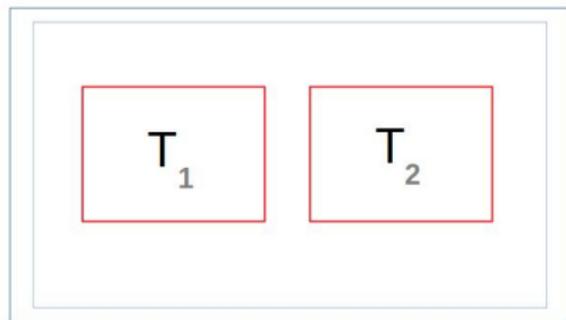
- ▶  $T_1$ : 1 kg de agua a  $100^\circ$
- ▶  $T_2$ : 1 kg de agua a  $0^\circ$
- ▶  $T_f$ : 2 kg de agua a  $50^\circ$

1.  $T_1$ : de  $100^\circ$  a  $50^\circ$ :

$$\Delta S_1 = \int_1^f \frac{\delta Q}{T}$$

2.  $T_2$ : de  $0^\circ$  a  $50^\circ$ :

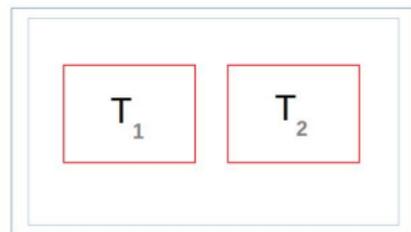
$$\Delta S_2 = \int_2^f \frac{\delta Q}{T}$$



# Ejemplo

1.  $T_1$ : de  $100^\circ$  a  $50^\circ$ :

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_1^f \frac{\delta Q}{T} = m_1 c_{p1} \int_1^f \frac{dT}{T} = \\ &= 1 \text{ kg } 4.18 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \log \frac{323}{373} = \\ &= -603 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$



2.  $T_2$ : de  $0^\circ$  a  $50^\circ$ :

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= \int_2^f \frac{\delta Q}{T} = m_2 c_{p2} \int_2^f \frac{dT}{T} = 1 \text{ kg } 4.18 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \log \frac{323}{273} = \\ &= 704 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

# Ejemplo

1.  $T_1$ : de  $100^\circ$  a  $50^\circ$ :

$$\Delta S_1 = -603 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

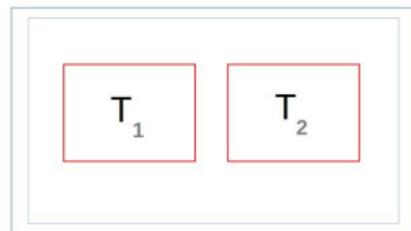
2.  $T_2$ : de  $0^\circ$  a  $50^\circ$ :

$$\Delta S_2 = +704 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Cambio de entropía en el Agua:

$$\Delta S_{H_2O} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = +101 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Cambio de entropía en el Universo ??



## Ejemplo: Vuelta hacia atrás

¿Se puede volver al estado original en un proceso **irreversible** ?

1. Calentamos  $T_1$ : de  $50^\circ$  a  $100^\circ$ :

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_f^1 \frac{\delta Q}{T} = m_1 c_{p1} \int_f^1 \frac{dT}{T} = 1 \text{ kg} \cdot 4.18 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \log \frac{373}{323} = \\ &= 603 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

2. Enfriamos  $T_2$ : de  $50^\circ$  a  $0^\circ$ :

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= \int_f^2 \frac{\delta Q}{T} = m_2 c_{p2} \int_f^2 \frac{dT}{T} = 1 \text{ kg} \cdot 4.18 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \log \frac{273}{323} = \\ &= -704 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

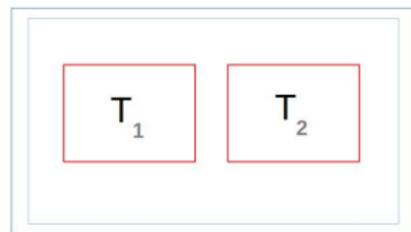
## Ejemplo: Vuelta hacia atrás

1.  $T_1$ : de  $50^\circ$  a  $100^\circ$ :

$$\Delta S_1 = 603 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

2.  $T_2$ : de  $50^\circ$  a  $0^\circ$ :

$$\Delta S_2 = -704 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



Cambio de entropía en el Agua:

$$\Delta S_{H_2O} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -101 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

