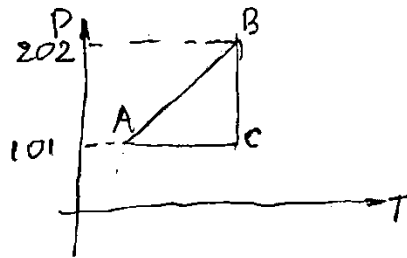
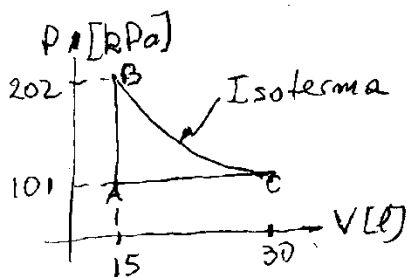


Conversión del plano PV al PT.



Transformación $A \rightarrow C$

En PV $\Rightarrow P = \text{cte}$ y $V \uparrow \therefore$ en PT $\Rightarrow P = \text{cte}$ y como $PV = nRT \therefore$

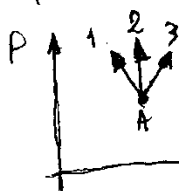
$P = \text{cte}$ y $V \uparrow \Rightarrow T \uparrow$

Transformación $B \rightarrow C$

En PV \Rightarrow conversión isoterma $\rightarrow T = \text{cte} \therefore$ en PT $\Rightarrow T = \text{cte}$

Transformación $A \rightarrow B$

En PV $\Rightarrow A \rightarrow B$ es a $V = \text{cte} \therefore$ en PT no hay V ; pero observamos que en PV $\rightarrow P \uparrow$ (y V no cambia) \therefore en PT hago que $P \uparrow$ pero podría crear en cualquiera de las siguientes formas:



$A \rightarrow 1: P \uparrow$ y $T \downarrow \parallel A \rightarrow 2: P \uparrow$ y $T = \parallel A \rightarrow 3: P \uparrow$ y $T \uparrow$

Debemos analizar si: $T \downarrow$; $T =$ ó $T \uparrow$

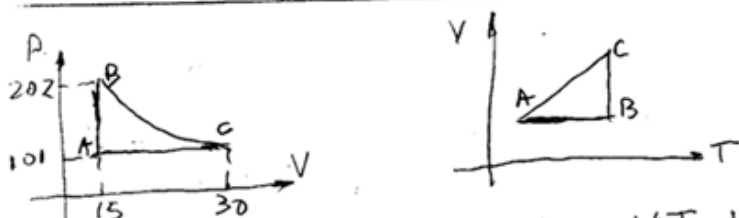
En el PV se observa que $P \uparrow$ y $V = \text{cte}$

Si en un sistema aumenta P y V no cambia $\Rightarrow T \uparrow$
x lo tanto el correcto es $A \rightarrow 3$

Nótese que en el diagrama PT sólo se verifican transformaciones graficadas con segmentos de rectas: esto se debe a que, en la ec. fundamental de los gases ideales $PV = nRT$

En el gráfico PT: P en el 1er miembro y T en el 2do
 (recordar que se grafica $y = f(x)$; en nuestro caso es
 $P = f(T)$ y $PV = nRT \Rightarrow$ todos los elementos tienen expon. 1
 \Rightarrow siempre segmentos de rectas

Conversión del plano PV al VT



Nuevamente $PV = nRT$ y en el plano VT: V \rightarrow 1er miembro
 y T en el 2do \therefore siempre segmentos de rectas

• Transformación $A \rightarrow B$

En PV $\Rightarrow V = \text{cte} \therefore VT \Rightarrow V = \text{cte}$

• Transformación $B \rightarrow C$

En PV \Rightarrow isoterma $\therefore VT \Rightarrow T = \text{cte}$

• Transformación $A \rightarrow C$

En PV $\Rightarrow P = \text{cte}$ y $V \uparrow \therefore VT \Rightarrow PV = nRT$

NOTA IMPORTANTE

No olvidarse que $W = \int_{V_i}^{V_f} P dV$ fue generada desde
 el PV \therefore todas las expresiones de W obtenidas para trans-
 formaciones isoterma, isobara, isocórica y adiabá-
 tica están asociadas al plano indicado; inclusive la indi-
 cación que $W > 0$ si las transformaciones se realizan en
 sentido horario y su inversa, sólo son válidas en el PV

2da. ley de la termo:

Hemos estudiado las consecuencias de la 1ra. Ley de la termo:

Impide la creación y la destrucción de la U x ningún medio.

