

Calorimetría

Variación de Temp

$$\sum_i Q_i = 0 \quad \text{con} \quad \begin{cases} Q_i = m_i \cdot c_i \cdot \Delta T_i \\ Q_i = m_i \cdot L^{(i)} \end{cases}$$

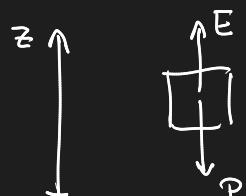
Cambio de fase

Variación de Temp

$$\Delta S_{univ} = \sum_i \Delta S_i \quad \text{con} \quad \begin{cases} \Delta S_i = \int \frac{dQ_i}{T} = \int \frac{m_i \cdot c_i \cdot dT}{T} \\ \Delta S_i = \frac{m_i \cdot L^{(i)}}{T} \end{cases}$$

Cambio de fase

Fluidos



$$E - P = m_c \cdot \ddot{z}$$

datos del Cubo
↓

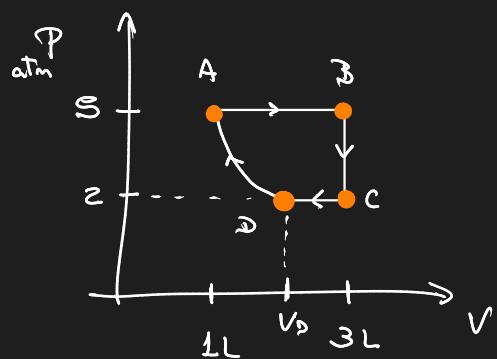
$$E - P = \underbrace{\rho_L \cdot V_L \cdot g}_{m \text{ del líquido desplazado}} - \underbrace{\rho_c \cdot V_c \cdot g}_{m_c}$$

$$\text{Bernoulli : } E = p_{atm} + \frac{1}{2} \cdot \ell \cdot v^2 + \ell \cdot g \cdot h$$

$$\text{Caudal } Q = \text{Área} \cdot v$$

Ciclos (ejercicios)

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$



	P_{atm}	V_L	T
A	S	1	
B	S	3	
C	Z	3	
D	Z	V_D	

$$\begin{aligned} T_A &= \frac{P_A \cdot V_A}{n \cdot R} \\ \downarrow \text{isotermia} \\ T_D &= \frac{P_D \cdot V_D}{n \cdot R} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{P_A \cdot V_A}{n \cdot R} = \frac{P_D \cdot V_D}{n \cdot R}$$

$$P_A \cdot V_A = P_D \cdot V_D$$

$$V_D = \frac{P_A \cdot V_A}{P_D} = \frac{S_{atm} \cdot 1L}{2_{atm}} = 2,5L$$

1º Principio:

$$\Delta U = Q - \omega$$

	ΔU	Q	ω
$A \rightarrow B$			10
$B \rightarrow C$			
$C \rightarrow D$			
$D \rightarrow A$			

$$\begin{aligned} \underline{A \rightarrow B}: \quad \text{P const} \Rightarrow \Delta U &= \int p \cdot dV = P_A \cdot (V_B - V_A) \\ &= S_{atm} \cdot 2L = 10 \text{ atm} \cdot L \end{aligned}$$

gas ideal

$$\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

$$= n \cdot C_V \cdot \left(\frac{P_B \cdot V_B}{n \cdot R} - \frac{P_A \cdot V_A}{n \cdot R} \right)$$

$$T_A = \frac{P_A \cdot V_A}{n \cdot R}$$

$$T_B = \frac{P_B \cdot V_B}{n \cdot R}$$

$$\Delta U = \cancel{\rho} \cdot \frac{3}{2} \cdot \cancel{R} \cdot \left(\frac{S_3 - S_1}{\cancel{\rho} \cdot \cancel{R}} \right) \text{ atm.L}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot 10 = 15 \text{ atm.L}$$

$$\Rightarrow 15 \text{ atm.L} = Q - 10 \text{ atm.L}$$

$$Q = 25 \text{ atm.L}$$

	ΔU	Q	ω
$A \rightarrow B$	15	25	10
$B \rightarrow C$			
$C \rightarrow D$			
$D \rightarrow A$			

