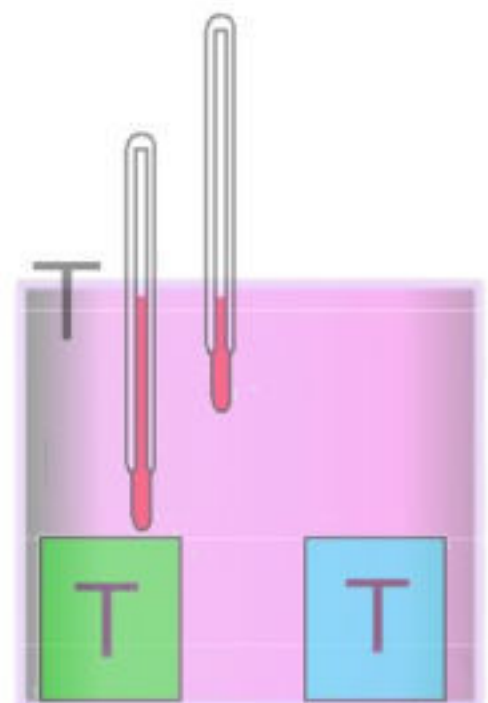


Termodinamica

Héctor Miguel
Palomares Maldonado



E_1



E_2





Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Licenciatura en Física y Tecnología Avanzada
Academia de Matemáticas y Física

Termodinamica

Palomares Maldonado Héctor Miguel

Contents

1	Ley cero de la Termodinamica, Ecuacion de Estado Y Temperatura	2
2	Concepto de Trabajo en Termodinamica	5
3	Concepto de Energia y Primera Ley de la Termodinamica	15
4	Aplicaciones de la primera Ley de la Termodinamica	24
5	Segunda Ley de la Termodinamica	44

1 Ley cero de la Termodinamica, Ecuacion de Estado Y Temperatura

1. El punto de ebullición del cobre es de $2.300^{\circ}C$; exprése esta temperatura en:

- a) Grados Kelvin
- b) Grados Rankine
- c) Grados Fahrenheit

Solución:

a) la conversión de Grados Centigrados a kelvin se describe con la siguiente ecuación

$$^{\circ}k = T(^{\circ}C) + 273^{\circ}.15$$

$$T(^{\circ}k) = 2300^{\circ}C + 273^{\circ}.15$$

$$T(^{\circ}k) = 2573.15^{\circ}k$$

b) la conversión de Grados Centigrados a Rankine se describe con la siguiente ecuación

$$T(^{\circ}R) = \frac{9}{5}T(^{\circ}k)$$

Sustituyendo los grados kelvin de la conversión anterior:

$$T(^{\circ}R) = \frac{9}{5}(2573.15^{\circ}k)$$

$$T(^{\circ}R) = 4,631.67^{\circ}R$$

c) la conversión de Grados Centigrados a Fahrenheit se describe con la siguiente ecuación

$$T(^{\circ}F) = \frac{9}{5}T(^{\circ}C) + 32 \quad T(^{\circ}F) = T(^{\circ}R) - 459.67$$

$$T(^{\circ}F) = \frac{9}{5}(2300^{\circ}C) + 32$$

$$T(^{\circ}F) = 4172^{\circ}F$$

2. Dos termómetros idénticos, uno de Mercurio y otro de aceite, tienen el mismo volumen a $0^{\circ}C$. Encuéntrese la razón de las longitudes l de una división correspondiente a $1^{\circ}C$ en la escala del termómetro de Mercurio y l_1 de una división escala del termómetro de aceite. El coeficiente de expansión volumétrica del mercurio es β , y del aceite es β_1 pudiéndose considerar constantes en el intervalo de operación

Solución:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{\beta} \text{ el volumen es } V = Ah$$

$$\beta = \frac{1}{Ah} \left(\frac{\partial Ah}{\partial \theta} \right)$$

$$\beta = \frac{A}{Ah} \left(\frac{\partial h}{\partial \theta} \right)$$

$$\beta = \frac{1}{h} \left(\frac{\partial h}{\partial \theta} \right)$$

$$\beta \partial \theta = \frac{\partial h}{h}$$

Integrando

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \beta d\theta = \int_{h_1}^{h_2} \frac{dh}{h}$$

$$h_2 = l \quad h'_2 = l'$$

sustituyendo estos Datos en

$$\beta = \ln \frac{l}{h_1}$$

despejando h_1

$$h_1 = le^{\beta}$$

$$\beta' = \ln \frac{l'}{h_1}$$

$$\beta(\theta_2 - \theta_1) = \ln \frac{h_2}{h_1}$$

El problema nos dice que $\theta_2 - \theta_1 = 1^{\circ}$

para el Hg

$$\beta = \ln \frac{h_2}{h_1}$$

$$\text{y para el Aceite } \beta_1 = \ln \frac{h'_2}{h'_1}$$

a $0^{\circ}C$ se tiene que

$$h_1 = h'_1 =$$

La temperatura Inicial es la misma para el aceite y el mercurio. entonces las alturas iniciales en los termómetros deben ser las mismas. de lo contrario las alturas finales difieren por ser diferentes elementos

despejando h_1

$$h_1 = l'e^{\beta'}$$

igualando estás dos ecuaciones

$$le^{\beta} = l'e^{\beta'}$$

obteniendo la razón de l/l'

$$\frac{l}{l'} = e^{\beta - \beta'}$$

3. Discútase el comportamiento a diferentes temperaturas entre $0^\circ C$ y $10^\circ C$ de un termómetro de agua. ¿A qué temperaturas el termómetro leerá lo mismo? Úse la fórmula:

$$V_1 = 1 - 0.000061015t + 0.000007733t^2$$

para el volumen V del agua como función de la temperatura t . Considere al volumen en $0^\circ C$ como 1

Solución:

$$\frac{dV}{dT} = -0.000061015 + 0.000007733t$$

se puede observar que el volumen (mínimo) es cero cuando:

$$-0.000061015 + 0.000007733t = 0$$

$$0.000061015 = 0.000007733t$$

$$t = \frac{0.000061015}{0.000007733}$$

$$t = 3.947368421^\circ C$$

Vemos que $(2)(3.947368421^\circ C) = 7.894736842$ esta entre $0^\circ C$ y 10°

entonces de $0^\circ C$ a $3.947368421^\circ C$ y de $3.947368421^\circ C$ a 7.894736842

la lectura es la misma

4. Para la construcción de un termómetro se calienta un capilar descubierta con un bulbo donde se coloca la sustancia termométrica. Cuando la sustancia llega al extremo descubierta se sella el capilar. Posteriormente se calibra. ¿Es posible la calibración de este termómetro tomando solamente un punto fijo?

Solución:

No es posible ya que en cualquier medición se toman dos puntos de referencia, en el caso de los termómetros, el primer Punto fijo: es el punto de fusión del hielo y es el estado térmico en que aparecen en equilibrio los estados sólido y líquido del agua pura. y el Segundo punto fijo: es el punto de ebullición del agua y es el estado térmico del vapor de agua en ebullición.

5. Dos termómetros A y B , se introduce a una solución dada, obteniéndose lecturas que difieren entre sí por un grado centígrado ¿Cuál es la lectura correcta? ¿En qué se basa su contestación?

Solución:

La graduación supone que el instrumento se encuentra introducido totalmente en el recinto (superficie) cuya temperatura se quiere determinar; pero en muchas experiencias, parte de la columna está afuera y a temperatura mas baja, con lo que el grado señalado es inferior al real. eso quiere decir que si alguno de los termómetros no esta bien colocado en la superficie puede variar la temperatura, otro argumento es: si ambos Termómetros no estan calibrados en el mismo punto, va a variar la temperatura. asi que las lecturas de los termómetros A y B son las correctas

6. Una caja que contenía termómetros de la Academia de Florencia (1660) cuya escala es de 50° fue encontrada en dicha ciudad en el año de 1829. Se observa que los 50° florentinos (Fl) corresponden a $44^\circ R$ y que $0^\circ Fl = -15^\circ R$. Encuéntrese una expresión para convertir grados de la escala florentina a grados Kelvin ($^\circ K$)

$$T(^\circ K) = \frac{5}{9}(1.18T(^\circ Fl) - 15)$$

Solución:

la escala florentina es de $0^\circ Fl$ a $50^\circ fl$ hay 50° de diferencia

la escala R de $-15^\circ Fl$ a $44^\circ fl$ hay 59° de diferencia

Por regla de tres $\frac{50}{1} \rightarrow \frac{59}{T}, \frac{59}{50} = 1.18^\circ R$

Por lo tanto $1^\circ Fl = 1.18^\circ R$ pero la escala de R inicia en $-15R$ por lo tanto

$$T(^\circ R) = 1.18T(^\circ Fl) - 15$$

y tenemos que $T(^\circ K) = \frac{5}{9}T(^\circ R)$

$$\frac{9}{5}T(^\circ K) = 1.18T(^\circ Fl) - 15$$

$$T(^\circ K) = \frac{5}{9}[1.18T(^\circ Fl) - 15]$$

7. Un termómetro indica una temperatura t_0 al fundirse hielo y a una temperatura t_v , cuando el agua se convierte en vapor; las medidas anteriores fueron tomadas a una presión en mm de Hg . Encuéntrese una expresión para cierta temperatura t de otra escala, y para cualquier lectura intermedia t , del termómetro; considérese que el tubo del termómetro está dividido en volúmenes iguales por la graduación de la escala. El punto de ebullición del agua a una presión de p en mm de Hg es leen la escala de t .

$$t = t_v \frac{t_i - t_0}{t_v - t_0}$$

8. Un termómetro de hidrógeno con un volumen constante V_0 sufre un cambio de presión de P_0 . mm Hg a P_1 , mm de Hg, al calentarse de $\theta = 0^\circ C$ a θ_1 . Encuéntrese la temperatura θ_1 , del gas si el coeficiente de expansión volumétrica es β y el de compresibilidad iso-térmica es k .

2 Concepto de Trabajo en Termodinamica

1. La Compresibilidad del Hg es de $3.8 \times 10^{-6} \text{ (atm)}^{-1}$ a $0^\circ C$ y 1 atm de presión. A 4000 atm de presión y $0^\circ C$, es de $3.5 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$. Suponiendo que es constante con la temperatura, calcular el trabajo necesario para comprimir 10cm del metal de 1atm a 2000 atm isotérmicamente a $25^\circ C$. Se puede justificar la suposición de que κ_T es constante en este proceso? (Sugerencia: calcúlese $\frac{\Delta V}{V}$).

Solución:

el trabajo total es: $W_{t-f} = \int_t^f pV(-\kappa dp + \beta d\theta)$

a presión constante

$$W_{t-f} = -V\kappa \int_{p_i}^{p_f} dp \quad W_{t-f} = -\frac{V\kappa}{2}(p_f^2 - p_i^2)$$

Veamos que κ es el promedio

$$k = \frac{3.8 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1} + 3.5 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}}{2}$$

$$k = 3.56 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

Sustituyendo en la ecuación de trabajo

$$W = \frac{(0.01 \text{ lt})(3.65 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1})}{2} [(4 \times 10^6 - 0.000001 \times 10^{-6}) \text{ atm}^2]$$

$$W = 0.0729 \text{ lt atm}$$

$$1 \text{ atmósfera litro in calorías [it]} = 24.20106048 \text{ lt atm}$$

Por lo que:

$$W = (0.029 \text{ lt atm})(24.2010 \text{ lt atm}) = 1.7654 \text{ cal}$$

Tenemos que en coeficiente de compresibilidad es:

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right) \quad \frac{\Delta V}{V} = -\kappa p$$

Sustituyendo

$$\frac{\Delta V}{V} = (3.65 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1})(2000 \text{ atm} - 1 \text{ atm}) \quad \frac{\Delta V}{V} = 0.007296$$

Observemos que es despreciable, por lo que no se considera en el Cálculo anterior

2. 100g de benceno se comprimen de 10 a 100atm, a una temperatura constante de $20^\circ C$. La compresibilidad del benceno es $\kappa_\theta = 94 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ aproximadamente constante en el intervalo entre 1 y 100atm. Si la densidad del líquido a $20^\circ C$ es $\rho = g/cm^3$ calcúlese el trabajo reversible realizado el C_6H_6 en esta compresión.

Solución:

el trabajo es: $W = -\int p dv$ sabemos que $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\theta$

Sustituyendo dV en la integral

$$W = \kappa V \int_{p_i}^{p_f} p dp = \frac{\kappa V}{2}(p_f^2 - p_i^2)$$

Sabemos que la densidad es Masa sobre Volumen, Conociendo $\rho = 0.88 g/cm^3$ y $m = 100g$

$$V = \frac{100g}{0.88g/cm^3} = 113.63 cm^3 \quad 1 \text{ lt} \left(\frac{113.63 cm^3}{1000 cm^3} \right) = 0.11363 \text{ lt}$$

sustituyendo Obtenemos:

$$W = \frac{(94 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1})(0.11363 \text{ lt})}{2} (10000 \text{ atm}^2 - 100 \text{ atm}^2)$$

$$W = 5.2872039 \times 10^{-2} \text{ atm lt}$$

el Trabajo el Joules, 1 atmósfera litro en Joule = 101.325 atm

$$W = 5.2872039 \times 10^{-2} (101.325) J \quad W = 5.3572 J$$

$$1 \text{ atmósfera litro in calorías [it]} = 24.20106048 \text{ lt atm}$$

$$W = 5.2872039 \times 10^{-2} (24.2010 \text{ cal}) = 1.279556 \text{ cal}$$

3. 30g de nitrógeno que se encuentran a la temperatura de $40^{\circ}C$ y a la presión de 760mm de Hg se comprimen hasta un volumen de 15 litros. Hállese la temperatura y la presión del nitrógeno después de la compresión:
- Si se comprimió isotérmicamente.
 - Hállese el trabajo realizado sobre el gas.

