

## **SERIE 8: Segunda Ley de la Termodinámica**

### **I. Ciclos y máquinas térmicas**

**1.** Un mol de gas ideal ( $C_v = \frac{3}{2} R$ ) realiza el siguiente ciclo:

**AB)** Se expande contra una presión exterior constante, en contacto térmico con una fuente de calor a 300°K, desde  $V_A = 10$  litros hasta el volumen de equilibrio con la presión externa,  $V_B = 20$  litros.

**BC)** Se traba el volumen en 20 litros, y se pone el gas en contacto térmico con una fuente de calor a 200°K hasta llegar al equilibrio.

**CD)** Manteniéndolo en contacto térmico con esta última fuente, se lo comprime reversiblemente hasta volver al volumen inicial.

**DE)** Trabando el volumen en 10 litros, se pone el gas en contacto térmico con la fuente a 300°K, hasta llegar al equilibrio.

**a)** Calcule el trabajo entregado por el gas en cada etapa del ciclo.

**b)** Calcule el trabajo total entregado. ¿Varió la energía interna del gas respecto del valor inicial al completarse el ciclo? En base a su respuesta, indique el calor absorbido por el gas durante el ciclo.

**c)** Calcule el calor total que entregó cada una de las fuentes. ¿Cuál perdió calor? ¿Cuál lo ganó?

**d)** Calcule la eficiencia del ciclo, definida como  $\varepsilon = W/Q_1$ , donde  $Q_1$  es el calor total absorbido de la fuente a 300°K).

Resp. a)  $W_{AB}=12.3 \text{ atm l}$ ;  $W_{BC}=W_{DA}=0$ ,  $W_{CD}=-11.4 \text{ atm l}$ ; b)  $Q=22.3 \text{ cal}=0.92 \text{ atm l}$ ; c)  $Q^{\text{caliente}}=24.6 \text{ atm l}$ ,  $Q^{\text{fría}}=-23.7 \text{ atm l}$ ; d)  $\varepsilon=0.037$

**2.** Se tiene una máquina térmica reversible que opera según el ciclo de Carnot entre dos fuentes de calor a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , siendo  $T_1 > T_2$ . Si dicha máquina toma 500kcal de la fuente a temperatura  $T_1$  y entrega un trabajo equivalente a 300kcal, ¿qué cantidad de calor se entrega a la fuente fría y cuánto vale la eficiencia (rendimiento) de dicha máquina?

Resp: 200 kcal y  $\varepsilon=0.6$

**3.** Si una máquina de Carnot opera entre dos fuentes de la misma naturaleza, entregando un trabajo equivalente a 500kcal y devolviendo a la fuente fría 300kcal, ¿cuál es la relación entre las temperaturas absolutas de dichas fuentes?

Resp:  $T^{\text{caliente}}/T^{\text{fría}}=2.67$

**4.** Supóngase una máquina de Carnot operando entre dos fuentes de la misma naturaleza.

**a)** Si se quiere obtener un trabajo con una eficiencia del 6% y se cuenta con una fuente fría cuya temperatura es de 300°K, ¿a qué temperatura deberá estar la fuente caliente?

**b)** Si con la misma máquina y las mismas fuentes, se quiere obtener un trabajo equivalente de 100kcal, ¿cuánto vale el calor extraído de la fuente caliente, y cuánto vale el calor entregado a la fuente fría?

Resp: a)  $T^{\text{caliente}}=46\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $Q^{\text{extraído}}=1667\text{ kcal}$ ,  $Q^{\text{entregado}}=1567\text{ kcal}$

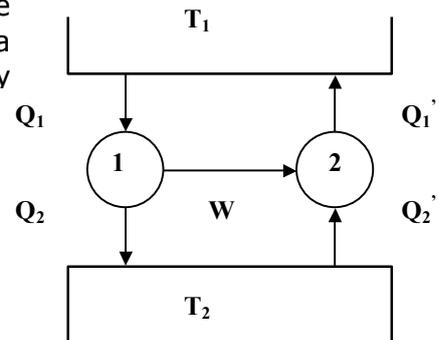
**5.** Supóngase tener una máquina de Carnot operando como refrigerador, entre las temperaturas de 277 K y 300 K.