# Mismo proceso en forma reversible

1.  $T_1$ : de  $100^\circ$  a  $50^\circ$ :

$$\Delta S_1 = -603 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

2.  $T_2$ : de  $0^\circ$  a  $50^\circ$ :

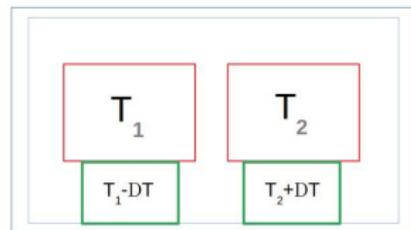
$$\Delta S_2 = +704 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Cambio de entropía en el Agua:

$$\Delta S_{H_2O} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = +101 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Cambio de entropía en el Universo:

$$\Delta S_U = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_R = 0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



# Regreso en forma reversible

## 1. Cambio de entropía en el Agua:

**1.1**  $T_1$ : de  $50^\circ$  a  $100^\circ$ :  $\Delta S_1 = 603 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

**1.2**  $T_2$ : de  $50^\circ$  a  $0^\circ$ :  $\Delta S_2 = -704 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

**1.3**  $\Delta S_{H_2O} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -101 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

## 2. Cambio de entropía en los Reservorios: $\Delta S_R = +101 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

## 3. Cambio de entropía en el Universo:

$$\Delta S_U = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_R = 0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

# Ida Reversible y Regreso en forma reversible

1. Cambio de entropía en el Agua:

$$\Delta S_{H_2O} = \Delta S_{H_2O}^I + \Delta S_{H_2O}^V = +101 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 101 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

2. Cambio de entropía en los Reservorios:

$$\Delta S_R^I + \Delta S_R^V = 0 + 101 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

3. Cambio de entropía en el Universo:

$$\begin{aligned}\Delta S_U &= (\Delta S_{H_2O}^I + \Delta S_R^I) + (\Delta S_{H_2O}^V + \Delta S_R^V) = \\ &= (+101 + 0) + (-101 + 101) = 101 + 0 = \\ &= +101 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

Si en alguna etapa del proceso hay un tramo **irreversible**, entonces se **crea entropía**, que no se puede eliminar.

## ¿Qué nos deja este ejemplo?

1. En el mezclado de las aguas, la energía interna no cambió
2. Tampoco cambió su entropía, ya que ambos sistemas regresan a su estado inicial
3. Cambio de entropía en el Universo:  $\Delta S_U = +101 \frac{\text{J}}{\text{K}}$
4. Si nada cambió en el agua, ¿en qué nos cambia que se haya creado entropía?

## ¿Qué nos deja este ejemplo?

1. En el mezclado de las aguas, la energía interna no cambió
2. Tampoco cambió su entropía, ya que ambos sistemas regresan a su estado inicial
3. Cambio de entropía en el Universo:  $\Delta S_U = +101 \frac{\text{J}}{\text{K}}$
4. Si nada cambió en el agua, ¿en qué nos cambia que se haya creado entropía?

Cambió la calidad de la energía. Cuando los recipientes estaban separados, podríamos haber puesto una máquina, y **realizado trabajo**.

## Aumento de Entropía

Vamos a hacer un ciclo, yendo de  $A$  hacia  $B$  (camino 1) en un proceso aislado, y regresamos en forma reversible.

- El camino total es irreversible

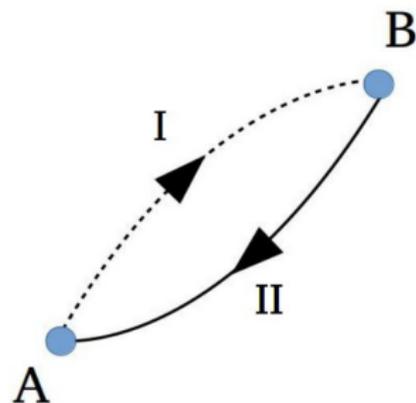
$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

- El camino 1 es aislado, por lo tanto, adiabático ( $\delta Q = 0$ ):

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$0 + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} < 0$$



# Aumento de Entropía

Vamos a hacer un ciclo, yendo de  $A$  hacia  $B$  (camino 1) en un proceso aislado, y regresamos en forma reversible.

