Temas avanzados de termodinámica y física estadística – 1er. cuatrimestre de 2015

Guía 4: *Entropía y trabajo disponible*

1. (Callen 4.4-6.) Hay $N+1$ grandes recipientes con agua, a temperaturas $T_0, T_1, \ldots, T_N$. Cada par de temperaturas consecutivas satisface $1 < T_{j+1}/T_j = \alpha$. Un pequeño cuerpo se encuentra inicialmente en equilibro en el recipiente a temperatura T_0, y se lo va llevando de un recipiente al siguiente, en orden creciente de temperaturas, hasta llegar al recipiente a temperatura T_N. En cada paso el cuerpo alcanza el equilibrio con el respectivo recipiente. Finalmente, se invierte la secuencia, paso por paso, hasta que el cuerpo regresa al primer recipiente. La capacidad calorífica del cuerpo, C, y su volumen V pueden considerarse constantes e independientes de la temperatura. Calcule el cambio en la entropía total

   (a) al llevar el cuerpo del primer al último recipiente,

   (b) al llevar el cuerpo del último al primer recipiente,

   (c) al completar el camino de ida y vuelta.

   Calcule hasta el primer término no trivial en la dependencia con N de estos resultados al hacer $N \to \infty$, manteniendo T_0 y T_N fijos. (Primer término no trivial = primer término que donde aparece una dependencia en N no trivial. Dependencia trivial = función constante.)

2. (Callen 4.5-9.) Dos cuerpos idénticos, cada uno con capacidad calorífica constante e igual a C, están inicialmente a temperaturas T_{10} y T_{20}. Sus volúmenes pueden considerarse constantes. ¿Cuál es el máximo trabajo que puede obtenerse de estos dos cuerpos si en el estado final ambos están en equilibrio térmico entre sí? ¿Cuál es la temperatura de equilibrio? Debe considerarse que el trabajo puede ser almacenado de manera reversible, por ejemplo en algún sistema puramente mecánico; a excepción de los dos cuerpos y del sistema mecánico, al final del proceso ningún otro sistema debe resultar modificado. ¿Es posible alcanzar una temperatura inferior sin modificar ningún otro sistema? Bajo las mismas restricciones, ¿cuál es la máxima temperatura final de equilibrio?

3. (Callen 4.5-10.) Ídem al anterior, pero ahora $C(T) = a/T$. Asumir $T_{10} < T_{20}$.

4. Una máquina de Carnot que opera en ciclos infinitesimales es una máquina de Carnot que en cada ciclo produce un trabajo δW e intercambia calores δQ_1 y δQ_2 con dos cuerpos a temperaturas T_1 y T_2, que no tienen entonces que ser reservorios ideales. Luego de cada ciclo las temperaturas de los dos cuerpos habrán variado infinitesimalmente. Durante cada ciclo infinitesimal pueden aplicarse los resultados de la máquina de Carnot usual. La energía interna y la entropía de la sustancia de trabajo de la máquina son despreciables, de modo que, aunque el estado final de la sustancia de trabajo no sea igual a su estado inicial, la variación de energía y entropía asociadas a este cambio son fácilmente acotables. Suponga que una de estas máquinas opera entre dos cuerpos idénticos, cada uno con capacidad calorífica constante e igual a C, y que están inicialmente a temperaturas T_{10} y T_{20}, con $T_{10} < T_{20}$. Sus volúmenes pueden considerarse constantes.

   (a) Sean δT_1 y δT_2 las variaciones de temperatura de cada cuerpo durante un ciclo. Encuentre la ecuación que las relaciona.

   (b) Integrando la ecuación anterior, encuentre la temperatura de equilibrio.

(c) En función de las temperaturas iniciales, encuentre el rendimiento neto, definido como $\eta = W/Q_2$, donde W es el trabajo total obtenido hasta que se alcanza el equilibrio y Q_2 es el calor total entregado por el cuerpo inicialmente a T_{20}.

(d) ¿Cuánto vale W? Notar que este problema da una construcción concreta para el problema 2.

En los ítems anteriores todo lo que se tenía era una relación entre las variaciones de temperatura de cada cuerpo, pero no una fórmula explícita para cada variación por separado. Para poder encontrar esas variaciones es necesario definir explícitamente la máquina de Carnot infinitesimal. Una posibilidad es usar como sustancia de trabajo una cantidad infinitesimal de gas ideal, con una relación r fija entre los volúmenes finales e iniciales de cada tramo isotérmico. Esos volúmenes pueden ser macroscópicos. El carácter infinitesimal de la máquina radica en la poca cantidad de sustancia que emplea y en las bajas presiones de trabajo. Suponga que la máquina emplea δn moles de gas ideal. Las temperaturas de cada cuerpo al final del ciclo $i-$ésimo serán T_{1i} y T_{2i}.

e) Encuentre $\delta T_i = T_{i+1} - T_i$ para cada cuerpo. Escriba estas ecuaciones en la forma de una ecuación de recurrencia para T_{i+1} en función de T_i. ¿Cuál es el parámetro que mide qué tan "infinitesimal" es la máquina de Carnot?

f) Iterando la relación de recurrencia y tomando el límite cuando $\delta n \to 0$, encuentre T_{1i} y T_{2i}, y a partir de la condición de equilibrio encuentre la temperatura final.

g) Suponga que cada uno de los cuerpos está formado por 2 kg de agua líquida a presión atmosférica, con $T_{20} = 373$ K y $T_{10} = 273$ K. Suponga que $r = 2$ y que la máxima presión del gas ideal al comenzar el proceso es igual a la presión atmosférica. Como aproximación al ciclo infinitesimal, con estos datos, ¿cuántos moles de gas ideal debe usar la máquina de Carnot para que la variación relativa de temperatura de cada cuerpo durante un ciclo sea igual a 10^{-3}? ¿Cuántos ciclos son necesarios para alcanzar el equilibrio? Dibuje en un diagrama PV la trayectoria que sigue el gas ideal, indicando los puntos de referencia principales (con números y unidades).

