

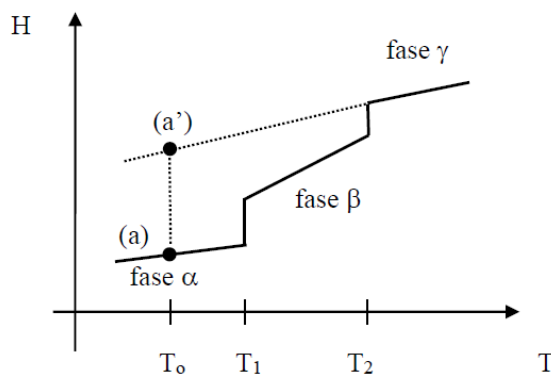
**2.20.** El comportamiento del  $N_2$  puede aproximarse a través de la ecuación de estado de Van der Waals. Considerando el coeficiente de Joule-Thomson  $\mu_{JT}$  derivado para un gas de Van de Waals a presiones suficientemente bajas.

$$\mu_{JT} = \frac{2a - bRT}{C_p RT}$$

Utilizando los valores  $a = 0.139 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 39.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $R = 8.32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_p = 29.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ :

- Calcule el coeficiente  $\mu_{JT}$  del  $N_2$  a 273 K.
- Determine el cambio de temperatura en una expansión Joule-Thomson en la que la caída de presión es de 2 atm y la  $T$  inicial es de 273 K.
- Determine el intervalo de temperaturas en el cual el gas puede enfriarse mediante una expansión Joule-Thomson.

**2.21.** En el diagrama se muestra la entalpía de una sustancia A en función de la temperatura a presión atmosférica. Los experimentos indican que los calores específicos  $C_p^\alpha$ ,  $C_p^\beta$  y  $C_p^\gamma$  son aproximadamente constantes. También se conoce el calor de transformación  $\beta \rightarrow \gamma$  a  $T_2$  pero el de la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  no ha podido determinarse. Alguien realiza un experimento que consiste en retener en estado meta estable la fase  $\gamma$  hasta  $T_0$  (punto a'), provocar en esas condiciones la formación espontánea de la fase estable  $\alpha$  a la misma temperatura y presión (punto a) y medir el calor asociado a dicha transformación. ¿Es posible con toda esta información experimental determinar el calor de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$ ?



**Sugerencia:** Una forma de abordar este problema es construir en el diagrama  $H$  versus  $T$  un proceso cíclico que se inicie y termine en el estado indicado por el punto (a).

**2.22.** Calcule la diferencia de entalpía entre dos estados  $\alpha$  y  $\beta$  de un sistema suponiendo que el proceso  $\alpha \rightarrow \beta$  corresponde a:

- El calentamiento a presión constante de una fase  $\phi$  entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .
- Una combinación de calentamiento y compresión de la fase  $\phi$  entre dos estados  $(T_1; P_1)$  y  $(T_2; P_2)$ .
- Un cambio de fase sólido  $\rightarrow$  líquido que ocurre a la temperatura  $T_f$  de equilibrio entre dichas fases a presión atmosférica.
- Un proceso combinado a presión atmosférica que incluye: el calentamiento de la fase sólido desde  $T_1$  hasta  $T_f$ , luego el cambio de fase sólido  $\rightarrow$  líquido a  $T_f$  y finalmente el calentamiento de la fase líquida desde  $T_f$  hasta  $T_2$ .

**2.23.** En el estudio de una reacción química se plantea con frecuencia el problema de relacionar el denominado "calor de reacción a volumen constante  $Q_v$ " con el "calor de reacción a presión constante  $Q_p$ ". A tal fin suele aplicarse la expresión aproximada:

$$Q_p - Q_v = R T \Delta n$$

donde  $T$  es la temperatura a la que se encuentran los reactivos y los productos,  $R$  es la constante universal de los gases y  $\Delta n$  representa la diferencia entre el número total de moles de gases de los productos y el número total de moles de gases de los reactivos.