- ▶ El camino 1 es aislado ( $\delta Q = 0$ ):

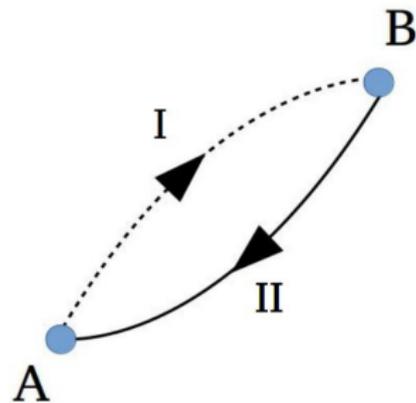
$$\int_{II} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_B^A \frac{\delta Q}{T} < 0$$

- ▶ El camino 2 es reversible:

$$\int_B^A \frac{\delta Q}{T} = S(A) - S(B) < 0$$

$$\Rightarrow S(B) > S(A)$$



## ¿Y si hacemos el proceso al revés?

Vamos a hacer el mismo ciclo, yendo de  $A$  hacia  $B$  (camino 1) en forma reversible, y regresamos con un proceso aislado.

- ▶ El camino 2 es aislado ( $\delta Q = 0$ ):

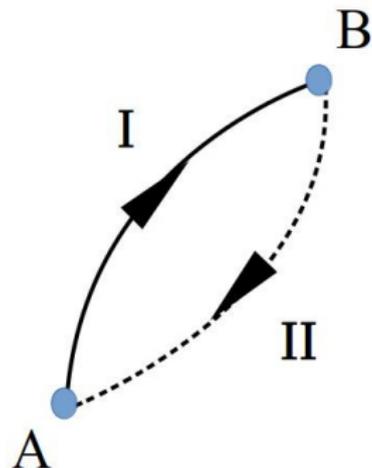
$$\int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + 0 < 0$$

- ▶ El camino 1 es reversible:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A) < 0$$

$$\Rightarrow S(A) > S(B) \quad (!!!)$$



¿Cómo es posible si no modificamos los puntos  $A$  y  $B$ ?

# Entropía y Probabilidad

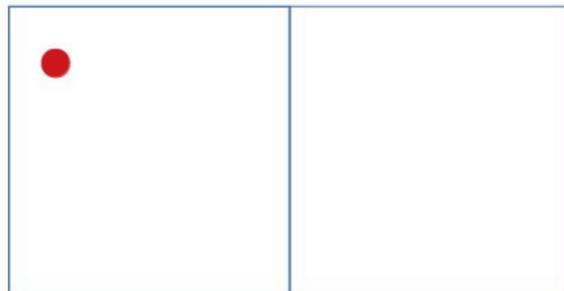
El universo se desplaza de un estado de **baja entropía** a uno de **alta entropía**.

Vamos a relacionar estos conceptos con probabilidades: veremos como esto implica pasar de un estado de **baja probabilidad**, a uno de **alta probabilidad**.

# Probabilidad: Ejemplo simple

- ▶ 1 única molécula
- ▶ se mueve libremente dentro de un recipiente

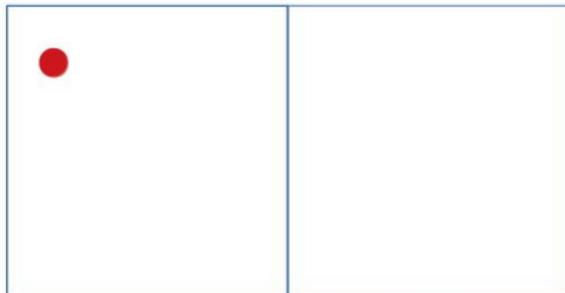
¿Cuál es la probabilidad de encontrar a esta molécula en la mitad izquierda del recipiente?



