

Parte II

Sistemas Termodinámicos

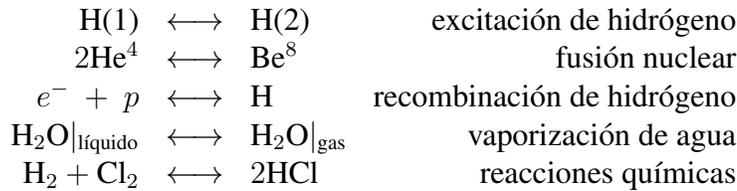
Índice

| | |
|---|-----------|
| II | 1 |
| 1. Equilibrio de reacciones | 1 |
| 1.1. Reacciones | 1 |
| 1.2. Ley de Masa-Acción | 2 |
| 1.3. Ley de Masa-Acción para el gas ideal | 2 |
| 1.4. Calor de reacción | 4 |
| 2. Equilibrio de fases | 4 |
| 2.1. Regla de fases de Gibbs | 4 |
| 2.2. Ejemplos | 5 |
| 2.3. Ecuación de Clausius-Clapeyron | 6 |
| 2.4. Punto crítico | 6 |
| 2.5. Aplicaciones | 7 |
| 3. Gases reales | 7 |
| 3.1. Ecuación de van der Waals | 7 |
| 3.2. Construcción de Maxwell | 9 |
| 3.3. Expansión virial | 11 |
| 3.4. Efecto Joule | 11 |
| 3.5. Experimento de Joule-Thomson | 13 |
| 4. Máquinas | 14 |
| 4.1. Ciclo de Carnot | 15 |
| 4.2. Calor reducido | 16 |
| 4.3. Ejemplos | 16 |

1. Equilibrio de reacciones

1.1. Reacciones

- Ejemplos de reacciones:



- Podemos escribir una reacción de manera general usando los coeficientes estequiométricos $\{\nu_a\}$,

$$\sum_{a=1}^A \nu_a x^a = 0, \quad (1)$$

donde A es el número total de especies en una reacción. Los coeficientes ν_a productos y reactantes tienen signo opuesto.

1.2. Ley de Masa-Acción

- A constante T y P , obtenemos las condiciones de equilibrio minimizando el potencial de Gibbs, $G = E - TS + PV$,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{a=1}^A \mu_a dN_a = \sum_{a=1}^A \mu_a dN_a. \quad (2)$$

- Notando que las variaciones en el número de partículas siguen los coeficientes estequiométricos, $dN_1 : dN_2 : \dots : dN_A = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_A$,

$$\frac{dG}{dN_1} = \sum_a \mu_a \frac{dN_a}{dN_1} = 0, \quad (3)$$

y llegamos a la Ley de Masa-Acción:

$$\sum_{a=1}^A \mu_a \nu_a = 0. \quad (4)$$

1.3. Ley de Masa-Acción para el gas ideal

- Apliquemos la Ley de Masa-Acción a gases ideales. Obtenemos la entropía relativa de un gas ideal integrando $dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{V}dV$, y usando las ecuaciones de estado del gas ideal (**tarea**):

$$S(T, P) = Nk \left(s(T_o, P_o) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P} \right] \right), \quad (5)$$

En que $Nk s_o$ es la entropía de un estado de referencia (T_o, P_o) con mismo número de partículas N .

- El potencial químico del gas ideal está dado por una integración de Gibbs-Duhem (Parte I). Usando la relación de Euler (Parte I), se puede escribir (tarea):

$$\mu(P, T) = kT \left[\frac{\mu_o}{kT_o} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P} \right\} \right]. \quad (6)$$

- En una mezcla de varios gases ideales, cada uno con presión parcial P_i , el potencial químico de una especie es

$$\mu_i(P_i, T) = kT \left[\frac{\mu_i(T_o, P_o)}{kT_o} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P_i} \right\} \right], \quad (7)$$

en que hemos introducido la presión parcial

$$\frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{N} = X_i, \quad (8)$$

donde X_i es la fracción molar de la especie i , y $P = \sum_{i=1}^A P_i$.