Solución:

- a) La ecuación del gas ideal es en este caso $pV = n\mathcal{R}T$ sabemos que el num. de moles es

$$n = \frac{m}{M}$$

$$pV = \frac{m\mathcal{R}T}{M} \quad R = \frac{\mathcal{R}}{M} \quad R = \frac{0.82atmlt/mol^{\circ}k}{28gmol} \text{ Quedando:}$$

$$p_i V_i = mRT_1 \quad \text{En otro tiempo } p_f V_f = nRT = mRT_2$$

Como $nRT_1 = nRT_2$ Igualado estas ecuaciones

$$p_i V_i = p_f V_f$$

$$p_f = \frac{V_i}{V_f} p_i$$

Sustituyendo $p_i V_i = mRT_1$

$$p_f = \frac{mRT}{V_f}$$

Convirtiendo grados celsius $^{\circ}C$ a kelvin $^{\circ}K$

$$T(^{\circ}K) = T(^{\circ}C) + 273 \quad T(^{\circ}K) = 40 + 273 = 313^{\circ}K$$

Sustituyendo Datos

$$p_f = \frac{(30g)(0.82atm - lt/mol^{\circ}k)(313^{\circ}k)}{(28g - mol)(15lt)}$$

$$p_f = 1.83atm$$

- b) El Trabajo esta dado: $W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{mRT}{V_f} dV = mRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$

por otra parte

$$p_i V_i = mRT = (30g) \left(\frac{0.82atm * lt/mol^{\circ}k}{28g - mol} \right) (313^{\circ}k) = 27.49ltatm \text{ Si } p_1 = 1atm$$

$$V_i = \frac{mRT}{p_i} \quad V_i = 27.5lt$$

Sustituyendo en la ecuacion de trabajo

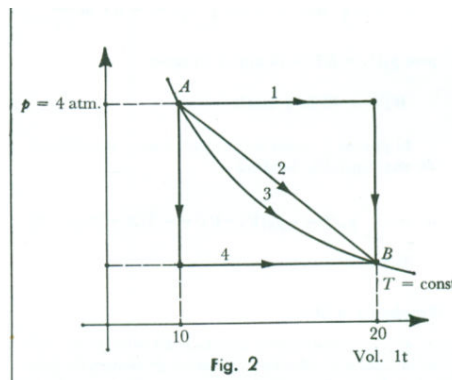
$$W = (30g) \left(\frac{0.82atm * lt/mol^{\circ}k}{28g - mol} \right) (313^{\circ}k) [2.3 \log_{10} \frac{15}{27.5}] = 63 \log_{10} \frac{15}{27.5} = -16.63lt-atm$$

El trabajo realizado de un agente externo a un gas es de $|W| = 16.63$

4. Un mol de gas ideal en un estado A, ocupa un volumen de 10 litros a la presión de 4atm. Posteriormente se expande hasta un estado B que tiene la misma temperatura inicial ocupando un saltares de 20 litros. Calcúlese el trabajo realizado por el sistema para los procesos que se indican en la figura, describiendo detalladamente cada uno de ellos. **Solución:**

Por ser un gas ideal

$$P_A V_A = P_B V_B$$



El proceso 1 consta de una expansión isobarica hasta el volumen de 20 litros y un enfriamiento isométrico

$$\text{hasta la temperatura } W_1 = \int_A^B p_A dV = p_A(V_B - V_A) = 4\text{atm}(20\text{lt} - 10\text{lt}) = 40\text{atm.lt}$$

El proceso 2 es una expansión según la trayectoria que une los puntos A y B y no se mantienen constantes las variables termodinámicas.

La pendiente de la Recta es:

$$M = -\frac{1}{5}$$

La ecuación de la recta es:

$$p = -\frac{1}{5}V + 6$$

El trabajo en el proceso 2 es:

$$W_2 = \int_A^B \left(-\frac{1}{5}V + 6\right) dV = \left[-\frac{V^2}{10} + 6V\right]_A^B$$

$$A = 10 \text{ y } B = 20$$

$$W_2 = \left[-\frac{V^2}{10} + 6V\right]_{10}^{20} = [-40\text{atm.lt} + 120\text{atm.lt}] - [-10\text{atm.lt} + 60\text{atm.lt}] = 80\text{atm.lt} - 50\text{atm.lt}$$

$$W_2 = 30\text{atm.lt}$$

El proceso 3 es una expansión isotérmica

$$W_3 = -\int_A^B p dV$$

$$\text{sustituyendo, } p = \frac{nRT}{V}$$

$$W_3 = -nRT \int_A^B \frac{dV}{V}$$

$$W_3 = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

pero $p_A V_A = nRT = 40\text{atm.lt}$ entonces:

$$W_3 = -40 \ln 2\text{atm.lt}$$

En el proceso 4, consta de un enfriamiento isométrico y de una expansión isobárica

$$W_4 = -\int_A^B p_B dV = -p_B(V_B - V_A) = -2\text{atm}(20\text{lt} - 10\text{lt}) = -20\text{atm.lt}$$

5. a) ¿Es el equivalente mecánico del calor I una cantidad física o simplemente un factor de conversión para convertir energía de unidades calorimétricas a unidades mecánicas o viceversa?. b) Un gas se mantiene a temperatura constante cuando sufre una expansión y realiza trabajo externo. ¿Varía la energía interna del gas durante este proceso? Si no ocurre eso, ¿cuál es la fuente de energía necesaria para realizar el trabajo?

Solución:

- a) Es una cantidad física

el concepto de equivalente mecánico del calor hace referencia a que el movimiento y el calor son mutuamente intercambiables, y que en todos los casos, una determinada cantidad de trabajo podría generar la misma cantidad de calor siempre que el trabajo hecho se convirtiese totalmente en energía calorífica. El equivalente mecánico del calor fue un concepto que tuvo un papel importante en el desarrollo y aceptación del principio de la conservación de la energía y en el establecimiento de la ciencia de la termodinámica

- b) la variación total de energía interna es igual a la suma de las cantidades de energía comunicadas al sistema en forma de calor y de trabajo $\Delta U = Q + W$
6. 1 mol de nitrógeno que se encuentra a la temperatura de $30^\circ C$ y a la presión de 1.5atm, se expande adiabáticamente y, al ocurrir esto, su presión baja hasta 1atm. hállese:
- a) La temperatura final.
- b) El trabajo realizado por el gas.

Solución:

- a) Para un proceso adiabático tenemos

$$P_f^{1-\gamma} T_f^\gamma = P_i^{1-\gamma} T_i^\gamma$$

$$\text{donde } \gamma = \frac{C_r}{C_v} = \frac{5}{3}$$

$$T_f^\gamma = \frac{P_i^{1-\gamma} T_i^\gamma}{P_f^{1-\gamma}} = \frac{P_i^{-2/3} T_i^{5/3}}{P_f^{-2/3}}$$

$$T_f^{5/3} = (1.5atm)^{-2/3} (atm)^{2/3} (303.15^\circ K)^{5/3}$$

$$T_f = (1.5atm)^{-2/5} (atm)^{2/5} (303.15^\circ K)$$

$$T_f = 257.76^\circ K$$

- b) El trabajo es:

$$W = \int P dV$$

$$PV^\gamma = nRT = C \text{ donde } C \text{ es constante } P = \frac{nRT}{V^\gamma}$$

$$W = - \int_{v_i}^{v_f} P dV = nRT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dV}{V^\gamma} = -nRT \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{v_i}^{v_f}$$

$$W = - \frac{nRT}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma})$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (P_i V_i - P_f V_f)$$

$$V_i = \frac{nRT_i}{P_i} \quad V_i = 16.5m^3 \quad V_f = \frac{nRT_f}{P_f} \quad V_f = 21.13m^3$$

$$W = \frac{-3}{2} [(1.5atm)(16.5m^3) - (1atm)(21.13m^3)]$$

$$W = -5.43m^3 atm$$

7. 10g de hidrógeno en condiciones normales se comprimen isotérmicamente hasta un volumen igual a $10 \times 10^{-3} m^3$.

- a) Hállese la presión y la temperatura del hidrógeno después de la compresión.
b) Hállese el trabajo de compresión.

Solución:

Tenemos para condiciones normales que

$$PV = nKT$$

donde $P = 1 atm$ y $T = 273.15^\circ K$ Para un proceso Isotérmico la temperatura es constante..

$$P_f = \frac{nKT}{V_f} = \frac{(10mol)(0.82atm * lt/mol^\circ k)(273^\circ k)}{10 \times 10^{-3} m^3}$$

$$P_f = 22.398 \times 10^3 atm$$

$$W = \int_{v_i}^{v_f} PdV = nRT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$W = (10mol)(0.082m^3atm/mol^\circ K)(273.15^\circ K)(4.5 \times 10^{-5})$$

$$W = 1 \times 10^{-2} m^3 atm$$

8. Un gas ideal a presión inicial p_i y volumen V_i , se enfría isométricamente hasta alcanzar una presión igual a la mitad de su valor inicial; se calienta a Temperatura constante hasta que el volumen alcanza un valor V_f , tal que en una compresión isotérmica final regrese a su estado inicial.

- a) Dibujar el proceso en un diagrama.
b) Calcular el trabajo neto realizado en este proceso para 1 mol de gas si $P_i = 6atm$ y $V_i = 10t$.

Solución:

tenemos que V es constante y $P_f = \frac{P_i}{2}$

$$W = nRT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dV}{V} - \frac{P_i}{2} \int_{v_i}^{v_f}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} - \frac{P_i}{2} (V_f - V_i)$$

$$W = 60atm \ln \left(\frac{3atm}{6atm} \right) - (6atm - 3atm)(10lt)$$

$$W = 11.58lt$$

9. Supongamos que un gas sufre una expansión de un estado inicial para el cual $p = 8atm$ y $V = 1lt$, siguiendo una trayectoria ($pV^{5/3} = \text{const}$). Calcúlese el trabajo necesario para expandir este gas hasta una presión $p = 2atm$ y ($1atm = 1.013 \times 10^5 \text{ newtons}/m^2$).

Solución:

$$C = p_i V_i^{5/3} = p_f V_f^{5/3}$$

$$V_f = \sqrt[3]{\left(\frac{(8atm)(1lt)^{5/3}}{2atm} \right)^5}$$

$$V_f = 2.29lt$$

Siendo constante la ecuación de estado:

$$C = p_i V_i^2 = (8atm)(1lt)^2 = 8atmlt^2$$

Calculando el trabajo

$$W = \int_{v_i}^{v_f} p dV = \int_{v_i}^{v_f} \frac{C}{V^{5/3}} dv = -C \left[-\frac{3}{2} V^{-2/3} \right]_{v_i}^{v_f}$$

$$W = 8atmlt^{5/3} \left(-\frac{3}{2} V_f^{-2/3} + \frac{3}{2} V_i^{-2/3} \right)$$

$$W = -5.11atm \text{ lt}$$

10. Calcúlese el trabajo necesario para expandir un gas de 10 a 2atm, siguiendo una trayectoria

$$pV^2 = C$$

si el volumen inicial es de 2lt

Solución:

A partir de la ecuación es estado determinamos el volumem final

$$C = p_i V_i^2 = p_f V_f^2$$

$$v_f = \sqrt{\frac{(10atm)(2lt)^2}{2atm}}$$

$$v_f = 4.47lt$$

Siendo la constante la ecuación de estado:

$$C = p_i V_i^2 = (10atm)(2lt)^2 = 40atmlt^2$$

Calculando el trabajo

$$W = \int_{v_i}^{v_f} p dV = \int_{v_i}^{v_f} \frac{C}{V^2} dv = - \left[\frac{C}{V} \right]_{v_i}^{v_f}$$

$$W = 40atmlt^2 \left(\frac{1}{4.47lt} - \frac{1}{2lt} \right)$$

$$W = -11.05atmlt$$

11. Demuéstrese que para una sustancia paramagnética que obedece la ley de Curie, el trabajo realizado durante una magnetización isotérmica y cuasiestática está dada por

$$W = -\frac{C}{2\theta}(\mathcal{H}_f^2 - \mathcal{H}_i^2)$$

Solución:

La ley de Curie es:

$$M = \frac{C}{\theta} \mathcal{H}$$

$$\mathcal{H} = \frac{\theta M}{C}$$

El trabajo para un Material Magnetico es

$$W = - \int \mu_0 \mathcal{H} dM$$

$$W = - \int \mu_0 \mathcal{H} dM$$

$$W = - \int_{M_i}^{M_f} \mu_0 \left(\frac{\theta M}{C} \right) dM$$

$$W = - \frac{\mu_0 \theta}{C} \int_{M_i}^{M_f} M dM$$

$$W = - \frac{\mu_0 \theta}{C} \left(\frac{M_f^2}{2} - \frac{M_i^2}{2} \right)$$

$$W = - \frac{\mu_0 \theta}{2C} \left[\left(\frac{C}{\theta} \mathcal{H} \right)^2 - \left(\frac{C}{\theta} \mathcal{H} \right)^2 \right]$$

$$W = - \frac{\mu_0 C}{2\theta} (\mathcal{H}_f^2 - \mathcal{H}_i^2)$$

12. Con gas ideal se encuentra en un estado de equilibrio a la temperatura T_1 y presión p_1 . El gas se expande reversiblemente hasta ocupar un volumen igual al doble de su volumen inicial. Durante esta expansión, T varía de tal manera que para cada estado intermedio, $p = kV^2$ donde k es una constante.
- Dibújese el proceso en un diagrama $p - V$
 - Calcúlese el trabajo realizado por el gas en términos de \mathcal{R} y T_1 .

Solución:

a) grafica

b) el trabajo para un gas ideal

$$W = - \int_{v_i}^{v_f} p dV$$

tenemos que la presión esta dada por $p = kV^2$

$$W = -k \int_{v_i}^{v_f} V^2 dV$$

integrando

$$W = -k \left(\frac{V_f^3}{3} - \frac{V_i^3}{3} \right)$$

$$W = -\frac{k}{3} (V_f^3 - V_i^3)$$

y como $V_f = 2V_i$ entonces $V_f^3 = 8V_i^3$

Por lo tanto

$$W = -\frac{k}{3} (8V_i^3 - V_i^3)$$

$$W = -\frac{7}{3} k V_i^3$$

para el estado inicial

$$p_i V_i = n \mathcal{R} \theta_i$$

pero $p_i = kV_i^2$

$$(kV_i^2) V_i^2 = n \mathcal{R} \theta_i$$

$$kV_i^3 = n \mathcal{R} \theta_i$$

para $n = 1$ (1 mol) El trabajo es

$$W = -\frac{7}{3} \mathcal{R} \theta_i$$

13. a) Calcúlese una expresión para el trabajo realizado por un mol de un gas que obedece la ecuación de estado de Beattie-Bridgman

$$p = \frac{RT(i - \epsilon)}{V^2} (V + B) - \frac{A}{V^2}$$

Cuando el gas se expande de V_i a V_f cuasiestática e isotérmica aquí,

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right) \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \quad y \quad \epsilon = \frac{C}{T^3 V}$$

donde A_0 , a , B_0 , b y C son constantes.

b) Para el helio, $A = 2.16$, $a = 0.06$, $B_0 = 0.0144$, $b = 0$ y $c = 0.004 \times 10^4$

¿Cuál es el trabajo realizado para expandir 10 moles de este gas cuando $V_f = 5V_i$ a $150^\circ K$ compárase el resultado si el Hg se comporta como un gas ideal

$$V_i = 1 \text{ lt}$$

Solución:

a)

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

Sustituyendo la presión:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{RT(i - \epsilon)}{V^2} (V + B) - \frac{A}{V^2} \right) dV$$

Obs 1.