# Probabilidad: Ejemplo simple

► Probabilidad:  $\frac{V_f}{V_i}$  ,

$$\Rightarrow P = \frac{1}{2}.$$



Si dejamos evolucionar el sistema (o sea, dejamos que la molécula se mueva libremente por el recipiente), y tomamos una gran cantidad de fotografías de la misma, encontraremos que en la mitad de ellas la molécula se encuentra en el compartimiento de la izquierda, y en la otra mitad, a la derecha.

# Probabilidad: Ejemplo simple

¿Qué pasa ahora si tenemos dos moléculas?

Existen cuatro posibilidades:

1. Molécula 1 y molécula 2 en la izquierda
2. Molécula 1 en la izquierda y molécula 2 a la derecha
3. Molécula 2 en la izquierda y molécula 1 a la derecha
4. Molécula 1 y molécula 2 en la derecha



# Probabilidad: Ejemplo simple

¿Cuál es la probabilidad de obtener esta fotografía?

La probabilidad de que dos moléculas ocupen el lado izquierdo es

$$P = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^2.$$

Con nuestra descripción, es 1 estado entre 4 posibles  $\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$ .

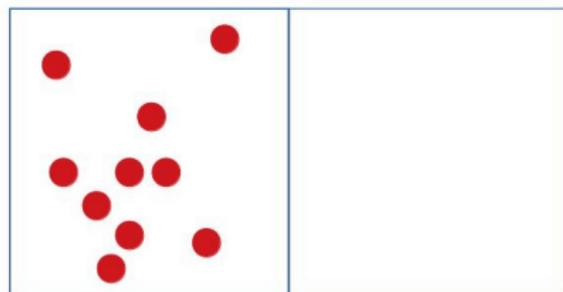


# Probabilidad: Ejemplo con 10 moléculas

Probabilidad de que todas estén a la izquierda:

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \frac{1}{1024}.$$

Es una probabilidad pequeña,  
pero no es nula.



Si tomamos una fotografía por segundo, obtendremos esta configuración en 1024 segundos. Eso significa unos 17 minutos.

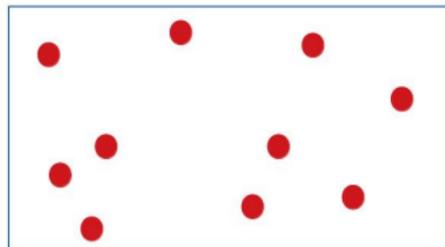
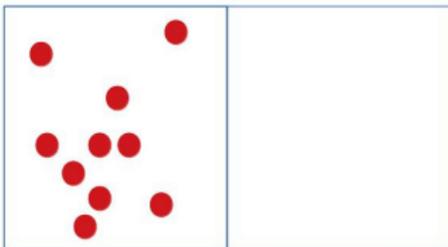
# Probabilidad: $N$ moléculas

Probabilidad de que un sistema de  $N$  partículas, confinadas originalmente en un volumen  $V_i$ , se comprima espontáneamente a un volumen final  $V_f$ :

$$P = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^N .$$

# Entropía: Ejemplo Simple

- ▶ Gas ideal
- ▶ Recipiente adiabático
- ▶ Expansión libre de  $V_i$  hacia un volumen final  $V_f$ .



# Entropía: Ejemplo Simple

Pregunta: ¿Cuánto vale el cambio de entropía en el universo?

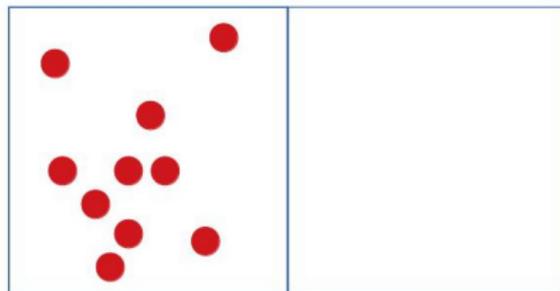
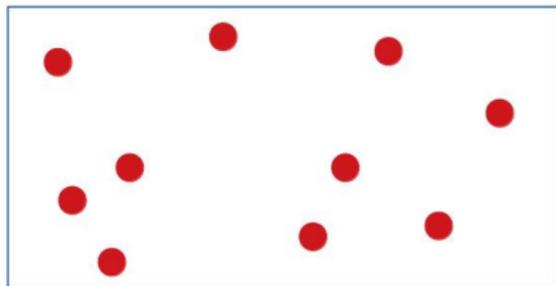
Respuesta:

$$\Delta S_u = n R \log \frac{V_f}{V_i} .$$

El cambio de entropía en el caso en que  $V_f$  sea menor a  $V_i$  sería **negativo**.