- Notamos que, para la mezcla de gases ideales,

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i(P, T) + kT \ln(X_i). \quad (9)$$

Las soluciones diluidas también cumplen con Ec. 9, en ese caso se llaman “soluciones ideales”.

- La ley de masa acción, Ec. 4 se escribe en términos de las presiones parciales, $\sum \nu_i \mu_i(P_i, T) = 0$, ya que por definición la presión de los gases ideales se calcula solo contando choques con las paredes. Usando Ec. 9 tenemos (tarea)

$$\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i} = K(P, T) = \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^A \nu_i \mu_i(P, T) \right]. \quad (10)$$

- Ejemplo: supongamos que partimos con $\{X_i\}_{i=1}^A$ arbitrarios. Si inicialmente $\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i} = K(P, T)$, el sentido de la reacción ocurre en dirección a aumentar $\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i}$, o sea disminuyendo los productos y aumentar los reactantes (suponiendo que K fue calculado con esa convención), es decir la reacción ocurre de derecha a izquierda.

1.4. Calor de reacción

Fuente: Mandl 11.9.3 (2nd edition, 2010)

- En una reacción elemental, donde solo varía el número de partículas en cantidades iguales a los $\{\nu_i\}_{i=1}^A$,

$$\Delta G = \sum_{i=1}^A \mu_i \nu_i = \sum_i \mu_i \Delta N_i, \quad (11)$$

y usando la definición de $K(T, P)$ en Ec. 10,

$$\Delta G = -kT \ln(K(T, P)). \quad (12)$$

- De $dG = -SdT - VdP + \sum \mu dN$, podemos calcular la variación de entropía, con

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, N}, \quad \text{y} \quad (13)$$

$$\Delta S = - \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_{P, N}. \quad (14)$$

- El calor liberado en la reacción a P constante es $Q_p = \Delta H$.
- Con Ec. 13 y $H = G - TS$, un manejo simple da la relación de Gibbs-Helmholtz (**tarea**, ayuda: calcule $\partial(G/T)/\partial T$, Greiner Ej. 4.11),

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right). \quad (15)$$

- El calor liberado en una reacción es entonces

$$Q_P = T^2 \frac{\partial}{\partial T} (k \ln(K(P, T))). \quad (16)$$

2. Equilibrio de fases

2.1. Regla de fases de Gibbs

- ¿Cuántas variables de estado se necesitan para caracterizar un sistema? Consideramos un sistema aislado compuesto por K distintas especies y p fases. Cada fase se puede describir como un subsistema (o sistema parcial), y escribimos la 1era ley para cada uno: $dE_i = T_i dS_i - P_i dV_i + \sum_{l=1}^K \mu_{il} dN_{il}$. $\Rightarrow E_{\text{total}}$ es una función de de $(K + 2)p$ variables extensivas.

- Condiciones de equilibrio:

$$\begin{array}{l}
 T_1 = T_2 = \dots = T_p \\
 P_1 = P_2 = \dots = P_p \\
 \left. \begin{array}{l}
 \mu_{11} = \mu_{21} = \dots = \mu_{p1} \\
 \dots \\
 \mu_{1K} = \mu_{2K} = \dots = \mu_{pK}
 \end{array} \right\}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \text{equilibrio térmico} \\
 \text{equilibrio mecánico} \\
 \text{equilibrio químico, } K \text{ especies}
 \end{array}$$

- Tenemos $(p - 1)(K + 2)$ ecuaciones que permiten despejar $(p - 1)(K + 2)$ variables, luego el sistema queda determinado con solo $K + 2$ variables extensivas, independiente del número de fases.

.10

- Como una de las variables extensivas por fase (o sea p variable extensivas) caracteriza el tamaño de la fase, solo necesitamos

$$F = K + 2 - P \text{ variable intensivas.} \quad (17)$$

- Si además hay R reacciones químicas entre las K especies,

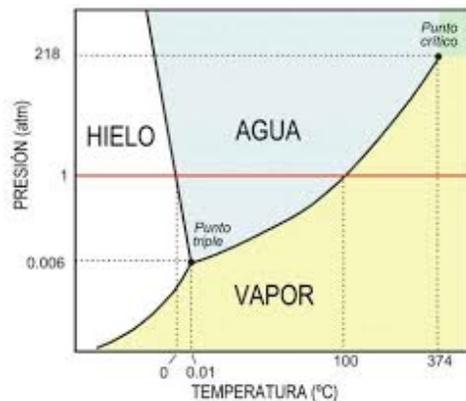
$$F = K + 2 - P - R. \quad (18)$$

Esta es la regla de fases de Gibbs.

