

TEMA 3

Segon principi de la Termodinàmica

Havíem dit al tema anterior que amb l'eliminació d'una lligadura interna s'iniciava un procés espontani al si d'un sistema fins assolir un nou equilibri i que el primer principi ens proporciona eines per poder relacionar les variables termodinàmiques en un i altre estat però no ens indica la direcció del procés espontani. Per exemple, si hi ha una transferència isocora d'energia en forma de calor entre sistema i voltants, amb ajuda del primer principi podem relacionar les coordenades termodinàmiques dels estats (en equilibri) que hi ha als extrems del procés, però no ens diu en quina de les dues direccions el procés és espontani.

Tanmateix, si acudim a la mecànica o a l'electricitat sí que sabem el sentit espontani dels processos: un cos cau, minvant el seu potencial gravitatori; una càrrega es mou minvant el seu potencial elèctric... hi haurà un potencial (i.e., una funció d'estat) que ens indique el sentit de l'evolució espontània dels processos termodinàmics?

Comencem considerant un cas senzill: dos sistemes a diferent temperatura ($T_1 > T_2$). L'experiència ens diu que surt calor Q_1 del cos calent i aplega calor Q_2 al cos gelat. El primer principi, en particular la conservació d'energia en sistemes aïllats, diu que $Q_1 + Q_2 = 0$ i per tant que $Q_1 = -Q_2$, però no ens diu el signe de Q_1 i Q_2 . Simplement diu que Q_1 i Q_2 tenen signes contraris, però no ens dóna el sentit espontani de l'evolució.

L'experiència ens diu que si $T_1 > T_2$, si anomenen Q al calor transferit, aleshores $Q_1 = -Q$ i $Q_2 = Q$, és a dir que el calor flueix del cos calent al fred. En altres paraules, si $T_1 > T_2$ el procés espontani és el aquell en el qual $\frac{Q_1}{T_1} < 0$ i $\frac{Q_2}{T_2} > 0$, a la vegada que $\frac{|Q_1|}{T_1} < \frac{|Q_2|}{T_2}$ d'on concloem que $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$. Cosa que ocorre fins i tot si el procés es infinitesimal: $\frac{d'Q_1}{T_1} + \frac{d'Q_2}{T_2} > 0$.

Aleshores, podríem estar temptats de definir $d'S = \frac{d'Q}{T}$ i reescriure, formalment, $d'S_1 + d'S_2 = d'S > 0$. Però el paral·lelisme amb la mecànica i electricitat implica que la funció que indica el sentit del procés siga un potencial, és a dir una funció d'estat. Ara bé, $d'Q$ no és més que energia de trànsit entre dos estats i el seu valor canvia segons el camí que ens porta de l'un a l'altre estat, per tant no es esperable a priori—que $d'S$ siga funció d'estat (i.e., que S tinga una valor concret en cada estat d'equilibri).

I encara més, en el problema senzill amb que hem començat l'elucubració, el qual constava de dos subsistemes aïllats que són ficats en contacte tèrmic i, aleshores, entre ells se transfereix una quantitat diferencial $d'Q$ de calor, vist des de cada subsistema, la transferència de calor no se sap si es reversible o irreversible, espontània o forçada. Únicament si considerem el sistema total sabrem si el procés és espontani o és una pura fluctuació de l'equilibri del sistema global.¹

Ara bé, açò que sembla un entrebanc, en realitat simplifica les coses, atès que si cada subsistema està en equilibri, podem calcular $d'Q$ a partir de les coordenades internes de cada subsistema, sense tindre que considerar simultàniament l'altre. En efecte, si P i V són variables d'estat d'un dels subsistemes, per a aquest subsistema $d'Q_r = dU + PdV$. Per tant, $\frac{d'Q_r}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$ que cas de ser un gas ideal queda $\frac{d'Q_r}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{R}{V}dV$. Integrant entre l'estat 1 i el 2:

$$\int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{1}{T} \frac{dU}{dT} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1} = F(T_2) - F(T_1) + R \ln \frac{V_2}{V_1} = S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1),$$

¹ Cal tenir present que l'equilibri termodinàmic és un equilibri dinàmic. Contínuament hi ha fluctuacions al voltant de l'equilibri. És la manera en la qual el sistema inicia el procés quan s'elimina una lligadura.

cosa que ens diu que la funció que hem anomenat S ($dS = \frac{d'Q_r}{T}$) és una funció d'estat.

Aquesta nova funció d'estat que hem definit per al gas ideal no té dimensions d'energia (com sí que ocorre amb U i H) però és un potencial que indica el sentit del procés espontani quan dos gasos ideals se fiquen en contacte tèrmic: el procés és espontani si: $dS = dS_1 + dS_2 > 0$.

És clar, ara sorgeix la pregunta: és aquest un resultat específic del gas ideal o és un cas particular d'una funció potencial general?

Des del punt de vista matemàtic, la temperatura T actua a manera de factor integrant, que converteix una diferencial inexacta en una diferencial exacta.

Diem que $df(x, y) = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$ és una diferencial exacta si $\int_1^2 df(x, y) = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1)$, és a dir, si df és la diferencial d'una funció potencial o funció d'estat i per tant se compleix: $X(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$, $Y(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$, $\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$, la última igualtat coneguda com condició de Schwarz de derivades creuades.

De fet, igual que li passa al calor, moltes expressions $df(x, y) = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$ no són diferencials exactes. Per exemple, $df = -ydx + xdy$ no és exacta, atès que els factors que multipliquen les diferencials de les variables independents no donen compliment a la condició de Schwarz. De fet, com passa amb el calor, diferents camins d'integració $y = g(x)$ entre dos punts (x_1, y_1) , (x_2, y_2) donen diferent valor a la integral, com és immediat comprovar.

Com podem trobar un factor integrant d'una diferencial inexacta? Considerem el cas general de dues variables (sistema simple en termodinàmica): $d'\phi = Xdx + Ydy$. Per trobar el factor integrant considerarem el camí d'integració adiabàtic ($d'\phi = 0$). Des de $Xdx + Ydy = 0$, per integració, sempre podem trobar la relació funcional $y = g(x) + c$ o equivalentment $\phi(x, y) = c$, on c és la constant indeterminada d'integració. Si ara diferenciem la funció trobada ϕ ,

$$d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x dy = dc = 0,$$

de manera que, amb la notació $\phi_x = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y$, $\phi_y = \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x$, escrivim $d\phi = \phi_x dx + \phi_y dy$.

Tenim dues equacions igualades a zero, l'equació inicial: $Xdx + Ydy = 0$, de la qual deduïm que $\frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y}$ i la nova equació: $\phi_x dx + \phi_y dy = 0$, de la que inferim que $\frac{dy}{dx} = -\frac{\phi_x}{\phi_y}$.

Per tant, $\frac{\phi_x}{\phi_y} = \frac{X}{Y} \rightarrow \frac{\phi_x}{\phi_y} = \frac{Y}{X} = u(x, y)$.

Tornant al principi, tenint en compte aquestes darreres igualtats,

$$d'\phi = Xdx + Ydy = u \phi_x dx + u \phi_y dy \rightarrow \frac{d'\phi}{u} = \phi_x dx + \phi_y dy = d\phi,$$

que és una diferencial exacta, la integral de la qual és independent del camí d'integració.

Apliquem aquest procediment a l'exemple de la diferencial inexacta $d'f = -ydx + xdy$:

En primer lloc triem el camí adiabàtic: $-ydx + xdy = 0 \rightarrow \frac{dy}{y} = \frac{dx}{x}$.