$$\underline{B \rightarrow C} : V \text{ const} \Rightarrow \omega = \int p \cdot dV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q$$

$$\downarrow \text{gas law}$$

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

$$P \cdot V = nR \cdot T$$

$$= n \cdot \frac{3}{2} R \cdot \left(\frac{P_c \cdot V_c}{nR} - \frac{P_b \cdot V_b}{nR} \right)$$

$$= \frac{3}{2} \cdot \left(2 \cdot 3 - 5 \cdot 3 \right) \text{ atm.L}$$

$$= -\frac{27}{2} \text{ atm.L}$$

	ΔU	Q	ω
$A \rightarrow B$	15	25	10
$B \rightarrow C$	$-\frac{27}{2}$	$-\frac{27}{2}$	0
$C \rightarrow D$			
$D \rightarrow A$			

$$\begin{aligned}
 C \xrightarrow{\text{D}} : P \text{ d}e \Rightarrow \omega &= p_c \cdot (V_D - V_C) \\
 &= z_{\text{atm}} (2.5L - 3L) \\
 &= -1 \text{ atm. L}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= n \cdot C_V \cdot (T_D - T_C) \\
 &= \gamma \cdot \frac{3}{2} R \cdot \left(\frac{P_D V_D}{nR} - \frac{P_C V_C}{nR} \right) \\
 &= \frac{3}{2} \cdot \underbrace{(2.25 - 2.3)}_{-1} \text{ atm. L} \\
 &= -\frac{3}{2} \text{ atm. L}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{3}{2} \text{ atm. L} &= Q + 1 \text{ atm. L} \\
 \Rightarrow Q &= -\frac{5}{2} \text{ atm. L}
 \end{aligned}$$

	ΔU	Q	ω
$A \rightarrow B$	15	25	10
$B \rightarrow C$	$-\frac{27}{2}$	$-\frac{27}{2}$	0
$C \rightarrow D$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	-1
$D \rightarrow A$			

$$\underline{D \xrightarrow{A} : \text{Isotherm}_2}, \quad \Delta U = 0$$

$$\begin{aligned}
 \omega &= \int p \cdot dV = n \cdot R \cdot T_A \cdot \int_{2.5}^L \frac{1}{V} dV \\
 &= \underbrace{n \cdot R \cdot T_A}_{P_A \cdot V_A} \cdot \ln \left(\frac{1}{2.5} \right) \quad P \cdot V = n \cdot R \cdot T \\
 &= P_A \cdot V_A \cdot \ln (0.4)
 \end{aligned}$$

$$= 5 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L} \cdot \ln(0,4)$$

$$\omega = 5 \ln(0,4) \text{ atm L} = -4,58 \text{ atm L}$$

$$\Rightarrow Q = -4,58 \text{ atm L}$$

	ΔU	Q	ω
$A \rightarrow B$	15	25	10
$B \rightarrow C$	$-\frac{27}{2}$	$-\frac{27}{2}$	0
$C \rightarrow D$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{6}{2}$	-1
$D \rightarrow A$	0	-4,58	-4,58

b) Eficiencia:

Recordar: como $\omega_{\text{tot}} > 0$ es una
expansión!

$$\mathcal{E} = \frac{\omega_{\text{tot}}}{Q_{\text{Abs}}} = \frac{4,42}{25} \quad \text{Recordar!}$$

\Rightarrow es más que

Térmica.

Recordar!

Absorbe $Q > 0$

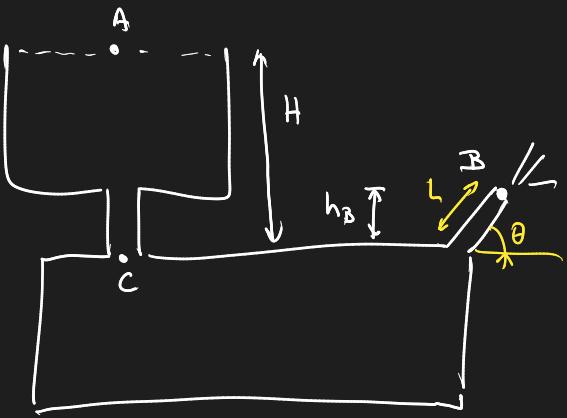
Pierde $Q < 0$

$$\mathcal{E} = 0,18$$

c) ΔU es función de Estado \therefore siempre vale cero

para un ciclo cerrado, no importa si es rev. ó irrev.