# Entropía: Ejemplo Simple

- ▶ Estado inicial: 10 moléculas, distribución aleatoria
- ▶ Estado final: las 10 moléculas se “ordenan” en el compartimiento de la izquierda.
- ▶ ¿Cuánto cambia la entropía?



# Entropía: Ejemplo Simple

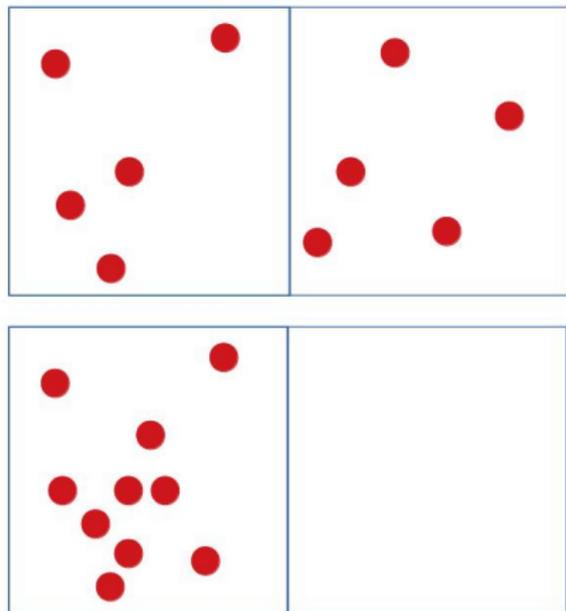
- ▶ El cambio en la entropía del universo es

$$\Delta S_u = n R \log \frac{V_f}{V_i}.$$

- ▶ Para el caso particular  $V_f = \frac{V_i}{2}$  resulta

$$\Delta S_u = -n R \log 2$$

- ▶  $\Delta S_u < 0$



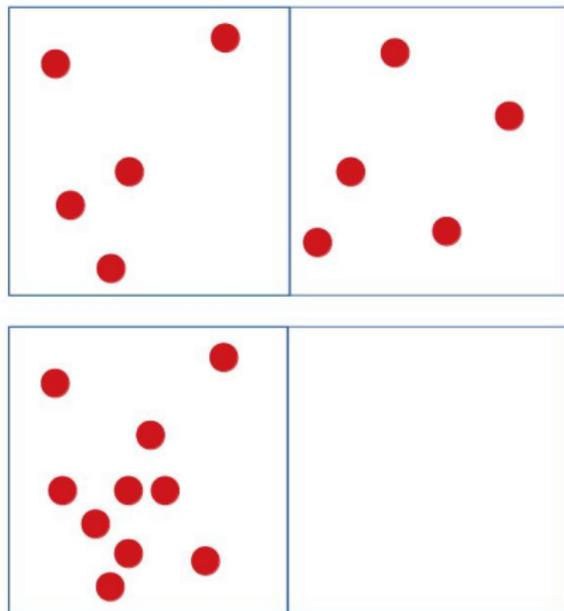
## ¿Por qué la entropía disminuye?

Porque es un proceso menos probable. Hagamos un poco de números y calculemos esta disminución de entropía:

$10^{24}$  moléculas  $\rightarrow$  1 mol

10 moléculas  $\rightarrow$   $10^{-23}$  mol.