La integració és immediata i genera la funció $\phi: \frac{y}{x} = c$.

Calculem ara les seues derivades parcials: $\phi_x = -\frac{y}{x^2}$, $\phi_y = \frac{1}{x}$. Per tant, $u = \frac{-y}{\frac{y}{x^2}} = \frac{x}{\frac{1}{x}} = x^2$, i la

nova funció d'estat és:

$$\frac{d'f}{x^2} = -\frac{y}{x^2} dx + \frac{x}{x^2} dy,$$

on podem comprovar que els factors que multipliquen les diferencials de les variables independents donen compliment a la condició de Schwarz.²

En el cas de funcions de tres variables $d'f(x, y, z) = X(x, y, z)dx + Y(x, y, z)dy + Z(x, y, z)dz$ o de més variables, no sempre pot trobar-se un factor integrant. Ha de complir-se una sèrie de restriccions entre els factors que multipliquen les diferencials de les variables independents, en els que ara no té interès entrar, perquè precisament allò que no pot demostrar la matemàtica és el **segon principi de la termodinàmica** que podem enunciar com la generalització a qualsevol sistema del resultat trobat per a sistemes simples aplicant el primer principi:

Hi ha una funció d'estat (anomenada entropia S) que depèn de les coordenades termodinàmiques de qualsevol sistema compost, definida per a tots els estats d'equilibri, que té la propietat següent: els valors que adopten els paràmetres extensius, en absència de lligadures internes, són aquells que maximitzen l'entropia respecte al conjunt dels estats d'equilibri amb lligadures. L'entropia d'un sistema compost és additiva, suma de la dels subsistemes constituents. Per a cada fase (o subsistema homogeni) la seua variació ve donada pel calor reversible implicat dividit per la temperatura $dS = \frac{d'Q_r}{T}$.

Calor i treball reversibles i irreversibles. Desigualtat de Clàusius

Considerem dos estats, 1 i 2, d'equilibri del sistema i imaginem dos processos que connecten els dos estats, un d'ells reversible i l'altre irreversible. Anomenem $\Delta U = U_2 - U_1$ a la variació d'energia interna entre els dos estats. El primer principi aplicat a cada procés diu:

$$\Delta U = Q_r - W_r = Q_i - W_i$$

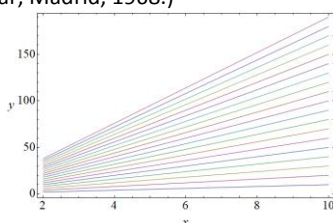
Si el procés és infinitesimal hi ha prou a substituir magnitud finites per diferencials. El procés, si hi ha treball en joc, pot comportar o bé compressió o bé expansió. Considerem els dos casos:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Expansió: } dV > 0; d'W > 0; P > P_e \rightarrow \overset{(+)(+)}{\tilde{P} \, d\tilde{V}} > P_e dV \\ \text{Compressió: } dV < 0; d'W < 0; P < P_e \rightarrow \overset{(+)(-)}{\tilde{P} \, d\tilde{V}} > P_e dV \end{array} \right\} \rightarrow d'W_r > d'W_i$$

Veiem doncs que el treball reversible és major o igual que l'irreversible. Tanmateix, des del primer principi, $\Delta U = Q - W$, com ΔU és la mateixa, també concloem que $d'Q_r > d'Q_i$.

Considerem ara un procés cíclic d'un sistema, i.e. un procés que comence i acabe en el mateix estat, per tant, en aquest procés (sigués reversible o irreversible) $\Delta U = \Delta S = 0$, és a dir és un procés isoenergètic i isoentròpic.

² A la figura mostrem la família de rectes adiabàtiques $\frac{y}{x} = c$ que hem trobat. Al gràfic s'evidencia que hi ha parells de punts molt propers (x_1, y_1) , (x_2, y_2) entre els que no se pot transitar de manera adiabàtica. (relacionat amb la formulació de Caratheodory del segon principi, com inaccessibilitat adiabàtica entre estats -- vegeu e.g. M.W. Zemansky, Calor y Termodinàmica, Aguilar, Madrid, 1968.)



Per a fer el càlcul en aquest procés cíclic escriurem la variació $dS = \frac{d'Q_r}{T}$ en la forma $dS = \frac{d'Q_r}{T_F}$, explicitant la temperatura T_F del focus amb el que el sistema està en equilibri quan se transfereix el calor $d'Q_r$ (no oblidem que si hi ha equilibri $T_F = T$). De seguida entendrem perquè d'aquest canvi trivial: procedim integrar en un cicle: $\Delta S = 0 = \oint \frac{d'Q_r}{T_F}$. Com sempre $d'Q_r > d'Q_i$, trobem: $0 = \oint \frac{d'Q_r}{T_F} > \oint \frac{d'Q_i}{T_F}$, que és el teorema de Clàusius, que escrivim de manera compacta:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

El cicle és irreversible si almenys una part del procés cíclic és irreversible. En aquest cas, l'opció "< 0" de l'equació anterior és la correcta. Si el procés cíclic és reversible, cal triar l'opció "= 0". Aquesta integral cíclica mai és major que zero. Important: cal recordar que la **temperatura** que apareix a l'equació anterior és la **del focus calorífic** que interacciona amb el sistema bescanviant calor amb ell.³ Només quan el procés cíclic és reversible, tenim la seguretat que aquesta temperatura és **també** la temperatura del sistema.

³ Tant en la desigualtat de Clàusius, $\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$, com en la fórmula $dS \geq \frac{d'Q}{T}$, T és la temperatura del focus amb el que el sistema està en contacte. Des del punt de vista del sistema, i.e. de portes en dins, no podem distingir si una transferència de calor $d'Q$ s'ha efectuat de manera reversible o irreversible. Cal anar a l'univers i veure si hi ha o no gradient de temperatura. Però si el sistema està en equilibri i rep $d'Q$ de manera que no se trenque el seu equilibri, aleshores el sistema varia la seua entropia en una quantitat $\frac{d'Q}{T}$, on T és la temperatura del sistema. Per tant, si les transferències de calor (se deriven o no d'una diferència de temperatures entre $T^{(s)}$ del sistema i T_0 del focus) són tals que no trenquen l'equilibri del sistema, tot i que $d'Q$ és irreversible ($T^{(s)} \neq T_0$) per al sistema $\oint \frac{d'Q}{T} = 0$, on T és la temperatura del sistema. Únicament si canviem T per T_0 , aleshores $\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$ (sempre $\frac{d'Q}{T_0} < \frac{d'Q}{T}$ perquè si $T > T_0$ el sistema dóna calor, $d'Q < 0$, en cas contrari en rep $d'Q > 0$ i les temperatures són sempre positives).

Pot ocórrer que trenquem l'equilibri del sistema. Per exemple, un gas ideal confinat en un volum V fix amb una temperatura $T_i^{(s)} < T_0$. Imaginem que transferim $d'Q_i$ i que aquest calor provoca l'aparició de gradients de pressió i temperatura al si del sistema. Acabada la transferència de calor i passat un temps el gas troba un nou estat d'equilibri amb coordenades $(P_f^{(s)}, V, T_f^{(s)})$. Quins són els valors de $P_f^{(s)}$ i $T_f^{(s)}$?