.11

2.2. Ejemplos

- Para un solo gas, $K = 1, p = 1, \Rightarrow 3$ variables extensivas, por ejemplo S, V, N , y 2 variables intensivas, ej., $S/N, V/N$, o bien T, P (de Gibbs-Duhem, $\mu(T, P)$).
- Para equilibrio entre 2 fases, e.g. coexistencia de líquido y gas, solo se puede especificar 1 sola variable intensiva, por ejemplo T (las demás depende de T).
- Si hay 3 fases en equilibrio y 1 sola especie, entonces $F = 0$ y tenemos un ‘punto triple’.



- Notar que en el dominio de una fase su potencial químico es inferior al de las otras, y el sistema pasa a esa fase para minimizar $G = \sum_{i=1}^p \mu_i N_i$.

.12

2.3. Ecuación de Clausius-Clapeyron

- En coexistencia de 2 fases, por ejemplo líquido/vapor, tenemos $T_l = T_v$, $P_l = P_v$, $\mu_l = \mu_v$. Entonces, para un cambio dT en la curva de coexistencia, al cual corresponde un dP , tenemos usando Gibbs-Duhem,

$$d\mu_l = - \overbrace{\frac{S_l}{N_l}}^{s_l} dT + \overbrace{\frac{V_l}{N_l}}^{v_l} dP \quad (19)$$

$$d\mu_v = - \overbrace{\frac{S_v}{N_v}}^{s_v} dT + \overbrace{\frac{V_v}{N_v}}^{v_v} dP \quad (20)$$

- Como se debe mantener $\mu_l = \mu_v$, $d\mu_l = d\mu_v$, y llegamos a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_l - s_v}{v_l - v_v}. \quad (20)$$

- Ponemos $\Delta s = s_v - s_l = \Delta Q/T$, con $\Delta Q = L$ calor latente. Típicamente $v_v \gg v_l$, y Ec. 13 da

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{Tv_v}. \quad (20)$$

.13

- Aplicación al gas ideal: Usamos $P_v V_v = RT_v$ (para 1 mol),

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{RT^2}. \quad (21)$$

- Integrando,

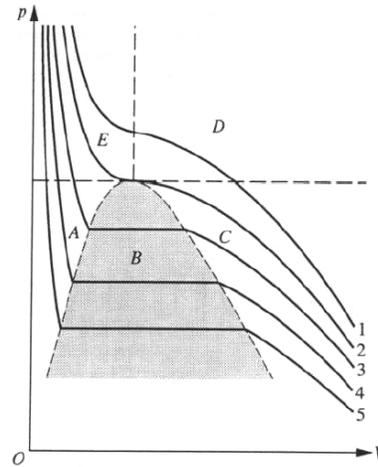
$$P = P_o \exp\left(-\frac{L}{RT}\right). \quad (22)$$

- Ejemplo / **tarea**: Mandl 8.5.1-8.5.2 (temperatura de ebulición arriba del Everest).

.14

2.4. Punto crítico

Consideremos la compresión isoterma del agua (ver Fig.). Al comprimir vapor de agua (partimos desde la derecha), si la isoterma cruza la región B (en el punto C), entramos en la curva de coexistencia de fase, donde solo se puede especificar una sola variable intensiva. Si T es constante, entonces P también es constante, y la compresión en coexistencia de fase es isobárica. Al salir en el punto A , toda el agua ya se condensó (i.e. fase líquida), y la presión aumenta vertiginosamente con la compresión. La isoterma 2 alcanza la región B en el 'punto crítico', donde $\Delta s = 0$, $L = 0$, y $\Delta v = 0$.