- Deducir esta ecuación y explicar las aproximaciones involucradas.
- Bosquejar una forma más general de evaluar la diferencia  $Q_p - Q_v$ .

**2.24.** ¿Qué se entiende por proceso reversible? ¿Qué implica decir que *un ciclo* es reversible?

**2.25.** Considere un ciclo cuya representación en un diagrama de Presión versus Volumen es un rectángulo.

i) Establezca e interprete gráficamente la relación entre calor y trabajo para el ciclo “directo”.

ii) Analice el ciclo “inverso”.

iii) Suponga ahora que es posible realizar un ciclo compuesto formado por un ciclo directo seguido de un ciclo inverso. ¿Qué consecuencias tendría la realización del ciclo compuesto para el sistema y para los alrededores?

**2.26.** Considere el ciclo de Carnot, constituido por dos tramos isotérmicos y dos adiabáticos.

i) Sin realizar suposiciones sobre la naturaleza de la sustancia que experimenta el ciclo, determine  $Q$ ,  $W$  y  $\Delta U$  para los tramos de expansión/compresión isotérmica y adiabática.

ii) Aplique ahora estos resultados al caso de un gas ideal, teniendo en cuenta que en el tramo adiabático se cumple  $PV^\gamma = cte$ , donde  $\gamma = C_p/C_v$ . Interprete gráficamente los resultados.

**2.27.** Considere diversas maquinas térmicas (motores, calefactores y refrigerantes) que intercambian cantidades de calor  $Q_1$  y  $Q_2$  con fuentes a temperatura  $T_1$  (“fuente caliente”) y  $T_2$  (“fuente fría”) respectivamente.

i) Estudie las relaciones entre  $Q_1$  y  $Q_2$ .

ii) Calcule el rendimiento de un motor ( $\eta$ ) y la eficiencia de un calefactor ( $\epsilon_C$ ) y de un refrigerante ( $\epsilon_R$ ).

iii) Estudie los valores máximos que podrían adquirir  $\eta$ ,  $\epsilon_C$  y  $\epsilon_R$ . Describa la situación física a la cual correspondería cada uno de dichos límites.

**2.28.** Considere un ciclo de Carnot "a-b-c-d-a" realizado por un gas ideal, en el cual "a-b" y "c-d" son los tramos adiabáticos.

i) A partir de la relación  $PV^\gamma = cte$ , determine si se cumple que  $V_a/V_b = V_d/V_c$ .

ii) Obtenga una expresión para el rendimiento  $\eta$  de una máquina reversible de Carnot que opera con un gas ideal.

iii) Para el caso anterior, encuentre una relación que involucre las siguientes cantidades referidas a las fuentes:  $Q_1$ ,  $T_1$ ,  $Q_2$  y  $T_2$ . Demuestre que todas las máquinas de Carnot que funcionan entre las mismas temperaturas tienen la misma eficiencia y generalice la relación anterior a máquinas de Carnot que utilizan cualquier sustancia de trabajo.

**2.29.** Demuestre que los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius de la Segunda Ley son lógicamente equivalentes.

**2.30.** Obtenga expresiones para  $\eta$  y  $\epsilon$  de motores, calefactores y refrigerantes de Carnot que operan entre una fuente caliente a  $T = T_1$  y una fuente fría a  $T = T_2$ .