El sistema ha rebut $d'Q_i$ a volum constant i no s'ha fet treball: $dU = d'Q_i$. L'arribada de calor fa créixer l'energia cinètica de les molècules del gas. Si el procés és irreversible amb gradients de pressió i temperatura, aquest creixement és caòtic. Però amb el temps aquesta energia que aplega en forma de calor va redistribuint-se entre les molècules del gas fins assolir l'equilibri. L'equilibri no ve mai determinat per com s'arriba, sinó de com s'està. Vull dir que s'hagués arribat al mateix estat si el calor s'haguera anat repartint ordenadament entre les molècules del gas, sense trencar l'homogeneïtat de pressió i temperatura, és a dir mantenint l'equilibri en tot moment. Per tant, variació d'energia interna del gas entre l'estat d'equilibri inicial i final (que és igual al calor rebut) la podem calcular, tant per a un procés infinitesimal o un finit, per una via reversible entre els mateixos estats inicial i final. Com el volum és constant, el calculem a través d'un camí isocor: $Q_i = \Delta U = C_v (T_f^{(s)} - T_i^{(s)})$. D'ací calculem $T_f^{(s)}$ i amb el seu valor i l'equació tèrmica del gas calculem $P_f^{(s)}$. Com calculem la variació d'entropia? Com l'entropia és també funció d'estat podem usar aquest mateix camí reversible, el qual substitueix un focus a temperatura T_0 per una infinitat de focus a temperatures T , $T_i^{(s)} \leq T \leq T_f^{(s)}$ els quals van transferint el calor $d'Q_i$ a volum constant. La variació ΔS_s del sistema: $dS_s = \frac{d'Q_v}{T} = C_v \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S_s = C_v \ln \frac{T_f^{(s)}}{T_i^{(s)}}$. La variació d'entropia de l'únic focus a T_0 : $\Delta S_F = \frac{Q_i}{T_0} = -C_v \frac{T_f^{(s)} - T_i^{(s)}}{T_0}$. La de l'univers, $\Delta S_U = \Delta S_s + \Delta S_F$. Si particularitzem alguns valors, e.g. $T_i^{(s)} = 298\text{K}$, $T_f^{(s)} = 350\text{K}$, $T_0 = 400\text{K}$, $C_v = 3R/2$, $n = 1$, trobem $\Delta S_s = 3.24 \frac{3}{2}R$, $\Delta S_F = -0.13 \frac{3}{2}R$, $\Delta S_U = 3.1 \frac{3}{2}R > 0$.

Suposem ara que $T_f^{(s)} = T_i^{(s)} = T_0$. Des del punt de vista del sistema, si volum i temperatura són constant, també ho és la pressió. És a dir el sistema no pot rebre energia isoterma i isocorament: $\Delta U = C_v \Delta T = C_v 0 = 0 = Q - W$. Si $Q \neq 0$ el treball no pot ser zero i per tant el volum no pot ser constant. Si hi ha transferència isoterma de calor hi haurà canvis de volum. De qualsevol manera, la transferència isoterma de calor Q a la temperatura T comporta canvis d'entropia $\Delta S_s = \frac{Q}{T}$, $\Delta S_F = -\frac{Q}{T}$, $\Delta S_U = 0$.

De manera anàloga podem formular $dS \geq \frac{d'Q}{T}$.

Aleshores, en un sistema aïllat ($d'Q = 0$) tenim: $\Delta S \geq 0$ ($= 0$ en el reversible, > 0 en l'irreversible). En general, $\Delta S_U = \Delta S_{sist} + \Delta S_{voltants} \geq 0$.

Canvis d'entropia en processos reversibles

1. Variació d'entropia en canvis de fase

Els canvis de fase (fusió, vaporització, sublimació i transformació al·lotròpica) transcorren a T i P constants i podem representar-los amb l'equació: Fase A (T, P) $\rightarrow$ Fase B (T, P). Aquests processos són reversibles atès que una elevació infinitesimal de temperatura produeix un canvi de fase oposat al produït per una disminució infinitesimal de la mateixa. Com la pressió és constant, el calor que acompanya el procés és: $Q_P = \Delta H$ i la temperatura constant T és la de canvi de fase, per tant, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.

2. Variació d'entropia per escalfar (o refredar) un cos

L'escalfament d'un cos, des d'una temperatura inicial T_1 a una altra de final T_2 , pot suposar-se reversible si aconseguim que, en tot moment, la temperatura del focus (la font de calor) siga només un infinitèsim dT més elevada que la temperatura del cos, i com un infinitèsim és rebutjable en front d'una quantitat finita, podem dir $T_{ext} = T$. Això ho podem aconseguir, almenys teòricament, mitjançant infinits contactes amb successius focus en gairebé equilibri tèrmic amb el cos.

El calor que bescanvia el sistema en aquest procés reversible és $d'Q_r = C dT$. La variació d'entropia és doncs: $dS = \frac{d'Q_r}{T} = C \frac{dT}{T}$. Integrant tenim finalment: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d'Q_r}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}$.

I que passa si el procés és irreversible? Si el sistema passa d'una temperatura inicial T_1 a una altra de final T_2 en contacte amb un focus a la temperatura final T_2 ?

Des del punt de vista del sistema, si transitem entre els mateixos estats d'equilibri, com l'entropia és funció d'estat, ΔS és la mateixa que la que hem calculat en el procés reversible.

Que canvia doncs? Canvia que en el cas reversible cada quantitat $d'Q_r$ era bescanviada pel sistema i un focus, tots dos a la mateixa temperatura T . Per a sistema el calor és $d'Q_r$ i per al focus (que dona el calor) $-d'Q_r$, de manera que la variació d'entropia del sistema és $\frac{d'Q_r}{T}$, la del focus $-\frac{d'Q_r}{T}$ i per tant, la de l'univers $dS_U = \frac{d'Q_r}{T} - \frac{d'Q_r}{T} = 0$.

També en la fórmula $dS \geq \frac{d'Q}{T}$, T és la temperatura del focus, de manera que la formulació del primer principi queda: $dU = d'Q - d'W = d'Q - P_0 dV \leq T_0 dS - P_0 dV$ i per a processos finits $\Delta U \leq T_0 \Delta S - P_0 \Delta V$. Cas d'equilibri, les coordenades del focus se substitueixen per les del sistema i la desigualtat per igualtat.

L'altra funció d'estat que hem introduït al tema anterior, l'entalpia $H = U + PV$, també presenta una desigualtat per a situacions semblants. Si escrivim $H - PV = U$ i diferenciem: $dH - PdV - Vdp = dU \leq T_0 dS - P_0 dV$, per tant: $dH \leq T_0 dS + VdP + (P - P_0)dV$. Atès que si $P > P_0$ aleshores hi ha expansió $dV > 0$ i si $P < P_0$ aleshores hi ha compressió $dV < 0$, el darrer terme és sempre positiu, $(P - P_0)dV > 0$, i per tant, amb més motiu podem escriure que: $dH \leq T_0 dS + VdP$.

Totes les desigualtats passen a igualtats quan igualem les coordenades termodinàmiques de sistema i voltats, és a dir en condicions de processos en equilibri o processos reversibles.

