Termodinàmica Fonamental

Luis Carlos Pardo
planta 11 Despatx 11.61

Teorema de Carnot

El rendiment d'una màquina de Carnot que treballa entre dues fonts tèrmiques es màxim i independent de la substància que recorre el cicle

$$\eta \leq \eta_{rev}$$

$$\eta_{\forall cicle} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_F} \qquad \eta_{rev} = \frac{T_C - T_F}{T_F}$$

$$\frac{Q_C + Q_F}{Q_F} \leq \frac{T_C - T_F}{T_F}$$

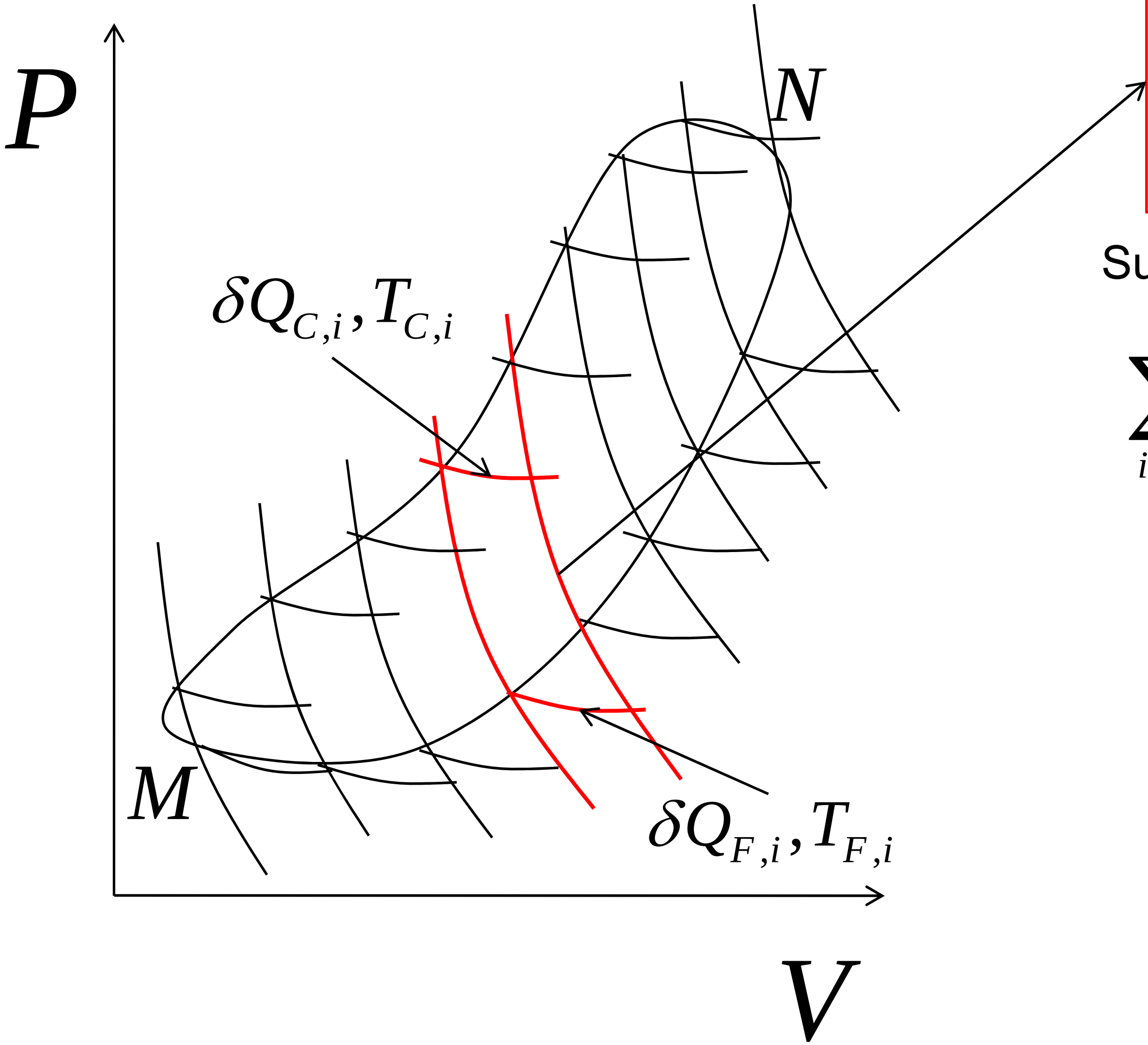
$$\boxed{\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0}$$

irreversible

reversible

Demostrem que aquest resultat és general per tots els cicles reversibles.

