

III - Tema 4. Procesos reversibles y el teorema del trabajo máximo.

- Callen 4.1-3. Considerar que tenemos dos sistemas separados en dos recipientes distintos impermeables y de volumen fijo. Los dos sistemas tienen capacidad calorífica $C(T) = DT^n$ donde $n > 0$.
 - Calcular la dependencia con la temperatura de la energía interna y la entropía de un sistema con esa capacidad calorífica.
 - Inicialmente los sistemas se encuentran a temperaturas T_{10} y T_{20} respectivamente. Calcular el máximo trabajo que es posible obtener de un proceso que condujera a ambos sistemas a la misma temperatura.

- Callen 4.2-3. Un gas ideal monoatómico se expande libremente desde un volumen V a otro $V + dV$. Mostrar que

$$dS = \frac{NR}{V} dV.$$

Mostrar que, si el gas sufre una serie de expansiones libres infinitesimales desde V_i a V_f , entonces

$$\Delta S = NR \ln(V_f/V_i).$$

A la luz de este resultado discutir porqué $\Delta S > 0$.

- Callen 4.2-4. En un determinado rango de temperaturas un sistema obedece las siguientes dos ecuaciones

$$T = Av^2/s \quad ; \quad P = -2Av \ln(s/s_0)$$

donde A es una constante positiva. El sistema sufre una expansión libre de v_0 a v_f ($v_f > v_0$). Encontrar la temperatura final del sistema T_f como función de T_0 , v_0 y v_f . Encontrar el incremento en la entropía molar.

- Callen 4.3-1. Un cilindro de longitud L y sección A está dividido en dos cámaras de igual volumen por medio de un pistón. Una de las cámaras contiene N moles de un gas ideal monoatómico a temperatura T_0 . Esa misma cámara contiene un muelle que une el pistón con la pared del cilindro. La longitud natural del muelle es $L/2$ y su constante de fuerza K . La otra cámara esta

vacía. Si se libera el pistón separador, encontrar la temperatura y presión del gas en el equilibrio. Suponer que las paredes y el pistón son adiabáticos y las capacidades caloríficas del muelle, pistón y paredes son despreciables.

Discutir la naturaleza del proceso que conduce al equilibrio. Si hubiera gas en las dos cámaras del cilindro el problema enunciado anteriormente estaría indeterminado, ¿porqué?

- Disponemos de una serie de recipientes a temperaturas T_0, T_1, \dots, T_N . Un cuerpo de capacidad calorífica C (inicialmente a T_0) se lleva sucesivamente al equilibrio con cada recipiente, hasta alcanzar una temperatura T_N (las temperaturas de los recipientes se mantienen constantes). Suponiendo que $T_N/T_{N-1} = (T_N/T_0)^{1/N}$, encontrar ΔS_{up} (cambio de entropía total en el proceso de llevar el cuerpo desde T_0 a T_N), ΔS_{down} y ΔS_{tot} . Calcular el límite cuando $N \rightarrow \infty$ con T_0, T_N fijos.

- Callen 4.5-1, 4.5-2, 4.5-3, 4.5-4 y 4.5-5. Un mol de un gas ideal monoatómico está contenido en un cilindro de volumen 10^{-3}m^3 a una temperatura de 400K. Disponemos de una fuente térmica de temperatura 300K y una fuente reversible de trabajo.

a) El gas se lleva a un estado final de volumen $2 \times 10^{-3} \text{m}^3$ y temperatura 400K. Calcular el trabajo máximo que puede proporcionarse a la fuente reversible de trabajo.

b) Considerar que el gas realiza el siguiente proceso: primero sufre una expansión adiabática e isentrópica hasta 300K; durante este proceso el gas realiza trabajo contra la fuente reversible mientras se expande. El gas sigue expandiéndose, ahora en contacto con la fuente térmica. Finalmente el gas sufre una compresión adiabática tal que su temperatura y volumen alcanzan los 400K y $2 \times 10^{-3} \text{m}^3$.

b1) Representar en un diagrama $T - V$ las tres etapas del proceso. Da la ecuación de cada curva y las coordenadas de cada vértice.

b2) ¿Cuál debe ser el volumen del gas tras la segunda etapa?

b3) Calcular las transferencias de calor y trabajo

en cada una de las etapas del proceso. Comparar con los resultados obtenidos en el apartado a).

c) Describir como podemos alcanzar el mismo estado final para el gas por medio de una expansión libre. Calcular el calor y trabajo transferidos en este caso. ¿Son los resultados consistentes con el teorema de trabajo máximo?

d) Deseamos llevar el gas desde el estado final a su estado inicial. Las temperaturas de ambos estados son 400K, de modo que las energías internas también son iguales ($U = 600R$). ¿Necesitamos realizar algún trabajo y, si es así, cuál es el valor mínimo de este trabajo?

e) Reemplazamos la fuente térmica por una fuente reversible de calor de capacidad calorífica $C(T) = (2 + T/150)R$ y a una temperatura inicial de 300K. Calcular de nuevo el apartado a) del problema.

