Temas avanzados de termodinámica y física estadística – 1er. cuatrimestre de 2013

Guía 5: *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 total en la entropía

   (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 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.

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 esta 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, por definición, una máquina de Carnot que en cada ciclo produce un trabajo dW e intercambia calores dQ_1 y dQ_2 con dos cuerpos a temperaturas T_1 y T_2, que no tienen entonces que ser reservorios ideales. La energía interna y la entropía de la sustancia de trabajo de la máquina son despreciables. Suponga que una de estas máquinas opera entre dos cuerpos idénticos que inicialmente están a temperaturas $T_{10} < T_{20}$. Sus volúmenes y capacidades caloríficas son constantes.

   (a) 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}.

   (b) ¿Cuánto vale W? ¿Cuál es la temperatura de equilibrio final de los dos cuerpos? Notar que este problema da una construcción concreta para el problema 2.

   (c) Defina explícitamente una máquina de Carnot infinitesimal que lleve a cabo este proceso y grafique en un diagrama PV la evolución de la sustancia de trabajo (para poder ver algo en el gráfico es necesario relajar la condición de máquina infinitesimal).

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 es posible respecto de la 1ra. y de la 2da. ley, construya un mecanismo que se encargue de realizar las permutaciones.

6. (Callen, 4.1-1.) Un mol de un gas ideal monoatómico y un mol de un fluido ideal de van der Waals están contenidos en dos recipientes de volúmenes fijos, V_1 y V_2. La temperatura del gas ideal es T_1, y la del fluido de van der Waals es T_2. Se trata de llevar la temperatura del gas ideal al valor T_2, manteniendo la energía constante y sin afectar ningún otro sistema. ¿Cuál será entonces la temperatura final del fluido de van der Waals? ¿Qué restricciones impone la segunda ley? Diseñe una máquina capaz de realizar el cambio de temperaturas requerido (recuerde que al final del proceso ningún otro sistema, aparte de los dos fluidos, debe resultar afectado). ¿Es posible volver al estado inicial sin afectar ningún otro sistema? Para el fluido de van der Waals valen las siguientes relaciones:

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}, \qquad U = cNRT - \frac{aN^2}{V}, \qquad S = NR \log\left[\left(\frac{V - bN}{V_0 - bN}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\right] + Ns_0,$$

con $c = 3/2$ y a, b, V_0, T_0 y s_0 constantes.

7. (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?

8. (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?

9. 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.

10. Es un teorema que el rendimiento de una máquina de Carnot resulta independiente de la sustancia de trabajo, siempre que las ecuaciones que definan esta sustancia sean compatibles con las leyes de la termodinámica. Verificar, calculando el trabajo y el calor en cada fase del ciclo de Carnot, que el fluido de van der Waals del problema 6 no da lugar a inconsistencias. Es decir, verificar que el rendimiento de la máquina de Carnot que opera con este fluido es efectivamente $1 - T_</T_>$. (Ver la sección 3.5 del Callen para una construcción explícita y consistente de las ecuaciones que definen el fluido de van der Waals.)

11. El siguiente problema figura en el libro de Zemansky, *Heat and thermodynamics*.

8.16. An ideal-gas cycle suggested by A. S. Arrott of British Columbia, Canada, is shown in Fig. P8-2, where there are shown on a PV two isothermal curves intersected by an adiabatic curve, referring to 1 mol of an ideal monatomic gas. A process takes the gas from the upper intersection point A and expands it isothermally at 600 K to a very special state B. The gas is then put in contact with a low-temperature reservoir at 300 K so that it cools isochorically to state C. Then, there is a further isothermal expansion from C to the lower intersection point D. The remainder of the zilch cycle is accomplished by an adiabatic compression from D back to A. The isochoric process BC is chosen to satisfy the condition that the net work in the cycle is zero.

(*a*) Calculate the work W_{DA}.
(*b*) Calculate the heat Q_{BC}.
(*c*) Calculate the net entropy change of the gas (*not the reservoirs*) and obtain the relationship

$$\frac{Q_{AB}}{600\,\mathrm{K}} + \frac{Q_{CD}}{300\,\mathrm{K}} = 8.64\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}.$$

(*d*) Calculate the work W_{AB}.
(*e*) Calculate the work W_{CD}.
(*f*) Calculate the net entropy change of the reservoirs.
(*g*) Draw the TS diagram.