Qualsevol cicle el podem "descomposar" en i ciclets de Carnot



Per al ciclet i-èssim

$$\frac{\delta Q_{C,i}}{T_{C,i}} + \frac{\delta Q_{F,i}}{T_{F,i}} = 0$$

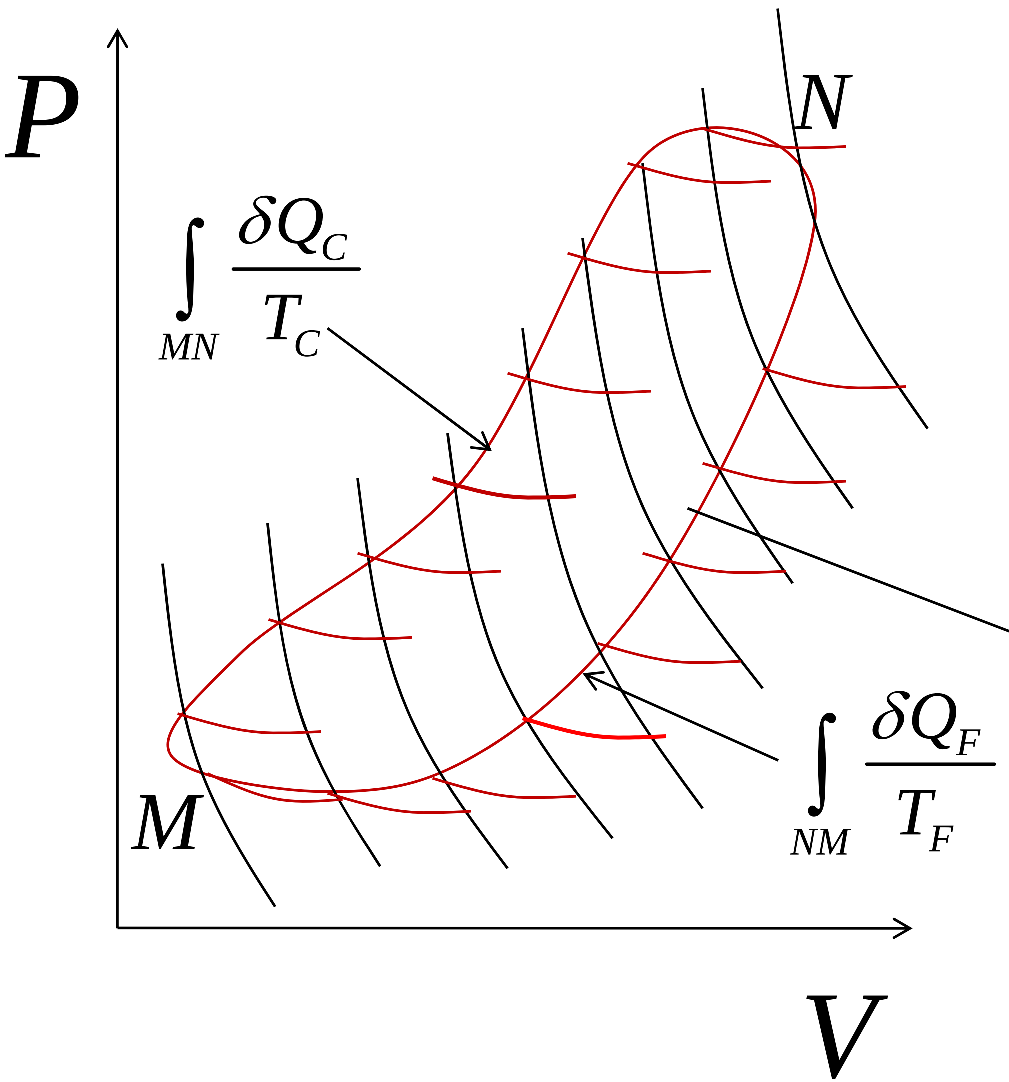
Sumem per tots els cicles i=1,n

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_{C,i}}{T_{C,i}} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_{F,i}}{T_{F,i}} = 0$$

1.- Teorema de Clausius

Demostrem que aquest resultat és general per tots els cicles reversibles.

Qualsevol cicle el podem "descomposar" en i ciclets de Carnot



Per al ciclet i-èssim

$$\frac{\delta Q_{C,i}}{T_{C,i}} + \frac{\delta Q_{F,i}}{T_{F,i}} = 0$$

Sumem per tots els cicles i=1,n

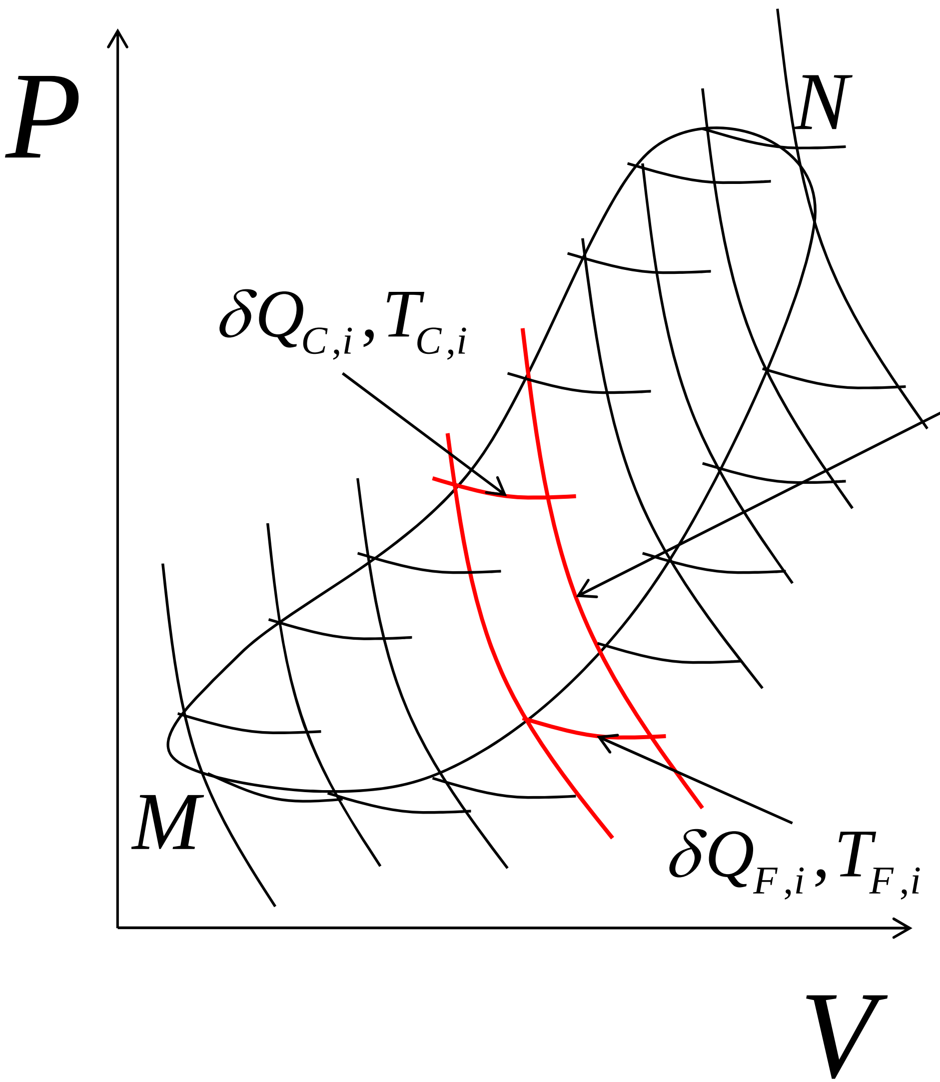
$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_{C,i}}{T_{C,i}} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_{F,i}}{T_{F,i}} = 0$$