No impone ninguna restricción en la posibilidad de transformar una forma de U en otras, x ej.:

se puede transformar totalmente W en Q (un cuerpo desplazándose en fricción \Rightarrow la Fec transforma todo el W , en su desplazamiento, elevando la T de los cuerpos involucrados).

Transformación total de Q en W :

El entendimiento cabal de esta transformación lleva al enunciado de la 2da. ley de la termo:

Kelvin - Planck:

"Es imposible construir una maq. cíclica cuyo único resultado sea la conversión total de Q en W ".

O sea, además de la conversión de Q en W \Rightarrow debe de haber otro cambio en el estado del sistema

Vimos un ejemplo de una expansión isoterma:
pistón c/ gas que se expande a $T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0$:
 $Q = W \rightarrow$ el W realizado x el gas en expansión
es = al Q que el gas absorbe de la fuente, para
sostener $T = \text{cte} \Rightarrow$ se ha producido una comp^{ta}
transformación de Q en W , pero no es el único re-
sultado del proceso, ya que: $V_f > V_i$

MAQ. TÉRMICA

Es un dispositivo que convierte Q (Térmica) en W útil (Eléctrica o mecánica).

Hay ejemplos de máq. térmicas: el cuerpo humano (se le entrega Q con alimentos: Química y lo transformamos en W).

Consideremos la sig. máq. térmica:

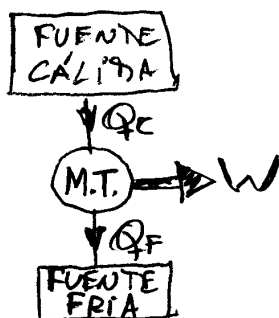


El gas recibe Q de una fuente de Q : Q cálida (Q_C)

El gas se expande y genera W . Pero todo el Q_C NO puede ser aprovechado. Hay una parte que se pierde y se va al exterior (atmósfera); a este Q desaprovechado lo llamamos Q_F

$$W = Q_C - |Q_F| \quad (Q_F \text{ debemos tomarlo } \oplus)$$

Esquema máq. térmica



El sistema es el GAS.
El gas se calienta y se expande, realizando W , luego se enfría y se contrae y así: realiza CICLOS

O sea: el gas dentro del cilindro evoluciona realizando ciclos $\Rightarrow \Delta U = 0$

Rendimiento máq. térmica: η_{MT}

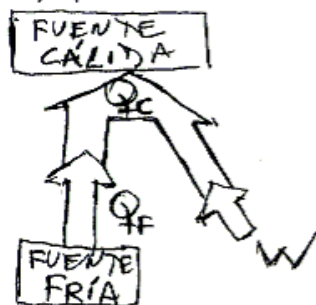
Es la razón de lo que se obtiene ($W_{\text{útil}}$) dividido lo que se entrega a la máquina ($Q_{\text{entregado}} : Q_c$)

$$\eta_{MT} = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - |Q_F|}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_c}$$

Si $Q_F = 0 \Rightarrow \eta_{MT} = 100\%$: convierte todo el Q_c en $W \Rightarrow$ la 2da. ley establece que no es posible.

EL REFRIGERADOR

Es un dispositivo que extrae Q del interior de un sistema y lo dirige al exterior, el que gradualmente se encuentra a mayor T que el interior. Para ello es necesario realizar un W , por medio de un motor.



$$W = Q_c - |Q_F|$$

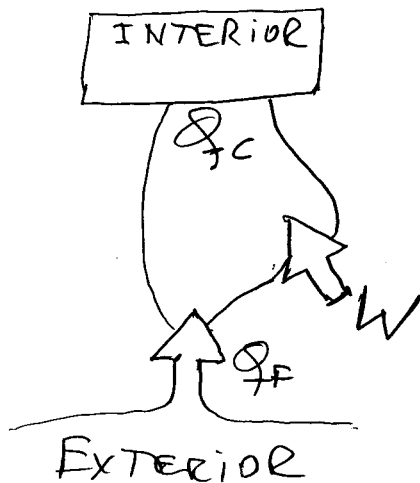
Eficiencia del refrigerador: ϵ_R

$$\epsilon_R = \frac{|Q_F|}{W} = \frac{|Q_F|}{Q_c - |Q_F|}$$

Obsérvese que es la razón de lo que se obtiene (Q_F) dividido lo que paga (W)