.15

2.5. Aplicaciones

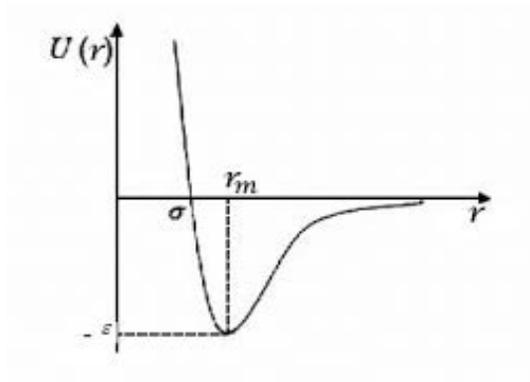
- Presión Osmótica (Greiner; ver cátedra)
- Ley de Raoult (Greiner; ver cátedra)

.16

3. Gases reales

3.1. Ecuación de van der Waals

- Gas ideal \leftrightarrow no hay interacción entre partículas, y la ecuación de estados es $PV = NkT$
- En un gas real tomamos en cuenta la interacción entre partículas, con un potencial $U(r)$ que refleja repulsión cerca del origen, con $r < r_m$, debido a la barrera centrífuga y a la superposición de las nubes electrónicas, y atracción para $r > r_m$ debido a los dipolos eléctricos inducidos.
- Una expresión para este potencial inter-molecular es el de Lennard-Jones, con $U(r) \propto r^{-6}$ cuando $r \ll r_m$.



fuelle: Greiner

- Corregimos la ecuación de estado para dar cuenta del volumen que ocupan las partículas, con

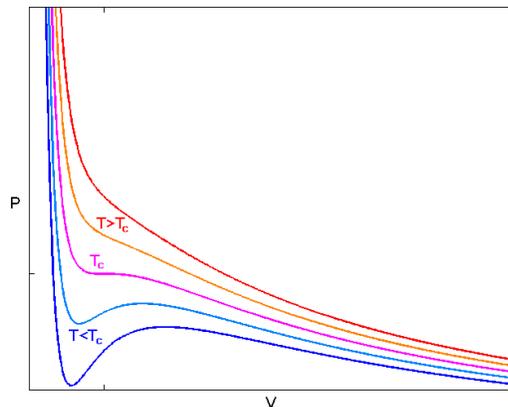
$$V \longrightarrow V - Nb.$$

- También tomamos en cuenta la atracción entre las partículas del gas, que resulta en una mayor presión neta en el interior, y también debido a los choques entre partículas. Como ambos # de choques y # de partículas en la superficie son \propto a la densidad N/V , el aumento de presión es $\propto (N/V)^2$:

$$P \longrightarrow P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 .$$

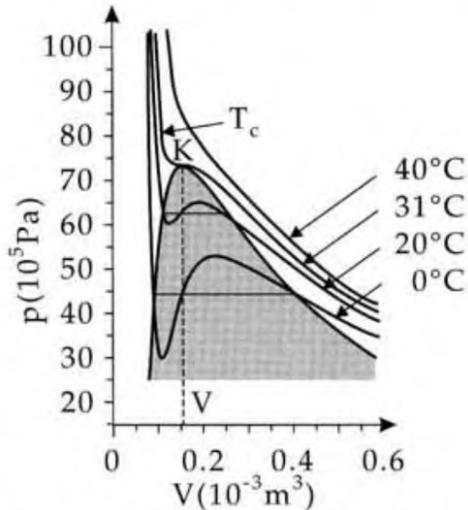
- Aproximamos un gas real con la Ecuación de van der Waals:

$$\left(P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - Nb) = NkT. \quad (23)$$



- Ecuación de Van der Waals OK si $T > T_c$.
- Pero cuando $T < T_c$ hay regions con $P < 0$, y $\frac{\partial P}{\partial V}|_T > 0$, lo cual implica una contracción espontánea del gas sin sentido físico.
- Consideremos un gas de VdW en un pistón que ejerce presión P . Si $\frac{\partial P}{\partial V}|_T < 0$, entonces $P(V + \delta V) > P(V)$ y si $\delta V < 0$ la perturbación es restaurada por el pistón que mantiene la presión original. Pero si $\frac{\partial P}{\partial V}|_T > 0$ entonces no hay fuerza restauradora.

