

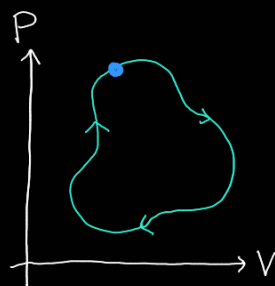
Entropía

Habíamos visto que para cualquier ciclo $\oint \left(\frac{dQ}{T} \right) \leq 0$. Específicamente, cuando

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right) = 0$$

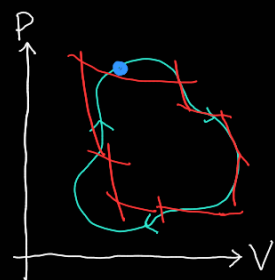
tenemos un ciclo reversible.

Suponga ahora tenemos un ciclo arbitrario podemos aproximarlos a través de isotermas y adiabatas de un gas ideal.



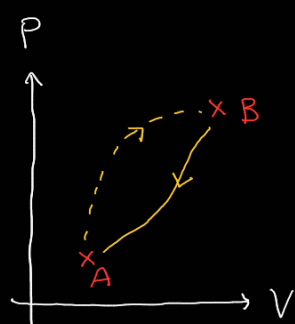
Más aún, si tenemos que $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ el proceso es irreversible.

Mientras que en un proceso reversible $\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$ es decir, hay una variable de estado adicional S (entropía) que podemos conocer.



3ª Ley $S \rightarrow 0 \quad T \rightarrow 0 \quad \forall \text{ sistema}$

$$dQ = TdS, \quad dW = -pdV.$$



Supóngase se tiene un estado tal que $B \rightarrow A$ reversible, $A \rightarrow B$ no necesariamente reversible. Clausius nos dice que

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irrev}} \leq 0$$

$$\Rightarrow S(A) - S(B) + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irrev}} \leq 0$$

A: edo. inicial

B: edo. final

$$\Rightarrow S(B) - S(A) \geq \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irrev}} \leq 0$$

En todo proceso que lleve de $A \rightarrow B$, estados de equilibrio en un sistema cerrado.

$$S(B) - S(A) \geq 0$$

Si el sistema está AISLADO... CERRADO:

∄ intercambio de calor con ninguna fuente externa

$$(dQ)_{\text{irrev}} = 0$$

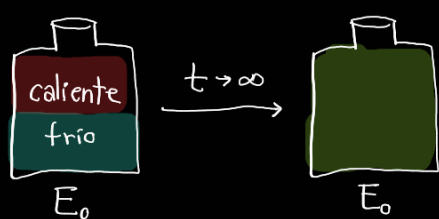
2ª Ley de la Termodinámica

En todo proceso que ocurra en un sistema cerrado la entropía, o aumenta, o se queda igual, **NUNCA DISMINUYE** (... estados inicial y final \equiv equilibrio)

NOTA: Siendo S extensiva... 2ª Ley... entropía de todo el sistema cerrado $S = \sum S_i$, con S_i subsistemas que lo componen.

Cuando ocurre que $S(B) = S(A)$ estamos hablando de un problema reversible.

Si se tiene un δ_c (sist. cerrado) de modo tal que en $t \rightarrow \infty$ el δ_c alcanza un edo.



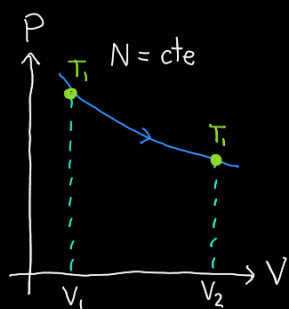
de equilibrio. Aquí $S_0 = S_{\text{frío}} + S_{\text{caliente}}$ tal que en $t \rightarrow \infty$ es S_{tribia} y $S_0 < S_{\text{tribia}}$.

Si no se le hace nada al sistema permanece en equilibrio

En general, para cualquier sistema, $S_{\text{final}} \geq S_{\text{inicial}}$.

En equilibrio (de un δ_c) la S de δ_c alcanza su máximo valor de acuerdo a las condiciones prevalecientes.

Para un proceso cuasiestático "en cada instante" el sistema está en equilibrio con los alrededores. A lo largo de todo el proceso se tendría que $S_{\text{Tot}} = \text{cte}$.



Si ocurre una expansión del sistema, i.e. $V \rightarrow V + dV$, entonces

$$dQ > 0 \quad dW < 0$$

Como el proceso es reversible, podemos comprimir de modo que $V \rightarrow V - dV$, entonces

$$dQ < 0 \quad dW > 0$$

Por otro lado,
$$\begin{cases} \Delta S_{\text{gas}} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} Q > 0 \\ \Delta S_{\text{baño}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{baño}}}{T} = \frac{1}{T} Q_{\text{baño}} < 0 \end{cases}$$

de modo que $\Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{baño}} = 0$

(en procesos reversibles

Note que $\Delta S_{\text{gas}} = S_2 - S_1$, y $\Delta S_{\text{Tot}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{baño}} > 0$

$$\Delta S_{\text{gas}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} > \left(\frac{Q_{\text{baño}}}{T} \right)_{\text{irrev}}$$