**2.31.** Aplicando el teorema de Clausius al cambio de estado  $a \rightarrow b$  de un sistema demuestre el siguiente teorema: *Si los procesos que tienen lugar entre el estado de equilibrio "a" y el estado de equilibrio "b" son reversibles, entonces la integral  $\int \partial Q/T$  entre dichos estados es independiente del camino.*

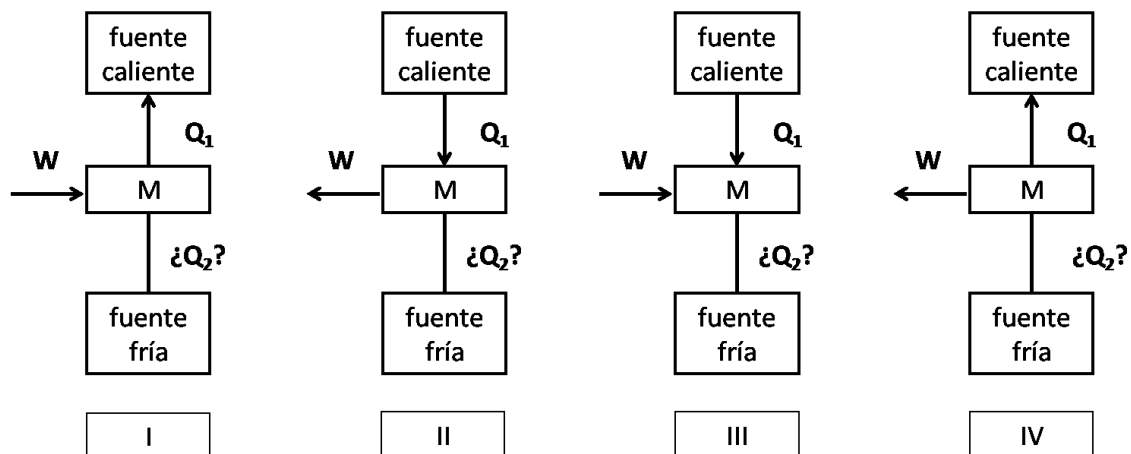
**2.32.** Intente generalizar el tratamiento anterior, considerando el caso de un proceso cualquiera entre los estados "a" y "b".

**2.33.** ¿Cuál es el mínimo trabajo que debe realizar una máquina para extraer una caloría de un cuerpo a  $0^\circ \text{C}$  y entregarla a otro a  $100^\circ \text{C}$ ?

**2.34.** Basándose en los cuatro esquemas siguientes con los signos indicados para  $W$  y  $Q_1$  analice los dos posibles sentidos para el flujo de calor  $Q_2$  y determine en cada caso si se obtienen:

- Máquinas posibles de construir y que podrían operar reversiblemente.
- Máquinas posibles de construir y que no podrían operar reversiblemente.
- Máquinas imposibles de construir.

**Sugerencia:** Para abordar algunas de las cuestiones planteadas puede ser útil incorporar como “dispositivo auxiliar” un conductor del calor que conecte la fuente caliente con la fuente fría. Podría suponerse que es posible regular la cantidad de calor que fluye a través del conductor durante un ciclo de la máquina en estudio y así cancelar el efecto sobre alguna de las fuentes.



**2.35.** Examine y discuta brevemente los siguientes enunciados:

- Para cualquier proceso la Segunda Ley de la Termodinámica requiere que el cambio de entropía del sistema sea cero o positivo.
- La entropía de un sistema aislado debe ser constante.
- Cuando una sustancia como el NaCl pasa del estado líquido al sólido los iones se acomodan por sí mismos en una estructura altamente ordenada. Como un estado “más ordenado” se asocia usualmente con una “menor entropía” se debe concluir que la entropía del universo disminuye al cristalizar el NaCl.
- Si un sistema experimenta un proceso adiabático reversible su entropía no cambia.
- Si un sistema sufre un proceso durante el cual su entropía no cambia el proceso sólo puede ser reversible y adiabático.

**2.36.** Demuestre el siguiente teorema: En un recinto adiabático ocurren dos procesos alternativos que parten del mismo estado inicial de equilibrio. Si el proceso I es reversible y el II es irreversible entonces el estado final de equilibrio alcanzado por el sistema en dichos procesos no puede ser el mismo.

**2.37.** A partir de los teoremas sobre rendimiento de máquinas térmicas establezca el valor máximo para  $\eta$  que podría alcanzar un motor que opera entre una fuente caliente a  $T = T_1$  y una fuente fría a  $T = T_2$ .