7. Callen 4.5-12. Un mol de un fluido ideal de van der Waals se encuentra contenido en un cilindro de volumen ajustado por un pistón. La temperatura inicial del gas es T_i y su volumen inicial v_i . Disponemos de una fuente reversible de calor cuya capacidad calorífica es constante e igual a C y su temperatura inicial es T_0 . El gas se comprime hasta un volumen v_f y se lleva al equilibrio con la fuente reversible de calor. Calcular el máximo trabajo que puede proporcionarse a una fuente reversible de trabajo y la temperatura final.
8. Callen 4.5-15. Un cilindro rígido contiene un pistón interno adiabático que lo divide en dos cámaras de volúmenes V_{10} y V_{20} . La primera cámara contiene un mol de un gas ideal monoatómico a temperatura T_{10} . La segunda un mol de un gas ideal diatómico simple ($c = 5/2$) a temperatura T_{20} . Además disponemos de una fuente térmica a temperatura T_c . Calcular el trabajo máximo que podrá proporcionarse a una fuente reversible de trabajo y los volúmenes y temperaturas finales de los subsistemas.
9. Callen 4.5-18. Un sistema tiene por ecuaciones de estado

$$T = A \frac{s}{v^{1/2}} \quad y \quad P = \frac{T^2}{4Av^{1/2}}$$

donde A es una constante. Disponemos de un mol de este sistema a temperatura T_1 y volumen V_1 . Se desea enfriar el sistema a una temperatura T_2 y comprimirlo a volumen V_2 .

Disponemos de un segundo sistema, inicialmente a temperatura T_c ($T_c < T_2$). Su volumen se mantiene constante y su capacidad calorífica es

$$C_v = BT^{1/2} \quad (B = \text{constante})$$

Calcular la cantidad mínima de trabajo que debe proporcionar un agente externo para lograr este objetivo.

10. Callen 4.5-22. Disponemos de una fuente de energía "geotérmica" para alimentar una planta de producción de oxígeno. La fuente consiste en un pozo que contiene 10^3m^3 de agua a una temperatura inicial de 100°C . Además, en las cercanías existe un enorme (infinito) lago a 5°C . El oxígeno se obtiene separándolo del aire, la separación se lleva a cabo a 1 atm. y 20°C . Supongamos que el aire está compuesto de oxígeno y de nitrógeno siendo las fracciones molares de éstos $1/5$ y $4/5$ respectivamente. Supongamos también que el aire puede tratarse como una mezcla de dos gases ideales. Calcular el número máximo de moles de O_2 que pueden producirse (esto implica la máxima eficiencia en los procesos) antes de agotar la fuente de energía.
11. Los siguientes principios son maneras equivalentes de formular el principio de máxima entropía.
 - *Principio de Thomson o Lord Kelvin*: el proceso mediante el que se transforma trabajo en calor sin ningún otro cambio es irreversible. Es imposible convertir calor en trabajo, por vía cíclica, sin producir al mismo tiempo algún otro cambio termodinámico.
 - *Principio de Clausius*: es imposible transferir calor del cuerpo frío al caliente sin que cambie el estado termodinámico de algún otro sistema al completar el proceso.
 - *Principio de imposibilidad de un móvil perpetuo de segunda especie*: es imposible diseñar una máquina que, operando en un ciclo, realice trabajo tomando calor de una única fuente de calor sin producir algún otro cambio.
 - *Principio de Caratheodory*: existen estados de equilibrio arbitrariamente cerca de uno dado, inalcanzables desde éste por procesos adiabáticos.
 - *Desigualdad de Clausius*: en un ciclo cerrado se cumple

$$\oint \frac{dQ}{T_{\text{focus}}} \leq 0$$

cumpléndose el signo igual para los ciclos casi-estáticos.

Demostrar la equivalencia entre estos principios y el principio de máxima entropía.

12. Callen 4.6-1. La temperatura de 0.001K se puede obtener en los laboratorios de baja temperatura. Si el precio de la energía suministrada por una compañía eléctrica es de 18pta./kWh, Calcular el coste mínimo para la extracción de un watiohora de calor de un sistema a 0.001 K. La fuente caliente es la atmósfera a 300 K.

13. Callen 4.6-4. Extraemos calor de un baño de helio líquido a 4.2 K. La fuente de alta temperatura es un baño de nitrógeno líquido a 77.3 K. Calcular el calor, en julios, que se introducen en el baño de nitrógeno por cada julio obtenido del baño de helio.