En el cas irreversible: $\Delta S_{sist} = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}$, $\Delta S_{focus} = -\frac{\int_{T_1}^{T_2} C dT}{T_2}$, amb la qual cosa com $T_2 \geq T_1$:

$$dS_U = \Delta S_{sist} + \Delta S_{focus} = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T} - \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) dT > 0.$$

3. Expansió (o compressió) isoterma i reversible d'un gas ideal

Com que l'energia interna d'un gas ideal només depèn de la temperatura, en un procés isoterm no hi haurà variació de l'energia interna d'un gas ideal. En aquest cas, el primer principi de la termodinàmica quedarà:

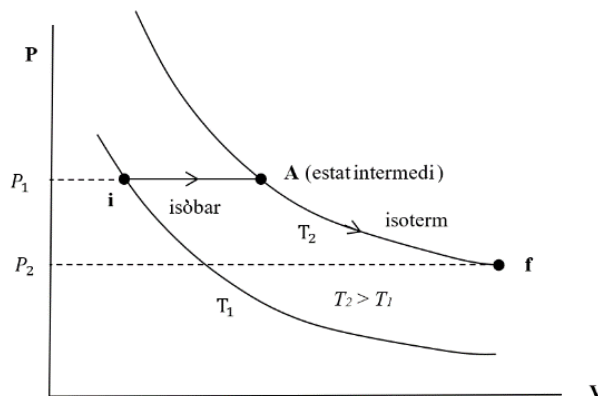
$$d'Q_r - \delta W = 0 \rightarrow d'Q_r - PdV = 0 \rightarrow d'Q_r = PdV \xrightarrow{P=\frac{nRT}{V}} d'Q_r = nRT \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{d'Q_r}{T} \rightarrow dS = nR \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En termes de pressió, des de $V = nRT/P$ trobem $\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$.

4. Procés reversible d'un gas ideal amb canvi de T i P

Es tracta de calcular l'increment d'entropia per al procés reversible de la figura:



En el subprocés isòbar: $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d'Q_P}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_P dT}{T} \xrightarrow{\text{si } C_P = \text{ct.}} \Delta S_1 = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$.

En el subprocés isoterm, hem vist adés que $\Delta S_2 = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$

En el procés total: $\Delta S_{sistema} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$.

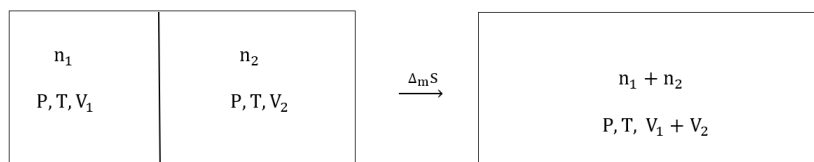
Com el procés és reversible, $\Delta S_U = 0$, per tant $\Delta S_{voltants} = -\Delta S_{sistema}$.

4. Canvis d'entropia en processos irreversibles

A primera vista sembla que no podem calcular-ho, atès que no tenim cap igualtat que relacione l'entropia i el calor irreversible. Ara bé, com l'entropia és una funció d'estat, només ens cal saber estats d'equilibri inicial i final per poder calcular la variació d'entropia en un procés irreversible. Aleshores, inventarem un procés reversible que connecte els estats inicial i final del procés real, calcularem l'increment d'entropia i ja tenim la variació d'entropia que ens demanaven.

5. Entropia de mescla de gasos ideals

El procés de mescla de dos gasos (ideals o no) és un procés típicament irreversible que va acompanyat d'un creixement d'entropia.⁴ Considerem ací un procés de mescla, a P i T constants, de dos gasos ideals, 1 i 2. Suposarem n_1 mols del gas 1 i n_2 mols del gas 2 i que les condicions de P i T dels gasos individuals abans de la mescla seran les mateixes que les P i T de la mescla.



Com que el procés és irreversible, cal d'idear un camí reversible del sistema entre el mateix estat inicial i final f. El camí reversible que proposem té dues etapes:

Etapea1: Expansió isoterma reversible de cada gas, per separat, des del seu volum inicial a un volum igual al volum $V = V_1 + V_2$ de la mescla: (gas 1) $V_1 \rightarrow V$, (gas 2) $V_2 \rightarrow V$. Al final de l'etapa el gas 1 disminueix la pressió fins a P_1 i el gas 2 fins a P_2 , de manera que⁵ $P_1 + P_2 = P$.

La variació d'entropia en l'expansió/compressió isoterma reversible l'hem calculada en el tercer l'apartat, $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$, que particularitzat al nostre cas dóna lloc a:

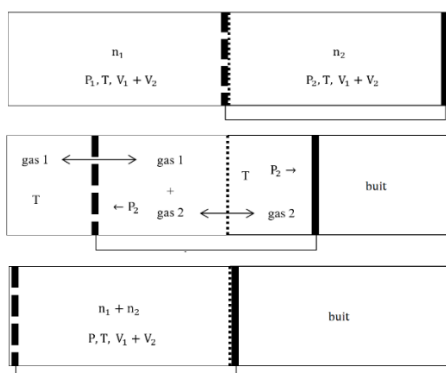
$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2}$$

Com les P i T inicials de cada gas són iguals a la P i T de la mescla final, de la llei de gasos ideals:

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{P}, V_2 = \frac{n_2 RT}{P}, V = \frac{n RT}{P}. \text{ Aleshores trobem: } \frac{V}{V_1} = \frac{n}{n_1} = \frac{1}{x_1} \text{ i anàlogament, } \frac{V}{V_2} = \frac{n}{n_2} = \frac{1}{x_2}.$$

Per tant, $\Delta S = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2$, on x_i és la fracció molar del gas "i".

Etapea 2: Els gasos prèviament expandits es mesclen reversiblement a volum constant. Això s'aconsegueix amb un dispositiu de membranes tal com indica la figura següent:



La membrana contínua és completament

impermeable, la discontinua és permeable al gas 1 però no al 2, la puntejada és permeable al gas 2 però no al 1. En cada instant intermedi cada gas ocupa un volum ($V_1 + V_2$), en part tot sol, en part compartint volum, (cosa que no l'afecta per ser ideal). En tot moment la pressió parcial de cada gas, en el volum que ocupa, és constant. La permeabilitat de les membranes fa que aquestes es poden moure sense tenir que exercir cap força (sense fer cap treball).

⁴Veurem en seccions posteriors que entropia és una mesura del nombre de complexions o formes de distribuir-se les molècules entre els nivells d'energia (també anomenat desordre termodinàmic). Una mescla és una situació amb més complexions (més desordenada) que la dels gasos per separat.

⁵ En efecte, en ser etapes isoterms, per al gas 1 tenim $PV_1 = P_1(V_1 + V_2)$, per al 2 $PV_2 = P_2(V_1 + V_2)$, Si sumem les dues equacions: $P(V_1 + V_2) = (P_1 + P_2)(V_1 + V_2)$, per tant, $P = P_1 + P_2$.

Tanmateix, com el procés és isoterm l'energia interna és constant. Per tant, del primer principi, $\Delta U = Q - W$, concloem que $Q = 0$ i per tant en aquesta etapa segon $\Delta S = 0$, de manera que la variació d'entropia de mescla isoterma de dos gasos ideals és: $\Delta S = \Delta S_1 = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2$.

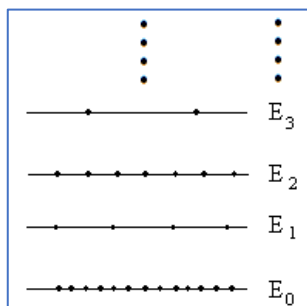
En el cas general de mescla de N gasos: $\Delta S = -\sum_{i=1}^N n_i R \ln x_i$.

Fixem-nos que $x_i < 1$, per tant, $\ln x_i < 0$ i $\Delta S > 0$, com correspon a un procés irreversible.

Interpretació molecular de l'entropia. El gas quàntic

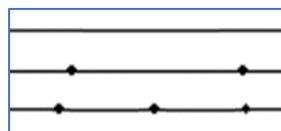
Considerem un gas quàntic sense estructura interna de les molècules. Vam demostrar en el tema 1 que l'energia de la partícula, que és únicament cinètica, resulta ser: $\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2}$.