**2.38.** i) A partir de lo desarrollado en el problema 1.17 e introduciendo el concepto de entropía, deduzca la Ecuación Termodinámica de Estado para cualquier sistema:  $P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

ii) Calcule  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  para un gas ideal y para un gas de van der Waals.

**2.39.** Se ha propuesto la siguiente expresión:  $C_p - C_v = \alpha PV$ .

a) Explicar por qué es una buena aproximación para el modelo de gas ideal (MGI).

b) Para analizar su aplicación a un sólido, tenga en cuenta la información termodinámica para el molibdeno (Mo) a presión atmosférica que se da en la tabla siguiente:

$T$ (K)	$P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (J / mol K)	$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (J / mol K)	$C_p$ (J / mol K)
300	$1.386 \cdot 10^{-5}$	0.1531	23.90
1000	$1.828 \cdot 10^{-5}$	0.8146	28.49
1500	$2.237 \cdot 10^{-5}$	1.690	31.49
2000	$2.730 \cdot 10^{-5}$	3.063	36.28
2500	$3.315 \cdot 10^{-5}$	5.096	44.07
2800	$3.713 \cdot 10^{-5}$	6.710	50.68

**2.40.** Examinar y discutir brevemente los siguientes enunciados:

- A partir de la ecuación térmica de estado de una sustancia pura es posible obtener información sobre la manara en que su  $C_v$  cambia con el volumen a temperatura fija.
- En cualquier gas a temperatura constante el producto  $PV$  se aproxima a cero a medida que la presión se aproxima a cero.
- Si se realiza trabajo de agitación a volumen constante en un gas ideal que forma un sistema cerrado entonces  $\partial Q \neq C_v dT$ .
- La capacidad calorífica a presión constante de un sistema de un solo componente compuesto de líquido y vapor en equilibrio es infinita.
- Demostrar que el  $C_p$  de un sistema cuyo volumen varía linealmente con la temperatura no depende de la presión a temperatura constante.

**2.41. a)** La Primera Ley de la Termodinámica permite escribir:  $\partial Q = dU + P dV$

Considere  $U=U(T,V)$  y halle una expresión general para  $C_p - C_v$ .

b) Calcule la diferencia  $C_p - C_v$  para un gas ideal y para un gas de Van der Waals

c) Calcule  $C_p - C_v$  para un sólido. Expresar el resultado en términos del coeficiente de expansión isobárica  $\alpha$ , el coeficiente de compresibilidad isotérmica  $\kappa$  o su inversa, el módulo de compresión isotérmica  $B_T$ .

**2.42.** Examine la posibilidad de construir una máquina que opere cíclicamente intercambiando calor con una fuente única de tal modo que para un ciclo sea  $Q = 0$ . En particular discuta la posibilidad de que dicho ciclo incluya una etapa reversible.

**2.43.** Considere el caso de un eje rotatorio que se introduce en un medio viscoso. Suponga ahora que la viscosidad del medio es tal que el eje se detiene. Qué dice la Segunda Ley acerca de la posibilidad de diseñar un proceso que invierta el fenómeno descrito.

**2.44.** Demuestre matemáticamente el siguiente teorema: *Para que un proceso irreversible que ocurre en un sistema cerrado pueda ser cíclico, es necesario que incluya por lo menos una etapa en que el sistema entrega calor al medio.*

**2.45.** Un sistema se lleva desde un estado inicial de equilibrio a un estado final de equilibrio mediante dos procesos diferentes, uno reversible y otro irreversible ¿Cuáles de las siguientes expresiones son verdaderas si  $\Delta S$  es el cambio de entropía del sistema?

Justifique la respuesta.