**a)** ¿Cuánto vale su eficiencia?

**b)** Si se desean extraer 200 calorías de la fuente fría, ¿qué cantidad de trabajo habrá que entregarle y qué cantidad de calor se entrega a la fuente caliente?

Resp: a) 12; b)  $|W|=16.6\text{ cal}$ ,  $|Q|=216.6\text{ cal}$

**6.** Dos máquinas operan tal como lo indica el gráfico. Se sabe que la temperatura de la fuente caliente es de 600°K, que la máquina 1 es reversible y absorbe 300kcal cediendo 100kcal, y la máquina 2 absorbe 50kcal de la fuente 2



**a)** Calcule la temperatura de la fuente fría.

**b)** ¿Cuál es la eficiencia de ambas máquinas?

**c)** ¿Es la máquina 2 reversible? ¿Por qué?

Resp:  $T_2=200\text{K}$ ,  $\varepsilon_1=2/3$ ,  $\varepsilon_2=1/4$ , la máquina 2 no es reversible

**7.** Una máquina reversible lleva 1 mol de gas ideal monoatómico ( $C_V = 3R/2$ ,  $\gamma = 5/3$ ) a través del ciclo ABCDA, con las siguientes características en cada una de las etapas:

**AB:** Es una expansión isotérmica hasta duplicar el volumen  $V_B = 2V_A$ , con  $V_A = 2$  litros

**BC:** Es una expansión adiabática hasta disminuir la temperatura a la mitad  $T_C = T_B/2$

**CD:** Es una compresión hasta  $V_D = V_A$  a presión constante.

**DA:** Se cierra el ciclo a volumen constante, aumentando la presión hasta  $P_A=16,2\text{ atm}$

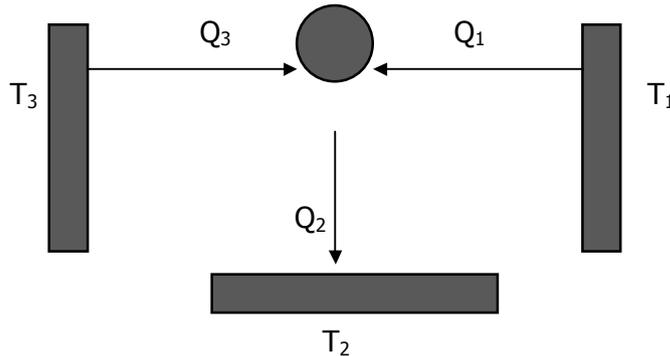
Grafique cualitativamente el diagrama P – V correspondiente.

**a)** Calcule el calor absorbido por el gas, el cambio de energía interna y el trabajo efectuado por el gas en cada uno de los procesos y en el ciclo completo.

**b)** Indique si este ciclo corresponde a una máquina térmica o frigorífica. Calcular su eficiencia.

Resp: a) AB:  $Q=548$  cal,  $W=548$  cal; BC:  $Q=0$ ,  $W=592.5$ ; CD:  $Q=-812.5$  cal,  $W=-322$  cal; DA:  $Q=1080$  cal,  $W=0$ ; b)  $W_{total}=818.4$  cal, es una máquina térmica. Recibe  $Q=1628$  cal y la eficiencia es  $\varepsilon=0.5$

**8.** Una **heladera "de campo"** no recibe trabajo de ningún tipo, y sin embargo extrae calor de una fuente fría a  $T_1$  (el interior de la heladera) y lo entrega al medio ambiente, que se halla a una temperatura  $T_2 > T_1$ . Ello es posible porque la máquina térmica trabaja entre 3 fuentes de calor (no es simple) y aunque parezca paradójico, ésta tercera fuente, que en la práctica es cualquier sustancia en combustión, se halla a una temperatura  $T_3 > T_2$ . El esquema de la máquina es el siguiente:



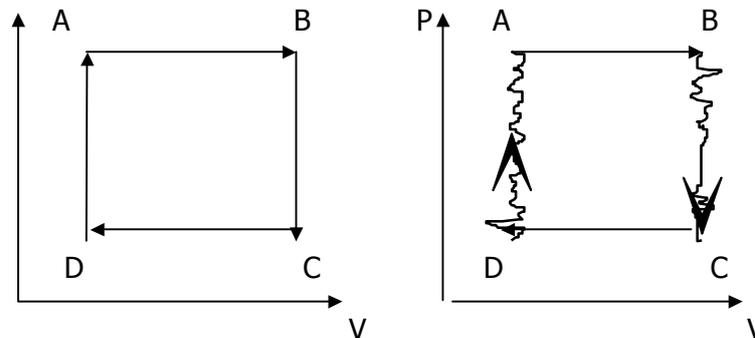
**a)** Recordando que  $W=0$ , calcule la relación que debe haber entre  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $Q_3$ .