Bomba de calor : BC

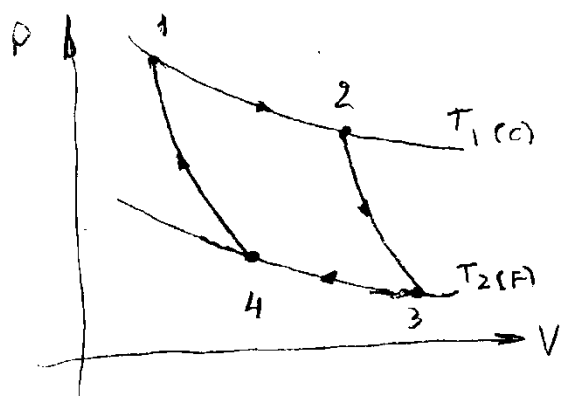
Es un dispositivo que absorbe Q del exterior (Q_F), quien se encuentra a T_F y lo libera en el interior (Q_C), quien se encuentra a T_C . Para ello se debe realizar W .



Eficiencia de la bomba de calor : E_{BC}

$$E_{BC} = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_C - |Q_F|}$$

CICLO DE CARNOT 1824



$$T_1 > T_2$$

1→2 isoterma

2→3 adiabática

3→4 isoterma

4→1 adiabática

Es un proceso reversible (ideal) cíclico, con gas perfecto (ideal). Esta máquina absorbe Q de una fuente de mayor T y cede un cierto Q a otra fuente de menor T , produciendo W al entorno exterior.

Tenemos un cilindro con pistón: encierran un gas a presión a temp. T_1

- 1→2 expansión isoterma

El gas se expande a $T_1 = \text{cte}$.

Para que esto suceda, $Q_{12} > 0$ y como $\Delta U_{12} = 0 \therefore$

$$Q_{12} = W_{12} \Rightarrow W_{12} > 0$$

- 2→3 expansión adiabática

continúa la expansión, pero sin transferencia $Q \therefore Q_{23} = 0$
esto implica (expansión a $Q=0$ y disminuye P) \Rightarrow el gas se enfría: ΔU_{23} disminuye:

$$Q_{23} = 0; \Delta U_{23} < 0 \text{ y como } \Delta U_{23} = -W_{23} \therefore W_{23} > 0$$

Nótese: la máquina hace W al exterior a expensas de disminuir su U ($\Delta U_{23} < 0$)

• 3→4 compresión isoterma

La máq. en contacto con T_2 y comprimiéndose a p const. que esto aumentando la presión, su $T = \text{cte}$ x lo tanto, libera Q al entorno $\Rightarrow -Q_{34}$ y $\Delta_{34} = 0 \therefore Q_{34} = W_{34} \Rightarrow W_{34} < 0$
 Esto significa que el entorno realiza W hacia la máquina

• 4→1

Aislada térmicamente $Q_{41} = 0$, el sistema funciona comprimiéndose y aumenta su T , hasta llegar a su $T_{\text{inicial}} = T_1$
 Como $T \uparrow \Rightarrow \Delta U_{41} \uparrow$, o sea $\Delta U_{41} > 0$, en $\Delta U_{41} = -W_{41}$
 (observar que $V_4 > V_1$), o sea, el entorno hace W sobre la máquina (o sistema)

Teorema de Carnot

2 máq. térmicas que operen entre 2 fuentes térmicas fijas, idealmente, el mismo rendimiento η .

\nexists una máq. térmica que funcionando entre 2 fuentes térmicas dadas (o sea, entre 2 temp. dadas), tuviere mayor η que una de Carnot en = condiciones de T .