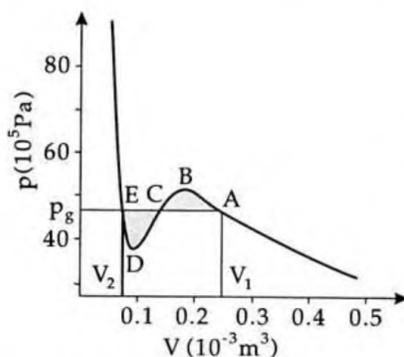
.19



- las inconsistencias de la ecuación de VdW se cancelan al considerar un cambio de fase líquido-gas.

.20

3.2. Construcción de Maxwell



- Consideremos la transición de fase $A \rightarrow E$, según la curva isobárica (que también es isoterma)

$$\Delta E = \underbrace{T(S_2 - S_1)}_{\Delta Q, \text{ calor latente}} - \underbrace{\int_{V_1}^{V_2} P dV}_{= P_v (V_2 - V_1)}, \quad (24)$$

donde P_v es la presión de vapor (P en coexistencia).

- Pero según la isoterma de VdW,

$$\Delta E = \Delta Q - \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{NkT}{(V - Nb)} - \frac{N^2a}{V^2} \right] dV. \quad (25)$$

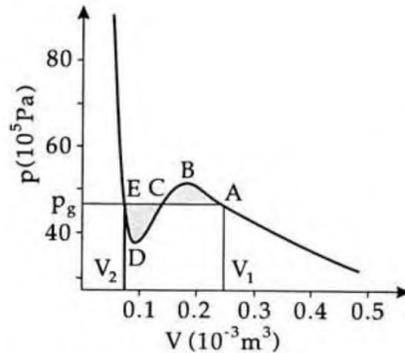
.21

- Igualando Ec. 24 y Ec. 25,

$$-P_v(V_2 - V_1) = -NkT \ln \left(\frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} \right) - N^2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (26)$$

- Con esta ecuación y la Ec. de VdW para $V_1(P, T)$ y $V_2(P, T)$, podemos determinar P_v , V_1 y V_2 .

.22



- Alternativamente, de la igualdad de $\int P dV$ para ambos caminos tenemos áreas iguales para AE y $ABCDE$, o sea el área entre la isóbara y la isoterma de VdW ABC es igual al área análoga CDE . Esta condición permite dibujar la curva de coexistencia.

.23

- De las condiciones $\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T_c, V_c} = 0$, y $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \Big|_{T_c, V_c} = 0$, se obtiene (**tarea**):

$$V_c = 3Nb, \quad T_c = \frac{8a}{27kb}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (27)$$

- Así las cantidades a y b determinan el punto crítico. De ser así se debería tener, para todo gas que

$$\frac{P_c V_c}{NkT_c} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (28)$$

El experimento da valores entre 0.25 y 0.35, lo cual muestra la utilidad cualitativa de la Ec. de VdW.

.24

3.3. Expansión virial

- Una alternativa a la VdW son las expansiones viriales,

$$PV = NkT + B(T)P + C(T)P^2 + \dots, \quad (29)$$

$$PV = NkT + B'(T)\frac{N}{V} + C'\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \quad (30)$$

- Se pueden calcular los coeficientes de la expansión virial usando la Ec. de VdW para pequeñas desviaciones de la ley de gas ideal $PV = NkT$, por ejemplo (tarea):

$$B(T) \approx N \left[b - \frac{a}{kT} \right]. \quad (31)$$

.25

3.4. Efecto Joule

- Un gas real se enfría al expandirse. Para comprender la física del fenómeno, calculemos la energía interna de un gas real.
- Consideramos el proceso cuasiestático $E_o(T_o, V_o) \rightarrow E(T, V)$, con

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT \quad (32)$$

- Usando que $dE = TdS - PdV$, Ec. 32, y $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$ se llega a (tarea, ver Mandl o cátedra):

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P. \quad (33)$$

- Usando la Ec. de VdW podemos evaluar (tarea):

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = \left(\frac{N}{V} \right)^2 a. \quad (34)$$

.26

- Usando Ec. 32, Ec. 34 y $\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}$, concluimos que