Les distintes molècules del gas tindran alguna d'aquestes energies, de manera que podem representar el gas com partícules distribuïdes entre els diversos nivells d'energia:



Donada una distribució ($n_1, n_2, n_3 \dots$) en la població dels nivells, hi ha diferents formes de distribuir les molècules entre els estats.

Per exemple, en el sistema de cinc partícules del següent dibuix,



el nombre de microestats o complexions (per al cas de partícules discernibles i nivells no degenerats) és:

$$\Omega = \frac{5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{(3 \times 2 \times 1)(2 \times 1)}.$$

Per a partícules quàntiques indiscernibles, Ω se calcula diferent. Ara no ens interessa saber-ho calcular. Allò rellevant, és que hi ha un nombre Ω de complexions per a una distribució donada.

Adonem-nos que sense fotons (i.e., de manera adiabàtica) no hi ha manera de canviar Ω . En altres paraules, $d\Omega$ va lligat a canvis en població de nivells, és a dir està relacionat amb $d'Q$. Quina relació tenen?

En primer lloc constatem que $d\Omega$ és una diferencial exacta mentre que $d'Q$ és inexacta. En segon lloc que $d\Omega$ és adimensional mentre que $d'Q$ té dimensions d'energia. També RT té dimensió d'energia.⁶ Podríem doncs tractar de comprar $d\Omega$ amb la diferencial exacta adimensional $\frac{d'Q}{RT}$.

Per una altra banda, si considerem dos subsistemes, el nombre total de complexions és $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$ és multiplicatiu, mentre que el calor és additiu: $d'Q = d'Q_1 + d'Q_2$. La comparació hauria de ser entre $\frac{d'Q}{RT}$ i el logaritme $d \ln \Omega$ (el logaritme del producte és la suma de logaritmes).

Si diem $\frac{d'Q}{RT} = \lambda d \ln \Omega$, podríem ajustar la constant λ comparant teoria i experiment⁷.

⁶ De fet, RT és proporcional a l'energia del gas i per tant podem interpretar $\frac{d'Q}{RT}$ com proporcional a la variació produïda per fotons de la unitat d'energia.

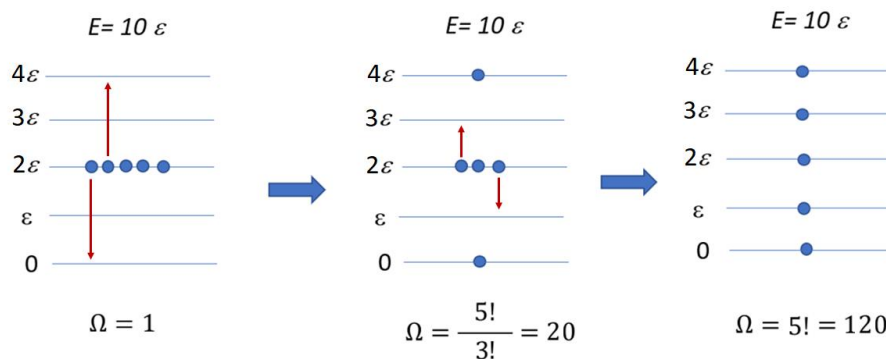
⁷ Aquesta fórmula pot ser deduïda, sense necessitat d'ajusts, a partir de la termodinàmica estadística.

Allò que resulta de la comparació és $\lambda = N_A^{-1}$, amb la qual cosa $\frac{d'Q}{T} = k d \ln \Omega$, amb $k = \frac{R}{N_A}$ que és la constant de Boltzman. Anomenem dS a la diferencial exacta $k d \ln \Omega$, i.e.,

$$dS = \frac{d'Q}{T} = k d \ln \Omega,$$

i l'anomenem a S entropia. L'entropia és doncs una mesura del nombre de complexions, que també anomenem *desordre termodinàmic*.

En la figura mostrem un exemple d'un gas amb $N = 5$ partícules i una energia total $E = 10\varepsilon$. Imaginem que preparem el gas en un estat màximament ordenat, és a dir un estat on totes les partícules tenen la mateixa velocitat i.e., la mateixa energia (configuració de l'esquerra).

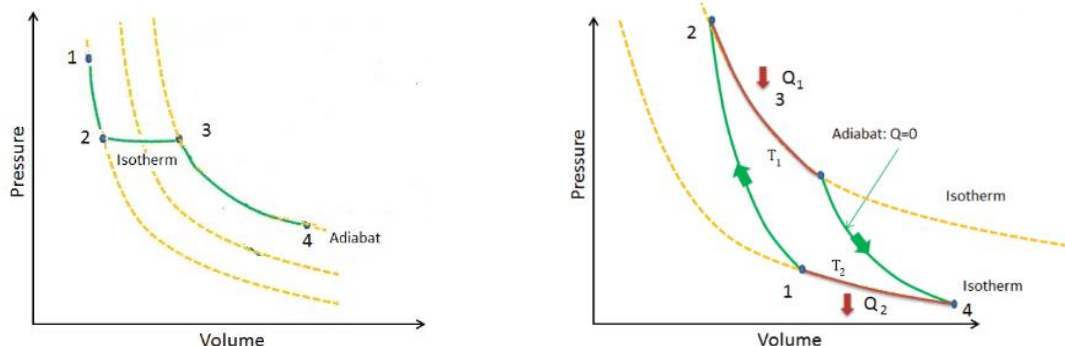


Aleshores, aïllem el sistema i deixem que evolucione. Les possibles fluctuacions del sistema han de conservar l'energia total (per estar el sistema aïllat). Sols hi ha una forma de ficar les 5 partícules en un nivell d'energia ($\Omega = 1$). La configuració central l'aconseguim fent que una de les 5 partícules promocione al nivell superior d'energia (i un altra passa a l'inferior, per tal de mantindre constant l'energia). El nombre de complexions o formes de distribuir les 5 partícules ha pujat a $\Omega = 20$. Per tant, aquesta distribució és 20 vegades més probable de ser trobada que l'anterior. Podem també obtenir la configuració de la dreta on $\Omega = 120$. Si en lloc de $N = 5$ partícules en tenim un mol ($N = 6.23 \cdot 10^{23}$), la configuració més probable és milions de milions de vegades més probable que qualsevol altra.

Per tant, veiem que les fluctuacions del sistema són responsables de l'evolució espontània des de configuracions ordenades ($\Omega \downarrow$) a configuracions desordenades ($\Omega \uparrow$). Per això l'entropia és una mesura del *desordre termodinàmic* i el procés natural en que el sistema evoluciona cap a la configuració més probable (que és on passa a residir la majoria del temps), se tradueix macroscòpicament amb un creixement d'entropia.

Treball en cicles reversibles d'un gas ideal. Màquines tèrmiques

Vam explicar en el tema 2 que un procés cíclic reversible representat en un diagrama p-V el sistema realitza treball si el cicle se corre en sentit horari (en sentit contra horari el sistema rep el treball) i el valor d'aquest treball és igual a l'àrea que tanca el cicle en l'esmentat diagrama.⁸



Al diagrama p-V les adiabàtiques $pV^\gamma = ct$ tenen major pendent que les isotermes $pV = ct$. En dibuixem algunes a les dues figures anteriors. En la subfigura esquerra hi ha representat un procés cíclic monoterm, entenent per monoterm aquell cicle en el qual el sistema torna a l'estat inicial i durant el procés sols bescanvia calor amb únic focus de calor a la temperatura T (en la subfigura es bescanvia calor des de 2 a 3). Considerem el camí 1-2-3-4. Una volta aplegats a 4, l'única manera de tornar a 1 de manera monotèrma és desfent el camí (no podem transitar adiabàticament entre dues adiabàtiques!), amb la qual cosa l'àrea del cicle (és a dir el treball net del cicle) és zero.