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right) \quad \frac{A}{V^2} = \frac{A_0}{V^2} - \frac{aA_0}{V^3}$$

Obs 2.

$$(1 + \epsilon)(V + B) = \left(1 - \frac{C}{T^3 V} \right) \left(V + B_0 - \frac{B_0 b}{V} \right) = \left(V - \frac{C}{T^3} \right) (V^2 + B_0 V - B_0 b) \frac{1}{V^2}$$

(se multiplico por V y en el segundo termino se dividio por V

Multiplicando y Factorizando en terminos de V

$$= \left[V^3 + V^2 \left(B_0 - \frac{C}{T^3} \right) - V \left(\frac{B_0 C}{T^3} + B_0 b \right) + \frac{C b B_0}{T^2} \right] \frac{1}{V^2}$$

$$V + B_0 - \frac{C}{T^3} - \frac{B_0}{V} \left(\frac{C}{T^3} + b \right) + \frac{C b B_0}{T^2 V^2}$$

Sustituyendo y multiplicando por 1/V⁴

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} RT \left[\frac{1}{V} + \frac{1}{V^2} \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C}{T^3} \right) - \frac{B_0}{V^3} \left(\frac{C}{T^3} - \frac{aA_0}{B_0 RT} + b \right) + \frac{C b B_0}{T^3 V^2} \right] dV$$

resolviendo la integral

$$\begin{aligned} W = -RT & \left[\ln \frac{V_f}{V_i} - \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C}{T^3} \right) \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) \right. \\ & - B_0 \left(\frac{C}{T^3} - \frac{aA_0}{B_0 RT} + b \right) \left(\frac{1}{2V_f^2} - \frac{1}{2V_i^2} \right) \\ & \left. - \frac{C b B_0}{T^3} \left(\frac{1}{V_f^3} - \frac{1}{V_i^3} \right) \right] \end{aligned}$$

El primer termino es el Trabajo de un gas ideal

$$W - W_{id} = RT \left[\left(B_0 - A - \frac{A_0}{RT} \right) \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) + \dots \right]$$

b)

$$W_{id} = -nRT \ln 5 = -(1)(0.082)(1.5 \times 10^2)(0.7)(2.3) = -198 \text{ atm.lt}$$

$$W = -197.96 - 123 \left[-0.003(0.8) - \frac{1}{2}(0.001 + 1 \times 10^{-7}(-0.96)) \right]$$

$$W = 197.96 - 123(123(-0.0024 - 0.0005)) = 198.3167 \text{ atm.lt}$$

$$W_{BB} = -198.3167 \text{ atm lt}$$

16. Obtener la expresión para el trabajo realizado por un gas que obedece la ecuación de estado de Dietrich

$$p(V-b)e^{n/RTV} = RT$$

cuando se expande isotérmicamente a un volumen $V_f = xV_i$ donde $x > 0$

Solución:

De la expansión en serie

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!}$$

tomamos los dos primeros terminos, donde $x = \frac{n}{RTV}$

$$p(V-b)(1+x) = RT$$

$$p = \frac{RT}{(v-b)} \frac{1}{(1+x)}$$

$$p = \frac{RT}{v-b}(1+x)$$

$$W = - \int_{v_i}^{v_f} p dV$$

$$W = - \frac{RT}{V-b} \left(1 - \frac{a}{RTV}\right) dV$$

$$W = -RT \int \frac{dv}{V-b} + \int \frac{adV}{v(b-V)}$$

$$W = -RT \ln \left(i \frac{V_f - b}{V_i - b} \right) + \int \frac{adV}{v(b-V)}$$

Integrando por fracciones parciales

$$\frac{1}{V(V-b)} = \frac{A}{V} + \frac{B}{V-b} = \frac{A(V-b) + BV}{V} (V-b) = \frac{(B+A)V - Ab}{V(V-b)}$$

$$B+A=0 \text{ y } -Ab=1 \quad A=-B \quad A=-\frac{1}{b} \text{ y } B=\frac{1}{b}$$

$$W = -RT \ln \left(i \frac{V_f - b}{V_i - b} \right) + \int \left[-\frac{1}{bV} + \frac{1}{b(V-b)} \right]$$

$$W = -RT \ln \left(i \frac{V_f - b}{V_i - b} \right) + \frac{a}{b} \left[-\ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + \ln \left(\frac{V_f - b}{V_i - b} \right) \right]$$

$$W = -RT \ln \left(i \frac{V_f - b}{V_i - b} \right) - \frac{a}{b} \ln \frac{V_f(V_f - b)}{V_i(V_i - b)}$$

14. Un sólido dieléctrico e isotrópico con una permitividad eléctrica ε se coloca entre las placas, de área A , de un condensador. La distancia entre las placas es d . Si la densidad de carga es $\pm\sigma$ muéstre :

- a) Que el trabajo necesario que el campo $\bar{\varepsilon}$ de las placas del condensador actuando para producir una polarización $\bar{\mathcal{P}}$, es

$$dW = -\frac{1}{4\pi}\bar{\varepsilon} \cdot d\bar{\mathcal{D}}$$

donde $\bar{\mathcal{D}}$ es el campo de inducción

- b Muéstre que

$$d'W = -d\left(\frac{\varepsilon^2}{8\pi}\right) - \bar{\varepsilon} \cdot d\bar{\mathcal{P}}$$

e interprétese físicamente cada término

Solución:

La intensidad del campo electrico esta dada

$$\varepsilon = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon}$$

el Voltaje es $V = \varepsilon l = \frac{4\pi\sigma l}{\epsilon}$,

$$dW = Vdq$$

$$dW = -\varepsilon l dE$$

Dada la siguiente relacion $q = A\sigma$ rescribiendo $dq = Ad\sigma$

$$dW = -\varepsilon l Ad\sigma$$

para $\sigma = \frac{\mathcal{D}}{4\pi}$

$$dW = -\varepsilon l A \frac{\mathcal{D}}{4\pi} = -\frac{V}{4\pi}\varepsilon d\mathcal{D}$$

Para $v = 1$ obtenemes

$$dW = -\frac{1}{4\pi}\varepsilon d\mathcal{D}$$

15. a) Exprésense los resultados del problema anterior en términos de la capacitancia c del condensador y en unidades MKS. b) Para un dielectrico colocado entre las placas del condensador, se observa que el potencial a través de ellas disminuye de 1000 a 800volts. Si el área de cada placa es de $1m^2$ calcúlese el trabajo realizado en polarizar el material, $c = 10^{-6}$ faradios.

Solución:

- a)

$$W = -\int_0^Q \frac{q}{C} dq$$

$$W = -\frac{1}{C} \int_0^Q q dq$$

$$W = -\frac{1}{2C} q^2 \Big|_0^Q$$

$$W = -\frac{Q^2}{2C}$$

sabemos que la capacitancia se puede ver como $C = \frac{Q}{V}$ proporcional a la carga inversamente proporcional al voltaje

$$W = -\frac{1}{2}CV^2$$

b) tenemos

$$W = -\frac{1}{2}CV^2$$

y dado una diferencia de potencial $\delta V = -200V$, Sustituyendo

$$W = -\frac{1}{2}(10^6 f)(40000V^2)$$

$$W = -0.02J$$

3 Concepto de Energia y Primera Ley de la Termodinamica

1. Un cable Cu, sólido, utilizado como conductor eléctrico, se rodea de una capa de asbesto para protegerlo de la intemperie. A fin de probar sus propiedades mecánicas es sometido a una cierta tensión T y mediante un termopar se detecta un pequeño aumento en la temperatura, tomando al cable como sistema.

a) ¿Hay transferencia de calor con sus alrededores?

b) ¿Qué ocurre a la energía interna?

Solución:

(a) No. El sistema es adiabático.

(b) Se convierte en trabajo eléctrico.

2. Supóngase un recipiente (caja negra) en el cual entra una cierta masa de fluido a una altura h_1 del suelo y sale a una altura diferente h_2 . Puede absorber calor Q y realizar un trabajo mecánico W . Supongamos también que la rapidez (variación en la unidad de tiempo) de la transferencia de calor y la realización de trabajo son constantes y que el estado termodinámico del fluido no cambia en el tiempo. Si el fluido entra a presión p , con velocidad c_1 , sale con presión p_2 y velocidad c_2 , en estas condiciones (régimen estacionado), la ecuación de conservación de la energía toma la forma:

$$\left(h_1 + \frac{1}{2}c_1^2 + gH\right) - \left(h_2 + \frac{1}{2}c_2^2 + gH_2\right) - W + Q = 0$$

donde $h_i = u_i + pV$, ($i = 1, 2$) (la entalpia por unidad de masa y g es la aceleración producida por la gravedad)

Solución:

para fuerzas no conservativas

$$\Delta E = \sum W$$

tenemos que el trabajo se describe por

$$\sum W = F_1 \Delta S_1 \cos \theta + F_2 \Delta S_2 \cos \theta$$

$$\sum W = F_1 \Delta S_1 - F_2 \Delta S_2$$

la presión se define: $P = \frac{F}{A}$, Sustituyendo la fuerza

$$\sum W = P_1 A_1 \Delta S_1 - P_2 A_2 \Delta S_2$$

$$\sum W = P_1 V_1 - P_2 \Delta V_2$$

la cantidad de masa que se desplaza al principio es la misma que la que se desplaza al final

$$m_1 = m_2$$

$$P_1 V_1 = P_2 \Delta V_2 \implies \Delta V_1 = V_2 = \Delta V$$

$$\sum W = (P_1 - P_2) \Delta V$$

la energia Mecanica se define

$$\Delta E = k_2 + U_2 - (k_1 + U_1)$$

$$\Delta E = k + \Delta U$$

la energia cientica es

$$\Delta k = \frac{1}{2}m(c_2^2 - c_1^2)$$

y La energia Potecial es

$$\Delta U = mg(H_2 - H_1)$$

y la Entalpia es $\Delta h = \Delta U + \Delta W$

La primera ley de la termodinamica nos dice

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W$$

$$(H_2 + k_2 + U_2) - (H_1 + k_1 + U_1) = \Delta Q - \Delta W$$

$$(H_2 + k_2 + U_2) - (H_1 + k_1 + U_1) + \Delta W - \Delta Q = 0$$

$$\left(U_2 + p_1 V_1 + \frac{1}{2}mc_2^2 + mgH_2 \right) - \left(U_1 + p_1 V_1 + \frac{1}{2}mc_1^2 + mgH_1 \right) + W - Q = 0$$

$$\left(h + \frac{1}{2}mc_2^2 + mgH_2 \right) - \left(h + \frac{1}{2}mc_1^2 + mgH_1 \right) + W - Q = 0$$

3. Un cuerpo de masa igual a $0.5kg$ se lanza en una dirección vertical con una velocidad de $10km/seg$. En el punto donde su velocidad disminuye a la mitad, 10% de la pérdida en energía cinética ha sido trasferida al cuerpo, en forma de calor y su elevación aumenta en $1km$. Calcúlese la cantidad de trabajo que se ha realizado contra la atmósfera.

Solución:

Por el Problema anterior

$$\sum W = F_1 \Delta S_1 \cos \theta + F_2 \Delta S_2 \cos \theta$$

$$\sum W = F_1 \Delta S_1 - F_2 \Delta S_2$$

la presión se define: $P = \frac{F}{A}$, Sutiluyendo la fuerza

$$\sum W = P_{A1} S_1 - P_{A2} \Delta S_2$$

$$\sum W = P V_1 - P \Delta V_2$$

la cantidad de masa que se desplaza al principio es la misma que la que se desplaza al final

$$m_1 = m_2$$

$$P_1 V_1 = P_2 \Delta V_2 \implies \Delta V_1 = V_2$$

$$\sum W = P(V_2 - V_1) = 0$$

$$E = Q - W$$

$$W = Q - (U_2 - U_1) - mg(H_2 - H_1) - \frac{1}{2}m(c_2^2 - c_1^2)$$

Ademas $\Delta U = Q_r$, Sustituyendo

$$W = -(0.5kg)(9.8m/s^2)(1000m) - \frac{(0.5kg)((5 \times 10^3 m/s)^2 - (10 \times 10 m/s^2)^2)}{2}$$

$$W = -4.9 \times 10^3 kgm^2/s^2 + 18.75 \times 10^6 kgm^2/s^2$$

6

$$W \approx 18.75 \times 10^6 J$$

4. Cuando se evapora una cierta cantidad de agua en contacto con la atmósfera, hay un cambio en el volumen y, por tanto, se realiza una cantidad de trabajo. Este fenómeno requiere, sin embargo, la inyección de calor al agua que proviene de la atmósfera misma, o de otra fuente externa. ¿Son iguales estas cantidades? Analícese la respuesta tomando 10lt a 100°C . El calor latente de evaporación del agua es de 22.6×10^5 Joules/kg.

Solución:

el Trabajo es:

$$W = \int_{v_i}^{v_f} p dV$$

considerando que $v_i = 0$ y que es un gas ideal, tenemos:

$$W = -pV_f$$

$$W = -nRT_f$$

donde el numero de moles es:

$$n = \frac{M}{m} = \frac{10000g}{1.801528g/mol} = 555mol$$

Sustituyendo

$$W = -555mol(8.3148 \times 10^5 J/k.mol)(373.15^\circ k)$$

$$W = -17.22 \times 10^5 J$$

$$W = -4.12cal$$

5. El calor de fusión del agua sólida es de $80cal/g$ a 0°C y las densidades del hielo y líquido son de $0.91g/cm^3$ y $1g/cm^3$ respectivamente. ¿Cuál es el cambio en la energía interna de $1mol$ de agua al fundirse a 0°C y 1 atm de presión?

Solución:

El Calor es:

$$Q = Q_f nM$$

$$Q = (80cal/g)(1mol)(18g/mol)$$

$$Q = 1440cal$$

sabemos que el trabajo para un gas ideal es

$$W = -p\Delta V$$

y $V = \frac{m}{D}$ o $\Delta = \frac{m}{\Delta D}$ sustituyendo

$$W = -pm \left(\frac{1}{D_f} - \frac{1}{D_i} \right)$$

Haciendo las conversiones y sustituyendo

$$W = -(101325Pa)(1m^3/g - 1.09m^3/g)(18g)$$

$$W = 1.641J$$

convirtiendo a Calorias $1J = 0,239005736137667cal$.

$$W = 0.3922cal$$

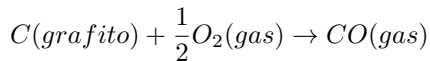
La Energia Interna es

$$U = Q + W$$

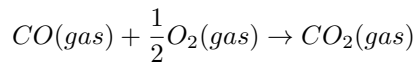
$$U = 1440cal + 0.3922cal$$

$$U = 1440.4cal$$

6. En cursos de química elemental se afirma que en 1840, Hess enunció una ley que lleva su nombre, la cual establece que el calor absorbido o emitido por una reacción química es el mismo, independientemente de que la reacción ocurra en uno o varios pasos. a) Demuéstrese esta afirmación para reacciones isobáricas e isométricas a partir de la primera ley de la termodinámica. b) Calcúlese el calor de formación del CO , gaseoso a $25^\circ C$ a partir de sus elementos, sabiendo que a $298^\circ K$,



$$Q_{298} = -26.42 \text{ cal/mol}$$



$$Q_{298} = -67.64 \text{ kcal/mol}$$

Solución:

- a) de la primer ley de la termodinamica Obtenemos

$$U = \Delta Q + \Delta W$$

para un gas ideal

$$U = \Delta Q + P\Delta V$$

si de los $R \rightarrow P \Rightarrow V_P - V_R = 0$ entonces $P\Delta V = 0$

$$\Delta U = Q_v$$

para una reaccion isobarica la Entalpia se define

$$H = U + PV$$

si de los $R \rightarrow P \Rightarrow P_P - P_R = 0$ entonces $\Delta PV = 0$

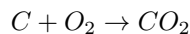
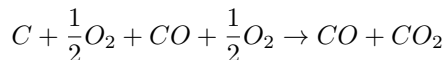
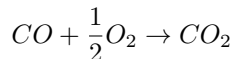
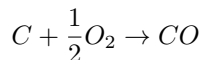
$$\Delta U = Q_p$$

Por lo que

$$H = U$$

$$Q_p = Q_v$$

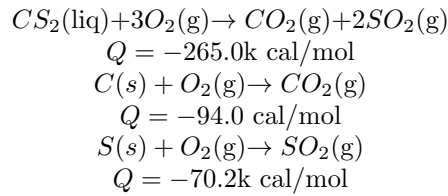
- b)



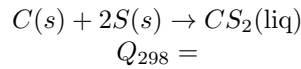
$$Q_1 + Q_2 = -26.42 \text{ cal/mol} - 67.64 \text{ kcal/mol} = -94.06 \text{ kcal/mol}$$

$$Q_1 + Q_2 = -94.06 \text{ kcal/mol}$$

7. A partir de las siguientes reacciones



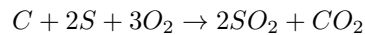
y habiéndose obtenido todos estos datos a $298^\circ K$, calcúlese el calor de formación del bisulfuro de carbono líquido, a partir de sus elementos



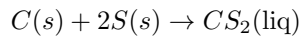
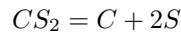
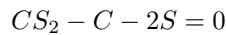
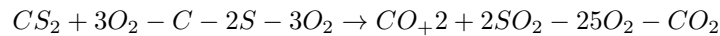
Solución:



sumamos $*2\text{Ec}(3) + \text{Ec}(2)$



esto se resta a la Ec(1)



$$Q = Q_1 - (2Q_3 + Q_2) = -265 - (-140.4 - 94)$$

$$Q = Q_1 - (2Q_3 + Q_2) = -30.6$$

$$Q = -30.6 \frac{\text{°k.Cal}}{\text{mol}}$$

8. Un gas se mantiene a temperatura constante cuando sufre una expansión; es decir, cuando realiza trabajo externo. ¿Varía la energía interna del gas en tal proceso? Si no sucede así, ¿cuál es la fuente de energía necesaria para realizar ese trabajo?