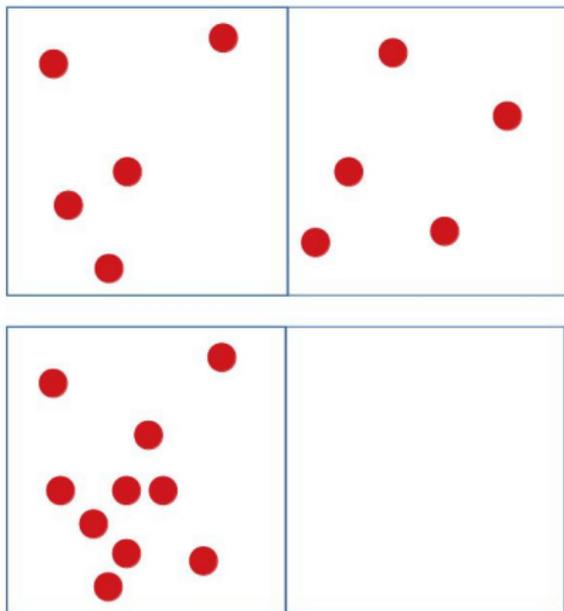
Como  $\Delta S_u \propto n$ , el cambio de entropía es sumamente pequeño para 10 moléculas.



# ¿Puede disminuir la entropía?

La probabilidad de que ocurra este proceso, en el cual la entropía disminuye en

$$\Delta S_u = -9.6 \times 10^{-23} \text{ J/K, es}$$
$$P = \frac{1}{1024}.$$



# Sistemas macroscópicos

¿Qué ocurre si tomamos ahora 50 partículas?

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^{50} = 10^{-15}.$$

Si tomamos una foto por segundo, tendremos una de ellas con todas las partículas a la izquierda en  $10^{15}$  segundos. Eso significa 36 millones de años !!.

Es probable entonces que ocurra?

Sí, lo es. Pero tenemos que esperar con **mucha paciencia**.

# Sistemas macroscópicos

Les dejo para pensar, qué significa entonces esta probabilidad, para el caso realmente macroscópico, por ejemplo, que estemos hablando de  $n = 1$  mol.

En este caso, la diferencia entre **improbable** e **imposible** se “difumina”.

# Relación entre Entropía y Probabilidad

Volvamos ahora a la probabilidad en nuestro ejemplo:

$$P = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^N .$$

Tomemos el logaritmo en ambos lados de la ecuación:

$$\log P = N \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = n N_A \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right) ,$$

donde  $n$  es el número de moles, y  $N_A$  es el número de Avogadro.

# Relación entre Entropía y Probabilidad

Si comparamos

$$\log P = N \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = n N_A \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

con

$$\Delta S_u = n R \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right),$$

encontramos una relación entre entropía y probabilidad:

$$\begin{aligned} \Delta S_u &= n R \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = \frac{R}{N_A} n N_A \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \\ \Rightarrow \Delta S_u &= \frac{R}{N_A} \log P = k \log P \end{aligned}$$

# Relación entre Entropía y Probabilidad

$$S = k \log P$$

# Consideraciones para Ejercicios de la Guía 2

**Deuda:**

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

# Energía: Dependencia con el volumen

$$du = T ds - p dv$$

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv =$$

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

acomodamos los diferenciales y obtenemos:

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

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

## Energía: Dependencia con el volumen

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

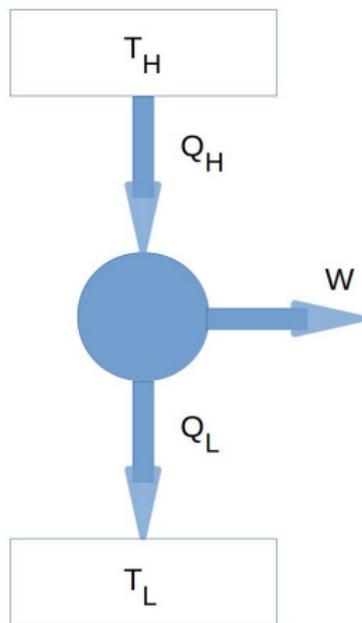
$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right]$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right] \right) &= -\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \right) + \\ &+ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \end{aligned}$$

