F2 (B y G) - Segundo Parcial (30/06/2017). Resolución

1) Calorímetro perfecto ($\pi = 50$ cal/K) } en equilibrio (ambos a 20°C)
500 g de agua líquida a 20°C

$\longrightarrow$ + 1000 g de hielo a -10°C

+ 100 g de metal desconocido a 115°C (no cambia de estado)

equilibrio = cantidades iguales de agua y hielo

a) Para que haya coexistencia de agua y hielo la temperatura del sistema debe ser de 0°C = 273 K.

En particular, para que haya cantidades iguales, se tienen que haber derretido 250 g de hielo para que haya 750 g de cada sustancia.
(1000 g - 250 g = 750 g , 500 g + 250 g = 750 g)

b) Como el recipiente es adiabático, la suma de los calores tiene que ser cero.

$$0 = Q = \overbrace{\pi\,(T_f - T_i^c)}^{\text{calorímetro}} + \overbrace{m_{agua}\, c_{agua}\,(T_f - T_i^a)}^{\text{agua}} + \overbrace{m_{metal}\, c_p\,(T_f - T_i^m)}^{\text{metal}} +$$

$$+ \underbrace{m_{hielo}\, c_{hielo}\,(T_f - T_i^h) + m_{hielo}^{derr.}\, l_f}_{\text{hielo}}$$

$$50\,\frac{cal}{K}\underbrace{(0°C - 20°C)}_{-20°C = -20K} + 500\,g\ 1\,\frac{cal}{gK}\,(0°C - 20°C) + 100\,g\ c_p\,(0°C - 115°C) +$$

$\Delta T(°C) = \Delta T(K)$

$$+ 1000\,g \cdot 0{,}5\,\frac{cal}{gK}\,(0°C - (-10°C)) + 250\,g\ 80\,\frac{cal}{g} = 0$$

$$-1\,kcal - 10\,kcal - 11500\,gK\, c_p + 5\,kcal + 20\,kcal = 0$$

$$11500\,gK\, c_p = 14000\,cal$$

$$\boxed{c_p = 1{,}22\ \frac{cal}{gK}}$$

c) $\delta S = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ Para todos los caminos irreversibles me creo caminos reversibles alternativos entre esos puntos

ser procesos:

a Pcte $\longrightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{m C_p dT}{T} = m C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = m C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ ①

$\delta Q|_p = m C_p \, dT$

a Tcte $\longrightarrow \Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \underset{T cte}{=} \frac{1}{T} \int \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$ ②

Entonces:

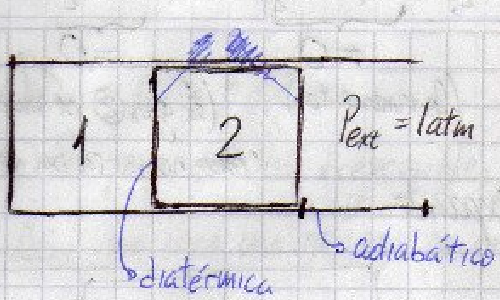
$$\Delta S = \overbrace{\pi \ln\left(\frac{273}{293}\right)}^{①} + \overbrace{m_{ag} C_{ag} \ln\left(\frac{273}{293}\right)}^{①} + \overbrace{m_{met} C_p \ln\left(\frac{273}{388}\right)}^{①} + \overbrace{m_h C_h \ln\left(\frac{273}{263}\right)}^{①} + \overbrace{\frac{250 g \cdot 80 \, cal/g}{273 K}}^{②}$$

$$\boxed{\Delta S = 10{,}15 \, \frac{cal}{K} > 0}$$

$\longrightarrow$ La entropía del universo aumenta ya que el proceso fue irreversible

Nota: es necesario pasar a K para resolver el ítem c). En °C no va a dar y van a estar dividiendo por cero.