Solución:

la energía interna está dada por

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV$$

la energía interna no depende del cambio de temperatura.

debido al movimiento del sistema puede generar otro tipo de energía, ejemplo, Energía Cinética, Potencial, vibracional.

9. a) La primera ley de la termodinámica suele enunciarse de la forma siguiente: Es imposible construir un proceso que, operando en ciclos, no tenga otro efecto sobre sus alrededores que la producción de trabajo. Utilícese la primera ley, en su forma convencional, para probar si este enunciado es o no correcto.
- b) Un sistema cambia de estado mediante un proceso dado. Se afirma que intercambia una cantidad de calor Q con sus alrededores, realiza un trabajo W y finalmente que Q y W dependen, de la trayectoria del proceso, la eficiencia de una máquina mediante la cual se realiza dicho proceso y la temperatura de las fuentes. Discútase esta afirmación y conclúyase si es verdadera o falsa.

Solución:

- a) Sabemos que la energía interna es una función de punto, en este caso $Q = \Omega$ en un proceso cíclico, es decir produce trabajo en forma de calor
- b) Nos dice que el trabajo el Calor dependen de la trayectoria, y también depende de la temperatura como al igual que la energía.
La eficiencia de las máquinas Dependen de la energía. pero estas máquinas realizan calor y trabajo, y obtienen energía, Esto se establece en la segunda ley de la Termodinámica
10. a) Muéstrase que si en el enunciado de la primera ley de la termodinámica se incluyen cambios en las energías cinética y potencial del sistema, ésta toma la forma $\Delta U = Q + W$ donde $U = U_{CIN} + E_{pot} + U$
- b) Utilícese esta forma para probar que si un bloque de masa m resbala por un plano inclinado de altura h , hasta alcanzar el reposo, el aumento en la energía interna del bloque = flujo de calor a través de su superficie, hacia su interior.
- c) Analícese lo que ocurre si una bola de masa m cae al suelo sin rebotar y cuando dos cuerpos a diferentes temperaturas alcanzan el equilibrio térmico.

Solución:

- a) la primera ley de la Termodinámica establece que la energía es igual al trabajo y calor del sistema que se este estudiando.

$$E = Q + W$$

La energía se puede manifestar como cinética, potencial, Interna etc.

$$\sum E = K + P + U$$

su sustituyendo en la ecuación anterior

$$K + P + U = Q + W$$

- b) Desde el punto de vista de la Mecánica, Tenemos

$$W = K + P$$

donde k es la energía cinética $k = \frac{1}{2}mv^2$ y $P = mgh$. tenemos:

$$K + P + U = Q + W$$

Sustituyendo el trabajo que realiza el bloque

$$K + P + U = Q + K + P$$

$$U = Q$$

11. a) Una corriente eléctrica existe a través de un resistor que está sumergido en agua corriente. Si se considera el resistor como sistema:
- ¿Hay flujo de calor hacia el resistor?
 - ¿Hay flujo de calor al agua?
 - ¿Se efectúa un trabajo sobre el resistor?
 - Suponiendo que las coordenadas del resistor no cambian, aplíquese al proceso la primera ley.
- b) Explíquese cualitativamente por qué el calor específico a presión constante es mayor que el calor específico a volumen constante.

Solución:

- Si, el flujo de calor pasa por el agua, llega al resistor y este se calienta
- si
- no, el resistor efectúa trabajo en forma de calor
- del inciso anterior

$$Q = IV$$

De la primera ley de la Termodinámica

$$W = Q$$

$$W = IV$$

sabemos $v = IR$, Entonces el trabajo que realiza un resistor es

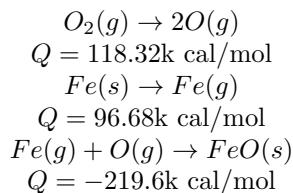
$$W = I^2 R$$

12. Una máquina de combustión interna puede considerarse someramente, como un dispositivo en el cual aire y combustible se queman en un recipiente de paredes metálicas que están en contacto con la atmósfera. Durante la combustión las paredes del recipiente aumentan su temperatura. Tomando el aire y el combustible como sistema termodinámico, indique:
- ¿Hay transferencia de calor con sus alrededores?
 - ¿Se realiza trabajo?
 - ¿Que signo tiene ΔU y cómo varía en el proceso?

Solución:

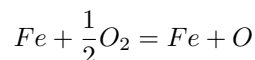
- Si, las paredes del metal transfieren calor
- Si, existe un trabajo
- Como realiza un trabajo hacia los alrededores y transfiere calor $\Delta U = -(Q + W)$ o bien $-\Delta U = Q + W$

13. A 25°C , las siguientes reacciones ocurren con los respectivos calores,

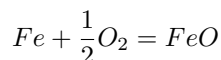


Calcule el calor de formación del $\text{FeO}(s)$. Escribase claramente la reacción:

Solución:



sustituyendo el otro compuesto químico



$$Q_T = 0.5Q_1 + Q_2 = 5.16\text{kcal/mol} + 96.68 - \text{kcal/mol} = 155.84\text{kcal/mol}$$

14. Los calores de formación del alcohol etílico, el CO_2 gaseoso y el agua en fase líquida son, respectivamente, a $25^\circ C$, $-65.9kcal/mol$, $94kcal/mol$ y $-68.3kcal/mol$. Calcúlese el calor de combustión del alcohol etílico.

Solución:



$$Q = -94kcal/mol$$

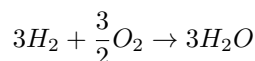


$$Q_2 = -68.3kcal/mol$$

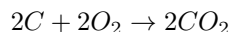


$$Q_3 = -65.9kcal/mol$$

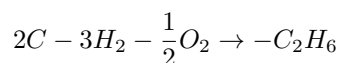
multiplicar ec(5) por 3



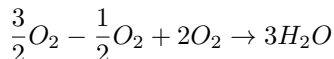
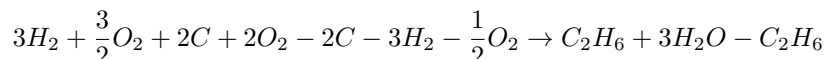
multiplicar ec(4) por 2



multiplicar ec(6) por -1



Sumando Algebraicamente

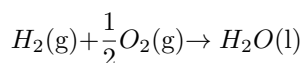


$$Q_4 = 2Q_1 + 3Q_2 - Q_3$$

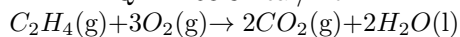
$$Q_4 = 1 - 88.204.9 + 65.9$$

$$Q_4 = -327k.cal/mol$$

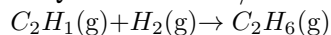
15. La combustión completa de un hidrocarburo es su conversión total en bióxido de carbono y agua. A partir de los siguientes datos, a $298^\circ K$.



$$Q = -68.3k cal/mol$$



$$Q = -337.3k cal/mol$$

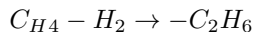
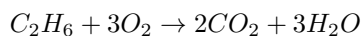


$$Q = -32.8k cal/mol$$

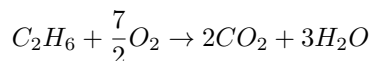
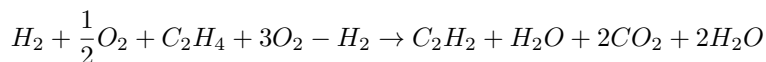
Calcúlese el calor de combustión del etano

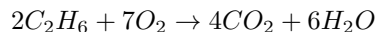
Solución:

Etanol C_2H_6 combustion del etanol



Sumando





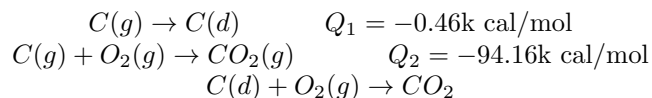
$$Q_T = Q_1 + Q_2 - Q_3$$

$$Q_T = -68.3k.cal/mol - 337.5k.cal/mol + 32.8k.cal/mol$$

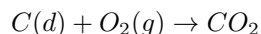
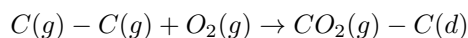
$$Q_T = -372.88k.cal/mol$$

16. Sabiendo que el calor de transición entre el grafito y el diamante a $25^\circ C$ es de $-0.46kcal/mol$ y del calor de formación del CO a partir del grafito, dato ya mencionado en un problema anterior, encontrar el calor de formación del CO_2 a partir del diamante.

Solución:



Sumando

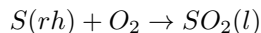


$$Q_2 - Q_1 = -94,16k.cal/mol + 0.46k.cal/mol$$

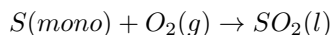
$$Q_2 - Q_1 = -93.7k.cal/mol$$

17. A partir de los calores de formación del SO_2 usando azufre rómbico $S(rh)$ y azufre monoclinico $S(mono)$, que son de -70.96 y $-70.88kcal/mol$ encontrar el calor de transición entre ambas variedades de azufre.

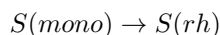
Solución:



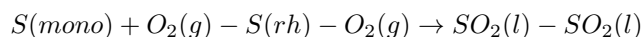
$$Q_1 = 70.96k.cal/mol$$



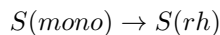
$$Q_2 = 70.88k.cal/mol$$



sumando las primeras reacciones Ec(2)-Ec(1)



simplificando



$$Q_2 - Q_1 = -70.88k.cal/mol + 70.96k.cal/mol$$

$$Q_2 - Q_1 = 0.08k.cal/mol$$

18. Por un dueto horizontal, 5" de diámetro, fluye un gas, estando el tubo aislado perfectamente del exterior para evitar pérdidas de calor. En una sección del mismo, la presión es de 10 atm, y el volumen específico del fluido, de $3.86m^3/kg$ y $h = 47.52$ julios/kg. En otra sección posterior la fricción ha provocado una caída de presión de 2 atms; el volumen específico es de $4.16g^{-1}m^3$ y $h = 46.71$ julios/kg. Encuéntrense las velocidades del fluido con cada sección y el flujo de gas en kg/seg.

Solución:

4 Aplicaciones de la primera Ley de la Termodinamica

1. Una máquina térmica opera entre $127^{\circ}C$ y $27^{\circ}C$. Calcúlese la máxima eficiencia que puede alcanzar. ¿Cuánto calor debe tomar a $127^{\circ}C$ y qué trabajo produce, si su eficiencia sólo alcanza al 15%? Supóngase

$$Q_1 = 100cal$$

Solución:

la eficiencia esta dada:

$$\eta = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

tenemos: $\theta_1 = 27^{\circ}C = 300^{\circ}K$

$\theta_2 = 127^{\circ}C = 400^{\circ}K$

sustituyendo:

$$\eta = 1 - \frac{3}{4}$$

$$\eta = \frac{1}{4}$$

$$\eta = 25\%$$

$$\eta = 15\% = \frac{W}{Q_2}$$

$$W = Q_2 - Q_1$$

$$0.15 = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

$$0.15Q_2 = Q_2 - Q_1$$

$$0.85Q_2 = Q_1$$

como $Q_1 = 100cal$ entonces Q_2 es:

$$Q_2 = \frac{100cal}{0.85}$$

$$Q_2 = 117.64cal$$

teniamos que el trabajo es:

$$W = Q_2 - Q_1$$

Sustituyendo resultados anteriores

$$W = 117 - 64cal - 100.0cal$$

$$W = 17.64cal$$

2. Un gas diatómico a la presión $p = 0.5 \text{ atm}$, ocupa el volumen $V_1 = 0.5 \text{ lt}$. Este gas se comprime adiabáticamente hasta el volumen V_2 y la presión p_2 y después, manteniendo constante el volumen V_2 , se enfría hasta la temperatura inicial. Al hacer esto su presión llega a ser igual a $p_0 = 1 \text{ atm}$

- a) Dibujase el diagrama de esta transformación
b) Hallase el volumen V_2 y la presión p_2

Solución :

sabemos que

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

de la ley de los gases ideales

$$P_1 V_1 = nRT \quad P_0 V_2 = nRT$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_0}$$

$$V_2 = \frac{(0.5 \text{ atm})(0.5 \text{ lt})}{1 \text{ atm}} = 0.25 \text{ lt}$$

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$p_2 = 0.5 \text{ atm} \left(\frac{0.5}{0.25} \right)^{1.4}$$

$$p_2 = 1.31 \text{ atm}$$

3. Para un gas ideal, la energía es independiente del volumen; esto es, $(\partial U / \partial V)_\theta = 0$ de forma que $U = U(\theta)$. Si se define la entalpia como

$$H = U + pV$$

Demostrar que para un gas ideal

$$H = H(\theta)$$

Solucion:

$$dH = dU + d(pV)$$

la ecuacion para describir un gas ideal es $PV = nR\theta$

$$dH = dU + d(nR\theta)$$

$$dH = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_v d\theta + nR d\theta$$

$$dH = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_v + nR \right] d\theta$$

Dividiendo por ∂V

$$\frac{dH}{dV} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_v + nR \right] \frac{d\theta}{dV}$$

a $\theta = \text{cte}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_\theta = 0$$

Alternativamente $U = U(V, \theta)$; $H = H(V, \theta)$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_\theta dV + \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_V d\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + nR d\theta$$

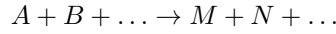
Por el calculo anterior:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = 0$$

Sabemos que $\left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V = C_v$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_V = C_v + nR$$

4. a Utilícese la definición de entalpia para demostrar que en una reacción química del tipo



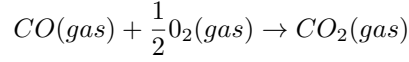
ocurriendo isobáricamente, el cambio neto en la entalpia de la reacción está dado por

$$\Delta H = \Delta H_0 \int \Delta C_p d\theta$$

donde ΔH_0 , es una constante y

$$\Delta C_p = \sum_{\text{reac}} C_p(\theta) = \sum_{\text{prod}} C_p(\theta)$$

Para la reacción



$$\Delta H_p = Q_{298^\circ K} = -67.64^\circ kcal/mol$$

Calcúlese ΔH_p a $350^\circ K$, sabiendo que

$$C_p(CO) = 6.42 + 1.665 \times 10^{-37}T - 1.96 \times 10^{-7}T^2 cal/mol$$

$$C_p(O_2) = 6.148 + 3.102 \times 10^{-3}T - 9.23 \times 10^{-7}T^2 cal/mol$$

$$C_p(CO_2) = 6.214 + 10.396 \times 10^{-3}T - 35.45 \times 10^{-7}T^2 cal/mol$$

siendo válidas estas expresiones, entre 300 y $1500^\circ K$.