Un cicle reversible amb $W \neq 0$ ha de tindre almenys bescanvi de calor amb dos focus a diferent temperatura (subfigura de la dreta). El cicle que contacta els dos focus s'anomena cicle d'una màquina tèrmica de Carnot. Si el cicle se fa en sentit horari, el sistema rep Q_1 a la temperatura T_1 , efectua un treball $W = Q_1 - Q_2 > 0$ i cedeix rep Q_2 a la temperatura T_2 . Si el cicle se fa en sentit contrahorari, $W < 0$, el sistema extrau Q_2 del focus a la temperatura T_2 , i cedeix Q_1 al focus que està a la temperatura T_1 : $-W = Q_2 - Q_1$ (màquina frigorífica).

Treball reversible i irreversible de màquines: rendiment

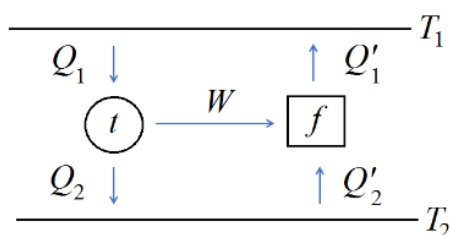
Una màquina tèrmica és l'enginy que, en realitzar un cicle, converteix el calor que rep d'un focus calent en treball sobre els voltants. Hem vist en l'apartat anterior que, per tenir treball net, cal que el cicle treballi entre almenys dos focus, de manera que part del calor $Q_1 > 0$ que rep del focus calent el dona al focus fred ($Q_2 < 0$). Per tant, el treball net realitzat és menor que Q_1 . Si definim rendiment η com el treball realitzat dividit pel calor rebut, $\eta = \frac{W}{Q_1}$, aleshores, $\eta < 1$.

El cicle pot ser reversible o irreversible. Diem que és irreversible si hi ha alguna irreversibilitat, per exemple fricció, viscositat, etc. on el sistema perd part del treball que podria fer convertint-lo en cessió addicional de calor als voltants. Per tant,

Les màquines tèrmiques reversibles tenen major rendiment que les irreversibles: $\eta_r > \eta_i$

⁸ Si un cicle en un diagrama P-V es recorre en sentit horari, la part de dalt del cicle (on la pressió és major) va en la direcció de creixement de l'eix ($dV > 0$), cosa que origina àrees positives. En la tornada el sistema recorre la part baixa (menors pressions) i va en la direcció de decreixement de l'eix ($dV < 0$), cosa que origina àrees negatives. La suma d'àrees resulta positiva –el sistema realitza treball net–. Si el cicle es recorre en sentit contrari, tot és igual, excepte el signe que resulta negatiu –el sistema rep treball net–.

Rendiment de màquines reversible entre dos focus



Acoblem una màquina frigorífica “f” reversible (de rendiment màxim) a una màquina tèrmica “t” reversible, com indica la figura. El bany tèrmic F_1 a temperatura T_1 rep un calor Q'_1 de la màquina frigorífica (f) i dóna un calor Q_1 a la màquina tèrmica (t), etc.

El primer principi aplicat a la màquina tèrmica és $Q_1 = Q_2 + W$ i aplicat a la màquina frigorífica $W + Q'_2 = Q'_1$, per tant,

$$Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2 \rightarrow Q'_2 - Q_2 = Q'_1 - Q_1 \quad (1)$$

Tanmateix, des de l'equació (1) veiem que el calor $Q'_1 - Q_1 = Q$ que bescanvia el focus F_1 en efectuar-se un cicle és el mateix excepte el signe –si surt calor d'un focus entra en l'altre– que el que bescanvia F_2 : $Q_2 - Q'_2 = -Q$. Ara bé, en efectuar un cicle, tant la màquina frigorífica com la tèrmica tornen al punt inicial i per tant les seues funcions d'estat (U, S, etc.) no varien. A més, en ser el cicle reversible, la variació d'entropia de l'univers ha de ser zero. Per tant, la variació d'entropia ΔS_V dels dos focus ha de sumar zero:

$$\Delta S_V = \Delta S_{F_1} + \Delta S_{F_2} = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} = 0 \quad (2)$$

Com $T_1, T_2 > 0$ cal que⁹ $Q = 0$. Concloem doncs que $Q_1 = Q'_1$ i $Q_2 = Q'_2$. Aleshores, com el rendiment de la màquina tèrmica és: $\eta = \frac{W}{Q_1}$ i si invertim el cicle de la màquina frigorífica i la convertim en màquina tèrmica, el seu rendiment és: $\eta = \frac{W}{Q'_1}$. Com $Q_1 = Q'_1$ concloem:

Totes les màquines reversibles entre dos focus tenen igual rendiment (el qual és major que si hi ha alguna irreversibilitat, per exemple fricció, viscositat etc.)

El rendiment $\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$. En les adiabàtiques reversibles no se bescanvia calor i el sistema no varia la seua entropia. A més, en efectuar un cicle tornem al punt de partida i no hi ha variació global d'entropia. És a dir, la variació d'entropia $\frac{Q_1}{T_1}$ en el contacte amb F_1 més la variació d'entropia $\frac{(-Q_2)}{T_2}$ en el contacte amb F_2 ha de ser zero. Per tant, $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$. Concloem per tant que el rendiment de qualsevol màquina reversible entre aquests dos focus és: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

⁹ Podem simplificar el raonament dient que com la combinació de les dues màquines reversibles no efectua treball, actua de fet com un canal de conducció al bescanvi de calor entre els focus. Ara bé, si els focus estan a diferent temperatura, qualsevol calor Q transferit ha d'anar del focus calent al fred i aquest és un procés irreversible amb creixement d'entropia de l'univers. Si el procés ha de ser reversible -- variació nul·la d'entropia de l'univers -- cal que el calor net Q siga zero. Per tant $Q_1 = Q'_1$ i $Q_2 = Q'_2$.

Apèndix: El treball dissipatiu

Callen¹⁰ defineix treball dissipatiu com l'excés de treball realitzat sobre un sistema en un procés irreversible, en relació al realitzable en un procés reversible (entre els mateixos estats inicial i final del sistema, que són dos estats en equilibri). Si és el sistema qui realitza el treball, aleshores el treball dissipatiu és treball perdut que no hem extret del sistema per haver seguit un procés en que els estadis intermedis no són d'equilibri en lloc de transitar sempre per estats en equilibri.

Considerem a manera d'exemple el treball isoterm entre els estats ($P_1=2$ at., $V_1=1$ L, T_0) i ($P_2=1$ at., $V_2=2$ L, T_0). El treball reversible implica equilibri de pressions $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$, per tant,

$$W_r = \int_1^2 P dV = R T_0 \int_1^2 \frac{dV}{V} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \ln 2 \text{ at. L}$$

Mentre que el treball irreversible se realitza contra una $P_{\text{ext}} = P_2 = 1$ at.:

$$W_i = P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = 1 (2 - 1) = 1 \text{ at. L}$$

Per tant, el treball dissipatiu és: $W_d = W_r - W_i = 2 \ln 2 - 1 = 0.386 \text{ at. L}$

On ha anat a parar aquest treball? La pressió externa constant inclou el pes de l'èmbol mòbil de massa M que confina el gas. En un procés no reversible $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$, de manera que sobre la massa M s'exerceix una força neta que produeix una acceleració, cosa que fa que el procés no siga quasi-estàtic. En assolir el volum final V_2 (on $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$), la massa té una velocitat no nul·la, de manera que el sistema pot assolir volums majors que V_2 , encara que aleshores el pistó pateix una acceleració en sentit contrari, de manera que en absència de viscositat (i suposant sempre que pistó i cilindre no tenen pèrdues d'energia per fregament) arribaríem a un punt final on el pistó efectuaria oscil·lacions harmòniques, que la viscositat del gas va amortint (treball dissipatiu) fins assolir repòs, havent-se convertit aquesta energia elàstica associada amb el moviment **ordenat** de les partícules del sistema, en energia tèrmica, associada amb el moviment desordenat de les partícules, procés microscòpic que permet visualitzar l'origen de l'increment d'entropia en aquest procés dissipatiu irreversible.