Recordar



$$E_A = E_C$$

~~$$1 \text{ atm} + \rho \cdot g \cdot H = 1 \text{ atm} + \frac{1}{2} \rho \cdot v_c^2 + \rho$$~~

$$\rho \cdot g \cdot H = \frac{1}{2} \rho \cdot v_c^2$$

$$v_c^2 = 2gH$$

$$v_c = \sqrt{2gH}$$

$$E_A = E_B$$

~~$$1 \text{ atm} + \rho \cdot g \cdot H = 1 \text{ atm} + \frac{1}{2} \rho \cdot v_B^2 + \rho \cdot g \cdot h_B$$~~

$$g \cdot H = \frac{1}{2} \cdot v_B^2 + g \cdot h_B$$

$$g \cdot (H - h_B) = \frac{1}{2} \cdot v_B^2$$

$$v_B = \sqrt{2g(H-h_B)}$$



Soh Cah

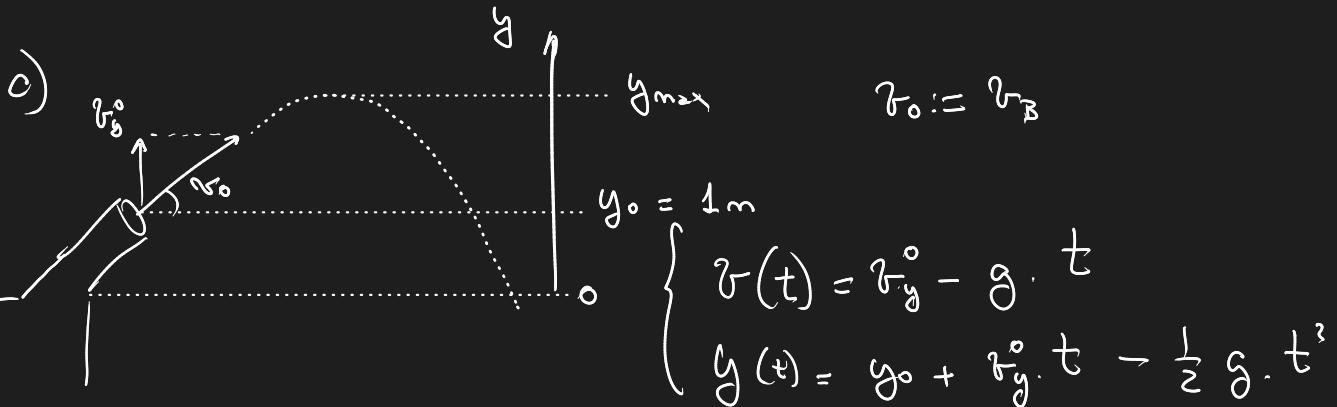
$$\sin \theta = \frac{h_B}{v_B}$$

$$v_B = \sqrt{2g(H-L \cdot \sin \theta)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H = 10 \text{ m} \\ L = 2 \text{ m} \\ \theta = 30^\circ \end{array} \right.$$

$$v_B = \sqrt{180 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}$$

$$v_B = 13,42 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$



$$v(t) = v_y - g \cdot t$$

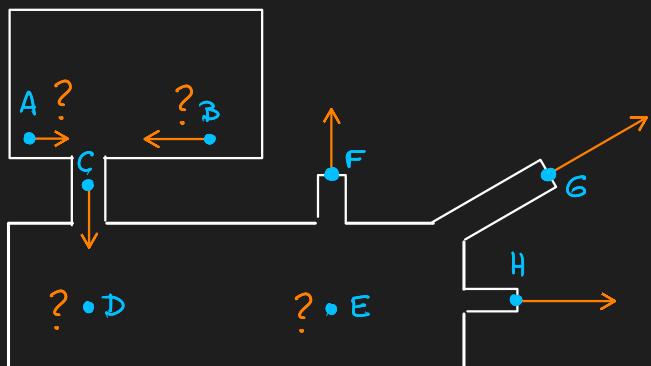
$$0 \frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{1}{2} \cdot 13.42 \frac{\text{m}}{\text{s}} - 10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot t$$