Solución:

a) Podemos escribir la entalpia como:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

y el calor Como:

$$d'Q = dU + pdV$$

$$d'Q = dH - pdV - Vdp + pdV$$

Sabemos que

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta} \right)_\theta \equiv \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_\theta = \left(\frac{dH}{d\theta} \right)_\theta$$

si la presion es constante

$$C_p = \left(\frac{dH}{d\theta} \right)_\theta$$

$$dH = C_p d\theta$$

integrado respecto a H

$$H = \int C_p d\theta + H_0$$

donde H_0 es la constante de integracion rescribiendo la integral

$$H_A = \int C_p(A) d\theta + H_{0A}$$

$$H_M = \int C_p(M) d\theta + H_{0M}$$

El incremento de la suma de las entalpias

$$\Delta H = H_M + H_N + \dots - (H_A + H_B + \dots)$$

$$\Delta H = H = H_M + H_N + \dots - (H_A + H_B + \dots)$$

$$\Delta H = \sum_{\text{prod}} H_{0\text{prod}} + \int [C_p(M) + C_p(N) + \dots] d\theta - \left[\sum_{\text{react}} H_{0\text{prod}} + \int [C_p(A) + C_p(B) + \dots] d\theta \right]$$

$$\Delta H = \sum_{\text{prod}} H_{0\text{prod}} - \sum_{\text{react}} H_{0\text{prod}} + \int [(C_p(M) + C_p(N) + \dots) - (C_p(A) + C_p(B) + \dots)] d\theta$$

b)

$$\Delta C_p = 6.214 - (6.42 + 3.074) + 10.396 - (1.665 + 1.551) \times 10^{-3}\theta - 35.45 - (-1.96 - 4.61) \times 10^{-7}\theta^2$$

$$= -3.28 + 7.08 \times 10^{-3}\theta - 28.88 \times 10^{-7}\theta^2 \int \Delta C_p d\theta = 3.28\theta + \frac{7.08 \times 10^{-3}}{2}\theta^2 - \frac{28.88}{3} \times 10^{-7}\theta^3$$

$$\Delta H = \Delta H_0 - 3.28\theta + 3.54 \times 10^{-3}\theta^3 - 9.62 \times 10^{-7}\theta^3$$

para $\theta = 298^\circ K$, $\Delta H = -67640 \text{ cal/mol}$

$$\Delta H_0 = -67640' \text{ cal/mol} + 985 \text{ cal/mol} - 316 \text{ cal/mol} + 25.5 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_0 = -66945 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H = -66.945 \text{ cal/mol} - 3.28\theta + 3.54 \times 10^{-3}\theta^3 - 9.62 \times 10^{-7}\theta^3$$

si $\theta = 350^\circ K$

$$\Delta H = 66945 \text{ cal/mol} - 1150 \text{ cal/mol} + 440 \text{ cal/mol} - 415 \text{ cal/mol}$$

5. Una máquina térmica ideal opera según el ciclo de Carnot, con la particularidad de que el 75% del calor recibido de la fuente caliente lo cede a la fuente fría. La cantidad de calor que recibe de la fuente caliente es igual a 1.5 kcal. Hállense a) La eficiencia del ciclo. b) El trabajo que realiza en un ciclo completo.

Solución:

la eficiencia en el ciclo de Carnot se define como:

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$\eta = 1 - 0.75$$

$$\eta = 0.25$$

$$\eta = 25\%$$

el calor de la fuente fría es:

$$Q_2 = 0.75Q_1$$

$$Q_2 = (1.5 \times 10^3 \text{ cal})(0.75) = 1125 \text{ cal}$$

El trabajo en este proceso se describe como:

$$W = Q_1 - Q_2$$

$$W = 1500 \text{ cal} - 1125 \text{ cal}$$

$$W = 375 \text{ cal} = 1569000 \text{ J}$$

6. Una máquina térmica ideal que funciona según el ciclo de Carnot realiza un trabajo igual a $7.5 \times 10^4 J$. La temperatura de la fuente caliente es de $100^\circ C$ y la fuente de agua fría de $0^\circ C$. Hallase
- La eficiencia de la maquina
 - La cantidad de calor que la maquina recibe de la fuente caliente
 - La cantidad de calor que cede a la fuente fría

solucion:

sabemos que la eficiencia esta dada por:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\eta = 1 - \frac{273^\circ k}{373^\circ k}$$

$$\eta = 0.268$$

$$\eta = 26.8\%$$

de la primera ley de la termodinamica

$$U = Q - W$$

$$0 = Q_1 - Q_2 - W$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

La eficiencia tambien se puede ver como

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

sustituyendo Q_2

$$W = Q_1 - (1 - \eta)Q_1$$

$$W = [1 - (1 - \eta)]Q_1$$

$$Q_1 = \frac{W_1}{\eta}$$

$$Q_1 = \frac{7.5 \times 10^4 J}{0.268}$$

$$Q_1 = 279,850.7463 J$$

sustituyendo el valor numerico Q_1 en

$$W = Q_2 - Q_1$$

$$Q_2 = Q_1 - W$$

$$Q_2 = 279,850.7463 J - 74000 J$$

$$Q_2 = 204,850.7463 J$$

7. Una maquina frigorifica ideal opera según el ciclo de carnot, realizando un trabajo igual a $4 \times 10^4 J$ durante su funcionamiento toma calor de una fuente cuya temperatura es de $-10^\circ C$ y lo cede a otra fuente que tiene una temperatura igual a 15° Hallase
- El coeficiente de rendimiento
 - La cantidad de calor que se toma de la fuente fría en calorías
 - La cantidad de calor que se cede a la fuente caliente en calorías
- a) El coeficiente de rendmiento es

$$\eta = 1 - \frac{263^\circ k}{288^\circ k}$$

$$\eta = 0.08680555$$

$$\eta = 8.6\%$$

b) de la primera ley de la termodinamica

$$U = Q - W$$

$$0 = Q_1 - Q_2 - W$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

La eficiencia tambien se puede ver como

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

sustituyendo Q_2

$$W = Q_1 - (1 - \eta)Q_1$$

$$W = [1 - (1 - \eta)]Q_1$$

$$Q_1 = \frac{W_1}{\eta}$$

$$Q_1 = \frac{4 \times 10^4 J}{0.086}$$

$$Q_1 = 465,116.28 J$$

$$Q_1 = 10.6 \times 10^4 cal$$

c) sustituyendo el valor numerico Q_1 en

$$W = Q_2 - Q_1$$

$$Q_2 = Q_1 - W$$

$$Q_2 = 465,116.28 J - 40000 J$$

$$Q_2 = 425,116.28 J$$

$$Q_2 = 10.1 \times 10^4 cal$$

8. Una máquina térmica ideal que funciona según el ciclo de Carnot recibe de una fuente caliente 600 cal. La temperatura de la fuente caliente es de $400^\circ K$ y la de la fuente fría de $300^\circ K$. Hállese el trabajo que realiza la máquina y la cantidad de calor que se cede a la fuente fría.

Solución:

La eficiencia se determina por:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\eta = 1 - \frac{300^\circ K}{400^\circ K}$$

$$\eta = \frac{1}{4}$$

tambien se describe como:

$$\eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}$$

$$Q_c = \frac{Q_f}{1 - \eta}$$

$$Q_c = \frac{4(600 cal)}{3}$$

$$Q_c = 800 cal$$

el trabajo es

$$W = Q_c - Q_f$$

$$W = 800 cal - 600 cal$$

$$W = 200 cal$$

9. Una máquina térmica ideal funciona según el ciclo de Carnot. Determinése la eficiencia del ciclo de esta máquina, sabiendo que el trabajo que se realiza durante él es igual a 3000 julios y el calor que se cede a la fuente fría, igual a 3.2k cal.

Solución :

el trabajo esta dado por:

$$W = Q_c - Q_f$$

$$Q_c = Q_f + W$$

$$Q_c = 3.2 \times 10^3 \text{ cal} + 3000 \text{ cal}$$

$$Q_c = 6200 \text{ cal}$$

la eficiencia del ciclo es:

$$\eta = 1 - \frac{3.2 \times 10^3 \text{ cal}}{6200 \text{ cal}}$$

$$\eta = 0.4838$$

$$\eta = 48.38\%$$

12. El volumen de una cierta cantidad de aire (tomado como gas ideal $\gamma = 1.4$) A $300^\circ K$ se disminuye adiabaticamente en un 25% ¿Cual es el aumento en la temperatura?

Solucion:

$$P_1 v_1^{\gamma-1} = P_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$P_1 V_1 \frac{V_1^\gamma}{V_1} = P_2 V_2 \frac{V_2^\gamma}{V_2}$$

$$nRT_1 V^{\gamma-1} = nRT_2 V^{\gamma-1}$$

$$T_1 V^{\gamma-1} = T_2 V^{\gamma-1}$$

$$300^\circ K (V_I)^{\gamma-1} = T_2 (0.25 V_I)^{\gamma-1}$$

$$V_2 = \frac{(300^\circ K) V_I}{25 V_I}$$

$$T_2 = 12$$

$$\Delta T = 312^\circ K$$

13. 1 mol de hidrogeno que se encuentra en condiciones normales se expande adiabaticamente desde el volumen V_1 hasta el $V_2 = 5V_1$, Hallase

a) La variacion de la energia interna del gas

b) El trabajo realizado al expandirse

Solución:

$$W = \int p dV$$

$$W = \int \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = nRT \frac{V_1}{V_2}$$

$$W = (1 \text{ mol}) (0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{lt}}{\text{mol}^\circ K}) (273^\circ K) \ln \frac{1}{5}$$

$$W = -36.01 J$$

Como no hay tranferencia de Q calor

$$\Delta U = -36.01 J$$

14. Un gas se expande adiabaticamente de forma que su presión disminuye de 2 hasta 1 atm. Después, este gas se calienta a volumen constante hasta la temperatura inicial, con lo cual su presión aumenta 1.22 atm
- determine la relación entre C_p/C_V para este gas
 - Dibuje el diagrama de esta transformación

Solución:

De la primera ley de la termodinámica

$$dQ = dW$$

$$nC_v dT = -pdV$$

$$nC_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$C_v \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

por otra parte

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1$$

suponiendo

$$\frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

La capacidad calorífica (γ) se relaciona con los grados de libertad de una molécula, por lo que

$$\gamma = \frac{f - 2}{f}$$

la molécula de un gas diatómico posee cinco grados de libertad por lo que el valor de γ es:

$$\gamma = \frac{5 + 2}{5} = \frac{7}{5} = 1.4$$

18. Demostrar que si $C_p = a + bT$, en una transformación adiabática reversible de un gas ideal se verifica

$$pV^\gamma = k \exp\left(-\frac{b}{a}\gamma_0 T\right)$$

donde k es una constante

$$\gamma_0 = \frac{a}{a - vR}$$

Solucion:

$$d'Q = \frac{C_p \kappa}{\beta} pd + \frac{C_p}{\beta V} dV$$

ya que es una transformación adiabática, Entonces

$$\frac{C_V}{p} dp + \frac{C_p}{V} dV = 0$$

donde

$$\kappa = \frac{1}{p}$$

$$C_p = a + bT = a + b \frac{pV}{vR}$$

$$\frac{C_v}{p} dp + a \frac{dV}{V} + \frac{bp}{vR} dV = 0$$

$$C_v = a - vR$$

$$C_v = C_p - vR = a + bT - vR$$

$$C_v = a - vR + b \frac{pV}{vR}$$

$$\frac{a - vR}{p} dp + a \frac{dV}{V} + \frac{b}{vR} (V dp + p dV) = 0$$

$$\frac{a - vR}{p} dp + a \frac{dV}{V} + \frac{b}{vR} d(pV) = 0$$

$$(a - vR) \ln p + a \ln V + \frac{b}{vR} pV = cte$$

sabemos que $pV = vRT$

$$(a - vR) \ln p + a \ln V + bT = cte$$

$$\ln p^{a-vR} V^a - \ln cte = -bT$$

$$p^{a-vR} V^a = cte * e^{-bT}$$

elevado a $\frac{1}{a - vR}$

$$pV^{\frac{a}{a-vR}} = cte^{\frac{1}{a-vR}} e^{\frac{-bT}{a-vR}}$$

sea $k = cte^{\frac{1}{a-vR}}$

$$pV^{\frac{a}{a-vR}} = k e^{\frac{-abT}{(a-vR)a}}$$

y $\gamma = \frac{a}{a - vR}$

$$pV^\gamma = k e^{-\gamma \frac{bT}{a}}$$

19. Una mol de un gas ideal originalmente a presión P_0 y $V=0$ se llevan por un ciclo definido por los siguientes procesos reversibles.

- a) Proceso isométrico hasta una presión igual a $2p_0$
- b) Un proceso isobárico hasta un volumen $2V_0$.
- c) Un proceso isométrico hasta una presión P_0 y un último proceso isobárico regresando al estado inicial.

Dibújese el ciclo en un diagrama $p - v$, calcúlese la eficiencia del ciclo y compárese ésta con la de un ciclo de Carnot operando entre dos fuentes térmicas a temperaturas iguales a la máxima y mínima respectivamente, del ciclo anterior.

$$C_v = \frac{3}{2} \mathcal{R}$$

Solucion:

el trabajo $W_{a,b,c,d} = p_0 V_0$

$$\eta = \frac{W_{a,b,c,d}}{Q_2} = \frac{p_0 V_0}{Q_2}$$

las temperaturas en b y d son iguales

$$\frac{2p_0 V_0}{R} = \theta_b = \theta_d$$

y el calor absorbido es

$$Q_2 = Q_{ab} + Q_{bc}$$

el calor Q_{ab} se absorbe a volumen constante

$$Q_{ab} = C_v(\theta_b - \theta_a) = \frac{C_v}{R}(2p_0 V_0 - p_0 V_0) = \frac{3}{2} p_0 V_0$$

El calor Q_{bc} se absorbe a presión constante

$$Q_{bc} = C_p(\theta_c - \theta_b) = \frac{C_p}{R}(4p_0 V_0 - 2p_0 V_0)$$

$$Q_{bc} = \frac{2p_0 V_0}{R} C_p = 5p_0 V_0$$

por lo tanto

$$Q_2 = \frac{3p_0 V_0}{2} + 5p_0 V_0 = \frac{13}{2} p_0 V_0$$

y la eficiencia

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{p_0 V_0}{\frac{13}{2} p_0 V_0} = \frac{2}{13} = 0.153$$

$$\eta = 15.3\%$$

la temperatura máxima es la de c , mientras la mínima es la de a , y la eficiencia en una máquina de Carnot que funcione entre estas temperaturas es

$$\eta_c = 1 - \frac{\theta_a}{\theta_c} = 1 - \frac{p_0 V_0}{4p_0 V_0} = \frac{3}{4} = 0.75$$

$$\eta = 75\%$$

20. Una máquina térmica opera con un gas ideal de acuerdo con la figura siguiente. Suponiendo C_p y C_v , constantes, encuéntrase la eficiencia de la máquina. (m y n son dos numeros positivos mayores que uno) ¿pueden ser m y n arbitrarios?, podria esta maquina operar con eficiencia?