**b)** Haciendo la aproximación *grosera* de que la máquina es reversible, utilice la igualdad de Clausius para hallar  $Q_1$  sabiendo que  $Q_3 = 1000$  cal y conociendo las temperaturas  $T_1 = 200$  K,  $T_2 = 300$  K y  $T_3 = 1000$  K.

**c)** A esta máquina se la puede considerar como una combinación de dos reversibles:  $M_1$  que trabaja como máquina térmica entre  $T_3$  y  $T_2$ , absorbiendo  $Q_3$  y entregando  $Q_2'$  a  $T_2$  y un trabajo  $W$  que se utiliza para arrastrar a otra máquina  $M_2$  (frigorífica reversible) que trabaja entre  $T_2$  y  $T_1$ , extrayendo  $Q_1'$  de  $T_1$  y entregando  $Q_2''$  a  $T_2$ . Compare  $Q_1$  con  $Q_1'$ , y  $Q_2$  con  $Q_2' + Q_2''$ , respetando la convención de signos: el calor absorbido por la máquina es POSITIVO y el entregado por la máquina es NEGATIVO.

Resp: a)  $Q_1 + Q_2 + Q_3=0$ ; b)  $Q_1=1.4$  kcal; c)  $Q_1= Q_1'$ ;  $Q_3= Q_3'$ ;  $Q_2= Q_2'+ Q_2''$

**9.** Dos máquinas funcionan usando 1 mol de gas ideal ( $C_v = \frac{5}{2} R$ ) según los ciclos que se muestran en los diagramas P-V.



**a)** Calcule la eficiencia de ambas máquinas.

**b)** Calcule la eficiencia de una máquina de Carnot que funciona entre ambas temperaturas extremas. Compararla con las eficiencias calculadas en el ítem a).

Datos:  $P_A = P_B = 2 \text{ atm.}$  ;  $P_C = P_D = 1 \text{ atm.}$  ;  $V_A = V_D = 1 \text{ litro}$  ;  $V_B = V_C = 2 \text{ litros.}$

Resp: a)  $\epsilon=0.105$  para ambas; b)  $\epsilon=0.75$  (Carnot)

## II. Entropía

**10.** Se tiene un gas que evoluciona en un proceso adiabático

**a)** ¿Cuánto vale la variación de entropía si el proceso es reversible?

**b)** ¿Cómo es la variación de entropía en el proceso fuera irreversible, siendo diferentes los estados inicial y final?

Resp: a)  $\Delta S=0$  b)  $\Delta S>0$

**11.** Supóngase tener 1kg. de hielo a  $-20^\circ\text{C}$  al que se le entrega calor hasta llevarlo a agua líquida a  $20^\circ\text{C}$ . Si la capacidad calorífica específica del hielo en esas condiciones es  $0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$  y la del agua es  $1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$  y el calor latente de fusión del hielo es  $80 \text{ cal/g}$

**a)** Calcule la variación de entropía del agua en este proceso.

**b)** Si el proceso se dio libremente en un ambiente a  $20^\circ\text{C}$  constante, calcule la variación de entropía del universo. ¿Fue un proceso reversible o irreversible? Análisele en relación al segundo principio de la termodinámica.

Resp: a)  $402 \text{ cal/K}$ ; b)  $26.5 \text{ cal/K}>0$ , proceso irreversible

**12.** Un cilindro térmicamente aislado cerrado por ambos extremos está provisto de un pistón sin rozamiento, conductor de calor y que divide al cilindro en dos partes. Inicialmente se sujeta al pistón en el centro, quedando a un lado 1 litro de gas ideal a  $300^\circ\text{K}$  y 2 atm. de presión, y al otro lado 1 litro de gas ideal a  $300^\circ\text{K}$  y 1 atm. de presión. Se libera el pistón, alcanzando el equilibrio de presión y temperatura en una nueva posición. Halle la presión y la temperatura finales, y la variación de entropía.