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = 0, \quad C_V \text{ no depende de } V. \quad (35)$$

- Integramos entonces dE en Ec. 32 en el proceso $E_o(T_o, T_o) \rightarrow E(T, V)$ para obtener (tarea):

$$E(T, V) = E(T_o, V_o) + C_V(T - T_o) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_o} \right). \quad (36)$$

.27

- Consideramos ahora la expansión libre y rápida de un gas real (como en un spray, efecto Joule): $W = 0$ por no encontrar resistencia mecánica, y $Q = 0$ por ser un proceso brusco que no alcanza a intercambiar calor con el medio.
- Para un gas ideal, en este caso $\Delta E = 0$ y $\Delta T = 0$.
- Pero para un gas real, $\Delta E = E(V, T) - E(V_0, T_0) = 0$, o sea:

$$\Delta E = 0 = C_V \underbrace{(T - T_0)}_{\Delta T} - \frac{1}{N^2 a} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right), \quad y \quad (37)$$

$$\Delta T = \frac{N^2 a}{C_V} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \quad (38)$$

- Para vapor de agua, si $V_2 = 2V_1$ entonces $\Delta T \approx 0,6 \text{ K}$ en condiciones STP.

.28

- Podemos ver lo mismo pero en un proceso cuasiestático con $\delta W = 0$ y $\delta Q = 0$ (ver Mandl Sec. 5.5). De Ec. 32,

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT = 0, \quad (39)$$

concluimos que

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \frac{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T}{\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V} = - \frac{1}{C_V} \left(T - \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \right), \quad (40)$$

- Para una expansión virial de la ecuación de estado, $PV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right)$,

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \frac{1}{C_V} \frac{RT^2}{V} \frac{\partial B_2}{\partial T}. \quad (41)$$

.29

- La expansión de un gas real siempre produce enfriamiento:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \frac{\overbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T}^{\text{solo depende de E. potencial}}}{\underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V}_{C_V > 0}}. \quad (42)$$

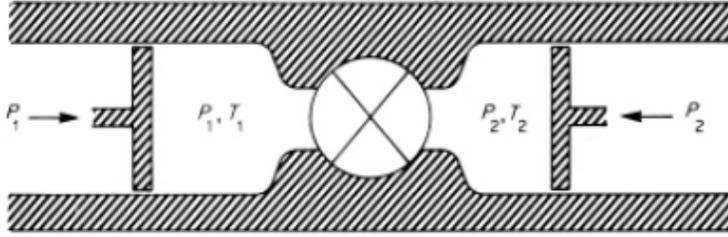
El numerador solo depende de la energía potencial, no de la cinética que es Cte a T Cte. En un gas la separación inter-molecular promedio $\langle r \rangle$ es mucho mayor que la separación de equilibrio en un sólido r_m , $\langle r \rangle \gg r_m$, y el potencial de interacción de Lennard-Jones es $U(r) \propto -r^{-6}$, de manera que en un aumento de V , el aumento de $\langle r \rangle$ conlleva un aumento de E , es decir $\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T > 0$.

.30

3.5. Experimento de Joule-Thomson

fuente: Greiner p115, Mandl 5.5

- Un proceso controlado que permite enfriar un gas real es el de Joule-Thomson.



- Los pistones mantienen la presión constante, y el recinto es adiabático, de manera que al pasar un volumen de gas V_1 a V_2 , $Q = 0$, y $W = -P_2V_2 + P_1V_1$, entonces $\rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = W = -P_2V_2 + P_1V_1$.
- Vemos que el proceso ocurre a entalpía constante, $\Delta H = H_2 - H_1 = 0$.
- ¿Cuál es el cambio de temperatura para un cambio de presión dP ?

.31

- En un proceso cuasiestático escribimos $dH = 0$ con $H(T, P)$, y llegamos a (tarea):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P}, \quad (43)$$

donde reconocemos $C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$.