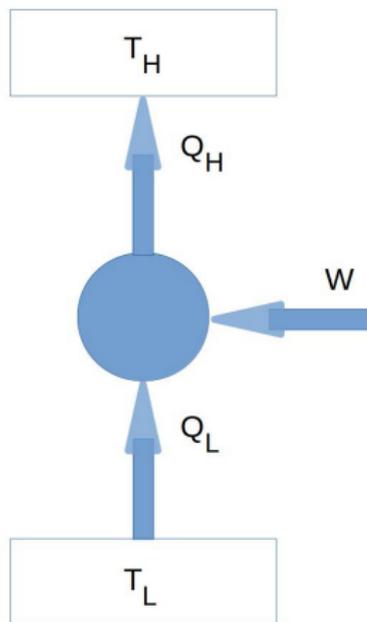
# Eficiencia máquina térmica

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{W}{Q_H} \\ &= \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = \\ &= 1 - \frac{Q_L}{Q_H}\end{aligned}$$



# Refrigerador

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q_L}{W} \\ &= \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \\ &= \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}\end{aligned}$$



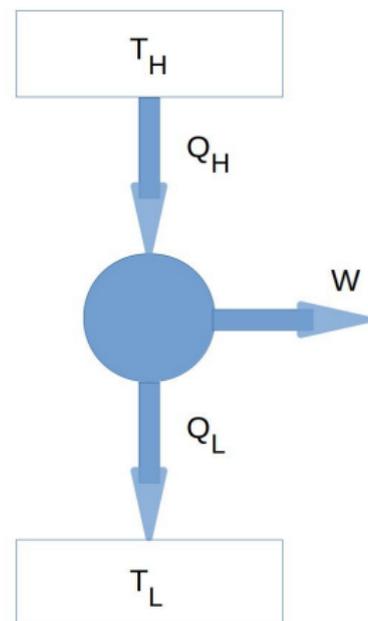
# Máquinas Reversibles

Clausius–Clapeyron

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{-Q_L}{T_L} = 0$$
$$\Rightarrow \frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}$$

**Eficiencia:**

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$
$$= 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



# Máquinas Reversibles

Clausius–Clapeyron

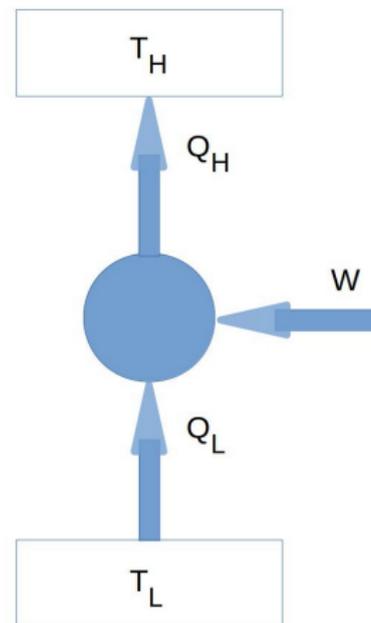
$$\frac{Q_L}{T_L} + \frac{-Q_H}{T_H} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

**Eficiencia:**

$$\eta = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}$$

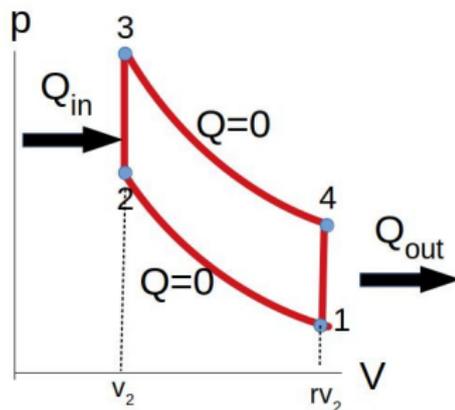
$$= \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$$



# Ciclo Otto

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{Q_{in} - |Q_{out}|}{Q_{in}} = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} \\
 &= 1 - \frac{n c_v (T_4 - T_1)}{n c_v (T_3 - T_2)} = \\
 &= 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} =
 \end{aligned}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \left( \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} \right)$$



# Ciclo Otto: $\frac{T_4}{T_1}$ y $\frac{T_3}{T_2}$

$$V_4 = \frac{nRT_4}{p_4} = \frac{nRT_1}{p_1} = V_1 \Rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1}$$