Sumem infinitèssims = integrem

$$\int_{MN} \frac{\delta Q_C}{T_C} + \int_{NM} \frac{\delta Q_F}{T_F} = 0$$

Igualtat de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$



Igualtat de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

Suposem ara que el cicle i-èssim és IRREVERSIBLE

$$\frac{\delta Q_{C,i}}{T_{C,i}} + \frac{\delta Q_{F,i}}{T_{F,i}} < 0$$

Desigualtat de Clausius

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

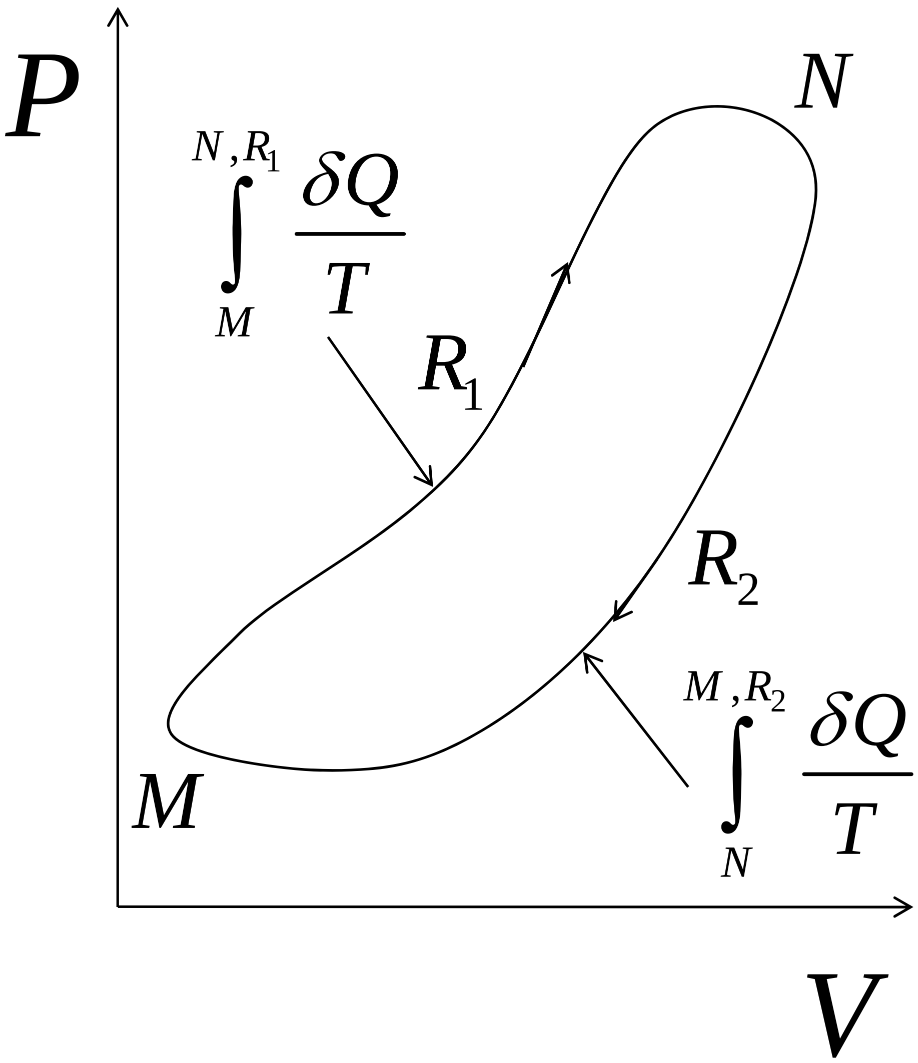
Teorema de Clausius

irreversible

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

reversible

2.- Entropia



Suposem un cicle reversible

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

Tenim en compte dos punts del cicle N i M

$$\int_{M}^{N,R_1} \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{N}^{M,R_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$\int_{M}^{N,R_1} \frac{\delta Q_{rev}}{T} - \int_{M}^{N,R_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$\int_{M}^{N,R_1} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{M}^{N,R_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Hem obtingut una magntiud
que NO depén del camí:

UNA NOVA FUNCIÓ D'ESTAT!!!!!!

uau!

$$\int_{M}^{N,R_1} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{M}^{N,R_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

La nova funció d'estat serà

ENTROPIA

$$\boxed{ds = \frac{\delta Q_{rev}}{T}}$$

Batejada per Rudolf Clausius (1822-1888)
del grec ἐν+τροπία = contingut de canvi


OSTWALDS KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN
Band 37

Reprint der Bände 37, 180 und 99

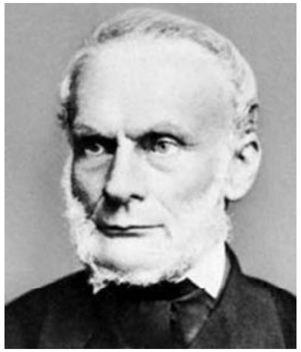
Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers

Die Mechanik der Wärme

Über die bewegende Kraft der Wärme

Sadi Carnot · Robert Mayer
Rudolf Clausius

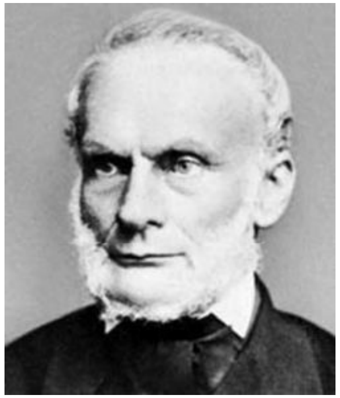
Verlag Harri Deutsch



Über die bewegende Kraft der Wärme

ENTROPIA

$$ds = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$



✓L'entropia és funció d'estat: només està definida per a estats d'equilibri

✓La definició només ens permet calcular increments d'entropia
(per calcular el valor absolut cal un estat de referència)

✓Els canvis d'entropia només son calculables en procesos **reversibles.**
(Per calcularla en processos irreversibles entre dos estats ens inventarem un procés reversible que uneixi aquests dos estats)

✓És una magnitud extensiva

✓Les seves unitats son:

$$[S] = \frac{J}{K} \quad [S] = \frac{cal}{K}$$

entropia específica

$$[S] = \frac{cal}{gK}$$

entropia molar

$$[S] = \frac{cal}{Kmol}$$

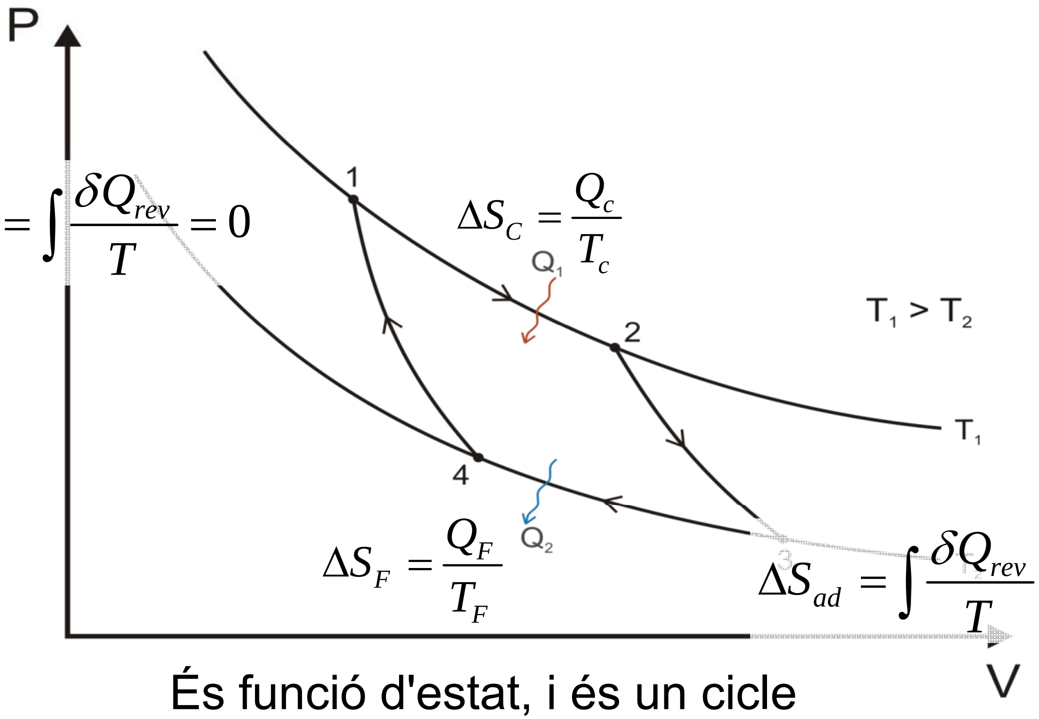
Suposem un cicle *reversible* ⇒ $\boxed{\Delta S_{univers} = 0}$

Estudiem les entropies del sistema i els focus

SISTEMA

$$\Delta S_{ad} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$\Delta S_C = \frac{Q_c}{T_c}$$