14. Probs. 4.6-9, 4.6-10 y 4.6-11. Dos moles de un gas ideal monoatómico se llevan de un estado inicial (P_i, V_i) a otro final $(P_f = B^2 P_i, V_f = V_i/B)$, donde B es una constante. Disponemos de una fuente reversible de trabajo y una fuente térmica a temperatura T_c .

a) Encontrar el máximo trabajo que se puede proporcionar a la fuente reversible de trabajo. Dados los valores de B , P_i y T_c , ¿para qué valores de V_i es ese trabajo positivo.

b) Asumamos que el proceso descrito tiene lugar a lo largo de la curva $P = B/V^2$, donde $B = P_i V_i^2$. Aplicar la fórmula de la eficiencia de una máquina termodinámica a un proceso diferencial (ecuación 4.9 del Callen) e integrar para comprobar el resultado obtenido en el problema anterior.

c) Repetir el apartado b) si ahora el proceso ocurre a lo largo de una línea recta en el plano $T - V$.

15. Callen 4.7-1. Empleamos N moles de un fluido ideal de van der Waals como sistema auxiliar de un ciclo de Carnot que opera entre V_A y V_B y entre T_h y T_c . Calcular las transferencias de calor y trabajo en cada etapa del ciclo y comprobar la veracidad de la fórmula de la eficiencia de un ciclo de Carnot.

16. Probs 4.10-3 y 4.10-4. Asumiendo que trabajamos con un gas ideal simple (con capacidades caloríficas independientes de la temperatura), mostrar que la eficiencia de una máquina que sigue el ciclo de Brayton es

$$\epsilon_e = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{(c_p - c_v)}{c_p}}$$

Dibujar el diagrama $T - S$ del ciclo.

17. Un frigorífico de Carnot opera entre las fuentes de calor a temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$). El trabajo necesario se obtiene de la expansión adiabática casiestática de un mol de un gas ideal, de calores específicos conocidos, que evoluciona desde P_A a (P_B, V_B) . Calcular la máxima cantidad de calor extraído de la fuente fría.

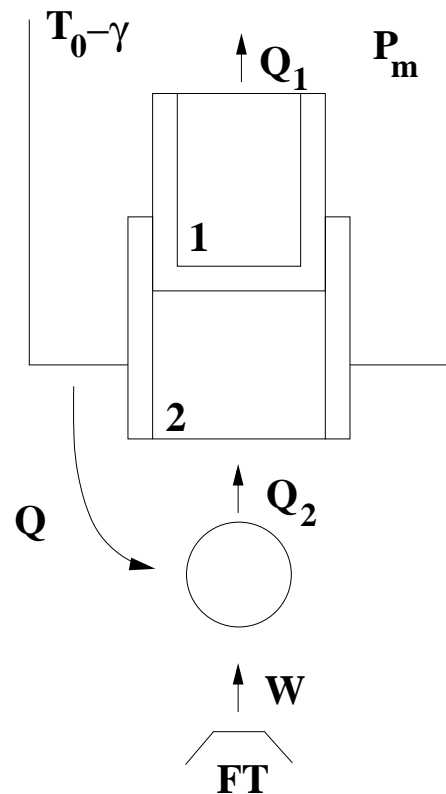
18. Disponemos de un motor de Carnot operando entre fuentes T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$) y de una bomba térmica de Carnot que opera entre fuentes T_0 (atmósfera) y T_2 ($T_2 > T_0$). Acoplamos ambos

sistemas de modo que el conjunto no consuma ni produzca trabajo y sea la fuente T_2 la que absorba toda la energía.

a) Explicar el funcionamiento del conjunto.

b) Definir el rendimiento del conjunto y expresarlo en función de las temperaturas.

19. Sean los cilindros 1 y 2 (ver figura), tal que 1 puede deslizarse dentro de 2 sin rozamiento. Ambos contienen un mol del mismo gas ideal, a la misma temperatura T_0 y la presión del gas que ocupa el volumen 2 es P_m . Las paredes rayadas son adiabáticas, las otras diatérmicas y todas ellas rígidas. El sistema está inicialmente en equilibrio termodinámico. Ponemos el sistema 1 en contacto con un medio de temperatura $T_0 - \gamma$ (donde $\gamma = c_p/c_v$) y presión P_m constantes. Además disponemos de una bomba térmica de eficiencia máxima, que extrayendo calor del medio, suministra al sistema 2 tanto calor como cede el sistema 1 y este proceso se mantiene hasta que llega el sistema 1 al equilibrio térmico con el medio.



Calcular:

- Temperaturas finales de los sistemas 1 y 2 y variación de volumen del sistema 2.
- Variaciones de entropía de los sistemas 1 y 2.
- Trabajo consumido por la bomba térmica.
- Variación de la entropía del medio y discusión cualitativa de la variación de entropía del sistema total.