Resp:  $P_f=1.5 \text{ atm}$ ,  $T_f=300 \text{ K}$ ,  $\Delta S=5.7 \cdot 10^{-4} \text{ atm l/K}$

**13.** Se pone en contacto 1 kg de agua a  $0^\circ\text{C}$  con una fuente a  $100^\circ\text{C}$ .

**a)** Calcule la variación de entropía del universo cuando el agua alcanza la temperatura de la fuente.

**b)** Calcule la variación de entropía del universo si el agua se pone primero en contacto con una fuente a 50°C, y luego de alcanzada esta temperatura, se la pone en contacto con la fuente de 100°C.

**c)** Calcule la variación de energía interna del agua y de las fuentes.

Resp: a) 44 cal/K; b) 23 cal/K; c)  $\Delta U^{\text{agua}}=100$  kcal,  $\Delta U^{\text{fuente}}= -100$  kcal,  $\Delta U^U=0$

**14.** Un recipiente de tapa y paredes adiabáticas que contiene una masa de 1 kg de hielo a 0°C se pone en contacto a través de su base, diatérmica, con una fuente térmica de 100°C hasta que toda el agua se ha convertido en vapor a 100°C.

**a)** ¿Cuál ha sido la variación de entropía del agua, cuál la de la fuente y cuál la del universo?

**b)** Si usando el mismo recipiente, la masa de hielo anterior se hubiese calentado desde 0°C hasta convertirlo completamente en vapor a 100°C pero poniéndolo en contacto con una fuente a 50°C y luego con la fuente de 100°C, ¿cambia alguna de las tres respuestas anteriores? En caso negativo, justificar la respuesta; en caso afirmativo, calcular los nuevos valores.

DATOS:  $C_p(\text{agua líquida}) = 1$  cal/g °C;  $C_p(\text{agua vapor}) = C_p(\text{hielo}) = 0,5$  cal/g °C;  $l_{\text{fus}}(\text{agua})= 80$  cal/g;

$l_{\text{vap}}(\text{agua}) = 540$  cal/g

Resp: a)  $\Delta S^{\text{agua}}=2.05$  kcal/K;  $\Delta S^F= -1.93$  kcal/K;  $\Delta S^U=120$  cal/K;

b)  $\Delta S^{\text{agua}}=2.05$  kcal/K;  $\Delta S^F= -1.98$  kcal/K;  $\Delta S^U=70$  cal/K.

**15.** Una sustancia mantenida a volumen constante durante todos los procesos, se halla inicialmente a una temperatura  $T_A$ . Su calor específico  $C_V$  se puede considerar constante entre  $T_A-10^\circ\text{C}$  y  $T_A+10^\circ\text{C}$ . Se realizan dos ciclos:

Primer ciclo:

I) Se pone la sustancia en contacto con una fuente de calor a  $T_A+10^\circ\text{C}$ , hasta que se alcance el equilibrio.

II) Se la vuelve a colocar en contacto con la fuente  $T_A$ , hasta que se llegue al nuevo equilibrio.

**a)** Calcule la variación de entropía del universo durante este primer ciclo ( $\Delta S^1_{\text{universo}}$ )

Segundo ciclo:

III) Se pone la sustancia (que ya está a temperatura  $T_A$ ) en contacto con una fuente a  $T_A-10^\circ\text{C}$ , hasta llegar al equilibrio.

IV) Se la vuelve a colocar en contacto con la fuente a temperatura  $T_A$ , hasta alcanzar el equilibrio.

**b)** Calcule la variación de entropía del universo durante todo este ciclo ( $\Delta S^2_{\text{universo}}$ )

**c)** Haga el cociente entre  $\Delta S^1_{\text{universo}}$  y  $\Delta S^2_{\text{universo}}$ . ¿Cuál de los dos ciclos produjo un mayor aumento de la entropía del universo? ¿Puede sacar alguna conclusión acerca de cómo depende "la eficiencia de la irreversibilidades para obtener  $S_{\text{universo}}$ " con la temperatura?