(i)  $\Delta S_{irrev.} = \Delta S_{rev}$

(ii)  $\Delta S_{irrev.} < \Delta S_{rev}$

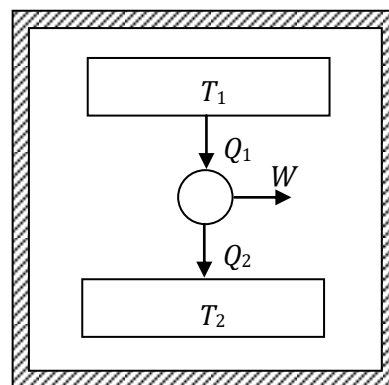
(iii)  $\Delta S_{irrev.} > \Delta S_{rev}$

(iv) Ninguna de las anteriores.

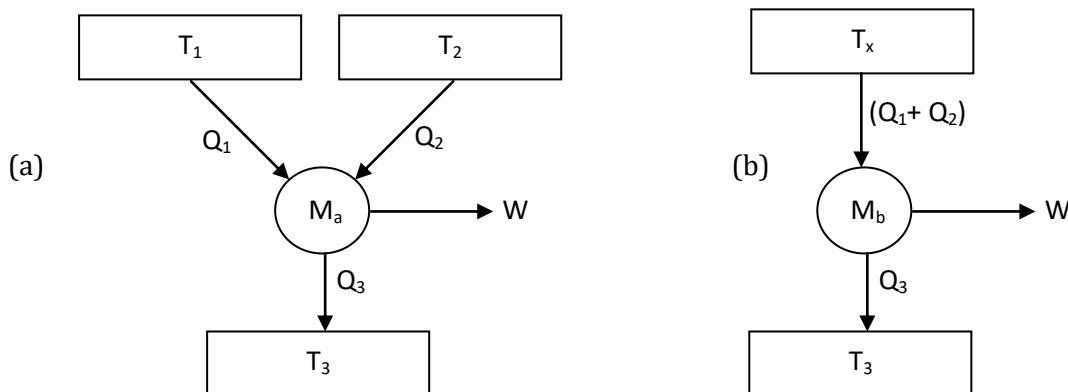
**2.46.** En un recinto adiabático se colocan dos fuentes de calor a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) y una máquina térmica que opera cíclicamente entre ellas con una sustancia cualquiera.

a) Suponga primero que la máquina es reversible y obtenga una expresión para el rendimiento  $\eta$  en función de  $T_1$  y  $T_2$  a partir de los cambios  $\Delta U$  y  $\Delta S$  para un ciclo.

b) Suponga luego que la máquina es irreversible y obtenga una expresión para el rendimiento  $\eta'$  en función de  $T_1$  y  $T_2$ .

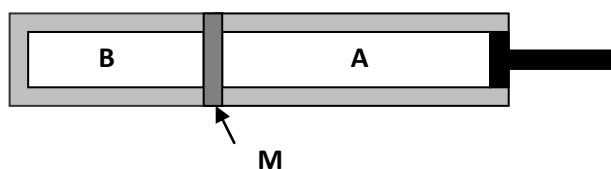


**2.47.** Una persona estudia el comportamiento de la máquina reversible (a) con la intención de modificarla de tal modo que su funcionamiento pueda describirse mediante el esquema (b). El problema que se plantea es encontrar un criterio teórico general que permita determinar la temperatura  $T_x$ .



**2.48.** El dispositivo de la figura está constituido por un cilindro adiabático provisto de un pistón. Contiene en el interior un tabique metálico M de masa despreciable y no muy buen conductor del calor, que lo divide en dos partes "A" y "B". Inicialmente el tabique está cubierto por una superficie adiabática y los recintos A y B contienen, cada uno, un mol de un mismo gas ideal monoatómico ( $C_v = 12,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) a 101,33 kPa y 1500 K (A) y 373 K (B). Posteriormente se elimina la superficie adiabática que cubre M y al mismo tiempo el gas contenido en A se comprime cuasi estática e isotérmicamente a 1500 K. Cuando la temperatura del gas B alcanza también los 1500 K se detiene la compresión. Para este proceso determine:

- El trabajo de compresión isotérmico realizado sobre el gas que ocupa el recinto A.
- El valor final de la presión en los recintos A y B.
- Las variaciones ( $\Delta S$ ) de entropía de los gases contenidos en A, en B y en el sistema compuesto.