Solucion

La eficiencia de la maquina se define como

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

donde

$$W = - \int_v^{mv} - \int_{mv}^v p dV = - \int_v^{mv} \frac{k}{V^\gamma} dV - p \int_{mv}^v dV$$

$$A = - \frac{1}{1-\gamma} (pmV - npV) - p(V - mV) = pV \left[\frac{m-n}{1-\gamma} (1-m) \right]$$

en el proceso AB, $Q_{ab} = 0$, en BC el sistema cede calor, pero en CA el sistema absorbe calor de una fuente caliente; por ejemplo, $W_{ca} = 0$ pero $U_a - U_c = Q_{ac} = C_p(\theta_a - \theta_c) > 0$

$$pV = nR\theta_c \quad \mathcal{R} = nR$$

$$pV = \mathcal{R}\theta_c \quad npV = \mathcal{R}\theta_a$$

$$\theta_a - \theta_c = \frac{pV}{\mathcal{R}}$$

$$Q_{ac} = \frac{C_v}{\mathcal{R}}(n-1)pV$$

$$\eta = \frac{(m-n) + (1+\gamma)(1-m)\mathcal{R}}{(1-\gamma)C_v(n-1)} = \frac{\mathcal{R}}{(\gamma-1)C_v} \frac{m-n+1-m-\gamma+\gamma m}{1-n}$$

$$= \frac{\mathcal{R}}{C_v(\gamma-1)} \left[\frac{\gamma(m-1)}{1-n} + 1 \right]$$

$$= \frac{\mathcal{R}}{C_v(\gamma-1)} \left[1 - \gamma \frac{m-1}{1-n} \right]$$

(a) puesto que $\eta > 0$ y $\gamma > 1$

$$- \frac{\gamma(m-1)}{1-n} + 1 > 0$$

por lo tanto

$$\gamma(m-1) < (n-1)$$

pues $n > 1$

$$n-1 > \gamma(m-1)$$

$$\gamma < \frac{n-1}{m-1}$$

si $m = n$, $\gamma < 1$ luego m y n no pueden ser arbitrarios (b) si

$$\eta = 1 \quad W = Q_{ac}$$

significa que

$$\frac{\mathcal{R}}{C_v(\gamma-1)} = 1 - \gamma \frac{m-1}{n-1} = \frac{\mathcal{R}}{C_v \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right)} = 1$$

por lo que

$$1 - \gamma \frac{m-1}{n-1} = 1$$

$$\gamma \frac{m-1}{n-1} = 0$$

$$\gamma(m-1) = 0$$

las soluciones son:

$$\gamma = 0 \quad m = 1$$

contradiccion:

$$\gamma \pm 1$$

21. Demostrar que para un sistema magnetico descrito por las variables \mathcal{M} y \mathcal{N} la forma diferencial para el intercambio de calor en un proceso infinitesimal esta dada por:

$$d'Q = \frac{1}{\beta_m} C_{\mathcal{N}} d\mathcal{M} - \frac{x}{\beta_m} C_{\mathcal{M}}$$

y que la ecuacion calorifica en su forma diferencial es

$$dU = -\frac{X}{\beta_m} C_{\mathcal{M}} d\mathcal{M} + (\beta_m^{-1} C_{\mathcal{N}} + d\mathcal{N}) d\mathcal{M}$$

donde

$$\beta_m = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{N}} \quad X = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{N}} \right)_{\theta}$$

Solución

$$d'Q = dU - \mathcal{N} d\mathcal{M}$$

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{\mathcal{N}} d\mathcal{M} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{N}} \right)_{\mathcal{M}} d\mathcal{N}$$

Cuando tenemos un proceso a $\mathcal{M} = cte$

$$\left(\frac{d'Q}{d\theta} \right)_{\mathcal{M}} \equiv C_{\mathcal{M}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{N}} \right)_{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{M}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{M}}$$

si consideramos un proceso a $\mathcal{N} = cte$

$$\left(\frac{d'Q}{d\theta} \right)_{\mathcal{N}} = C_{\mathcal{N}} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{\mathcal{N}} - \mathcal{N} \right] \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{N}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{M}} \right)_{\mathcal{N}} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathcal{M}} \right)_{\mathcal{N}} C_{\mathcal{N}} + \mathcal{M}$$

por la relacion ciclica

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathcal{N}} \right)_{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mathcal{M}} \right)_{\theta} = -1$$

Llamado

$$X^{-1} = \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mathcal{M}} \right)_{\theta}$$

$$\beta_m = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{M}}$$

y por lo consiguiente

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{N}} \right)_{\mathcal{M}} = -\frac{X}{\beta_m} C_{\mathcal{M}}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{N}} \right)_{\mathcal{N}} = \frac{1}{\beta_m} C_{\mathcal{N}} + \mathcal{N}$$

$$dU = -\frac{x}{\beta_m} C_{\mathcal{N}} d\mathcal{N} + \left(\frac{1}{\beta_m} C_{\mathcal{N}} + \mathcal{N} \right) d\mathcal{M}$$

$$d'Q = \frac{1}{\beta_m} C_{\mathcal{N}} d\mathcal{M} - \frac{x}{\beta_m} C_{\mathcal{M}}$$

22. Demuestre que la expresion de eficiencia termica de un gas idea con capacidad calorifica constante que sigue el proceso indicado de la figura, conocido como el ciclo Diesel es

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^\gamma \frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma(r_c - 1)}$$

donde :

$$r = \frac{V_1}{V_2}, \quad r_c = \frac{V_3}{V_2}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

el ciclo disel consiste en una etapa a presión costante, otra a volumen constante y dos etapas adiabatica

Solucion:

De 1 a 2

$$Q_{12} = 0$$

$$Q_{12} = -C_v(T_2 - T_1) = -\Delta U_{12}$$

de 2 a 3

$$W_{23} = p_2(V_3 - V_2) = p_3(V_3 - V_2)$$

$$\Delta U_{23} = C_v(T_3 - T_2)$$

$$Q_{23} = W_{23} + \Delta U_{23}$$

$$Q_{23} = p_2(V_3 - V_2) + C_v(T_3 - T_2)$$

de 3 a 4

$$Q_{34} = 0$$

$$W_{34} = -\Delta U_{34} = -C_v(T_4 - T_3)$$

de 4 a 1

$$Q_{41} = 0$$

$$Q_{41} = \Delta U_{41} = C_v(T_4 - T_1)$$

La eficiencia termica del ciclo es:

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{-C_v(T_2 - T_1) + p_2(V_3 - V_2) - C_v(T_4 - T_3)}{p_2(V_3 - V_2) + C_v(T_3 - T_2)}$$

sabemos

$$p_2 = p_3, \quad p_2 V_2 = nR T_2 \rightarrow p_2 V_2 = R T_2 \quad p_3 V_3 = nR T_3 \rightarrow p_3 V_3 = R T_3$$

$$\eta = \frac{-C_v(T_2 - T_1) + R(T_3 - T_2) - C_v(T_4 - T_3)}{R(T_3 - T_2) + C_v(T_3 - T_2)}$$

$$\eta = 1 - \frac{C_v(T_4 - T_1)}{(C_v + R)(T_3 - T_2)}$$

pero

$$C_v + R = C_p \quad y \quad \frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{\gamma}$$

$$\eta = 1 - \frac{C_v(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_1}{T_2} \frac{\left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}$$

pero la transicion de 1 a 2 y de 3 a 4 son reversibles el proceso, adiabatico; por lo que

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$$

$$\frac{p_3}{p_4} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = \left(\frac{V_2}{V_2} \frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = \left(\frac{V_2}{V_1} \frac{V_3}{V_2}\right)^\gamma$$

pero

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4 V_4}{p_1 T_1} = \frac{p_4}{p_1} \quad p_2 = p_3$$

luego

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4 p_2}{p_3 p_1}$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{T_4}{T_1} &= \left(\frac{V_2}{V_1} \frac{V_3}{V_2} \right)^\gamma \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^\gamma \\ \frac{T_3}{T_2} &= \frac{p_3 V_3}{p_2 V_2} = \frac{V_3}{V_2} \\ \eta &= 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \left\{ \frac{\left(\frac{V_3}{V_2} \right)^\gamma - 1}{\left(\frac{V_3}{V_2} \right) - 1} \right\} \end{aligned}$$

La relacion de compresion $r = \frac{V_1}{V_2}$ y $r_c = \frac{V_3}{V_2}$ tenemos:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{r} \right)^{\gamma-1} \frac{(r_c \gamma - 1)}{(r_c - 1)}$$

23. a) Encuéntrense las ecuaciones de la energía para una cuerda elástica ideal en las representaciones (L, θ) y (r, L) .
b) Escribanse las correspondientes formas diferenciales que dan el calor trasferido por el sistema con los alrededores en un proceso cuasiestático infinitesimal.
c) Calcúlese las ecuaciones de las adiabáticas, si:

$$\begin{aligned} \tau &= k\theta(L - L_0) \quad k = \text{const} \\ d'Q &= dU - r dL \end{aligned}$$

$U = U(\theta)$ por ser ideal y L es independiente :

$$\begin{aligned} d'Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_L d\theta - r dL \\ C_L &\equiv \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_L = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_L \\ d'Q &= C_L d\theta - r dL \end{aligned}$$

En la representacion τ, L

$$\begin{aligned} U &= U(\tau, L) \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_L d\tau + \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_\tau dL \\ d''Q &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_\tau - \tau \right] dL + \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_L d\tau \\ \left(\frac{d'Q}{d\theta} \right)_\tau &\equiv C_\tau = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_\tau - \tau \right] \left(\frac{dL}{d\theta} \right)_\tau \end{aligned}$$

el coeficiente de dilatacion α se define como

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial \theta} \right)_\tau$$

y

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_\tau = \frac{1}{\alpha L} C_\tau + \tau = \left(\frac{\partial \theta}{\partial L}\right)_\tau C_\tau + \tau$$

por otra parte

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial' Q}{\partial \theta}\right)_L &\equiv C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_L \left(\frac{\partial \tau}{\partial \theta}\right)_L \\ \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_L &= C_L \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tau}\right)_L \\ dU &= \left[\frac{1}{\alpha L} C_\tau + \tau\right] dL + \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tau}\right)_L C_L d\tau \end{aligned}$$

en este caso, en la representacion (L, θ)

$$C_L d\theta k\theta (L - L_0) dL$$

$$C_L \ln \theta = \frac{k(L - L_0)^2}{2} + cte$$

$$cte = \ln C_1$$

$$\theta = C_1 e^x$$

donde $x = \frac{k(L - L_0)^2}{2C_L}$ es la ecuacion de una adiabatica en la representacion (L, θ)

Para obtener la ecuacion de las adiabaticas podria uno, partir de la ecuacion diferencial correspondiente, En efecto

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \tau}\right)_L = \frac{1}{k(L - L_0)}$$

y

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau = -\frac{L - L_0}{\theta}$$

Luego sustituyendo EN ecuaAccion anterior y haciendo $d'Q = 0$

$$0 = -\frac{\theta}{k(L - L_0)} C_\tau dL + \frac{1}{k(L - L_0)} C_L d\tau$$

o bien

$$0 = -\frac{\tau}{k(L - L_0)} C_\tau dL + \frac{C_k}{k} d\tau$$

y llamando $\tau \equiv C_\tau / C_L$ tendremos que

$$\begin{aligned} \int \frac{d\tau}{\tau} - \int \gamma_e \frac{dL}{L - L_0} &= cte \\ \tau &= kC_1 (L - L_0) e^{k(L - L_0)^2 / 2C_L} \end{aligned}$$

24. Un kilogramo mol de un gas ideal ($C_p^* = 5R/2$) se calienta isometricamente desde $0^\circ C$ hasta $50^\circ C$; luego, isobaricamente hasta $100^\circ C$; en una expansion reduce su temperatura hasta $75^\circ C$; finalmente, se le enfria isobaricamente hasta su estado original. El ciclo completo significa una absorciOn de $Q = 74.5k$ cal, por parte del sistema. Detenninense, Q , W , ΔU en cada una de las etapas y en todo el ciclo. Especificuese que clase de proceso es la tercera etapa.

primera etapa

$$\begin{aligned}W_{ab} &= 0 \\ \Delta U_{ab} &= C_v^* \Delta \theta \\ \Delta U_{ab} &= \frac{5}{2} R(323 - 273) \\ \Delta U_{ab} &= 125R\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_{ab} &= \Delta U_{ab} \\ R &= 1.987 \text{ cal/gmol}^\circ K = 1.987 \times 10^{-3} \text{ cal/kgmol}^\circ K = 1.987 \text{ kcal/kgmol}^\circ K \\ \Delta U_{ab} &= 125(1.987) = 248.4 \text{ kcal} = Q\end{aligned}$$

segunda etapa

$$\begin{aligned}\Delta U_{bc} &= C_v \Delta \theta \\ \Delta U_{bc} &= \frac{5}{2} R(373 - 273) \\ \Delta U_{bc} &= 248.4 \text{ kcal}\end{aligned}$$

La presion es constante

$$\begin{aligned}W_{bc} &= - \int p dV = \Delta(pV) = R \Delta \theta \\ W_{bc} &= 50R = -99.4 \text{ kcal} \\ Q_{bc} &= U - W_{bc} \\ Q_{bc} &= 347.7 \text{ kcal}\end{aligned}$$

Cuarta etapa

$$\begin{aligned}\Delta U_{da} &= C_v^* \Delta \theta \\ \Delta U_{da} &= C_v(273 - 348) = -\frac{5}{2} R(75) \\ \Delta U_{da} &= -372.6 \text{ kcal} \\ W_{da} &= -p \Delta V = R \Delta \theta = 75R \\ W_{da} &= 149.0 \text{ kcal} \\ Q_{da} &= \Delta U - W_{da} \\ Q_{da} &= -521.6 \text{ kcal}\end{aligned}$$

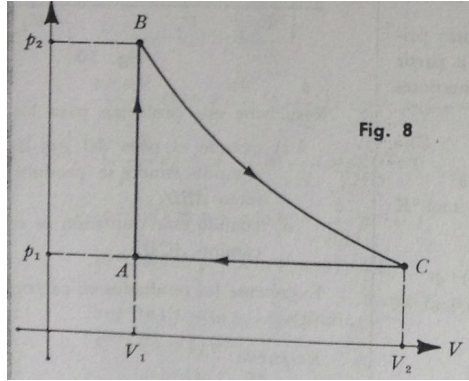
ciclo Completo

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 \\ Q &= -W = 74.5 \text{ kcal} \\ W_{cd} &= 74.5 \text{ kcal} - Q_{ab} - Q_{bc} - Q_{da} \\ W_{cd} &= 75.5 \text{ kcal} - 248.4 \text{ kcal} - 347.7 \text{ kcal} + 521.6 \text{ kcal} = 0\end{aligned}$$

La tercera etapa debe ser un Proceso adiabatico por lo que:

$$\begin{aligned}W_{cd} &= W - W_{bc} - W_{da} \\ W_{cd} &= -74.5 \text{ kcal} + 99.4 \text{ kcal} - 149.0 \text{ kcal} \\ W_{cd} &= -124.2 \text{ kcal} \\ \Delta U_{cd} &= C_v^* \Delta \theta = \frac{5}{2} R(348 - 373) \\ \Delta U_{cd} &= 124.4 \text{ kcal}\end{aligned}$$

10. Un mol de gas ideal, $C_v = 3/2SR$, describe el ciclo ABCA señalado en la figura donde BC, es una expansión adiabática reversible. Si $V_2 = 3V_1$, calcular la eficiencia del ciclo y compararla con la de una máquina de Carnot operando entre las temperaturas máxima y mínima que ocurren en dicho ciclo.