En ser l'entropia funció d'estat, en els dos processos descrits, el quasi-estàtic i l'expansió irreversible contra pressió exterior constant, el sistema va del mateix punt inicial al mateix punt final, per tant la variació d'entropia del sistema és la mateixa. Però no la dels voltants. Per ser també l'energia interna funció d'estat, podem calcular l'excés de calor enviat als voltants, igualant-lo al treball dissipatiu i, en ser el procés isoterm, l'excés de creixement d'entropia dels voltants (que és l'increment d'entropia de l'univers) mitjançant $\Delta S = W_d/T$.

Veiem doncs que el treball dissipatiu és un treball relacionat amb la viscositat. En últim extrem, és conseqüència del fregament. Bé siga fregament interior del gas (viscositat pròpiament dita), bé siga el fregament del pistó amb el cilindre, bé siga el fregament del pas d'electrons en una resistència elèctrica, etc. Per tant, quan escrivim el primer principi, $\Delta U = Q - W$, el treball pot contenir dues contribucions: el treball mecànic $d'W_M = P dV$ i el treball dissipatiu $d'W_d$. Aleshores, la formulació del primer principi, quan afirma que el treball adiabàtic és funció d'estat, $\Delta U = -W_{\text{adiabat}}$, s'entén que el treball adiabàtic inclou (o pot incloure) treball dissipatiu.

¹⁰ Callen, Termodinamica, AC. Madrid. 1981 p. 67.

Imaginem un altre procés en que un mol de gas ideal va des de (P_1, V_1, T_1) fins (P_2, V_2, T_2) on P_2 coincideix amb la pressió exterior. El treball mecànic contra aquesta pressió exterior serà:

$$W_M = P_2 (V_2 - V_1) = R \left(T_2 - \frac{P_2}{P_1} T_1 \right)$$

Per ser un gas ideal l'energia interna és únicament funció de la temperatura, $U(T)$, i per tant podem escriure: $\Delta U = c_v(T_2 - T_1)$. Aleshores,

$$Q = \Delta U + W = c_v(T_2 - T_1) + R \left(T_2 - \frac{P_2}{P_1} T_1 \right) + W_d$$

Que amb la relació de Mayer, $c_p - c_v = R$, ho transformem en:

$$Q = c_p(T_2 - T_1) + R \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) T_1 + W_d$$

Fixem-nos que independentment que el procés siga reversible o no (els punts inicial i final sempre són d'equilibri), si la pressió inicial i la final són igual a la pressió exterior, $P_1 = P_2 = P_{\text{ext}}$, aleshores,

$$Q = c_p(T_2 - T_1) + W_d$$

Si no hi ha treball dissipatiu tenim:¹¹ $Q = c_p(T_2 - T_1) = Q_p = \Delta H_p$. És a dir, és en absència de treball dissipatiu en el sistema, quan el calor a pressió constant és una funció d'estat. Per exemple, en una reacció química a pressió atmosfèrica constant, el calor Q_p és precisament l'entalpia de reacció ΔH_R .

Exercicis resoltos

Exercici 1: Tenim dos focus de calor F_1 a la temperatura T_1 i F_2 a la temperatura T_2 . Calculeu (a) el treball màxim que se pot extraure si F_1 proporciona un calor Q_1 . (b) El mínim calor Q_2 que necessàriament ha de cedir-se a F_2 . (c) Part de l'energia Q_1 que proporciona F_1 no se converteix en treball (treball perdut) perquè se cedeix el calor Q_2 a F_2 , fent créixer l'entropia ΔS_U de l'univers. Calculeu ΔS_U en cas que se realitzi un treball màxim o un treball mínim (zero).

(a) El treball màxim el realitza una màquina reversible. Considerem que la màquina fa el cicle de Carnot (dos isotermes on se bescanvia calor i dos adiabàtiques).

El rendiment de qualsevol màquina reversible entre dos focus és: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Aleshores, $\frac{W_{\text{Max}}}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ i per tant, $W_{\text{Max}} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$.

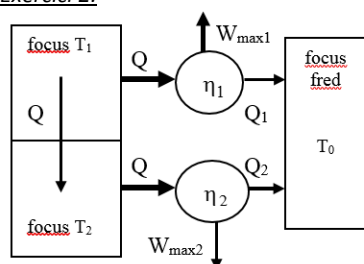
(b) La màquina reversible fa el treball màxim perquè cedeix el calor mínim al focus fred, i.e., $W_{\text{Max}} = Q_1 - Q_{2,\text{Min}} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$. Aleshores, $Q_{2,\text{Min}} = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$.

(c1) $\Delta S_{\text{sist}} = 0$ en un cicle; $\Delta S_{\text{Focus}} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{2,\text{Min}}}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{1}{T_2} Q_1 \frac{T_2}{T_1} = 0 \rightarrow \Delta S_U = 0$, com ha de succeir en tot procés reversible. Cal dir que hi ha però un treball perdut perquè no tot el calor Q_1 s'ha convertit en treball: $W_{\text{perdut}} = Q_1 - W_{\text{Max}} = Q_{2,\text{Min}} = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$.

(c2) Si $W = 0$ tot el calor Q_1 se transfereix a F_2 : $\Delta S_{F1} = -\frac{Q_1}{T_1}$; $\Delta S_{F2} = \frac{Q_1}{T_2}$; $\Delta S_U = Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$.

¹¹ $\Delta H = \Delta U + \Delta (PV) = \Delta U + P_{\text{ext}} \Delta V = \Delta U + W_M = \Delta U + W = Q_p$.

Exercici 2:



Feu ús d'aquest muntatge per mostrar que el treball extraïble des d'un focus de calor és menor quan més petita és la seua temperatura.

El treball màxim de la màquina que treballa entre $(T_1 \text{ i } T_0)$ és: $W_{Max,1} = \eta Q = \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) Q$

El treball màxim de la màquina que treballa entre $(T_2 \text{ i } T_0)$ és: $W_{Max,2} = \eta Q = \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) Q$

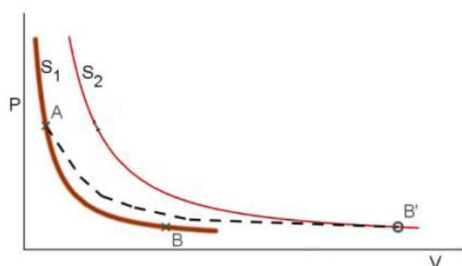
En altre paraules, hi ha una degradació de l'energia per passar a estar a menor energia, és a dir, se perd capacitat de fer treball.

