3. Segon principi i entropia

1. Definicions

- **Motor:** sistema que rep calor retornant treball (sempre es perd calor).
- **Procés cíclic:** procés en el qual l'estat final i l'inicial és el mateix: $\Delta U = 0 \Rightarrow W = -Q$
- **Font tèrmica:** sistema termodinàmic tancat amb parets diatermanes, rígides i impermeables que experimenta processos reversibles: $dU = \eth Q = c\,dT$
  - **Bany:** font que no canvia d'estat c → ∞
- **Cicle de Carnot:** Cicle format per dues adiabàtiques que connecten dues isotermes.
- **Rendiment del motor:** quocient entre el treball realitzat i el calor absorbit $\eta = -\frac{W}{Q_{abs.}}$
  - **Rendiment del motor de Carnot:** $\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \leq 1$
- **Altres cicles:**
  - **Cicle Stirling:** dues isotermes i dues isocores.
  - **Cicle d'Otto:** dues adiabàtiques tancades per dues isòcores.
  - **Diesel:** Dues adiabàtiques tancades per una isòbara (pressions altes) i una isòcora
  - **Rankine:** trapezoide al voltant dels canvis de fase.
- **Refrigeradors:** màquina tèrmica que rep treball i absorbeix calor d'una font calenta, passant calor a una font freda (Q_1). Eficiència: $\nu = \frac{Q_1}{W} \in (0, \infty)$
- **Bombes de calor:** passar calor d'una font freda (Q_1) passant-lo a una font calenta (Q_2) rebent treball (W). Eficiència: $\nu^b = -\frac{Q_2}{W} = \eta^{-1} \in (1, \infty)$

2. Segon principi

- **Enunciats de Kelvin–Planck:** ***« No és possible un procés cíclic l'únic resultat del qual sigui l'absorció de calor d'una font i la seva conversió en treball »***
- **Enunciats de Classius–Poincaré:** ***« És impossible construir una màquina cíclica l'únic resultat de la qual sigui passar calor d'una font freda a una de calenta »***
- **Processos adiabàtics impossibles:**
  - Només poden ocórrer en una direcció.
  - L'accessibilitat adiabàtica fa una ordenació dels estats d'equilibri i estableix una fletxa de temps (direcció en que avança el temps).
- **Teorema de Carnot:** per tot cicle de Carnot $\left(-\frac{Q_1}{Q_2}\right) = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)} = \frac{T_1}{T_2}$
- **Escala absoluta de temperatures:** respecte el punt triple, $T = 273.16\left(-\frac{Q}{Q_{P3}}\right)^{o}K$

- **Per un cicle de carnot amb n fonts:** es compleix $\forall n \quad \sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$
- **Teorema de Clausius:** Per tota màquina que intercanvia calor amb N fonts: $\sum_i^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 (= \text{rev})$
    - **Cota de rendiment:** el rendiment sempre és igual o menor al rendiment d'una màquina de carnot que treballa entre la font més freda i la més calenta.
    - **Teorema de Clausius continu:** infinites fonts: $\oint \frac{\eth Q^{\text{rev}}}{T} \leq 0 (= \text{rev})$
- **Entropia:** a partir del teorema de Clausius $dS = \frac{\eth Q^{\text{rev}}}{T}$
    - **Principi d'augment de l'entropia:** $\int_1^2 \frac{\eth Q}{T} \leq \int_1^2 \frac{\eth Q^{\text{rev}}}{T} = S(2) - S(1) \ (= \text{rev})$
    - **Estats microscòpics compatibles:** $S_A = k_B \ln(\Omega_A) \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}\ J/K$

3. Entropia del gas ideal

- **Desigualtat termodinàmica fonamental:** $T_{ext}\, \Delta S \geq \Delta U + p_{ext}\, \Delta V$
    - **Reversible:** $T\,dS = dU + p\,dV$
    - **En el cas general:** $T\,dS = dU - y\,dX$
- **Gas ideal:**
    - $\Delta S = n c_V \ln \frac{T}{T_0} + n R \ln \frac{V}{V_0}$
    - $\Delta S = n c_p \ln \frac{T}{T_0} - n R \ln \frac{P}{P_0}$
    - $\Delta S = n c_v \ln \frac{P}{P_0} + n c_p \ln \frac{V}{V_0}$
- **Entropia en els banys:** fixant els signes al bany tenim $\Delta S = \frac{Q_{bany}}{T}$
- **Barreja ideal de gasos ideals:**
    - **Pressió parcial:** $p_i = \frac{n_i}{n} P = n_i \frac{RT}{V}$
    - **Entropia de la barreja:** $\Delta S = \sum_k^N S_k = -R \sum_k^N n_k \ln \frac{n_k}{n} > 0$
- **Contacte tèrmic entre cossos a diferents temperatures:**
    - $\Delta S = C\left(\ln \frac{T'}{T_1} + \ln \frac{T'}{T_2} \right) = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 \cdot T_2}$, si $C = \text{cte}; \quad T' = \frac{T_1 + T_2}{2}$
- **1a equació TdS:** $TdS = c_v dT + T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

- **1a equació de l'energia:** $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$
- **Gas de Van der Waals (C_v = cte)**
  - $U = C_V T - \frac{a}{V} + K$
  - $S - S_0 = n c_V \ln\frac{T}{T_0} + nR \ln\frac{V-b}{V_0-b} = n c_V \ln\frac{P + a/V^2}{P_0 + a/V_0^2} + n(c_V + R)\ln\frac{V-b}{V_0-b}$