Solucion:

Proceso de $A \rightarrow B$ (Isocorico) De la primera ley de la termodinamica

$$\Delta U = \Delta W_{ab} + \Delta Q$$

pero $ab = 0$

$$\Delta U = \Delta Q = C_v(T_B - T_C)$$

proceso $B \rightarrow C$ (adiabatico)

$$\Delta U = \Delta W_{BC} + \Delta Q$$

$$Q = 0$$

$$W_{BC} = C_v(T_C - T_B)$$

proceso C (Isobarico)

$$W_{CA} = \int_{V_C}^{V_A} p dV = -p(V_A - V_C) = p(V_C - V_A)$$

$$W_{CA} = P_1(3V_1 - V_1) = 2p_1V_1$$

el trabajo del ciclo es

$$W = C_v(T_C - T_B) + 2p_1V_1$$

$$W = C_v \left(\frac{p_C V_C}{R} - \frac{p_B V_A}{R} \right) + 2p_1V_1$$

$$W = \frac{3}{2}[3p_1V_1 - p_2V_1] + 2p_1V_1$$

$$W = \frac{3}{2}V_1[3p_1 - p_2] + 2p_1V_1$$

$$W = \frac{13}{2}p_1V_1 + \frac{3}{2}V_1p_2 = V_1 \left(\frac{13}{2}P_1 - \frac{3}{2}p_2 \right)$$

La eficiencia se define

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

sustituyendo calculos anteriores

$$\eta = \frac{V_1 \left(\frac{13}{2}p_1 - \frac{3}{2}p_2 \right)}{C_v(T_B - T_A)} = \frac{V_1 \left(\frac{13}{2}p_1 - \frac{3}{2}p_2 \right)}{\frac{3}{2}(p_2V_2 - p_1V_1)} = \frac{V_1 \left(\frac{13}{2}p_1 - \frac{3}{2}p_2 \right)}{\frac{3}{2}V_1(p_2 - p_1)}$$

pero en un proceso isobarico

$$p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$$

$$p_B = \frac{p_C V_C^\gamma}{V_B^\gamma}$$

$$p_2 = p_1(3)^\gamma \text{ donde } \gamma = \frac{5}{3}$$

$$\eta = \frac{\frac{13}{2}p_1 - \frac{3}{2}(3p_1^\gamma)}{\frac{3}{2}(3^\gamma p_1 - p_1)}$$

$$\eta = \frac{\frac{13}{2} - \frac{3}{2}(3^\gamma)}{\frac{3}{2}(3^\gamma - 1)} = 0.36$$

$$\eta = 36\%$$

11. Un gas con $C_v = 3/2R$ se lleva por el ciclo $abca$ indicado en la figura. Calcular la eficiencia del ciclo para v moles de gas. Notese que bc es una expansión isotérmica

Solucion:

proceso $a \rightarrow b$ (isocoro)

$$w = 0 \quad \Delta U = \Delta Q$$

$$Q_2 = \Delta U = C_v(T_b - T_c)$$

proceso $b \rightarrow c$ (isobarico)

$$W_{bc} = \int_b^c p dV = -nRT \ln \frac{V_c}{V_b}$$

proceso $c \rightarrow a$ (isobarico)

$$W_{ca} = \int_c^a p dV = p(V_c - V_a)$$

Observacion:

$$2p_a V_a = nRT$$

$$2p_a V_a = p_a V_c$$

$$2V_a = V_c$$

El trabajo total es:

$$W = \frac{-nRT \ln \frac{V_c}{V_a} + p_a(V_c - V_a)}{C_v(T_a - T_c)} = \frac{-nRT \ln \frac{V_c}{V_a} + p_a V_a}{\frac{3}{2}R(T_b - T_a)}$$

como $V_b = V_a$ y $V_c = 2V_a$

$$W = \frac{-nRT \ln(2) + p_a V_a}{\frac{3}{2}R(T_b - T_a)}$$

En la Isoterma se cumple

$$W = \frac{-2p_a V_a \ln(2) + p_a V_a}{\frac{3}{2}R \left(\frac{2p_a V_a}{R} - \frac{p_a V_a}{R} \right)} = -\frac{p_a V_a (2 \ln(2) - 1)}{\frac{3}{2}p_a V_a}$$

$$W = \left| -\frac{(2 \ln(2) - 1)}{\frac{3}{2}} \right| = 25.7\%$$

- 33 Calcúlese la eficiencia de un ciclo de carnot para un solido paramagnético que obedece la ecuación de Curie $m = c \frac{\mathcal{H}}{\theta}$ donde m es la magnetización, \mathcal{H} el campo magnético y c una constante y cuya energía interna está dada por $U = c_m \theta + Const$ siendo c_m el calor específico a magnetización constante. Sugérense Emplee la ecuación para las adiabáticas, calculado directamente de la ecuación para $d'Q$ en la representación $m\theta$

Solución:

proceso $a \rightarrow b$, con t constante

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta W = \mu \mathcal{H} dm$$

pero $m = c \frac{\mathcal{H}}{\theta}$ sustituyendo \mathcal{H}

$$W = \int_{m_a}^{m_b} \frac{\mu \theta}{C} m dm$$

$$W = \frac{\mu \theta}{C} \frac{m^2}{2} \Big|_{m_a}^{m_b}$$

$$W = \frac{\mu \theta}{C} \frac{m_b^2 - m_a^2}{2}$$

proceso de $b \rightarrow c$

$$\Delta U = Q + W$$

pero $Q = 0$

$$W = c_m (\theta_c - \theta_b)$$

proceso $c \rightarrow d$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta W = \mu \mathcal{H} dm$$

pero $m = c \frac{\mathcal{H}}{\theta}$ sustituyendo \mathcal{H}

$$W = \int_{m_c}^{m_d} \frac{\mu \theta}{C} m dm$$

$$W = \frac{\mu \theta}{C} \frac{m^2}{2} \Big|_{m_c}^{m_d}$$

$$W = \frac{\mu \theta}{C} \frac{m_d^2 - m_c^2}{2}$$

proceso $d \rightarrow a$

$$\Delta U = Q + W$$

pero $Q = 0$

$$W = \Delta U$$

$$W = c_m (\theta_a - \theta_c)$$

$$Q_2 = \Delta U - W$$

$$Q_2 = -\frac{\mu \theta (m_b^2 - m_a^2)}{2C}$$

Sabemos que la eficiencia en el ciclo de carnot es:

$$\eta = 1 - \frac{|W|}{|Q|}$$

Sustituyendo los calculos Anteriores

$$\eta = 1 - \frac{\left| \frac{\mu\theta(m_b^2 - m_a^2)}{2C} + c_m(\theta_c - \theta_b) + \frac{\mu\theta(m_d^2 - m_c^2)}{2C} + c_m(\theta_a - \theta_d) \right|}{\left| \frac{\mu\theta(m_b^2 - m_a^2)}{2C} \right|}$$

Observacion:

$$\theta_c = \theta_d \quad \theta_a = \theta_b$$

$$\eta = 1 - \frac{\left| \frac{\mu\theta(m_b^2 - m_a^2)}{2C} + \frac{\mu\theta(m_d^2 - m_c^2)}{2C} \right|}{\left| \frac{\mu\theta(m_b^2 - m_a^2)}{2C} \right|}$$

$$\eta = 1 - \frac{\left| \frac{\mu\theta(m_b^2 - m_a^2)}{2C} + \frac{\mu\theta(m_d^2 - m_c^2)}{2C} \right|}{\left| \frac{\mu\theta(m_b^2 - m_a^2)}{2C} \right|}$$

$$\eta = 1 - \frac{m_d^2 - m_c^2}{m_b^2 - m_a^2}$$

$$\eta = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

26. La energia interna de un gas esta dada por la ecuacion

$$U = a\theta + bp$$

donde a y b son constantes si $\beta = 1/\theta$; $k = 1/p$ calcular C_V y C_p

Solución:

Sabemos que la capacidad calorifica es

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta} \right)_v$$

y la energia interna $U = Q$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_v$$

sustituyendo la energia interna

$$C_V = \left(\frac{\partial(a\theta + bp)}{\partial \theta} \right)_p + \left(\frac{\partial(a\theta + bp)}{\partial P} \right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_v$$

por otra parte

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_v \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\theta &= 1 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_v &= \frac{-1}{\left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta} = \frac{\beta}{k} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuacion anterior C_V y derivando, Obtenemos:

$$C_V = a + b \frac{\beta}{k}$$

$$C_V = a + b \frac{p}{\theta}$$

5 Segunda Ley de la Termodinamica

1. Una masa de $1K$ de agua a una temperatura de $25^\circ C$ se mezcla adiabaticamente e isobaricamente con una masa de $3K$ de agua a $75^\circ C$. Calcúlese el cambio de entropía del agua y del universo. Tómesese $c_p = 1cal/g^\circ k$ para el agua

Solución:

$$Q_1 = m_1 C_p (T - T_1) \quad Q_2 = m_2 C_p (T - T_2)$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 C_p (T - T_1) = -[m_2 C_p (T - T_2)]$$

$$m_1 T - m_1 T_1 = m_2 T_2 - m_2 T$$

$$m_1 T + m_2 T = m_1 T_1 + m_2 T_2$$

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$T = \frac{(1kg)(298.15^\circ K) + (3Kg)(348.15^\circ K)}{4kg}$$

$$T = 335.65^\circ K$$

la entropía es

$$\Delta s = \int c_p \frac{dT}{T}$$

integrando

$$\Delta s_1 = \ln \frac{T}{T_1} = (1cal/g^\circ K) \ln \frac{335.65^\circ K}{298.15^\circ K} = 0.1185cal/^\circ K$$

$$\Delta s_2 = \ln \frac{T}{T_2} = (1cal/g^\circ K) \ln \frac{335.65^\circ K}{348.15^\circ K} = -0.036cal/^\circ K$$

La entropía total es

$$\Delta s_T = \Delta s_1 + \Delta s_2 = 8.78cal/^\circ K$$

2. Una masa de $1K$ de agua a una temperatura de $15^\circ C$ se mezcla adiabaticamente e isobaricamente con una masa igual de agua a $30^\circ C$. Calcular el cambio de entropía del agua y del universo. Tómesese para el agua $c_p = 1cal/g^\circ k$

Solución:

$$Q_1 = m_1 C_p (T - T_1) \quad Q_2 = m_2 C_p (T - T_2)$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 C_p (T - T_1) = -[m_2 C_p (T - T_2)]$$

$$m_1 T - m_1 T_1 = m_2 T_2 - m_2 T$$

$$m_1 T + m_2 T = m_1 T_1 + m_2 T_2$$

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$T = \frac{(0.001kg)(288.15^\circ K) + (0.001Kg)(303.15^\circ K)}{0.002kg}$$

$$T = 295.57^\circ K$$

la entropía es

$$\Delta s = \int c_p \frac{dT}{T}$$

integrando

$$\Delta s_1 = \ln \frac{T}{T_1} = (1cal/g^\circ K) \ln \frac{295.57^\circ K}{288.15^\circ K} = 0.25cal/^\circ K$$

$$\Delta s_2 = \ln \frac{T}{T_2} = (1cal/g^\circ K) \ln \frac{295.57^\circ K}{303.15^\circ K} = -0.25cal/^\circ K$$

La entropía total es

$$\Delta s_T = \Delta s_1 + \Delta s_2 = 0$$

3. Un trozo de hierro con una masa de $500g$ a una temperatura de $300^{\circ}C$ se arroja a una masa de $200g$ de agua a $17^{\circ}C$. si solo ocurre transferencia de calor entre el agua y el hierro, calcúlese el cambio de entropía del hierro, del agua y del sistema hierro + agua después de alcanzado el equilibrio. La capacidad calorífica del hierro es $0.107cal/g^{\circ}K$

Solución:

$$Q_1 = m_1 C_p (T - T_1) \quad Q_2 = m_2 C_p (T - T_2)$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 C_p (T - T_1) = -[m_2 C_p (T - T_2)]$$

$$m_1 T - m_1 T_1 = m_2 T_2 - m_2 T$$

$$m_1 T + m_2 T = m_1 T_1 + m_2 T_2$$

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$T = \frac{(0.5kg)(573.15^{\circ}K) + (0.2kg)(290.15^{\circ}K)}{0.7kg}$$

$$T = 409.39^{\circ}K$$

la entropía es

$$\Delta s = \int c_p \frac{dT}{T}$$

integrando

$$\Delta s_H = \ln \frac{T}{T_1} = (107cal/kg^{\circ}K) \ln \frac{409.39^{\circ}K}{573.15^{\circ}K} = -36cal/^{\circ}K$$

$$\Delta s_A = \ln \frac{T}{T_2} = (107cal/kg^{\circ}K) \ln \frac{409.39^{\circ}K}{290.15^{\circ}K} = 36.83cal/^{\circ}K$$

La entropía total es

$$\Delta s_T = \delta s_1 + \Delta s_2 = 0.83$$

4. Dos muestras iguales de un gas inicialmente a la misma temperatura T y presión p se comprimen hasta que su volumen se reduce a la mitad, en el caso isotermicamente y en el otro adiabaticamente

a) ¿En cuál muestra la presión final es mayor?

b) Suponiendo que los procesos son reversibles calcular el cambio de entropía del gas y de los alrededores ¿se satisface $\Delta s \leq 0$? Calcúlese estos cambios para 1 mol de gas

Solución:

a) En el caso de un proceso isotermico

$$p_i V_i = p_f V_f$$

$$p_i = \frac{V_f}{V_i} p_f$$

pero $V_f = \frac{V_i}{2}$ por lo tanto $\frac{V_f}{V_i} = \frac{1}{2}$

$$p_2 = 2p_1$$

En el caso de un proceso adiabatico

$$p_i V_i^{\gamma} = p_f V_f^{\gamma}$$

$$\frac{p_i}{p_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma}$$

$$p_f = 2p_i$$

como $\gamma > 1$ entonces $p_i > p_f$ por lo consiguiente la muestra que sufrió el proceso adiabatico tiene la mayor presión al llegar a $V/2$

b) en todo proceso adiabatico se tiene

$$\Delta S = 0$$

para un proceso isotermico reversible $\Delta U = 0$, entonces $\Delta Q = -\Delta W$ por otra parte

