

## Guía 12: Segunda Ley: ciclos y entropía

### Parte I: ciclos y máquinas térmicas

- ① Un mol de gas ideal ( $C_v = 3/2R$ ) realiza el siguiente ciclo:
- AB)** Se expande contra una presión exterior constante, en contacto térmico con una fuente de calor a 300K, desde  $V_A = 10\text{lt}$ s hasta el volumen de equilibrio con la presión externa,  $V_B = 20\text{lt}$ s;
- BC)** Se traba el volumen en 20 litros, y se pone el gas en contacto térmico con una fuente de calor a 200K 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 300K, hasta llegar al equilibrio.
- Calcule el trabajo entregado por el gas en cada etapa del ciclo.
  - 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.
  - Calcule el calor total que entregó cada una de las fuentes. ¿Cuál perdió calor? ¿Cuál lo ganó?
  - Calcule la eficiencia del ciclo, definida como  $\eta = W/Q_1$ , donde  $Q_1$  es el calor total absorbido de la fuente a 300K.

### Ciclo Carnot

- 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 de dicha máquina?
  - 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?
- ③ Supóngase una máquina de Carnot operando entre dos fuentes de la misma naturaleza.
- Si se quiere obtener un trabajo con una eficiencia del 6% y se cuenta con una fuente fría cuya temperatura es de 300K, ¿a qué temperatura deberá estar la fuente caliente?
  - 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?
- ④ Supóngase tener una máquina de Carnot operando como refrigerador, entre las temperaturas de 277K y 300K.
- ¿Cuánto vale su eficiencia?
  - 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?

### Ciclo Otto

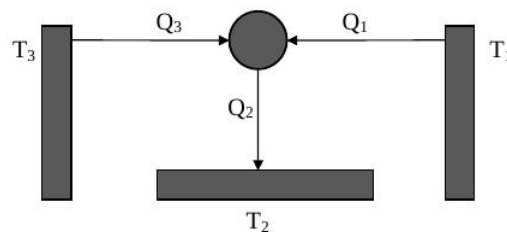
- ⑤ El ciclo Otto es un modelo idealizado de los procesos termodinámicos en un motor de gasolina. En el punto  $a$ , la mezcla aire-gasolina entra en el cilindro, se comprime adiabáticamente hasta el punto  $b$  y se enciende. Al quemarse, la gasolina agrega calor  $Q_H$  al sistema, el cual aumenta su presión a volumen constante hasta llegar al punto  $c$ . El ciclo prosigue con una expansión adiabática hasta llegar al punto  $d$ . Finalmente, el gas se enfría a la temperatura del aire exterior manteniendo su presión constante, expulsando calor  $Q_c$  y llegando al punto inicial del ciclo (*en la práctica, este gas sale del motor como escape y no vuelve a entrar en él pero, dado que entra una cantidad de aire y gasolina equivalente, se puede considerar que el proceso es cíclico*).
- Realice el diagrama  $p - V$  del ciclo y calcule  $Q$ ,  $W$  y  $\Delta U$  en cada etapa del mismo.
  - Demuestre que la eficiencia de este ciclo está dada por  $\eta = 1 - r^{1-\gamma}$ , siendo  $r = V_a/V_b$  la razón de compresión del ciclo.
- ⑥ Un motor de ciclo Otto de seis cilindros con razón de compresión  $r = 10.6$ . El diámetro de cada cilindro es de 82.5mm. La distancia que el pistón se mueve durante la compresión es de 86.4 mm. La presión inicial de la mezcla aire-combustible es de  $8.5 \times 10^4 \text{Pa}$ , y la temperatura inicial es de 300K (la del aire exterior). Suponga que, en cada ciclo, se agregan 200J de calor a cada cilindro al quemarse el combustible y que el gas tiene  $C_V = 20.5 \text{J}/(\text{mol K})$  y  $\gamma = 1.4$ .
- Calcule el trabajo total que realiza cada cilindro del motor en un ciclo y el calor que se desprende cuando el gas se enfría a la temperatura del aire exterior.
  - Calcule el volumen de la mezcla aire-combustible en el punto  $a$  del ciclo.
  - Calcule la presión, el volumen y la temperatura del gas en los puntos  $b$ ,  $c$  y  $d$  del ciclo. Dibuje un diagrama  $pV$  que muestre los valores numéricos de  $p$ ,  $V$  y  $T$  para cada uno de los cuatro estados.
  - Compare la eficiencia de este motor con la de una máquina de Carnot que opera entre las mismas temperaturas máxima y mínima.

## Ciclo Stirling

- 7) El ciclo Stirling es similar al ciclo Otto, excepto que la compresión y expansión del gas se efectúan a temperatura constante, no adiabáticamente. El ciclo Stirling se usa en motores de combustión externa (de hecho, no se necesita quemar combustible; se puede utilizar cualquier forma de producir una diferencia de temperatura: gradiente de temperatura solar, geotérmica, oceánica, etcétera), lo que implica que el gas del interior del cilindro no participa en la combustión. El calor se suministra quemando combustible constantemente afuera del cilindro, no explosivamente en su interior como en el ciclo Otto. Por ello, los motores de ciclo Stirling son más silenciosos, pues no hay válvulas de admisión y escape (una fuente importante de ruido).