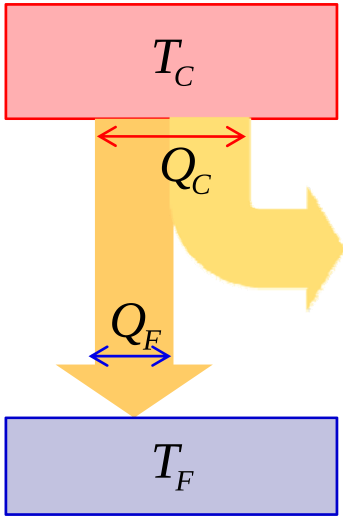
$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F}$$

$$\Delta S_{ad} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

És funció d'estat, i és un cicle

$$\Delta S_{sistema} = 0$$

FONTS

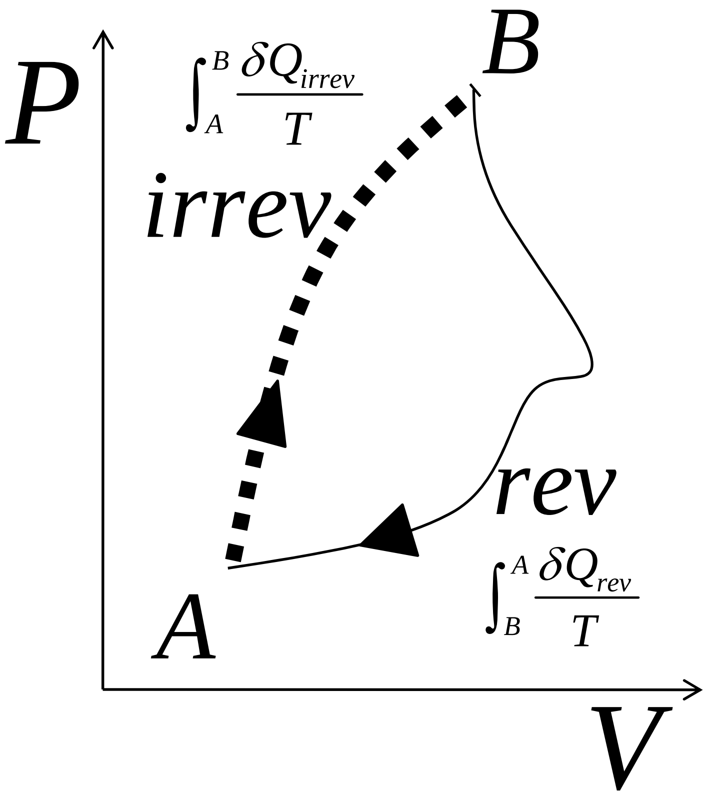


$$\Delta S_C = \frac{Q_c}{T_c}$$

$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F}$$

$$\Delta S_{fonts} = \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C}$$

$$\Delta S_{univers} = 0 \Rightarrow \Delta S_{univers} = \cancel{\Delta S_{sistema}} + \Delta S_{fonts} = \Delta S_{fonts} = \boxed{\Delta S_C + \Delta S_F = 0}$$

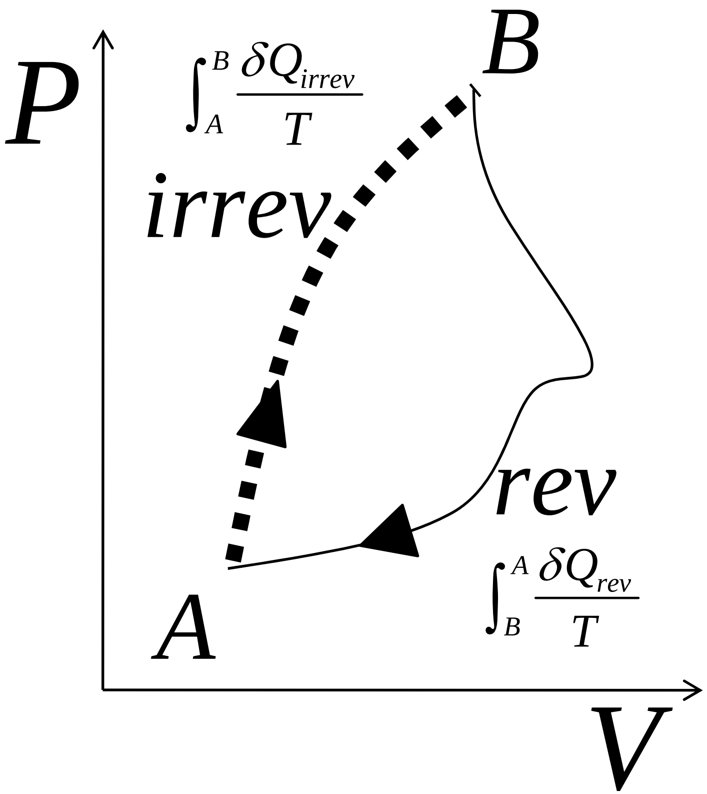


Calculem l'increment d'entropia entre els estat inicial i final

$$\Delta S_{A\rightarrow B} = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

És el mateix pels processos rev i irrev

S funció d'estat



Calculem l'increment d'entropia entre els estat inicial i final

$$\Delta S_{A\rightarrow B} = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

És el mateix pels processos rev i irrev
S funció d'estat

Recordem el teorema de Clausius:

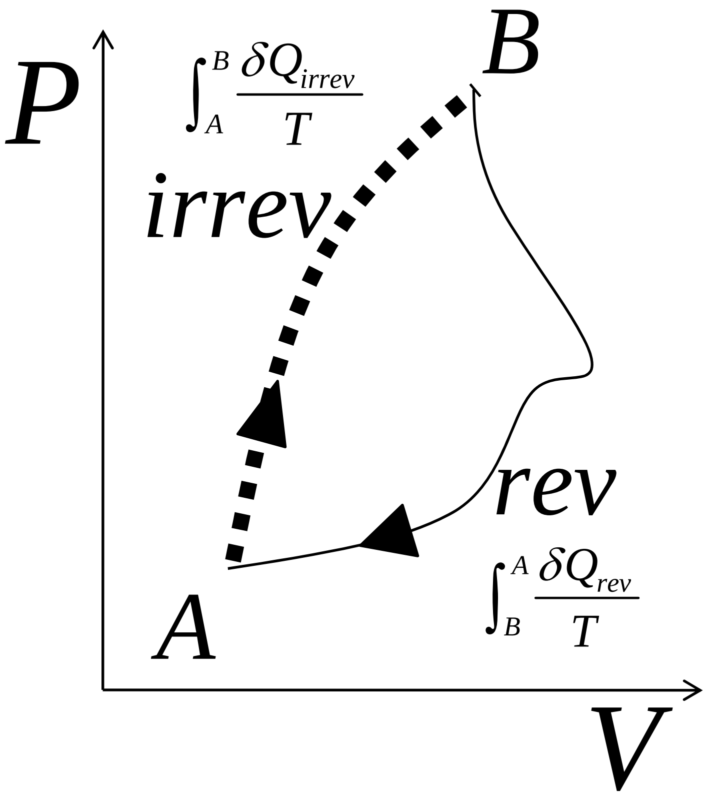
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T} + \Delta S_{B\rightarrow A} \leq 0$$

$$\Delta S_{A\rightarrow B} \geq \int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$



$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{cases} \nearrow irrev \\ \searrow rev \end{cases}$$

tèrmica

Si el sistema es tèrmicament aïllat $\delta Q = 0 \Rightarrow dS \geq 0$

$$\boxed{\Delta S \underset{rev}{\overset{irrev}{\geq}} 0}$$

Principi d'augment de l'entropia = segon principi de la termodinàmica

Suposant l'univers aïllat...