- Queremos calcular $\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T$ en términos de cantidades fácilmente medibles, como T y P :

$$dH = TdS + VdP = T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T dP + T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + VdP, \quad (44)$$

y entonces

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T + V. \quad (45)$$

- Recordamos una relación de Maxwell (que viene de $Nd\mu = -SdT + VdP$, tarea):

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P, \quad (46)$$

.32

- Tenemos finalmente,

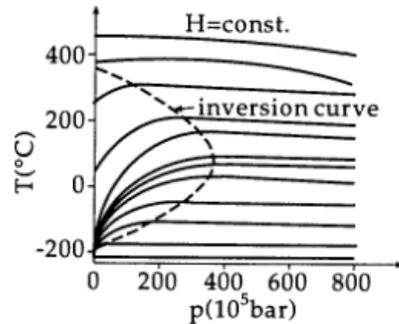
$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{1}{C_P} \left(T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P - V \right), \quad (47)$$

que se anula para un gas ideal (tarea).

- Para la aproximación virial de la ecuación de estado, $PV = RT + B_2(T)P$ (1 mol):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{1}{C_P} \left(T \frac{dB_2}{dT} - B_2 \right). \quad (48)$$

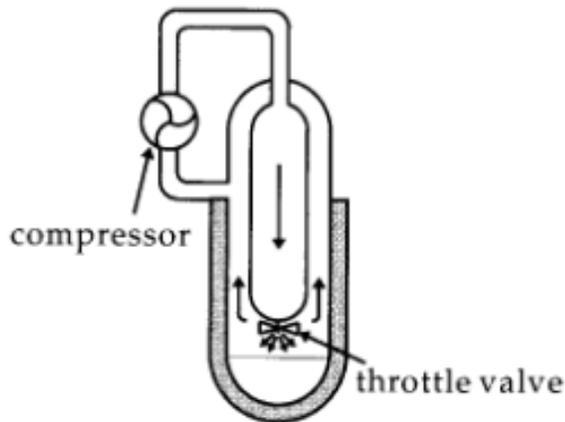
- Para N_2 :



- Si $T < T_{\text{inversion}}$, se puede usar el proceso de Joule-Thomson para alcanzar bajas temperaturas.

.33

El proceso de Joule-Thomson está a la base de la maquina de liquefacción de Linde, que produjo aire líquido en ~ 1895 .



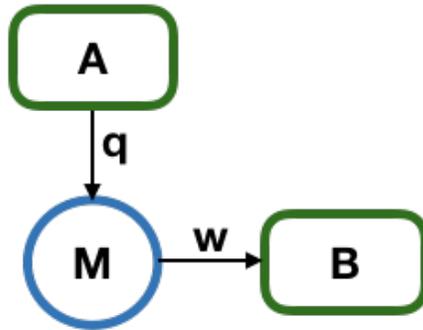
.34

4. Máquinas

- Ejemplos 2nda Ley, $W \rightarrow Q$:
 - Péndulo en un gas y transformación de trabajo en calor.
 - Experimento de Joule.
 - Un ser vivo encerrado en un sistema aislado no sobrevive, porque aumenta S y no se conserva la estructura biológica ordenada del animal.

- ¿Hasta qué punto es posible transformar energía interna en trabajo?
- ¿Hasta qué punto se puede pasar de una mezcla aleatoria de moléculas a un ser vivo?

- Queremos pasar de un estado a a b con $\Delta S < 0$ para un sistema A en contacto con otro sistema A' . Obviamente $\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0$.
- Primero imaginamos una máquina, que vuelva a su estado inicial en cada ciclo, y que extraiga calor q de una fuente A para ejercer trabajo w en B (las letras en minúsculas corresponden a valores absolutas). Tenemos $\Delta S' = \Delta S_A = -q/T \leq 0$, por lo que falta un tercer sistema.



- Un tercer sistema A' recibe las emisiones de calor q' de la máquina.
- Ahora la 2da ley se escribe

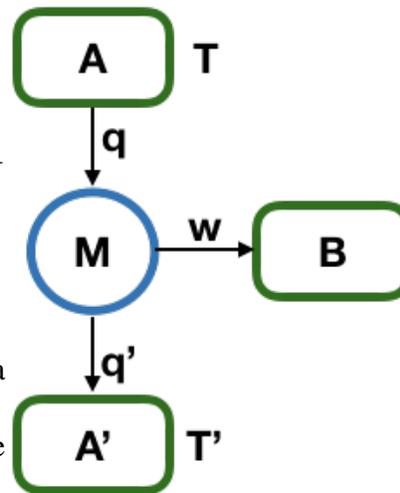
$$\Delta S^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T'} \geq 0.$$