La secuencia de pasos del fluido de trabajo dentro del ciclo es: i) Compresión isotérmica a temperatura  $T_1$  del estado inicial  $a$  al estado  $b$ , con una razón de compresión  $r = V_a/V_b$ . ii) Calentamiento a volumen constante al estado  $c$  a temperatura  $T_2$ . iii) Expansión isotérmica a  $T_2$  al estado  $d$ . iv) Enfriamiento a volumen constante de vuelta al estado  $a$ . Suponga que el fluido de trabajo es  $n$  moles de gas ideal.

- (a) Realice el diagrama  $p-V$  del ciclo y calcule  $Q$ ,  $W$  y  $\Delta U$  para cada etapa del mismo.
- (b) En el ciclo Stirling, las transferencias de calor en  $b \rightarrow c$  y  $d \rightarrow a$  no implican fuentes de calor externas, sino que usan regeneración: la misma sustancia que transfiere calor al gas del interior del cilindro en el proceso  $b \rightarrow c$  absorbe calor del gas en el proceso  $d \rightarrow a$ . Por lo tanto, las transferencias de calor  $Q_{b \rightarrow c}$  y  $Q_{d \rightarrow a}$  no afectan la eficiencia del motor. Explique esta afirmación comparando las expresiones para  $Q_{b \rightarrow c}$  y  $Q_{d \rightarrow a}$  calculadas en el inciso (a).
- (c) Calcule la eficiencia de un motor de ciclo Stirling en términos de las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  y compárela con la de una máquina de ciclo de Carnot que opera entre las mismas temperaturas. ¿Este resultado viola la segunda ley de la termodinámica? Explique. Por desgracia, los motores de ciclo Stirling reales no pueden lograr esta eficiencia a causa de problemas con los procesos de transferencia de calor y pérdidas de presión en el motor.
- 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:

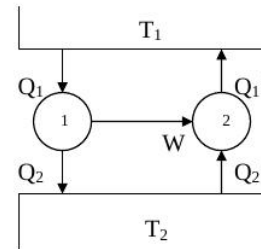


- (a) Recordando que  $W = 0$ , calcule la relación que debe haber entre  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $Q_3$ .
- (b) Haciendo la aproximación grosera de que la máquina es reversible, utilice la igualdad de Clausius para hallar  $Q_1$  sabiendo que  $Q_3 = 1000\text{cal}$  y conociendo las temperaturas  $T_1 = 200\text{K}$ ,  $T_2 = 300\text{K}$  y  $T_3 = 1000\text{K}$ .

- (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**.

## Parte II: variación de entropía y ciclos

- 9 (a) Supóngase tener un sistema que evoluciona reversiblemente, entregando 500cal a 500K y recibiendo 300cal a 300K. ¿Cuánto vale su variación de entropía?
- (b) Si un sistema evoluciona isotérmicamente a  $27^\circ\text{C}$  y la entropía varía en 4 kcal/K, ¿cuánto calor recibió?
- (c) ¿Cuánto vale la variación de entropía en un sistema que evoluciona en forma adiabática y reversible? ¿Por qué?
- (d) ¿Cómo es la variación de entropía en un proceso que es adiabático e irreversible, siendo diferentes los estados inicial y final? Demuestre por qué.
- 10 Un gas ideal cuyas condiciones iniciales son  $\{p_1, V_1, T_1\}$  sufre una transformación cualquiera quedando en las condiciones finales  $\{p_2, V_2, T_2\}$ . Calcule la variación de entropía usando como variables: (i)  $p$  y  $T$ ; (ii)  $p$  y  $V$ ; (iii)  $V$  y  $T$ .
- 11 Dos máquinas operan tal como lo indica el gráfico. Se sabe que la temperatura de la fuente caliente es de 600K, 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?
- 12 Diagrama TS.
- (a) Dibuje una gráfica de un ciclo de Carnot, con la temperatura Kelvin en el eje vertical y la entropía en el horizontal. Esto es un diagrama TS.
- (b) Demuestre que el área bajo cualquier curva que representa un camino reversible en un diagrama TS representa el calor absorbido por el sistema.
- (c) A partir de su diagrama deduzca la expresión para la eficiencia térmica de un ciclo de Carnot.
- (d) Dibuje un diagrama TS para el ciclo Stirling. Use este diagrama para relacionar las eficiencias de los ciclos de Carnot y Stirling.