segon principi de la termodinàmica

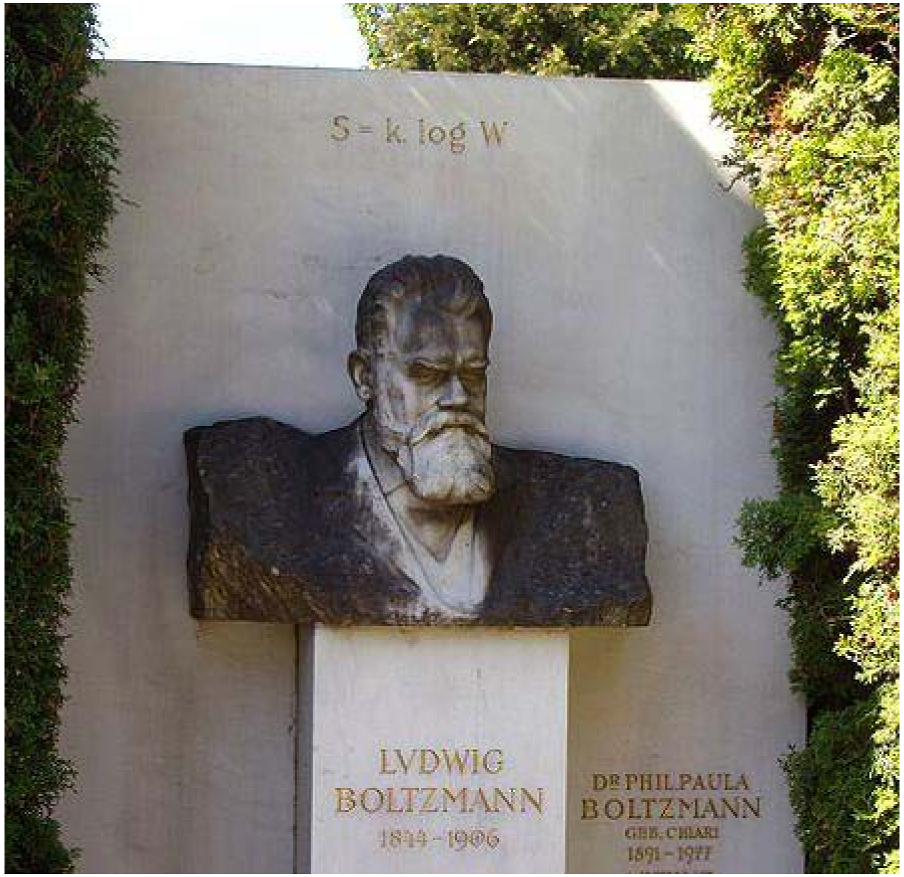
$$\boxed{\Delta S_{univers} \geq 0}$$

L'entropia de l'univers augmenta (en els processos irreversibles)
o es manté constant (en els procesos reversibles)
però mai pot disminuïr

de fet, l'entropia és una mesura de la irreversibilitat d'un procés

NO

Ludwig Boltzmann
1844-1906



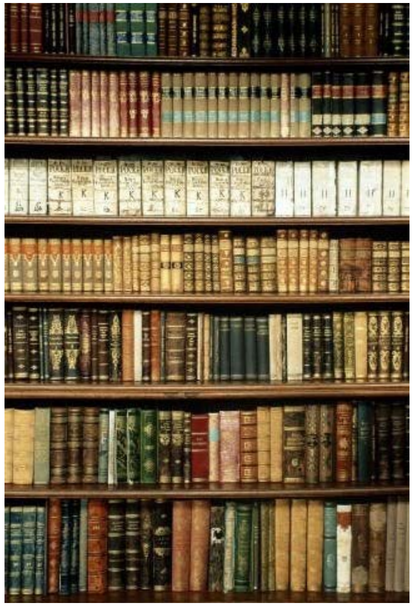
$$S = K \log \Omega$$

NO

$$S = K \log \Omega$$

Ω maneres d'ordenar un sistema... sensa canviar la seva energia

Només tenim una forma d'ordenar els llibres



Hi ha moltes formes de desordenar els llibres

La probabilitat de ternir-la endreçada és molt baixa

$$S = K \log 1 = 0$$

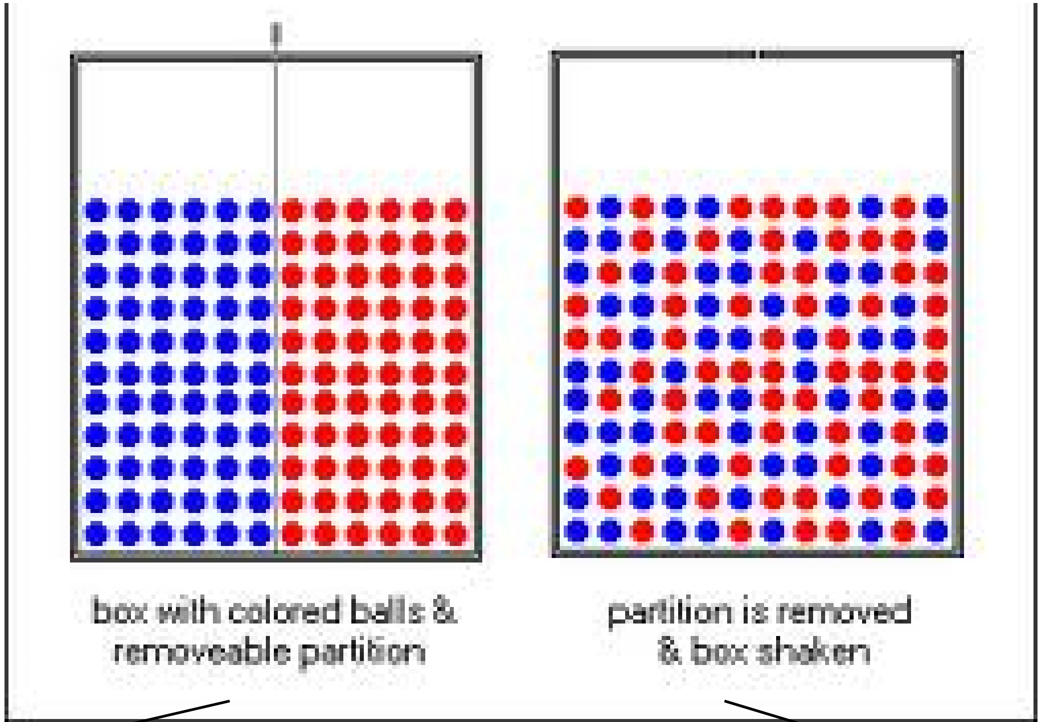
La probabilitia de tenir-la desendraçada és molt alta

$$S = K \log \Omega$$

NO

$$S = K \log \Omega$$

Si tenim N pilotes (la meitat blaves i l'altre meitat vermelles)



$$\Omega = 1$$

$$S = K \log 1 = 0$$

$$\Omega = 2 \times 2 \times 2 \times 2 \ldots = 2^N$$

$$S = K \cdot n \log 2$$

Quants més pilotes més desordre
Quants més colors més desordre

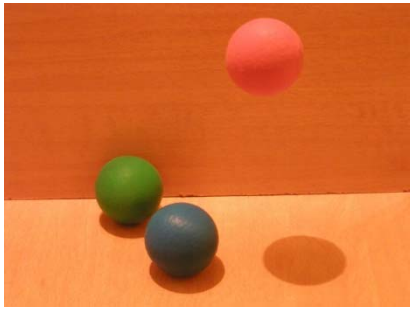
3.- Entropia i derosdre

NO

segon principi de la termodinàmica

$$\boxed{\Delta S_{univers} \geq 0}$$

L'univers tendeix a desordenar-se. perqué?
Per que el desordre és més probable que l'ordre!!!!
fletxa del temps



Llei de Murphy

Si alguna cosa pot sortir malament, sortirà malament.