**16.** Una máquina térmica trabaja entre  $T_1 = 400^\circ\text{K}$  y  $T_2 = 200^\circ\text{K}$ , extrayendo en cada ciclo 10kcal de la fuente 1. La eficiencia de la máquina es un 40% de la máxima posible para dicho par de temperaturas. Calcule:

**a)** El trabajo por ciclo.

**b)** El calor entregado a la fuente de calor 2, por ciclo.

**c)** Las variaciones de entropía por ciclo de la sustancia que trabaja en la máquina, de la fuente 1, de la fuente 2 y del universo.

**d)** Idem a), b) y c), pero para la máquina que tiene la eficiencia máxima posible trabajando entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .

Resp: a) 2 kcal; b) 8 kcal; c)  $\Delta S^{\text{sust}}=0$ ,  $\Delta S^{F1} = -25 \text{ cal/K}$ ,  $\Delta S^{F2} = 40 \text{ cal/K}$ ,  $\Delta S^u = 15 \text{ cal/K} > 0$ ; c)  $\Delta S^{\text{sust}}=0$ ,  $\Delta S^{F1} = -25 \text{ cal/K}$ ,  $\Delta S^{F2} = 25 \text{ cal/K}$ ,  $\Delta S^u = 0 \text{ cal/K}!!!$  (lógico, es reversible)

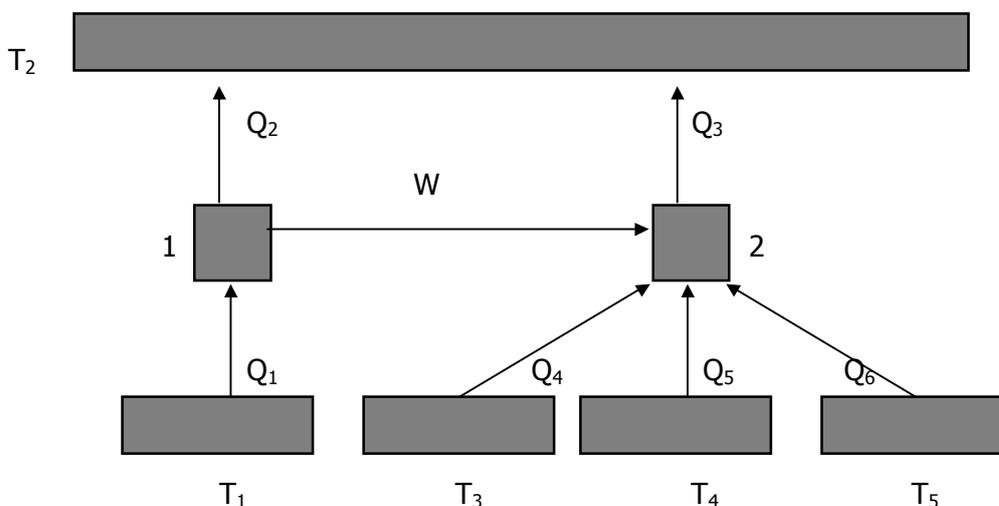
**17.** Un mol de gas ideal que parte de  $(T_o, V_o)$ , se expande contra una presión exterior constante  $P_{\text{ext}}$  en contacto térmico con una fuente de calor a  $T_o$ . Calcule la  $\Delta S_{\text{universo}}$  en función del volumen alcanzado  $V$ , y demuestre que el máximo de  $\Delta S_{\text{universo}}$  (con respecto a  $V$ ) corresponde al valor  $V = V_{\text{equilibrio}}$  tal que  $P_{\text{ext}} \cdot V_{\text{equilibrio}} = R \cdot T_o$ , o sea, que  $P_{\text{equilibrio}} = P_{\text{ext}}$ .

**18.** Se tiene un mol de gas de Van der Waals:

$$(P + a / V^2) (V - b) = nRT$$

para el cual  $U = C_v T - a/V + \text{cte}$ , que se expande de un volumen  $V_o$  a  $2V_o$  contra  $P_{\text{ext}} = P_o = \text{cte}$  en un baño térmico de temperatura  $T_o$ . Calcule las variaciones de entropía del gas, la fuente y el universo, indicando en cada caso si son positivas, nulas o negativas. Compare con un gas ideal.