5. Dados N cuerpos idénticos, con las mismas propiedades termodinámicas, numerados del 1 al N y con temperaturas $T_1, \ldots, T_N$, demostrar que es posible realizar cualquier permutación de sus temperaturas de manera reversible. Al margen de verificar que esto sea posible respecto de la 1ra. y de la 2da. ley, construya un mecanismo que se encargue de realizar las permutaciones.

6. (Callen 4.5-13.) Un sistema tiene volumen y capacidad calorífica constantes. Inicialmente su temperatura es T_i. Existe un reservorio a temperatura $T_c < T_i$. ¿Cuál es la máxima cantidad de trabajo que puede obtenerse si el sistema se enfría hasta la temperatura del reservorio?

7. (Callen 4.5-15.) Un cilindro rígido está dividido por un pistón adiabático. A un lado del pistón, ocupando un volumen inicial V_{10} hay un mol de gas ideal monoatómico a temperatura T_{10}. Al otro lado, ocupando un volumen V_{20} hay un mol de gas ideal diatómico ($c_V/R = 5/2$) a temperatura T_{20}. También hay disponible un reservorio térmico a temperatura T_c. ¿Cuál es la máxima cantidad de trabajo que puede obtenerse y cuáles son las temperaturas y volúmenes finales de cada gas?

8. Tres cuerpos idénticos, de volumen constante, tienen la misma capacidad calorífica C, independiente de la temperatura. Sus temperaturas iniciales son $T_{10} < T_{20} < T_{30}$.

(a) ¿Cuál es la máxima cantidad de trabajo que puede extraerse?

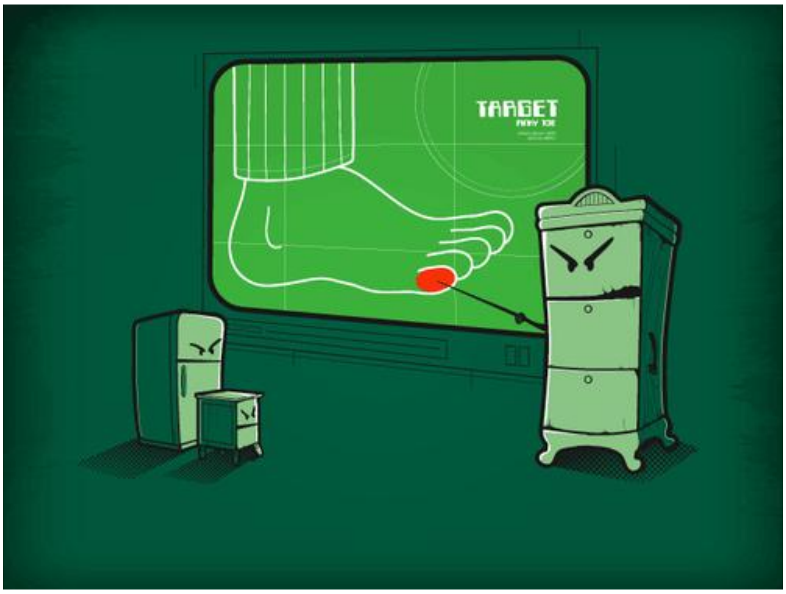
(b) Calcular la temperatura máxima T_f a la que es posible elevar alguno de estos cuerpos, sin que al final del proceso, con excepción de los tres cuerpos, resulte modificado ningún otro sistema.

(c) ¿Es posible elegir arbitrariamente cuál de los tres cuerpos alcanza la temperatura T_f?

(d) Una máquina de Carnot con un ciclo infinitesimal puede operar usando como focos cualquier par de cuerpos elegidos entre los tres disponibles. Si el trabajo generado se disipa en forma de calor en el tercer cuerpo, ¿cuál es la máxima temperatura T_f' que puede lograrse? ¿De qué manera debe elegirse el par inicial de cuerpos para obtener T_f'? Demostrar que $T_f' < T_f$.

(e) Para alcanzar T_f (la máxima temperatura calculada en el primer ítem) es necesario que todos los procesos sean reversibles. Suponga que el trabajo generado por la máquina del ítem anterior se almacena de manera reversible, en lugar de disiparse en el tercer cuerpo. Construya explícitamente un segundo proceso reversible que, usando el trabajo anteriormente generado, aumente la temperatura del tercer cuerpo hasta el valor máximo T_f.

9. (Callen 4.5-22.) Una fuente geotérmica puede emplearse para separar el oxígeno del aire. Se trata simplemente de un depósito natural que contiene 1000 m^3 de agua a $100°$ C. Cercano a este depósito hay un lago (a los fines prácticos, infinito) con agua a $5°$ C. La separación del oxígeno se realiza a presión y temperatura atmosféricas (1 atm, $20°$ C). Asumir que el aire es una mezcla de N_2 y O_2 en proporción molar de 4 a 1 y que puede tratarse como una mezcla de gases ideales. El calor específico del agua puede tomarse constante. ¿Cuántos moles de O_2 pueden separarse como máximo antes de agotar la fuente geotérmica? (*Sugerencia*: ver el ejemplo 2 de la sección 4.5 del Callen.)



La rebelión de las máquinas térmicas (entre otras)