En efecte, passar el calor Q des de T_1 a T_2 suposa una pèrdua de capacitat de fer treball (i un creixement d'entropia de l'univers):

$$E_{degradada} = W_{Max,1} - W_{Max,2} = Q \left(\frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1} \right) = T_0 \left(\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right) = T_0 \Delta S_U$$

Si $T_2 = T_0$, aleshores el focus 2 ja no pot fer cap treball ($W_{Max,2} = \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) Q = \left(1 - \frac{T_0}{T_0}\right) Q = 0$).

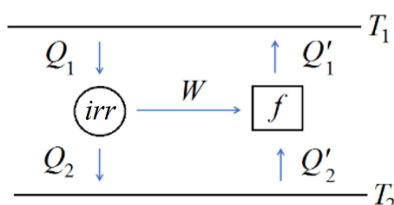
Exercici 3:



La gràfica mostra dos superfícies adiabàtiques, un estat inicial A i dos estats finals B i B'. Per tant, podem transitar A → B de manera reversible. En la gràfica hi ha pintat procés irreversible amb una línia discontinua (volent fer èmfasi que no podem pintar en el diagrama p-V processos que no són reversibles, i.e., aquells en que tots els estats intermedis són estats d'equilibri). Pregunta: hi haurà algun procés adiabàtic tal que partint del punt A arribi a l'estat B de manera irreversible?

El procés termodinàmic sempre el definim entre dos estats d'equilibri. Per tant, A, B i B' són estats d'equilibri que puc pintar en el diagrama p-V. En el dibuix l'adiabàtica a que fa cap el procés irreversible està pintada de manera que té major entropia que la de partida i aquesta és la contestació a la pregunta. En general, en un procés irreversible la variació d'entropia és: $dS > \frac{d'Q_i}{T}$. En particular, si $d'Q_i = 0$, aleshores, $dS > 0$. Però una superfície adiabàtica és isoentròpica, és a dir que tots els seus punts tenen la mateixa entropia. Per tant, si hi ha un procés irreversible adiabàtic, el punt inicial i final no poden estar en la mateixa superfície adiabàtica.

Exercici 4:



Fent ús de l'esquema de l'esquerra, demostreu que el rendiment d'una màquina irreversible cíclica que treballa entre dos focus de calor és menor que el d'una reversible. A l'esquema la màquina frigorífica reversible f és una màquina tèrmica on se recorre el cicle en sentit contrari.

Si fem abstracció del conjunt de dues màquines que a tots els efectes no és més que un intermediari que torna al punt inicial i per tant no canvia en efectuar un cicle, hi ha un focus a T_1 que bescanvia una calor $Q'_1 - Q_1$ amb el focus a $T_2 < T_1$ que bescanvia una calor $Q_2 - Q'_2$. Com $T_1 > T_2$ l'únic procés espontani (i.e. irreversible) que pot haver és el pas de calor del focus calent al fred, per tant cal que $Q_1 > Q'_1$. Si convertim la màquina frigorífica en tèrmica aquesta té un rendiment $\eta_r = \frac{W}{Q'_1}$ mentre que $\eta_i = \frac{W}{Q_1} < \frac{W}{Q'_1} = \eta_r$. Per tant $\eta_r > \eta_i$.

Apèndix 2: Processos reversibles de gasos ideals

En qualsevol procés reversible d'un gas ideal, atès que l'energia interna sol depèn de la temperatura, $U(T)$, tenim simultàniament: $dU = nc_v dT$ i $dU = d'Q - PdV = TdS - PdV$. Per tant,

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = nc_v \frac{dT}{T} + n \frac{R}{V} dV \rightarrow S_2 - S_1 = Ln e^{S_2 - S_1} = nc_v Ln \frac{T_2}{T_1} + nR Ln \frac{V_2}{V_1},$$

on hem considerat constant la capacitat calorífica c_v . Eliminant logaritmes en l'equació anterior:

$$e^{S_2 - S_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{nc_v} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{nR} = \left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right)^{nc_v} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{nR} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{nc_v} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{nc_p},$$

on hem fet ús de l'equació del gas ideal i de la relació de Mayer $c_p - c_v = R$. Amb la definició de coeficient adiabàtic $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, reescrivim l'equació:

$$e^{\frac{S_2 - S_1}{nc_v}} = e^{\frac{S_2 - S_1}{c_v}} = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} \rightarrow \boxed{P_2 V_2^{\gamma} e^{-S_2/c_v} = P_1 V_1^{\gamma} e^{-S_1/c_v}}$$

Si el procés reversible és politròpic (és a dir un procés en que la capacitat calorífica és constant), aleshores, $d'Q = n c dT = TdS$. Per tant:

$$\frac{dS}{n} = c \frac{dT}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV \rightarrow (c - c_v) \frac{dT}{T} = (c_p - c_v) \frac{dV}{V}$$

Dividint per $(c - c_v)$ els dos membres, considerant totes les capacitats calorífiques constants, definint l'índex de politropia $np = \frac{(c_p - c)}{(c_v - c)}$, i integrant tenim:

$$Ln \frac{T_2}{T_1} = Ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{(c_p - c_v)}{(c - c_v)}} = Ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1 - np} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1 - np} \rightarrow \boxed{P_2 V_2^{np} = P_1 V_1^{np}}$$

Com $c \geq 0$, aleshores també $np \geq 0$. Per tant, $0 \leq np \leq \infty$.

Des de la definició d' np i fent ús de la relació de Mayer podem expressar c en termes de c_v : $c = \frac{n - \gamma}{n - 1} c_v$. Aleshores tenim:

$np = 0$	$c = \gamma c_v = c_p$	$PV^0 = ct \rightarrow P = ct$	isòbar
$np = 1$	$c = \infty$	$PV = ct$	isoterm
$np = \gamma$	$c = 0$	$PV^{\gamma} = ct$	adiabàtic
$np = \infty$	$c = c_v$	$PV^{np} = ct \rightarrow$ $P^{1/np} V = ct' \xrightarrow{np \rightarrow \infty}$ $P^0 V = ct' \rightarrow V = ct'$	isocor

Des de l'equació general, $P_2 V_2^{\gamma} e^{-S_2/c_v} = P_1 V_1^{\gamma} e^{-S_1/c_v}$, si C és constant, i.e., $\Delta S = S_2 - S_1 = C Ln \frac{T_2}{T_1}$, tenim: $P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma} e^{\Delta S/c_v} = P_1 V_1^{\gamma} e^{\frac{C}{c_v} Ln \frac{T_2}{T_1}} = P_1 V_1^{\gamma} e^{\frac{np - \gamma}{np - 1} Ln \frac{T_2}{T_1}} = P_1 V_1^{\gamma} e^{\frac{np - \gamma}{np - 1} Ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}} = P_1 V_1^{\gamma} \left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right)^{\frac{np - \gamma}{np - 1}}$

Amb les identitats $(1 - \frac{np - \gamma}{np - 1}) = \frac{\gamma - 1}{np - 1}$, $(\gamma - \frac{np - \gamma}{np - 1}) = np \frac{\gamma - 1}{np - 1}$, tenim:

$$P_2^{\frac{\gamma - 1}{np - 1}} V_2^{np \frac{\gamma - 1}{np - 1}} = P_1^{\frac{\gamma - 1}{np - 1}} V_1^{np \frac{\gamma - 1}{np - 1}} \rightarrow \boxed{P_2 V_2^{np} = P_1 V_1^{np}}$$

En resum, equació general per a processos reversibles de gas ideal $PV^{\gamma} e^{-S/c_v} = ct$. Casos particulars: politròpic: $PV^{np} = ct$. Adiabàtic ($np = \gamma$): $PV^{\gamma} = ct$. Isoterm ($np = 1$): $PV = ct$.