2)



② 1 mol, GI, $V_2 = 10\,lt = cte$, $C_v = \frac{3}{2}R$

① 1 mol, VdW, $V_1 = 10\,lt \neq cte$

T_i (ambos) = 300 K

a) Estado inicial

② $\left.\begin{array}{l} V_2 = 10\,lt \\ T_2 = 300K \end{array}\right\} P_2?$ $\quad P_{2i} V_{2i} = RT_{2i} \rightarrow \boxed{P_{2i} = 2{,}46\ atm}$

① $\left.\begin{array}{l} V_1 = 10\,lt \\ T_1 = 300K \end{array}\right\} P_1?$ $\quad \left(P_1 + \frac{a}{V_1^2}\right)(V_1 - b) = RT_1$ (Van der Waals)

$a = 5\ lt^2\,atm$

$b = 0{,}1\ lt$

$R = 0{,}082\ \frac{lt\,atm}{K}$

$$\rightarrow P_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \rightarrow \boxed{P_{1i} = 2{,}43\ atm}$$

Estado final

La pared entre ① y ② es diatérmica. Permite el flujo de calor entre los gases, de tal manera que estén siempre a la misma temperatura

$\Rightarrow T_{f_1} = T_{f_2} = T_f$

Pero el recipiente grande es adiabático así que no entra ni sale ningún calor extra.

$\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$ (todo lo que fluya de ① solo puede ir a ② y viceversa)

Por más que estén en equilibrio térmico los gases, no significa que estén en equilibrio mecánico (las paredes de ② son rígidas) así que las presiones finales no tienen porqué ser iguales

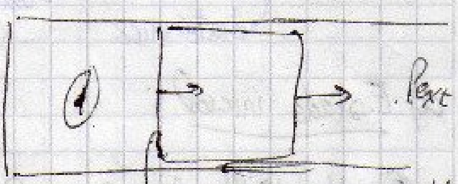
$\Rightarrow$ Incognitas: $\underset{\text{para ambos}}{T_f}$, P_{f_1}, P_{f_2} (porque $V_{f_1} \underset{\text{dato}}{=} 20\ lt$, $V_{f_2} \underset{\text{dato}}{=} 10\ lt$)

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 - W_1 + Q_2 - W_2 = \underbrace{Q_1 + Q_2}_{=0} - W_1 \underbrace{- W_2}_{=0}$$

(lo vimos antes) (el gas ② se mueve como un bloque, como no varía su volumen, no hace W)

Como el gas ② no hace trabajo, el gas ① se expande solamente contra $P = P_{ext}$

$$\rightarrow W_1 = \int P_{ext}\, dV \underset{P_{ext}=cte}{=} \underbrace{P_{ext}}_{1atm} \underbrace{\Delta V}_{10\ lt}$$



se mueve como un bloque rígido sin deformarse

$$\Rightarrow \boxed{\Delta U_1 + \Delta U_2 = -P_{ext}\, \Delta V} \quad ①$$

con $\Delta U_2 \underset{GI}{=} \overset{=1}{n} C_v \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T = \frac{3}{2} R (T_f - T_i)$

y ΔU_1 sale de evaluar $U_1 = \frac{5}{2} R T_1 - \frac{a}{V_1}$ en el estado final e inicial

$$\Delta U_1 = U_{1f} - U_{1i} = \frac{5}{2} R T_{1f} - \frac{a}{V_{1f}} - \frac{5}{2} R T_{1i} + \frac{a}{V_{1i}} = \frac{5}{2} R \Delta T + a\left(\frac{1}{V_{1i}} - \frac{1}{V_{1f}}\right)$$

vuelvo a ①:

$$\frac{5}{2} R \Delta T + a\left(\frac{1}{V_{1f}} - \frac{1}{V_{1i}}\right) + \frac{3}{2} R \Delta T = -P_{ext}\, \Delta V$$

$$4R\, \Delta T = \underbrace{-P_{ext}\, \Delta V - a\left(\frac{1}{V_{1f}} - \frac{1}{V_{1i}}\right)}_{datos}$$

$$\Rightarrow \Delta T = -31{,}25\ K \Rightarrow \boxed{T_f = 268{,}75\ K}$$

Ahora usamos las ecuaciones de estado para obtener las presiones

② $\boxed{P_{f_2} = \frac{R T_f}{V_{f_2}} = 2{,}2\ atm}$ $\quad V_{f_2} = V_{i2}$

$\neq$ no están en eq. mecánico

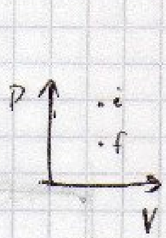
ya está descripto el estado final del sistema