3.- Entropia i derosdre

NO

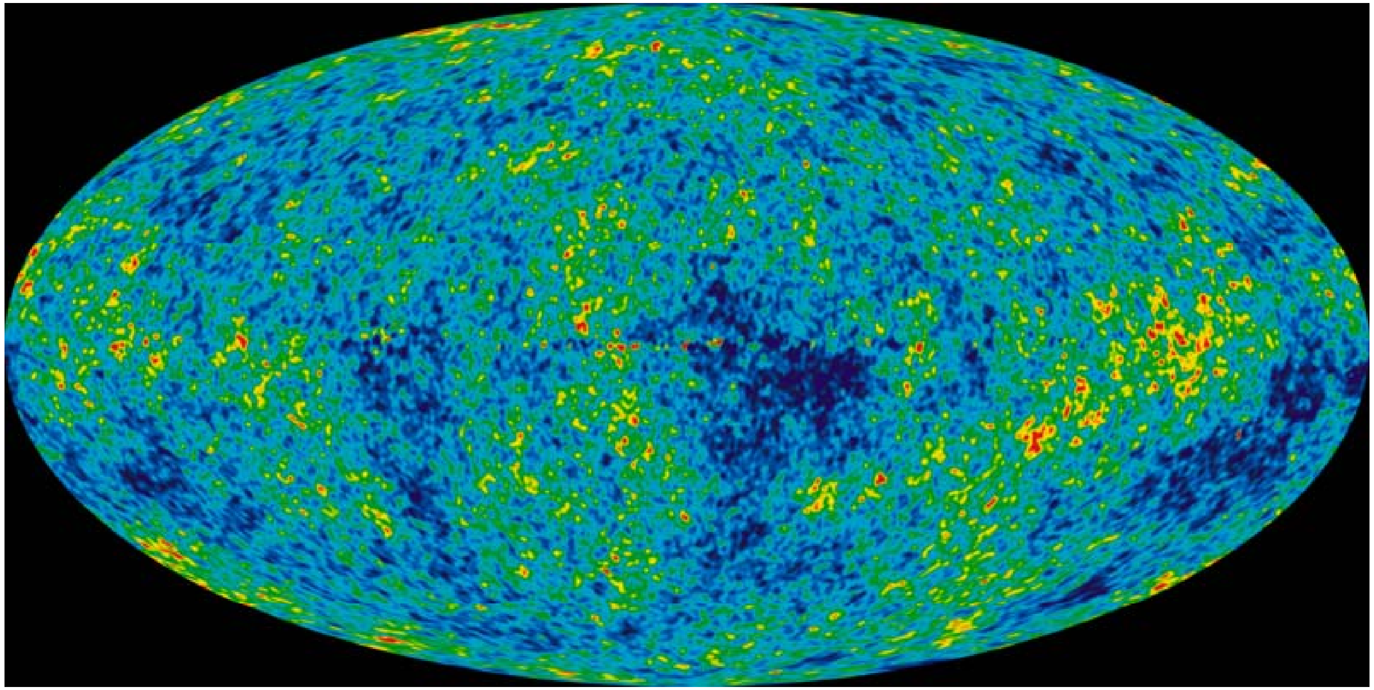
segon principi de la termodinàmica

$$\boxed{\Delta S_{univers} \geq 0}$$

L'univers tendeix a desordenar-se. perqué?
Per que el desordre és més probable que l'ordre!!!!

Mort tèrmica de l'univers

Arno Penzias
1933-
Robert Wilson
1936-
(Nobel 1978)

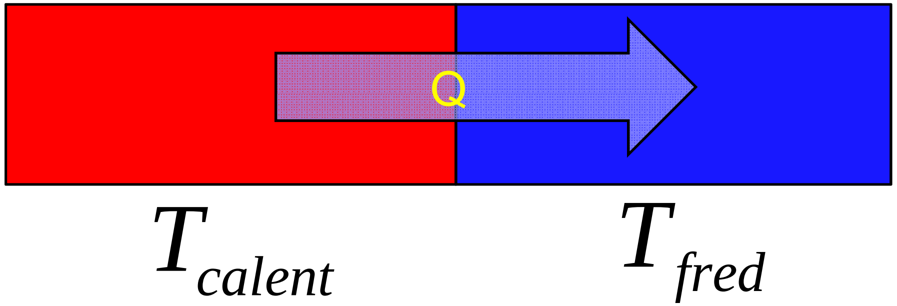


George Smoot
1945-
(Nobel 2006)

NO

We are united in our demands that the second law of thermodynamics be repealed, and our voice will be heard no matter what.

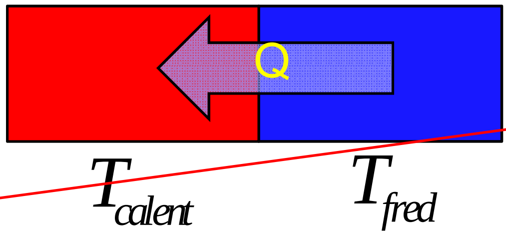
La segona llei fixa una direcció per als processos irreversibles



L'entropia augmenta en aquest procés

$$\Delta S = \Delta S_C + \Delta S_F = \frac{Q}{T_C} + \frac{Q}{T_F} = |Q|\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C}\right) > 0$$

Per cert... el contrari contradiu el segon principi!



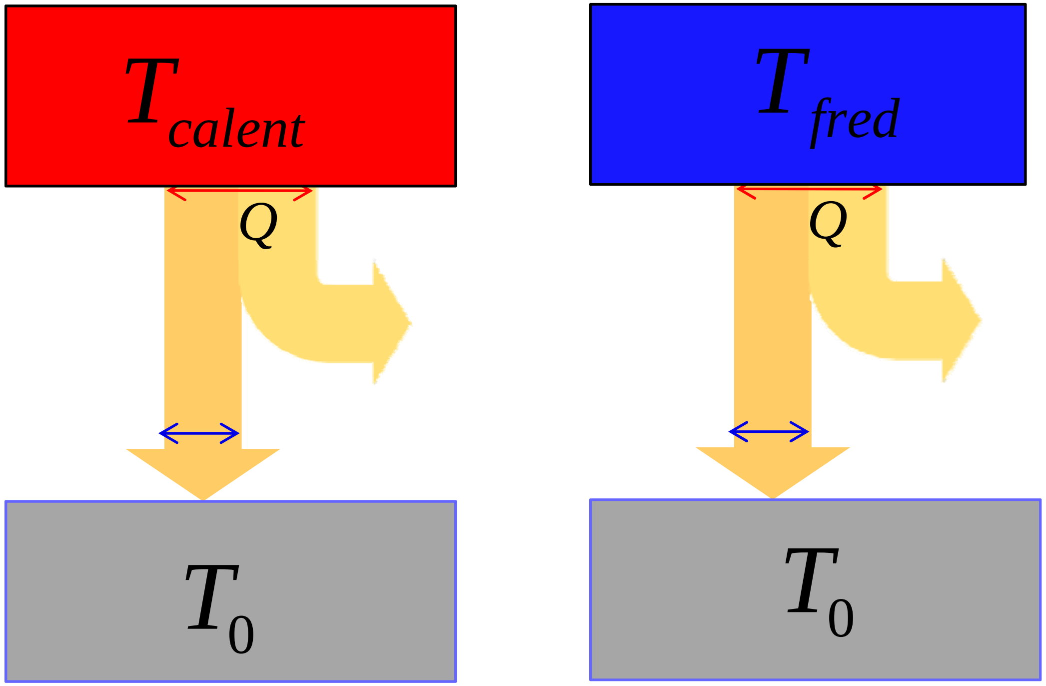
$$\Delta S = \Delta S_C + \Delta S_F = \frac{Q}{T_C} + \frac{Q}{T_F} = |Q|\left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F}\right) < 0$$