$$t_{\max} = 0,671 \text{ s}$$

$$\Rightarrow y_{\max} = y(t_{\max})$$

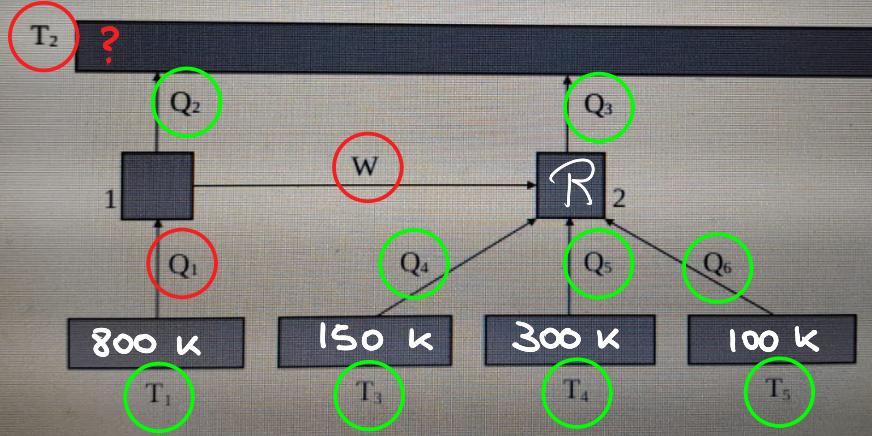
$$= 1 \text{ m} + \frac{1}{2} \cdot 13.42 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,671 \text{ s} - \frac{1}{2} \cdot 10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot (0,671 \text{ s})^2$$

$$y_{\max} = 3,25 \text{ m}$$



20. Sean las máquinas de la figura. Se sabe que la máquina 2 es reversible.
- Halle la eficiencia de la máquina 1.
 - Calcule la temperatura de la fuente 2.
 - ¿Es reversible la máquina 1? Justifique.
 - Calcule la variación de entropía del universo.

Datos: $T_1 = 800^\circ\text{K}$; $T_3 = 150^\circ\text{K}$; $T_4 = 300^\circ\text{K}$; $T_5 = 100^\circ\text{K}$.
 $Q_2 = 400 \text{ cal}$; $Q_3 = 400 \text{ cal}$; $Q_4 = 100 \text{ cal}$; $Q_5 = 70 \text{ cal}$; $Q_6 = 10 \text{ cal}$



a) M1 es térmica pues el trabajo es positivo (la máquina produce trabajo).

Q_{m1} :

$$\epsilon_1 = \frac{\omega}{Q_{\text{abs}}} = \frac{\omega}{Q_1} \quad \text{Incógnita}$$

Empiezo por lo que se, intentando despejar alguna incógnita a partir de los datos del lado derecho:

Para cada ciclo, como es función de estado:

$$\Delta U = 0$$

$$\Rightarrow Q_{\text{tot}}^{\text{M2}} = \omega_{\text{M2}}$$

$$\sum_{i=3}^6 Q_i = \omega_{\text{M2}}$$

$$\omega_{\text{M2}} = (100 + 70 + 10 - 400) \text{ cal}$$

$\omega_{\text{M2}} = -220 \text{ cal}$

Según Claussius:

la suma de las entropías de los reservorios es cero \Leftrightarrow el ciclo es reversible (que ya lo se)

$$\Rightarrow \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 = 0$$

↑
Máquina reversible

$$\frac{Q_3}{T_2} + \frac{Q_4}{T_3} + \frac{Q_5}{T_4} + \frac{Q_6}{T_5} = 0$$

el signo es desde el punto de vista de la máquina (flecha que entra es >0)

$$-\frac{400 \text{ cal}}{T_2} + \left(\frac{100}{150} + \frac{70}{300} + \frac{10}{100} \right) \frac{\text{cal}}{\text{K}} = 0$$

