

3. Segundo principio y entropía

1. Definiciones

- **Motor:** sistema que recibe calor devolviendo trabajo (siempre se pierde calor).
- **Proceso cíclico:** proceso en el cual el estado final y el inicial es el mismo: $\Delta U = 0 \Rightarrow W = -Q$
- **Fuente térmica:** sistema termodinámico cerrado con paredes diatérmicas, rígidas e impermeables que experimenta procesos reversibles: $dU = \delta Q = c dT$
 - ♦ **Baño:** fuente que no cambia de estado $c \rightarrow \infty$
- **Ciclo de Carnot:** Ciclo formado por dos adiabáticas que conectan dos isotermas.
- **Rendimiento del motor:** cociente entre el trabajo realizado y el calor absorbido $\eta = -\frac{W}{Q_{\text{abs.}}}$
 - ♦ **Rendimiento del motor de Carnot:** $\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \leq 1$
- **Altros ciclos:**
 - ♦ **Ciclo Stirling:** dos isotermas i dos isocoras.
 - ♦ **Ciclo d'Otto:** dos adiabáticas cerradas por dos isocoras.
 - ♦ **Diesel:** Dos adiabáticas cerradas por una isobara (presiones altas) y una isocora.
 - ♦ **Rankine:** trapezoide alrededor de los cambios de fase.
- **Refrigeradores:** máquina térmica que recibe trabajo y absorbe calor de una fuente caliente, pasando calor a una fuente fría (Q_1). Eficiencia: $v = \frac{Q_1}{W} \in (0, \infty)$
- **Bombas de calor:** pasan calor de una fuente fría (Q_1) pasándolo a una fuente caliente (Q_2), recibiendo trabajo (W). Eficiencia: $v^b = -\frac{Q_2}{W} = \eta^{-1} \in (1, \infty)$

2. Segundo principio

- **Enunciado de Kelvin–Planck:** « *No es posible un proceso cíclico cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y su conversión en trabajo* »
- **Enunciado de Classius–Poincaré:** « *Es imposible construir una máquina cíclica cuyo único resultado sea pasar calor de una fuente fría a una de caliente* »
- **Procesos adiabáticos imposibles:**
 - ♦ Sólo pueden ocurrir en una dirección.
 - ♦ La accesibilidad adiabática induce una ordenación de los estados de equilibrio, y establece una flecha del tiempo (dirección en que transcurre el tiempo).
- **Teorema de Carnot:** para todo ciclo 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 temperaturas:** respecto el punto triple, $T = 273.16 \left(-\frac{Q}{Q_{P3}}\right)^\circ \text{K}$

- **Par un ciclo de Carnot con n fuentes:** se cumple $\forall n \quad \sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$
- **Teorema de Clausius:** toda máquina que intercambia calor con N fuentes: $\sum_i^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 (= \text{rev})$
 - ♦ **Cota de rendimiento:** el rendimiento siempre es igual o menor al rendimiento de una máquina de Carnot que trabaja entre la fuente más fría y la más caliente.
 - ♦ **Teorema de Clausius continuo:** dadas infinitas fuentes: $\oint \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} \leq 0 (= \text{rev})$
- **Entropía:** a partir del teorema de Clausius $dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}$
 - ♦ **Principio del aumento de la entropía:** $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = S(2) - S(1) (= \text{rev})$
 - ♦ **Estados microscópicos compatibles:** $S_A = k_B \ln(\Omega_A) \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

3. Entropía del gas ideal

- **Desigualdad termodinámica fundamental:** $T_{\text{ext}} \Delta S \geq \Delta U + p_{\text{ext}} \Delta V$
 - ♦ **Reversible:** $T dS = dU + p dV$
 - ♦ **En el caso general:** $T dS = dU - y dX$
- **Gas ideal:**
 - ♦ $\Delta S = n c_v \ln \frac{T}{T_0} + n R \ln \frac{V}{V_0}$
 - ♦ $\Delta S = n c_p \ln \frac{T}{T_0} - n R \ln \frac{P}{P_0}$
 - ♦ $\Delta S = n c_v \ln \frac{P}{P_0} + n c_p \ln \frac{V}{V_0}$
- **Entropía en baños:** fijando los signos en el baño, $\Delta S = \frac{Q_{\text{bany}}}{T}$
- **Mezcla ideal de gases ideales:**
 - ♦ **Presión parcial:** $p_i = \frac{n_i}{n} P = n_i \frac{RT}{V}$
 - ♦ **Entropía de la mezcla:** $\Delta S = \sum_k^N S_k = -R \sum_k^N n_k \ln \frac{n_k}{n} > 0$
- **Contacto térmico entre cuerpos a diferentes temperaturas:**
 - ♦ $\Delta S = C \left(\ln \frac{T'}{T_1} + \ln \frac{T'}{T_2} \right) = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 \cdot T_2}$, si $C = \text{cte}$; $T' = \frac{T_1 + T_2}{2}$
- **1a ecuación TdS:** $TdS = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$

- **1a ecuación 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 ($C_v = \text{cte}$)**

- ♦ $U = C_v T - \frac{a}{V} + K$

- ♦ $S - S_0 = n c_v \ln \frac{T}{T_0} + n R \ln \frac{V - b}{V_0 - b} = n c_v \ln \frac{P + \frac{a}{V^2}}{P_0 + \frac{a}{V_0^2}} + n (c_v + R) \ln \frac{V - b}{V_0 - b}$