**2.49.** Suponga que en el recinto aislado  $\Sigma$  se disponen dos cuerpos " $\alpha$ " y " $\beta$ " inicialmente separados por una pared adiabática y que posteriormente  $\alpha$  y  $\beta$  entran en contacto hasta alcanzar el equilibrio térmico a presión constante. Calcule el cambio de entropía que experimenta cada uno de los cuerpos y el sistema  $\Sigma$  (información disponible: número de moles  $n^\alpha$  y  $n^\beta$ ,  $C_p^\alpha$ ,  $C_p^\beta$  y las temperaturas iniciales  $T^\alpha$  y  $T^\beta$ ).

**2.50.** Suponga que el recinto aislado  $\Sigma$  contiene un líquido  $\lambda$  y que a través de un mecanismo como el del calorímetro de Joule se realiza trabajo no expansivo ( $W_{\text{nexp}}$ ) sobre el mismo, provocándole un cambio de temperatura a volumen constante. Calcule el cambio de entropía que experimenta el sistema (información disponible: número de moles  $n^\lambda$ ;  $C_V^\lambda$  y temperatura inicial del líquido  $T^\lambda$ ).

**2.51.** Evalúe la producción de entropía ( $d_i S$  o  $\Delta_i S$ ) correspondiente a los siguientes procesos que tienen lugar en un sistema aislado  $\Sigma$ .

i) Intercambio de calor entre dos cuerpos  $\alpha$  y  $\beta$  a temperaturas  $T^\alpha$  y  $T^\beta$ , respectivamente, conectados mediante un conductor  $\lambda$ .

ii) El proceso descrito en el problema 49, suponiendo que las capacidades caloríficas de los cuerpos son iguales e independientes de la temperatura en el intervalo considerado.

iii) El intercambio de calor entre una fuente térmica  $\Phi$  a temperatura  $T^\Phi$  y un sistema  $\alpha$  que puede producir trabajo ( $W^\alpha$ ). Investigue el posible efecto de la irreversibilidad sobre el valor de  $W^\alpha$  que podría obtenerse en un proceso  $a \rightarrow b$  en el cual sistema pasa de un estado de equilibrio inicial "a" a un estado de equilibrio final "b".

**2.52.** Una masa  $m$  de un cierto líquido a temperatura  $T_1$  se mezcla con una masa igual del mismo líquido a temperatura  $T_2$  a presión constante. El sistema  $\Sigma$  formado por los líquidos antes y después de la mezcla está aislado térmicamente.

a) Demuestre que la producción de entropía  $\Delta_i S^\Sigma$  que tiene lugar en el sistema  $\Sigma$  a causa de la mezcla de los líquidos es  $\Delta_i S^\Sigma = 2 m C_p \ln\{(T_1+T_2)/[2(T_1 T_2)^{1/2}]\}$ , donde  $C_p$  es el calor específico por unidad de masa del líquido que se supone constante en el intervalo de temperaturas de interés en este problema.

b) Demuestre que la cantidad  $\Delta_i S^\Sigma$  no puede ser negativa.

**2.53.** En un recinto aislado  $\Sigma$  se colocan dos fuentes térmicas  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$ , a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente, con  $T_1 > T_2$ . Las fuentes se conectan mediante una barra conductora hasta que en la misma se establece un gradiente de temperatura constante. Luego se desconectan las fuentes y se permite que la barra evolucione hasta alcanzar el equilibrio térmico. Determine la producción de entropía ( $\Delta_i S^\Sigma$ ) que tiene lugar en  $\Sigma$  como resultado de este proceso.

Sugerencia: suponga que el calor específico ( $C_p$ ) del material del que está constituida la barra puede ser considerado constante en el intervalo de interés.