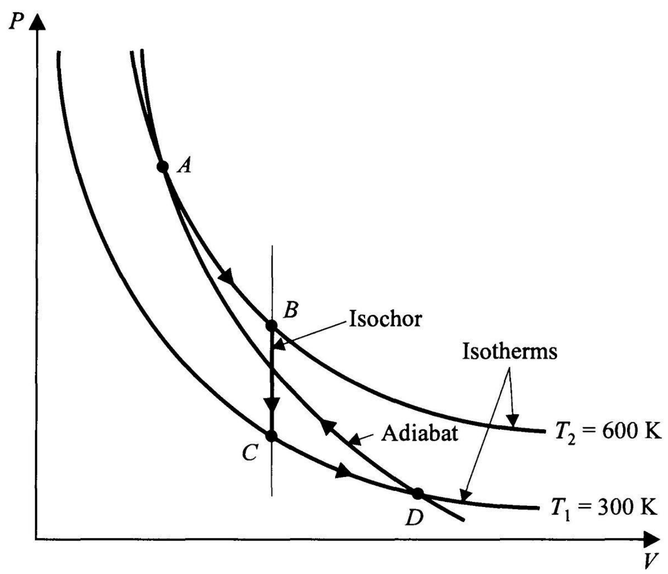
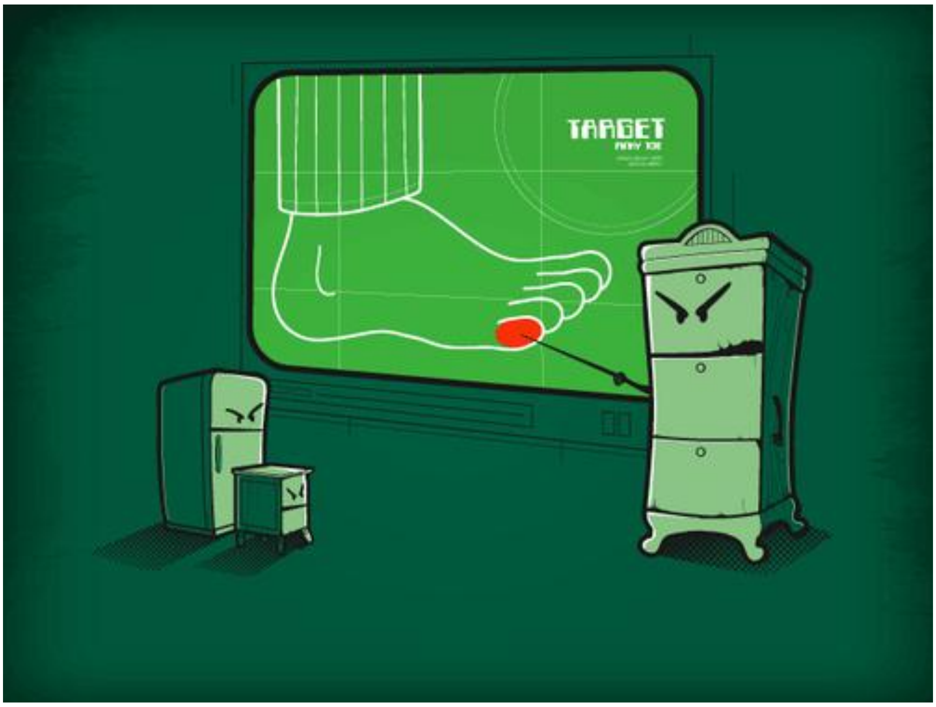


FIGURE P8-2
The zilch cycle for 1 mol of an ideal monatomic gas. (A. S. Arrott: *American Journal of Physics*, vol. 45, pp. 672–673, 1977. See also R. H. Dickerson and J. Mottmann: *American Journal of Physics*, vol. 62, pp. 558–562, 1994.)

12. (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).