**19.** Sean las máquinas de la figura. Se sabe que la máquina 2 es reversible.



**a)** Halle la eficiencia de la máquina 1.

- b)** Calcule la temperatura de la fuente 2.  
**c)** ¿Es reversible la máquina 1? Justifique.  
**d)** Calcule la variación de entropía del universo.

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

Resp: a)  $\varepsilon=0.355$ ; b)  $T_2 = 400^\circ\text{K}$ ; c) no es reversible  $Q_1/T_1+Q_2/T_2= -0.225 < 0$  (Clausius); d)  $\Delta S^U = \Delta S^{F2} + \Delta S^{F1} = 0.225 \text{ cal/K}$  (para la máquina 2, reversible  $\Sigma\Delta S^{Fi}=0$ )

**20.** Se tienen  $n$  moles de un gas que se expanden adiabáticamente desde un estado inicial (2 atm., 1 litro,  $300^\circ\text{K}$ ) hasta un estado final ( $P_f$ ,  $V_f$ ,  $T_f$ ).

**a)** Si el gas es ideal ( $C_v = \frac{5}{2} R$ ) y en el estado final se fija la presión  $P_f = 1 \text{ atm.}$ , halle  $V_f$  y  $T_f$  en los siguientes casos:

- I)** la evolución es reversible.  
**II)** la evolución es irreversible y  $P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm.}$   
**III)** la evolución es irreversible y  $P_{\text{ext}} = 0,5 \text{ atm.}$   
**IV)** la evolución es irreversible y  $P_{\text{ext}} = 0 \text{ atm.}$

**b)** Si el gas es ideal y en el estado final se fija el volumen  $V_f = 2$  litros, halle  $P_f$  y  $T_f$  en los cuatro casos planteados en el ítem a).

**c)** Halle la variación de entropía del gas y del universo en cada una de las evoluciones anteriores.

**d)** Halle la variación de energía interna y de entalpía del gas en cada evolución.

**e)** Si el gas es de Van der Waals, ¿es  $\Delta T = 0$  en el caso a-IV)?

Resp:

- a) **I)**  $V_f=1.64 \text{ l}$ ,  $T_f=246 \text{ K}$ , **II)**  $V_f=1.71 \text{ l}$ ,  $T_f=257 \text{ K}$ , **III)**  $V_f=1.83 \text{ l}$ ,  $T_f=275 \text{ K}$ , **IV)**  $V_f=2 \text{ l}$ ,  $T_f=300 \text{ K}$   
b) **I)**  $P_f=0.76 \text{ atm}$ ,  $T_f=227 \text{ K}$ , **II)**  $P_f=0.8 \text{ atm}$ ,  $T_f=240 \text{ K}$ , **III)**  $P_f=0.9 \text{ atm}$ ,  $T_f=270 \text{ K}$ , **IV)**  $P_f=1 \text{ atm}$ ,  $T_f=300 \text{ K}$

c) variación de entropía en unidades atm ml/K.

- a) **I)** 0 **II)** 1 **III)** 2.6 **IV)** 4.6  
b) **I)** 0 **II)** 0.9 **III)** 2.9 **IV)** 4.6

**21.** Dado un gas ideal en condiciones  $p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$  que sufre una transformación cualquiera quedando en condiciones  $p_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ , calcular la variación de entropía usando como variables:

**a)**  $p$  y  $T$ .

b) p y V.

c) V y T.

**22.** Un recipiente de 10 litros se encuentra dividido por un pistón móvil (ver figura) que separa 1 mol de gas ideal monoatómico de 1 mol de gas de Van der Waals cuya ecuación de estado es

$$PV + a/V = RT,$$

la energía interna es  $U(T,V) = c_v T - a/V$  (es decir  $dU = c_v dT + aV^{-2} dV$ ) y  $a=1 \text{ litro}^2\text{atm}$ .

El sistema se pone en contacto con una fuente de temperatura  $T_0 = 243,9 \text{ K}$ .

- a) Qué volumen ocupa cada gas?
- b) Se destraba el pistón superior realizándose una expansión contra una presión externa  $P_{\text{ext}}=1 \text{ atm}$  ¿Cuáles son los nuevos volúmenes de equilibrio?
- c) Calcular la variación de entropía de cada gas y del universo.