Las máq. reales están lejos de ser reversibles \therefore

$$\boxed{\eta_{\text{real}} < \eta_{\text{CARNOT}}}$$

Recordar: el $W > 0$ (realizado al exterior) x la máq (sistema) en cada ciclo es el área limitada x el ciclo y la cantidad de Q total absorbido x el sistema es:

$$Q = Q_c - |Q_f|$$

$$\Delta U = Q - W, \text{ en un ciclo } \Rightarrow \Delta U = 0 \therefore Q = W$$

$$W = Q - |Q_F|$$

O sea, sólo una parte del Q absorbido x la máquina, de la fuente T_1 ($T_1 > T_2$), se transforma en W ; el resto del calor Q_F , se entrega a la fuente fría T_2 (o sea, se desperdicia).

$$\text{En la isoterma } 12; \Delta U = 0 \therefore W_{12} = Q_C = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$- \quad - \quad - \quad 34; \Delta U = 0 \therefore W_{34} = Q_F = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

V_2 y V_1 y V_4 y V_3 pertenecen a sendas isothermas:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3} \Rightarrow \frac{Q_C}{|Q_F|} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow Q_C = |Q_F| \frac{T_1}{T_2}$$

$$W = Q_C - |Q_F| = |Q_F| \frac{T_C}{T_F} - |Q_F| = |Q_F| \left(\frac{T_C}{T_F} - 1 \right)$$

$$W = |Q_F| \frac{T_C - T_F}{T_F} \quad \text{y} \quad |Q_F| = W \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

• Máq térmica: η_{MT}

$$\eta_{MT} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C} \Rightarrow \eta_{MT} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

• Máq refrigeradora: E_R

$$E_R = \frac{|Q_F|}{Q_C - |Q_F|} \Rightarrow E_R = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

• Bomba de calor: E_{BC}

$$E_{BC} = \frac{Q_C}{Q - |Q_F|} \Rightarrow E_{BC} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

→ CLAUSIVUS

El entendimiento de lo 2do. ley nos lleva a la definición de un nuevo parámetro:

- "La entropía es una medida del desorden: en sist. se mueve en forma natural hacia un estado de mayor desorden".

cuando fluye Q espontáneamente de un cuerpo + caliente a uno + frío, se observa que la diferencia de T entre los cuerpos corresponde a \neq niveles de U .

cuando los cuerpos están a $T = T$ (equilibrio térmico) sus temperaturas y a lo tanto sus niveles de U son = y el flujo cesa. Aunque hubo transf. de Q , la U_{total} en ese sist. aislado de 2 cuerpos es la misma, antes y después de que los cuerpos lleguen a equilibrio, pero algo se ha perdido a través de la transference de Q : la capacidad de realizar W \Rightarrow a medida que un sistema pierde su capacidad de realizar W útil, aumenta su entropía.

La entropía del universo se incrementa en todo proceso natural.

Todo proceso puede describirse termodinámicamente en función de los cambios de su sistema y los de su entorno

$\Delta S_{\text{sist.}}$ $\Delta S_{\text{ent.}}$

$$\Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{SIST.}} + \Delta S_{\text{SURROUND.}}$$

Si el proceso es irreversible $\Rightarrow S_{univ}$ aumenta $\Rightarrow \Delta S > 0$
 " " " " reversible $\Rightarrow S_{univ}$ permanece cte. $\Rightarrow \Delta S = 0$

En todo proceso reversible se cumple:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} \left[\frac{J}{K} \right]$$

En un proceso reversible: $\Delta S_{univ} = 0$ x q' el Q que el sist. absorbe y cede es $= W$ realizado $\Rightarrow Q = W$

En los sist reales, hay Frc \Rightarrow no es totalmente reversible pues para llevar al sistema a su estado original, hay que hacer un W mayor que el producido x el pro. lo que da como resultado una transferencia de Q al entorno \Rightarrow aumento de la entropía global.

El universo es un sist. aislado y su entropía crece constantemente: cuando la entropía sea máx (equilibrio entre todas las T) no habrá posibilidad de hacer W \Rightarrow muerte térmica del universo. (enunciado de Clausius).

Para sistemas de dimensiones moleculares, la diferencia entre W y Q no son apreciables \Rightarrow todos los parámetros termodinámicos (Q, T, ΔS , etc.) no son aplicables

La entropía es una magnitud que mide la parte de la U que NO puede producir W