4.- Entropia i degradació de l'energia

L'entropia ens dona una idea de quant s'ha degradat l'energia

Suposem dues màquines tèrmiques que treballen entre els focus calent i fred i un altre focus a la temperatura més baixa disponible

$$\eta_C = \frac{W_C}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T_C} \qquad \eta_F = \frac{W_F}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T_F}$$



En bescanviar Q entre Tc i Tf

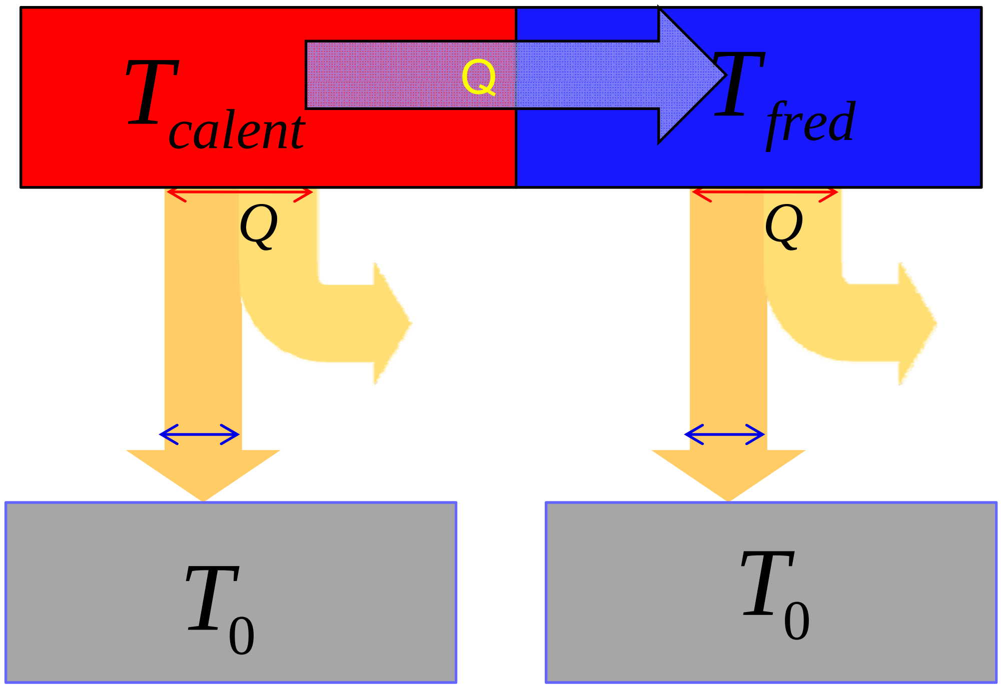
$$W_C = |Q|\left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) \qquad W_F = |Q|\left(1 - \frac{T_0}{T_F}\right)$$

$$\boxed{W_C > W_F}$$

hem perdut "capacitat" per fer treball

4.- Entropia i degradació de l'energia

Calculem quina "capacitat per fer treball" hem perdut



Recordem
Entropia en el bescanvi de calor entre la font calenta i la font freda

$$\Delta S = |Q|\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C}\right) > 0$$

$$W_C - W_F = |Q|\left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) - |Q|\left(1 - \frac{T_0}{T_F}\right) = T_0 |Q|\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C}\right)$$

L'entropia "mesura" la degradació de l'energia!!!!

$$\boxed{W_C - W_F = T_0 \Delta S}$$

Càlcul a partir de l'energia interna

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

Primera llei de la termodinàmica

$$nC_V dT = TdS - PdV$$

Gas ideal

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

Aïllem l'entropia

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

Integrem (Cv=ct)

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Càlcul a partir de l'entalpia

$$H = U + PV$$

Definició d'entalpia

$$dH = dU + VdP + PdV$$

Primera llei $dU = \delta Q - \delta W$

$$dH = \delta Q + VdP$$

Diferencial d'entalpia

$$nC_P dT = TdS + VdP$$

gas ideal

$$dS = nC_P \frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P}$$

Integrem (Cp=ct)

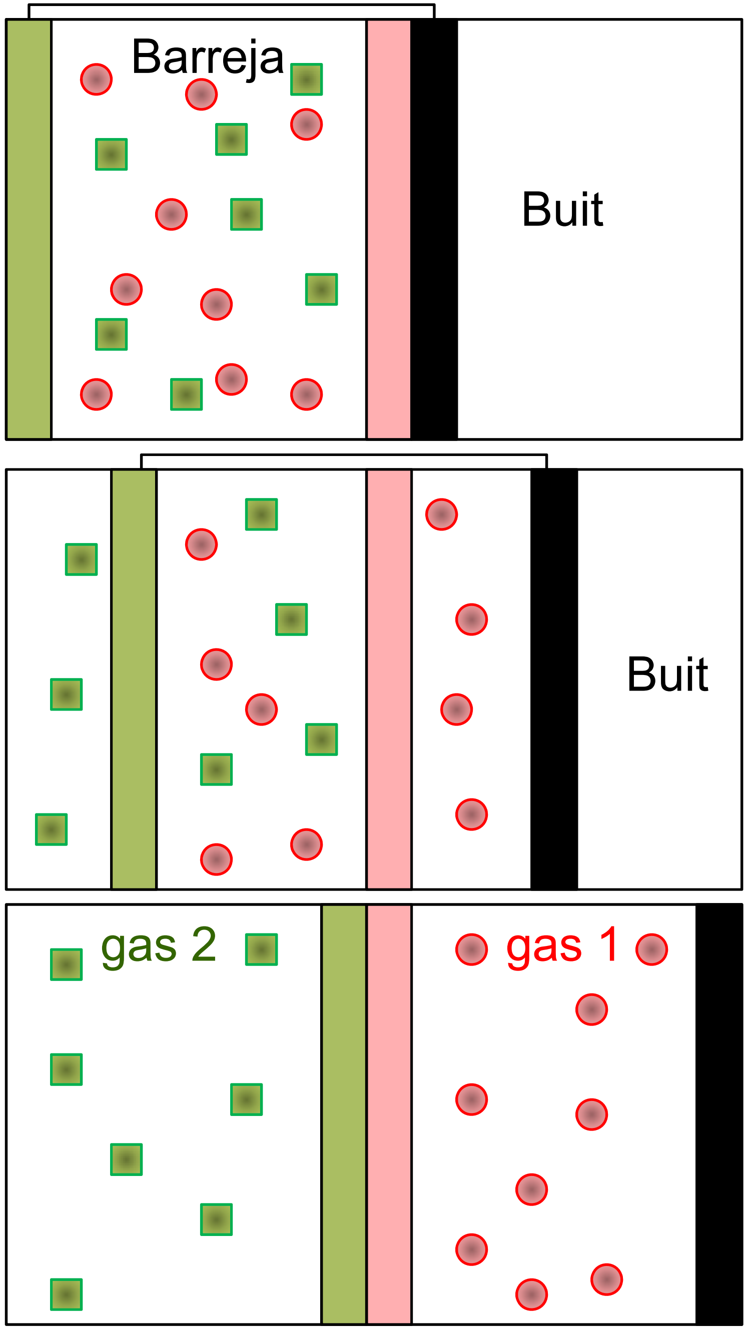
$$\Delta S = nC_P \ln\frac{T_f}{T_i} - nR\ln\frac{P_f}{P_i}$$