① $\boxed{P_{f_1} = \frac{R T_f}{V_{f_1} - b} - \frac{a}{V_{f_1}^2} = 1{,}09\ atm}$

no llega a estar en eq. con la atmósfera

b) $\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2$

Todos los procesos son irreversibles



Para ΔS_2 me creo una isocora reversible (porque $V_{2i} = V_{2f}$)

$$\Delta S_2 = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{3}{2}R \int \frac{dT}{T} = \frac{3}{2}R \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -0{,}014 \ \frac{lt\,atm}{K}$$

$$\delta Q_{rev}|_V = dU_{rev} + \cancel{\delta W} = n c_v dT$$

Para ΔS_1 necesito el dS de un gas de Van der Waals. Uso las ayudas del ejercicio:

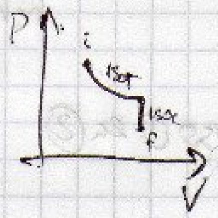
$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{con} \quad \delta Q_{rev} = dU_{rev} + \underbrace{PdV}_{dW_{rev}} = \frac{5}{2}R\,dT + \cancel{\frac{a}{V^2}dV} + \underbrace{\left(\frac{RT}{V-b} - \cancel{\frac{a}{V^2}}\right)}_{P}dV$$

$$dU = \frac{5}{2}R\,dT + \frac{a}{V^2}dV$$

$$\Longrightarrow \delta Q_{rev} = \frac{5}{2}R\,dT + \frac{RT}{V-b}dV$$

$$\Longrightarrow \boxed{dS = \frac{5}{2}R\frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b}dV}$$

Como camino elijo una isoterma y una isocora (como recomiendan)



ISOT $\rightarrow$ $\Delta S = \int \frac{R}{V-b}dV = R \ln\left(\frac{V_f - b}{V_i - b}\right) = 0{,}057 \ \frac{lt\,atm}{K}$
$(dT=0)$

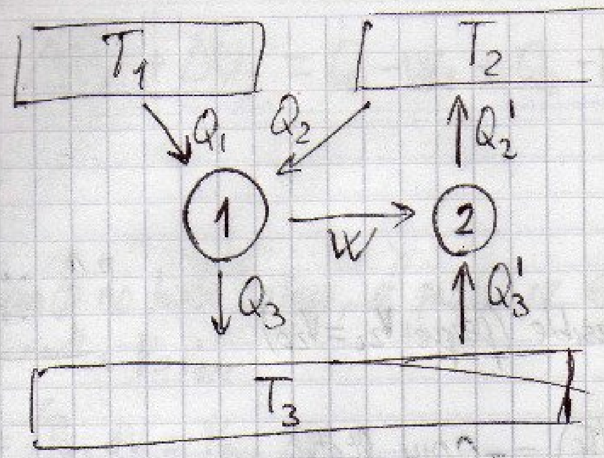
ISOC $\longrightarrow$ $\Delta S = \int \frac{5}{2}R\frac{dT}{T} = \frac{5}{2}R \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -0{,}022 \ \frac{lt\,atm}{K}$
$(dV=0)$

$\Delta S_1 = 0{,}034 \ \frac{lt\,atm}{K}$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta S_U = 0{,}02 \ \frac{lt\,atm}{K} > 0}$$

bien, porque es irreversible

3)



$T_1 = 300\,K$, $T_2 = 200\,K$, $T_3 = 100\,K$ | $W_1 = 150\,kcal \longrightarrow W_2 = -150\,kcal$
(realiza W) (recibe W)

$|Q_2'| = 225\,kcal$
$|Q_3| = 100\,kcal$ } datos

signos

$Q_1 > 0$ (absorbe) | $Q_2' < 0$ (cede)
$Q_2 > 0$ (absorbe) | $Q_3' > 0$ (absorbe)
$Q_3 < 0$ (cede) | $W_2 < 0$ (recibe W)
$W_1 > 0$ (realiza W)

b) Para la máquina 1 $\Delta U \underset{\uparrow}{=} 0 = Q_T - W$

operaen ciclos y U es func. de estado $\Longrightarrow \underbrace{W}_{150\,kcal} = Q_1 + Q_2 + \underbrace{Q_3}_{-100\,kcal}$ (los signos van después, en los números)

$$\Longrightarrow Q_1 + Q_2 = 250\,kcal \longrightarrow Q_1 = 250\,kcal - Q_2 \quad (1)$$