- La 1era ley aplicada a la máquina da $q - w - q' = 0$, y de la 2da ley,

$$\eta \equiv \frac{w}{q} \leq 1 - \frac{T'}{T},$$

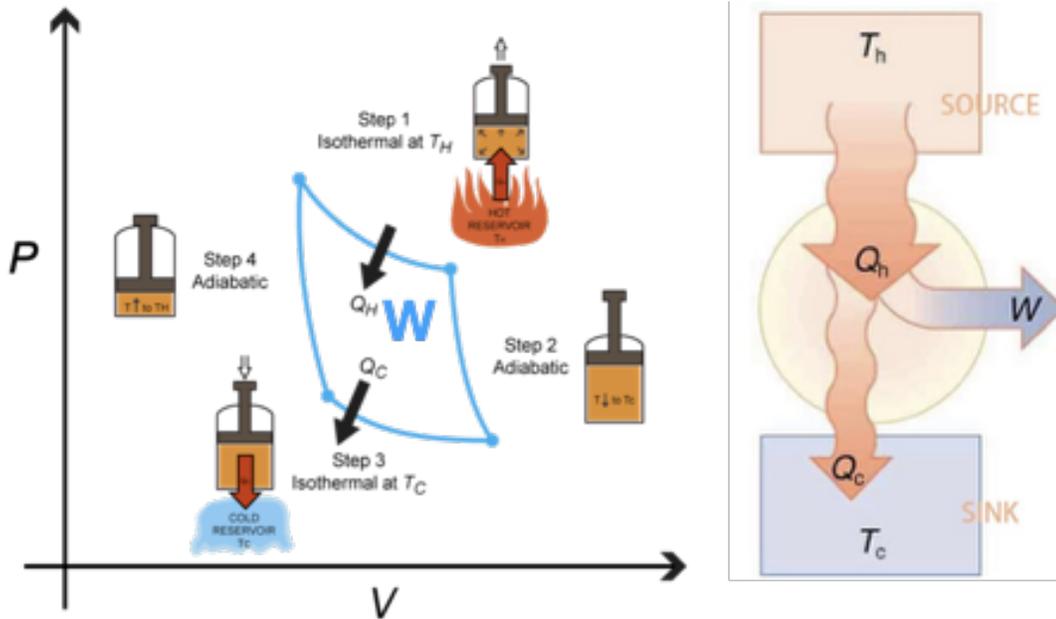
donde hemos introducidos la eficiencia máxima de una máquina η .

- Notar que es necesario que $T > T'$ para que $w > 0$.



4.1. Ciclo de Carnot

- El ciclo de Carnot trabaja con un gas ideal en 4 tiempos, según se muestra en la Fig.. Tiene la eficiencia máxima, i.e. $\eta_C = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ (tarea).



4.2. Calor reducido

- Podemos ver la 2da ley desde el punto de vista de las máquinas. Siguiendo el desarrollo histórico, Clausius (1850) vió que en un ciclo de Carnot (tarea),

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (49)$$

y que todo proceso termodinámico cuasiestático y cíclico se puede descomponer en ciclos de Carnot,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \approx \sum_i \oint_{C_i} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (50)$$

- $\Rightarrow \frac{1}{T}$ es el factor integrando que permie pasar de un diferencial inexact δQ a un diferencia exacto $\delta Q/T$.
- Entonces Clausius propuso que $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$ es la diferencia de una función de estado, que llamó ‘calor reducido’.
- Para un sistema aislado y en equilibrio, $\delta Q = 0, \Rightarrow dS = 0$, que corresponde a un máximo por experiencia.

4.3. Ejemplos

- Ejemplos de máquinas:

- Refrigerador, donde por diseño la fuente tiene temperatura inferior al medio, y por lo tanto hay que entregar trabajo a la máquina ($w < 0$).
- Máquina de vapor (ver cátedra).
- Síntesis bioquímica (ver Reif p305, sec. 7.7)