$$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

Isòcor	Isòbar	Isoterm
$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_f}{T_i}$		$\Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$
	$\Delta S = nC_P \ln\frac{T_f}{T_i}$	$\Delta S = -nR\ln\frac{P_f}{P_i}$

$$\Delta S = nC_P \ln\frac{T_f}{T_i} - nR\ln\frac{P_f}{P_i}$$

9,11



Objectiu
calcular l'entropia d'una barreja de gasos

NO

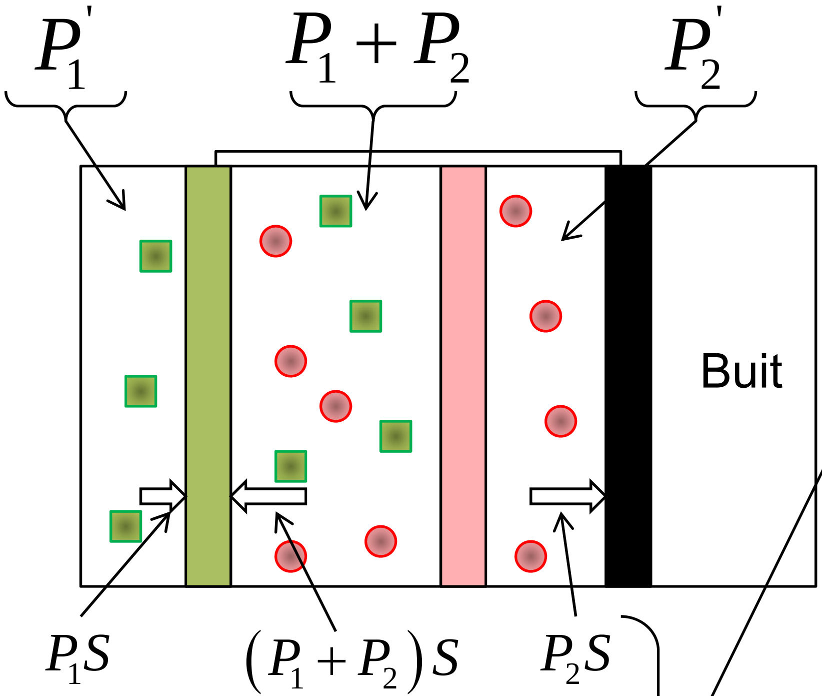
Inventem el següent procés revesible...

Movem dues membranes per separar els gasos una permeable al gas 1(o) i una altra al gas 2 (□)

- Infinitament lent: la pressió parcial dels gasos és la mateixa a ambdues bandes de la membrana
- Sense fregament
- La temperatura es manté constant

Procés isoterm reversible

Movem dues membranes per separa els gasos
una permeable al gas 1(o) i una altra al NO gas 2 (□)



$$\vec{F}_{TOT}=0$$

Infinitament lent: la pressió parcial dels gasos és la mateixa a ambdues bandes de la membrana

$$P_1^{'}=P_1 \qquad P_2^{'}=P_2$$

La força tota és nula

$$\vec{F}_{TOT}=0 \Rightarrow W=0$$

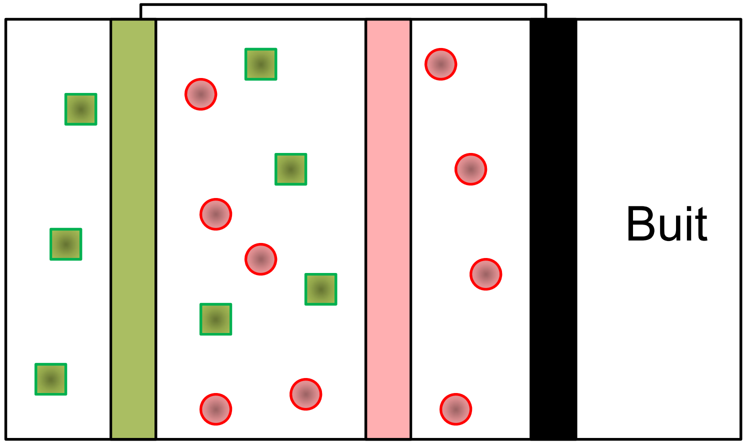
Isoterm $\quad \Delta U=0$

Primer principi $\quad Q=\Delta U+W=0$

$$\Delta S=\int\frac{dQ}{T}=\frac{Q}{T}=0$$

NO

Entropia d'una barreja de gasos



$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = 0$$

Inicialment
Entropia de la barreja de gasos ocupant T i V

$$\longleftarrow S_i = S_f \longrightarrow$$

Finalment
- Entropia dels dos de gasos ocupant ***cadascun*** un volum V
- a una temperatura T

Teorema de Gibbs

L'entropia de la barreja de gasos és la suma de les entropies parcials de cada gas

i gasos ocupant cadascun un volum Vi sotmesos a un pressió P

V_1, n_1 | V_2, n_2 | V_3, n_3 | V_i, n_i

$i = 1, 2, \ldots n$

P, T

Parets mòbils

$T = ct$

Gasos barrejats ocupant el volum V cadascun exerceix una pressió Pi

$$V = \sum_{i=1}^{n} V_i \quad N = \sum_{i=1}^{n} n_i \quad P = \sum_{i=1}^{n} P_i$$

P, T

Pel gas i l'increment d'entropia

$$\Delta S_i = n_i C_P \ln \frac{T_i^{fin}}{T_i^{ini}} - n_i R \ln \frac{P_i^{fin}}{P_i^{ini}} = \underbrace{-n_i R \ln \frac{P_i}{P}}$$

$$P_i = P \cdot x_i$$

$$\boxed{\Delta S_i = -n_i R \ln x_i}$$

Increment total d'entropia en el procés de barreja (teorema de Gibbs)

$$\Delta S = \sum_{i=1}^{n} \Delta S_i = -R \sum_{i=1}^{n} n_i \ln x_i$$

$x_i < 1$

$\Delta S > 0$

irreversible!

12,17

Materhorn 4478