## Parte III: entropía y universo

- 13 Un objeto de masa  $m_1$ , capacidad calorífica específica  $c_1$  y temperatura  $T_1$  se coloca en contacto con otro de masa  $m_2$ , capacidad calorífica específica  $c_2$  y temperatura  $T_2 > T_1$ . Como resultado, la temperatura del primer objeto aumenta a  $T$  y la del segundo baja a  $T'$ .
- (a) Demuestre que el aumento de entropía del sistema es
- $$\Delta S = m_1 c_1 \ln \left( \frac{T}{T_1} \right) + m_2 c_2 \ln \left( \frac{T'}{T_2} \right)$$
- y que la conservación de la energía exige que
- $$m_1 c_1 (T - T_1) + m_2 c_2 (T' - T_2) = 0$$
- (b) Demuestre que el cambio de entropía  $\Delta S$ , considerado como función de  $T$ , es máximo si  $T = T'$ , la condición de equilibrio termodinámico.
- (c) Analice el resultado del inciso (b) en términos de la idea de entropía como medida del desorden.
- 14 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  $80\text{cal/g}$ , calcule la variación de entropía del proceso.
- 15 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 un litro de gas ideal a  $300\text{K}$  y  $2\text{ atm}$  de presión, y al otro lado un litro de gas ideal a  $300\text{K}$  y  $1\text{atm}$  de presión. Se libera el pistón, alcanzando el equilibrio de presión y temperatura en una nueva posición. Halle la presión y temperatura finales y la variación de entropía.
- 16 Un kilogramo de agua a  $0^\circ\text{C}$  se pone en contacto con una fuente a  $100^\circ\text{C}$ .
- (a) Calcule la variación de entropía del universo cuando el agua alcanza temperatura de la fuente.
- (b) Calcule la variación de entropía del universo si el agua se pone primero en contacto con una fuente a  $50^\circ\text{C}$ , y luego de alcanzada esta temperatura, se pone en contacto con la fuente de  $100^\circ\text{C}$ .
- (c) Calcule la variación de energía interna del agua y de las fuentes.
- 17 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  $T_A \pm 10^\circ\text{C}$ . Se realizan dos ciclos:
- Primero:
- 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 ( $\Delta S_{\text{universo}}^1$ ).

Segundo:

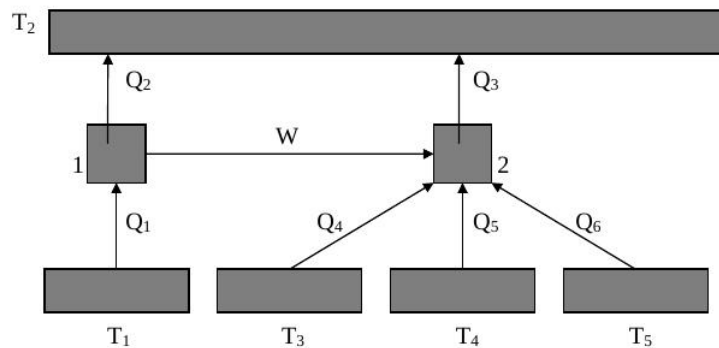
III) Se pone la sustancia (que ya está a temperatura  $T_A$ ) en contacto con una fuente a  $T_A - 10^\circ\text{C}$ , hasta llegar al equilibrio.

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 ( $\Delta S^1_{universo}$ ).

(c) Calcule el cociente entre  $\Delta S^1_{universo}$  y  $\Delta S^2_{universo}$ , y deduzca 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  $S_{universo}$  con la temperatura?

- 18) Considere las máquinas térmicas de la siguiente 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:  $T_1 = 800\text{K}$ ;  $T_3 = 150\text{K}$ ;  $T_4 = 300\text{K}$ ;  $T_5 = 100\text{K}$ .  $|Q_2| = 400\text{cal}$ ;  $|Q_3| = 400\text{cal}$ ;  $|Q_4| = 100\text{cal}$ ;  $|Q_5| = 70\text{cal}$ ;  $|Q_6| = 10\text{cal}$ .

- 19) Según el análisis de la entropía y la segunda ley, el aumento de entropía durante un proceso irreversible está asociado con una disminución en la disponibilidad de energía para realizar trabajo. Considere un ciclo de Carnot que usa una fuente fría con temperatura Kelvin  $T_c$ . Se trata de una verdadera fuente, lo bastante grande como para que no cambie su temperatura cuando acepta calor de la máquina. Esta última acepta calor de un objeto a temperatura  $T'$ , donde  $T' > T_c$ . El objeto tiene tamaño finito, así que se enfría cuando se extrae calor de él. La máquina sigue operando hasta que  $T' = T_c$ .

- Demuestre que la magnitud total del calor cedido a la fuente de baja temperatura es  $T_c|\Delta S_h|$ , donde  $|\Delta S_h|$  es el cambio de entropía de la fuente caliente.
- Aplique el resultado del inciso (a) a 1kg de agua que inicialmente está a una temperatura de 373K, como fuente de calor para la máquina, y  $T_c = 273\text{K}$ . ¿Cuánto trabajo mecánico total puede efectuar la máquina hasta detenerse?
- Repita el inciso (b) para 2kg de agua a 323K. Indique si sus resultados demuestran que ahora hay menos energía disponible para realizar trabajo.

20 Un recipiente de 10 litros se encuentra dividido por un pistón móvil (ver figura) que separa un mol de gas ideal monoatómico de un mol de gas de Van der Waals ( $dU = C_V dT + a V^{-2} dV$ ,  $a = 1\text{l}^2\text{atm}$ ). El sistema se pone en contacto con una fuente de temperatura  $T_0 = 243.9\text{K}$ .

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