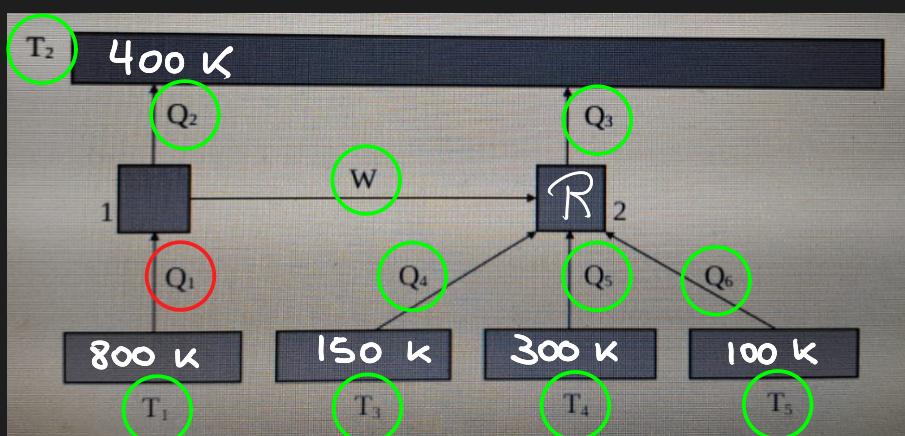
$= 1 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$

$$\frac{400 \text{ cal}}{T_2} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

$$\frac{T_2}{400 \text{ cal}} = 1 \frac{\text{K}}{\text{cal}}$$

$$T_2 = 400 \text{ K}$$

Coincide con el diagrama:
 * Es menor a T_1
 * Es mayor a T_3, T_4 y T_5



$$T_2 > T_1$$

Como $\Delta U = Q - W$ y $\Delta U = 0$ en un ciclo

$$\Rightarrow Q_1 + Q_2 = \omega_{H_1}$$

$$Q_1 - 400 \text{ cal} = 220 \text{ cal}$$

$$Q_1 = 620 \text{ cal}$$

$$\Rightarrow E_{H_1} = \frac{\omega_{H_1}}{Q_{\text{Abs}}} = \frac{\omega_{H_1}}{Q_1}$$

$$= \frac{220 \text{ cal}}{620 \text{ cal}}$$

$$E_{H_1} = 0,355$$

b) Hecho erróneo: $T_2 = 400 \text{ K}$

c) Clausius de nuevo, el signo es desde el punto de vista de los reservorios

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \underbrace{+ \frac{620 \text{ cal}}{800 \text{ K}}}_{< 1} - \underbrace{- \frac{400 \text{ cal}}{400 \text{ K}}}_{= 1}$$

$$= -0,225 \frac{\text{cal}}{\text{K}} < 0 \Rightarrow \text{No es Reversible.}$$

$$d) \Delta S_0 = \underbrace{\Delta S_{\text{Reservorios}}}_{=0} + \underbrace{\Delta S_{H_1}}_{=0} + \underbrace{\Delta S_{H_2}}_{=0}$$

Si no es ciclo completo
pues es f. de estado.

$$\Rightarrow \Delta S_0 = \sum_{i=1}^s \Delta S_{R_i}$$

Ahora son desde el punto de vista de los reservorios!

$$= \underbrace{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}}_{\approx 0 \text{ pues } H_2 \text{ reversible}} + \underbrace{\sum_{i=2}^s \frac{Q_{i+1}}{T_i}}$$

$$\Delta S_0 = 0,225 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

$$C_V = \frac{S}{N} R$$

3. Un mol de gas ideal ($C_V = (3/2)R$) realiza el siguiente ciclo reversible:

AB) Se expande en contacto térmico con una fuente de calor a 500 K hasta duplicar el volumen inicial de 1 L.

BC) Se comprime a presión constante hasta llegar al volumen inicial.