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B p dV = \frac{1}{T} \int_A^B \frac{nRT}{V} dV = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

del inciso Anterior Sabemos que

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{V_B}{V_A} = \frac{1}{2}$$

$$\Delta S_{isot} = nR \ln \frac{1}{2}$$

$$\Delta S_{isot} = -nR \ln 2$$

Para 1 mol de gas

$$\Delta S_{isot} = -1.3773 cal$$

5. Considere dos gases 1 y 2 de masas m_1 y m_2 se ponen en contacto termico a presion constante para esta presion, los calores especificos por gramo C_{p1} y C_{p2} respectivamente

a) Calculese la temperatura comun de equilibrio suponiendo que la dependencia C_p con respecto a la temperatura es despreciable

b) Calcule el cambio de entropia

Solución:

$$Q_1 = m_1 C_{p1} (T_f - T_1) \quad Q_2 = m_2 C_{p2} (T_f - T_2)$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 C_{p1} (T - T_1) = -[m_2 C_{p2} (T_f - T_2)]$$

$$m_1 C_{p1} T - m_1 C_{p1} T_1 = m_2 C_{p2} T_2 - m_2 C_{p2} T_f$$

$$m_1 C_{p1} T + m_2 C_{p2} T = m_1 C_{p1} T_1 + m_2 C_{p2} T_2$$

$$T = \frac{m_1 C_{p1} T_1 + m_2 C_{p2} T_2}{m_1 C_{p1} + m_2 C_{p2}}$$

$$\Delta S = \int \frac{Q_T}{T} = \int \frac{Q_1 + Q_2}{T} = \int_{T_1}^T \frac{Q_1}{T} + \int_{T_2}^T \frac{Q_2}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{m_1 C_{p1} dT}{T} + \int_{T_2}^T \frac{m_2 C_{p2} dT}{T} = m_1 C_{p1} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} + m_2 C_{p2} \int_{T_2}^T \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = m_1 C_{p1} \ln \frac{T}{T_1} + m_2 C_{p2} \ln \frac{T}{T_2}$$

6. 10 moles de gas monoatomico se comprimen isotermica y reversiblemente a $300^\circ K$ de una presion inicial de una atmosfera, hasta una presion de 10atm, calculese el cambio de entropia del gas y universo

Solución:

De la 1ra ley de la termodinamica $dU = dQ + dW$ para un proceso isotermico reversible $dU = 0$

$$dQ = -dW$$

la entropia esta descrita por la ecuacion:

$$dS = \int \frac{dQ}{T}$$

sustituyendo el Calor por el trabajo de un gas ideal

$$dS = \int_i^f \frac{pdV}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

por otro lado

$$p_i V_i = p_f V_f \quad \frac{V_f}{V_i} = \frac{p_i}{p_f}$$

Sustituyendo, la entropía es

$$S = nR \ln \frac{p_i}{p_f}$$

$$S = (10 \text{ mol})(1.987 \text{ cal/mol}^\circ K) \ln \frac{1}{10}$$

$$S = -45.752365 \text{ cal/g}^\circ K$$

7. 10 moles de un gas ideal se expande libremente hasta ocupar un volumen 3 mayor que su volumen inicial

- a) Calcúlese el cambio de la entropía del gas y del universo
- b) Repítase (a) para un proceso isotérmico reversible

Solución:

- b) De la 1ra ley de la termodinámica $dU = dQ + dW$ para un proceso isotérmico reversible $dU = 0$

$$dQ = -dW$$

la entropía está descrita por la ecuación:

$$dS = \int \frac{dQ}{T}$$

sustituyendo el Calor por el trabajo de un gas ideal

$$dS = \int_i^f \frac{pdV}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$S = 10R \ln \frac{3V_i}{V_i}$$

$$S = 10R \ln 3$$

$$S_{gas} = 10R \ln 3$$

- a) Sabemos que

$$\int_i^f = dS = S_f - S_i$$

No depende de la trayectoria
de la primera ley tenemos

$$dU = dQ + dW$$

como se expande libremente implica que no realiza trabajo $W = 0$

$$dQ = 0 \iff dU = 0$$

para un gas ideal

$$U = nR\Delta T$$

implica que $0 \iff T_f = T_i$

$$\int_i^f = dS = S_f - S_i$$

del insiso anterior podemos decir

$$S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$S = 10R \ln \frac{3V_i}{V_i}$$

$$S = 10R \ln 3$$

$$S_{gas} = S_{univ} = 10R \ln 3$$

8. Un sistema se lleva por el ciclo ABCD mostrado en la figura. La temperatura en grados Celsius está indicada en cada esquina del ciclo. Las capacidades caloríficas del sistema son:

$$C_p = 8.4 \text{ Joules}/^\circ K$$

$$C_v = 5.05 \text{ Joles}/^\circ K$$

- a) Calculese el valor $\int d'Q_{rev}$ para cada porcion del ciclo. De acuerdo con la primera ley ¿cual es el significado de $\oint d'Q_r$?
- b) calculese el valor de

$$\int \frac{d'Q_r}{T}$$

para cada porcion del ciclo; interpretar

$$\int \frac{d'Q_r}{T}$$

de acuerdo con la segunda ley

- c) si la consevación de $^\circ C$ a $^\circ K$ fuese hecha agregando otra constante diferente de 273.15 que pasaria con el valor de la integral

$$\int \frac{d'Q_r}{T}$$

(Ultice la segunda ley y la definicion de escala termodinamica)

Solución:

- a) De la primera ley de la Termodinamica

$$dQ = dU - dW$$

$$dQ = C_p dT - \frac{\kappa}{\beta} (C_p - C_v) dp$$

proceso $A \rightarrow B$ a presion constante

$$\int dQ = \int C_p dT$$

$$Q_{AB} = C_p(T_B - T_A) = 8.4(1800 - 600) = 10080 J$$

Proceso $B \rightarrow C$ a volumen contante

$$dQ = C_v dT + \frac{C_p - C_v}{\beta V} dV$$

$$dQ = C_v dT$$

$$Q = C_v(T_C - T_B) = 5.05(900 - 1800) = -4545 J$$

proceso $C \rightarrow D$

por un inciso anterior podemos ver que:

$$Q_{CD} = C_p(T_D - T_C) = 8.4(600 - 900) = -5040 J$$

Proceso $D \rightarrow A$

similarmente del proceso $B \rightarrow C$

$$Q_{DA} = C_v(T_A - T_B) = 5.05(600 - 300) = 1515 J$$

Notese, etonces que

$$\oint Q_r$$

depende de la trayectoria y que

$$Q_r = 2010 J$$

b)

$$\frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_v}{\beta VT} dV$$

$$\frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{\kappa}{\beta T} (C_p - C_v) dp$$

$$A \rightarrow B \int \frac{dQ}{T} = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} = 9.23J$$

$$B \rightarrow C \int \frac{dQ}{T} = C_p \ln \frac{T_C}{T_B} = -3.50J$$

$$C \rightarrow D \int \frac{dQ}{T} = C_p \ln \frac{T_D}{T_C} = -9.23J$$

$$D \rightarrow A \int \frac{dQ}{T} = C_p \ln \frac{T_A}{T_D} = 3.50J$$

por lo que podemos concluir

$$\oint \frac{dT}{T} = 0$$

c)

$$\int \frac{dQ}{T}$$

para un proceso reversible NO depende de la trayectoria

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

9. Supongase que hemos elegido las variables T y s para representar el estado de un sistema en lugar p y V . ¿Qué forma el ciclo de Carnot en un diagrama $T-s$? Calcúlese la eficiencia de dicho ciclo

Solución:

Sabemos que la eficiencia es:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Q_2 Área del rectángulo s_1abs_2 Q_1 Área del rectángulo s_1dcs_2 W Área del rectángulo $abcd$

$$\eta = \frac{(T_2 - T_1)(s_2 - s_1)}{T_2(s_2 - s_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

10. Demuestre que dos adiabáticas reversibles no pueden insertarse (Supongase que se intersectan y complete el ciclo con una isoterma; pruebe que el ciclo viola la segunda ley.)

Solución:

Suponemos que la Temperatura del foco caliente T_c con respecto a la temperatura con respecto a la del foco frío T_f es $T_c < T_f$, Pero durante el ciclo Podemos observar que esto, no sucede para un tiempo t , para algún tiempo t $T_c > T_f$

Solución:

En efecto, si se cortan siempre será posible cerrar un ciclo con una isoterma, contradiciendo el enunciado de Kelvin-Planck. Por tanto, las adiabáticas no pueden cortarse.

Pasamos ya a demostrar el teorema de Clausius. Para ello consideremos un ciclo reversible cualquiera y tracemos una red de adiabáticas. Entre dos adiabáticas contiguas trazamos isotermas, de forma que el calor transferido en el trozo de ciclo entre dos adiabáticas sea igual al calor transferido en el proceso isotérmico.

Tenemos, de esa forma, un ciclo quebrado formado por adiabáticas e isotermas. El calor transferido en este ciclo es igual al transferido en el ciclo inicial. La trayectoria a-b-c-d forma un ciclo de Carnot; por lo tanto se verificará la ecuación

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

, donde T_1 y T_2 son las temperaturas respectivas de los procesos isotérmicos a-b y c-d.

Si el calor desprendido lo consideramos como negativo, de acuerdo con el criterio usual de signos, se tendrá:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

lo mismo ocurrirá en el resto del ciclo quebrado. Por consiguiente, sumando todas las expresiones obtenemos:

$$\sum \frac{Q_n}{T_n} = 0$$

donde la suma está extendida a todo el ciclo quebrado.

Si trazamos una red adiabática muy tupida, en el límite, la temperatura de los procesos isotérmicos será igual a la temperatura en los trozos infinitesimales del ciclo inicial (temperatura en un punto). Por tanto, pasando de sumación a integración, tendremos para el ciclo inicial:

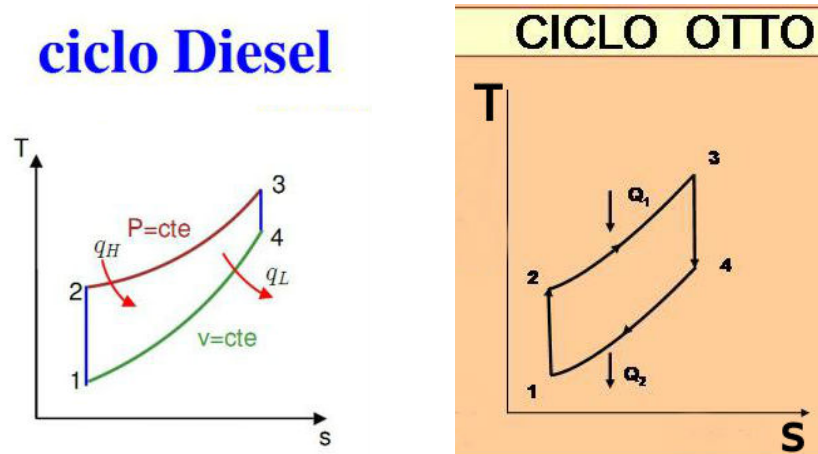
$$\oint_R \frac{Q_n}{T_n} = 0$$

donde el subíndice R hace referencia a que el resultado es válido solo para un ciclo reversible.

La anterior expresión constituye el teorema de Clausius.

11. ¿Que forma geometrica toman los ciclos de Dissel y Otto en la representacion $T - s$?

Solución:



12. Un sistema σ opera entre recipientes térmicos se indica en la siguiente figura- Supóngase que éste absorbe 1200 Joules de la fuente T_1 y cede 900 Joules a la fuente T_2

- ¿Que cantidad de calor debe ceder a la fuente de $400^\circ K$ para que su ciclo sea reversible?
- ¿Cual es el minimo valor que puede tener para que la operacion de γ sea factible?, ¿Que ocurre si $|Q_3| < |Q_3|_{max}$?
- Que cantidad de trabajo debe recibir σ para operar bajo las condiciones del inciso a)?
- Calcúlese el cambio de entropía de las fuentes y de σ para el inciso a). ¿Cual es el cambio de entropia del universo?

13. n_1 moles de un gas ideal monoatomico a temperaturas T estan en un compartimiento de temperatura V de un recipiente aislado. En otro compartimiento adjunto separado por una pared aislante, hay n_2 moles de otro gas monoatomico a la temperatura T que ocupa un volumen V se retira la pared de manera que el volumen disponible para ambos gases es $2V$

- Calculese el cambio de entropia cuando los gases son indeticos y se encuentran a la misma presion
- Calculese el cambio de entropia cuando los gases son diferentes

Solución:

- si los gases son identicos $\frac{PV}{RT} = n_1 = n_2 = n$ entonces la entropia del gas en cada compartimiento es

$$S_1 = nS_0 + nR \ln \frac{V}{n}$$

con T constante Luego, la entropia total antes de separar la pared, es

$$S_i = 2S_1 = 2nS_0 + 2nR \ln \frac{V}{n}$$

Cuando se separa de la pared, se tiene $2n$ moles de gas en un Volumen $2V$, esto es

$$S_f = 2nS_0 + 2nR \ln \left(\frac{2V}{2n} \right)$$

por lo consiguiente, la separacion de la pared, es

$$\Delta S_T = S_f - S_i = 0$$

no hay cambio en la entropia cuando los gases son identicos

b) si $n_1 \neq n_2$ la entropía del gas en cada compartimiento es:

$$S_1 = n_1 S_{01} + n_1 R \ln \left(\frac{V}{n_1} \right)$$

$$S_2 = n_2 S_{02} + n_2 R \ln \left(\frac{V}{n_2} \right)$$

La entropía total antes de separar la pared es:

$$S_i = S_1 + S_2 = n_1 S_{01} + n_2 S_{02} + n_1 R \ln \left(\frac{V}{n_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{V}{n_2} \right)$$

Cuando se separan se tiene:

$$S_f = n_1 S_{01} + n_1 R \ln \left(\frac{V}{n_1} \right) + n_2 S_{02} + n_2 R \ln \left(\frac{V}{n_2} \right)$$

por lo tanto

$$\Delta S = n_1 R \ln \left(\frac{2V}{n_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{2V}{n_2} \right) - n_1 R \ln \left(\frac{V}{n_1} \right) - n_2 R \ln \left(\frac{2V}{n_2} \right)$$

14. a) un k de agua a $0^\circ C$ se ponen en contacto con una fuente de $100^\circ C$. Cuando el agua en fase de vapor ha alcanzado esa temperatura, ¿Cuál ha sido la variación de la entropía del agua, de la fuente y el universo?
- b) Si el agua se hubiera calentado de $0^\circ C$ a $100^\circ C$ poniendola primero en contacto con una fuente de $50^\circ C$ ¿Cual habria sido $(\Delta S)_{univ}$
- c) Explicar como podria calentarse el agua de $0^\circ C$ a $100^\circ C$ de manera que $(\Delta S)_{univ} = 0$

Solucion:

a)

$$\begin{aligned} \Delta S_{agua} &= m C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{l}{T} = 418 \times 10 \ln \\ &\frac{373.15}{273.15} + \frac{3.34 \times 10^5}{373.15} \\ &= 4.18 \times 10^3 \ln 1.366 + 0.895 \times 10^3 = 2.20 \times 10^3 J^\circ K \\ \Delta S_{fuente} &= \frac{Q}{T} = \frac{C_p \Delta T}{T} = -C_p \\ &\frac{373.15 - 273.15}{373.15} \end{aligned}$$

b)