Además, como (1) es reversible sé que vale la igualdad de Clausius

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \xrightarrow[rev]{} \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0, \text{ es decir, } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0 \quad (2)$$

uso (1) en (2)

$$\frac{250\,kcal - Q_2}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

$$Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{Q_3}{T_3} - \frac{250\,kcal}{T_1}$$

$$Q_2 = \frac{-\frac{Q_3}{T_3} - \frac{250\,kcal}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{-\frac{(-100\,kcal)}{100\,K} - \frac{250\,kcal}{300\,K}}{\frac{1}{200\,K} - \frac{1}{300\,K}} = \frac{1/6\ \frac{kcal}{K}}{\frac{1}{600}\ \frac{1}{K}}$$

$$\longrightarrow \boxed{Q_2 = 100\,kcal} \xrightarrow[(1)]{} \boxed{Q_1 = 150\,kcal}$$

Eficiencia de la máquina 1:

$$\boxed{\varepsilon = \frac{W}{Q_{abs}} = \frac{W}{Q_1+Q_2} = \frac{150\,\text{kcal}}{250\,\text{kcal}} = \frac{3}{5} = 0{,}6}$$

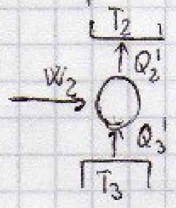
Eficiencia de una máquina de Carnot entre las temperaturas extremas (100 K y 300 K)

$$\boxed{\varepsilon_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - 1/3 = 2/3 = 0{,}\hat{6}}$$

No dan iguales porque la máquina 1 opera entre 3 temperaturas

(La eficiencia de una máquina reversible iba a ser necesariamente igual a la de Carnot sólo si operaban entre dos focos de temperatura) → ver también ej. 22 de la guía

c) máquina 2 → $\Delta U = 0$ también opera en ciclos porque es una máquina



$$\Delta U = 0 \;\Rightarrow\; W_2 = Q_2' + Q_3'$$

$$-150\,\text{kcal} = -225\,\text{kcal} + Q_3' \longrightarrow \boxed{Q_3' = 75\,\text{kcal}}$$

Eficiencia → $\boxed{\eta = \frac{Q_3'}{|W_2|} = \frac{75\,\text{kcal}}{150\,\text{kcal}} = \frac{1}{2} = 0{,}5}$

Eficiencia de una máq de Carnot frigorífica $\boxed{\eta_c = \frac{1}{|1 - T_2/T_3|} = \frac{1}{|1-2|} = 1}$

$\eta < \eta_c \Rightarrow$ la máquina 2 es irreversible (estas dos sí que operan entre 2 temp)

También se puede chequear la desigualdad de Clausius para esto último

d)

$$\Delta S_U = \overbrace{\cancel{\Delta S_{M_1}} + \underbrace{\Delta S_{T_1}^{(1)}}_{\frac{-Q_1}{T_1}} + \underbrace{\Delta S_{T_2}^{(1)}}_{\frac{-Q_2}{T_2}} + \underbrace{\Delta S_{T_3}^{(1)}}_{\frac{-Q_3}{T_3}}}^{\text{de máquina 1 y todos sus intercambios de Q}} + \overbrace{\cancel{\Delta S_{M_2}} + \underbrace{\Delta S_{T_2}^{(2)}}_{\frac{-Q_2'}{T_2}} + \underbrace{\Delta S_{T_3}^{(2)}}_{\frac{-Q_3'}{T_3}}}^{\text{de } M_2 \text{ y sus Q con las fuentes}}$$

$$-\sum_{M_1} \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Es Clausius!

porque es reversible

sólo estos sobreviven

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_U = 0{,}375\,\frac{\text{cal}}{\text{K}} > 0}$$

$\Delta S_{M_1} = 0 = \Delta S_{M_2}$ porque las máquinas operan en ciclos y S es función de estado

pensar sino en ΔS_{U_1} (el universo 1) y es un proc reversible → $\Delta S_{U_1} = 0$

→ Proc. irreversible (culpa de la máquina 2, que es irreversible)