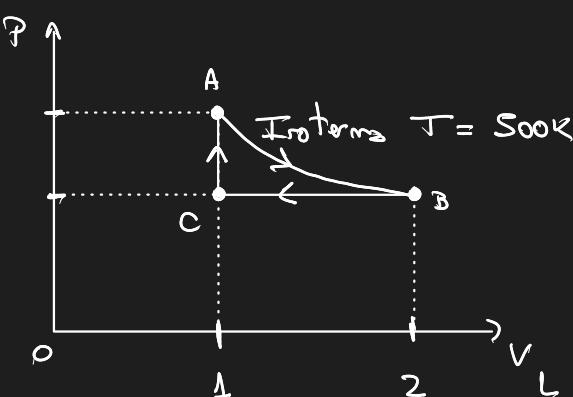
CA) Se traba el pistón y se aumenta la presión hasta regresar al estado inicial.

a) Calcule el trabajo, el calor y la variación de la energía interna del gas en cada etapa. Exprese dichas cantidades en calorías. Dibuje el diagrama P-V del ciclo.

b) Calcule la eficiencia de la máquina y compare con la correspondiente a una máquina de Carnot. ¿Es una máquina térmica o es un refrigerador? Justifique.

c) Calcule la variación neta de la entropía del gas durante el ciclo.

a)



Recordar flechar el
diagrama !!!

	P	V	T
A	P_A	1	500
B	P_B	2	500
C	P_B	1	T_C

	ΔU	Q	ω
AB			
BC			
CA			

$$P_A = \frac{n \cdot R \cdot T_A}{V_A}$$

$$P_B = \frac{n \cdot R \cdot T_B}{V_B}$$

$$\frac{P_C \cdot V_C}{n \cdot R} = T_C$$

$$n=1\text{mol} \quad g \quad R = 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$P_A = 41 \text{ atm}$$

$$P_B = 20,5 \text{ atm}$$

$$T_C = 250 \text{ K}$$

	P	V	T
A	41	1	500
B	20,5	2	500
C	20,5	1	250

A → B: Isotherms: $T_A = T_B$

Ges. ideal

$$\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 0$$

$$\Rightarrow Q = \omega = \int p \cdot dV = n \cdot R \cdot T_{AB} \cdot \int_1^2 \frac{1}{V} \cdot dV$$

$$\omega = n \cdot R \cdot 500 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{2}{1} \right)$$

$$\omega = 28,41 \text{ atm. L}$$

	ΔU	Q	ω
AB	0	28,41	28,41
BC			
CA			

B → C: Pctc $\Rightarrow \omega = \int p_s dV$

$$\omega = 20,5 \text{ atm} \cdot (1L - 2L)$$

$$\omega = -20,5 \text{ atm}$$

$$\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

$$= 1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} R \cdot (250 \text{ K} - 500 \text{ K})$$

$$= -30,75 \text{ atm L}$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q - \omega$$

$$-30,75 \text{ atm L} = Q + 20,5 \text{ atm} \cdot 1L$$

$$Q = -51,25 \text{ atm L}$$

	ΔU	Q	ω
AB	0	28,41	28,41
BC	-30,75	-51,25	-20,5
CA			

$$C \rightarrow A : \quad \text{V de} \\ \Rightarrow \omega = \int p \cdot dV = 0$$

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

$$= 1 \text{ mol. } \frac{3}{2} R \cdot (500 \text{ K} - 250 \text{ K})$$

$$\Delta U = 30,75 \text{ atm L} = Q$$

	ΔU	Q	ω
AB	0	28,41	28,41
BC	-30,75	-51,25	-20,5
CA	30,75	30,75	0

$$b) \quad \mathcal{E} = \frac{\omega_{\text{tot}}}{Q_{\text{abs}}} \leftarrow \text{suma de } \omega_i \\ \leftarrow \text{son los positivos}$$

$$= \frac{7,91}{59,16} = 0,134$$

$$\mathcal{E} = 13,4 \%$$

$$\mathcal{E}_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{hot}}}{T_{\text{cold}}} = 1 - \frac{500}{250} = \frac{1}{2} = 50\% > 13,4\%$$

Como la eficiencia de la máquina es menor a la de Carnot, entonces la máquina NO es de Carnot.

Es una máquina térmica pues genera trabajo cuando se expande.

c) $\Delta S_{\text{gas}}^{\text{ciclo}} = 0$ por ser un ciclo completo y la máquina
es reversible

— ↗ Recordar!