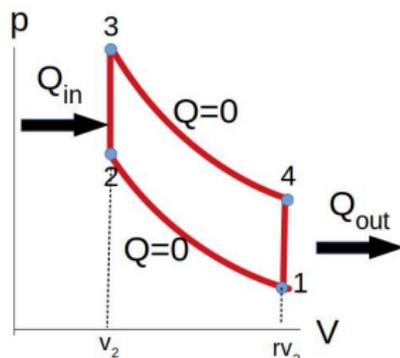
del mismo modo:

$$V_3 = V_2 \Rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2}$$

$$p_4 V_4^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \Rightarrow \frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2}$$

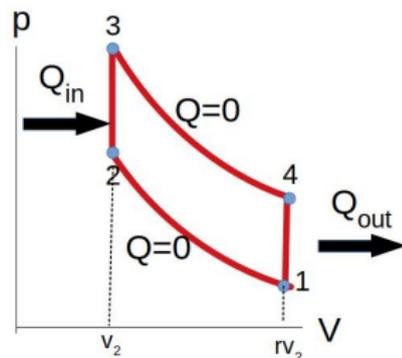
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \left( \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} \right) = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$



# Ciclo Otto: $\frac{T_1}{T_2}$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

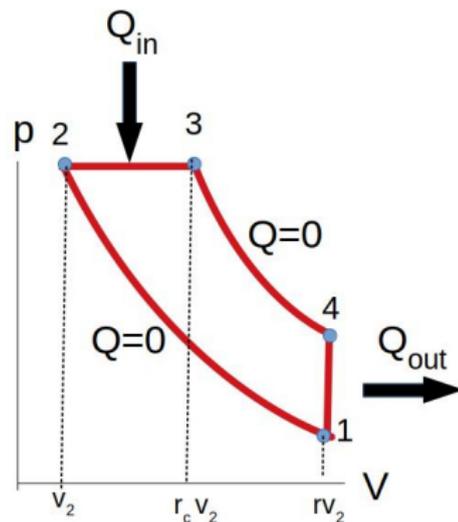
$$\Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$



$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

# Ciclo Diesel

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left[ \frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma(r_c - 1)} \right]$$



# Máquina térmica con reservorios variables

Trabajo máximo:

$$\Delta S_H = c_p \log \frac{T_f}{T_H}$$

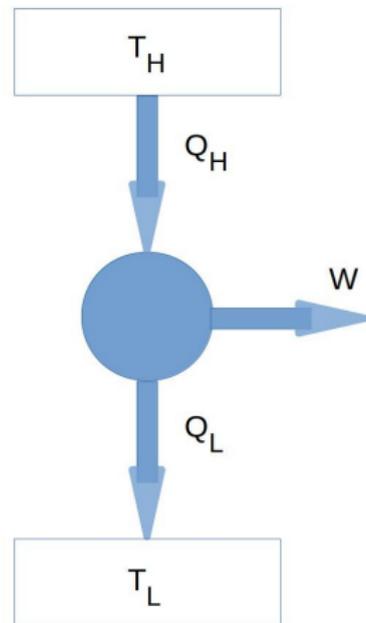
$$\Delta S_L = c_p \log \frac{T_f}{T_L}$$

$$\Rightarrow \Delta S = c_p \left( \log \frac{T_f}{T_H} + \log \frac{T_f}{T_L} \right) \leq 0$$

El trabajo máximo ocurre cuando el proceso se hace reversible, y en ese caso

$$\log \frac{T_f}{T_H} + \log \frac{T_f}{T_L} = \log \frac{T_f^2}{T_H T_L} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{T_f^2}{T_H T_L} = 1 \Rightarrow T_f = \sqrt{T_H T_L}$$



# Paradoja de Gibbs

$$\Delta S_1 = n_1 R \log \frac{V_f}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \log \frac{V_f}{V_2}$$

$$\Delta S = n_1 R \log \frac{V_f}{V_1} + n_2 R \log \frac{V_f}{V_2}$$

Por ejemplo, si  $V_1 = V_2 = \frac{V}{2}$

$$\Delta S = (n_1 + n_2) R \log 2$$

y si es el mismo gas,  $\Delta S = n R \log 2$ .

