

Resumen de expresiones clave

1^{ra} ley $dU = \delta Q + \delta W$

S (entropía) $\rightarrow dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$, variable de estado $\Rightarrow \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$

$\Rightarrow dU_{rev} = -PdV + TdS$

$\delta W_{irrev} > \delta W_{rev}$

$\delta Q_{irrev} < \delta Q_{rev}$

$\delta Q = C dT$

C: capacidad calorífica total

$C = mc$

c: calor específico
m: masa de la sustancia

$C = mc$

c: calor específico molar
m: n.º de moles

$\Rightarrow \left[\begin{array}{l} \delta Q = C_V dT \text{ a } V = cte \\ \delta Q = C_P dT \text{ a } P = cte \end{array} \right]$

C depende de las condiciones, mediante las cuales se lleva a cabo la transferencia de calor

$C_V \rightarrow a \text{ vol. } cte$

$C_P \rightarrow a \text{ presión } cte$

$C_P > C_V$

$dU = C_V dt \text{ a } V = cte \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

gas ideal

ec de estado $PV = NRT$

ec isotermal $PV = cte$

ec adiabático $PV^\gamma = cte$ / $VT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = cte$ $\gamma = 5/3$ (para gas monoatómico)

energía U del gas ideal $\rightarrow dU = C_V dT$

2^{da} ley TD

$dS \geq 0$

$\rightarrow$ Si a un sist aislado ($\delta Q = 0$) en equilibrio con ciertas restricciones se le liberan las restricciones, aumenta S.

P1) Sea dq el calor necesario para cambiar la temperatura de 1 gramo de un material en un dT manteniéndolo constante una variable de estado x . Suponga que hay 2 variables indep. v : vol. específico y la temp. Muestre que C_x (calor específico a x cte) está dado por:

$$C_x = \left(\frac{dq}{dT} \right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x$$

Sol:

Tenemos que

$$dU = dq - p dv \Rightarrow dq = dU + p dv$$

considerando $U(v, T)$

$$\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_T dT$$

$$\Rightarrow dq = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + p dv$$

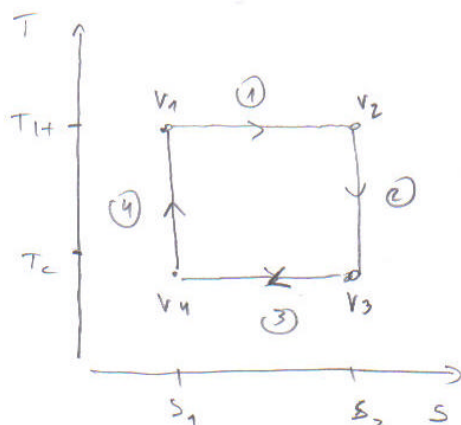
$$dq = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right\} dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT$$

$$\text{si consideramos } v(x, T) = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T dx + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x dT \text{ a } x = \text{cte}$$

$$\left(\frac{dv}{dT} \right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x$$

$$\Rightarrow \left| \left(\frac{dq}{dT} \right)_x = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_x \right|$$

P2) Veamos el ciclo de Carnot en el plano $T-s$ (gas ideal)



- ① expansión isotérmica a $t = t_H$
- ② expansión adiabática $t_H \rightarrow T_C, t_H > T_C$
- ③ compresión isotérmica $T = T_C$
- ④ compresión adiabática $T_C \rightarrow T_H$

Calcular la variación de entropía en cada ciclo.

Sol:

Tenemos que como $\Delta Q_2 = \Delta Q_4 = 0$
 $\Rightarrow \Delta S_2 = \Delta S_4 = 0$

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q}{T_H} = \frac{\Delta Q_1}{T_H} \quad ; \quad \Delta S_3 = \int \frac{\delta Q}{T_C} = \frac{\Delta Q_3}{T_C}$$

Dado que en ① y ③ los procesos son isotérmicos
 $\Delta U_1 = \Delta U_3 = 0$

$$\Rightarrow \Delta Q_1 = -\Delta W_1 = \int P dV = \int \frac{NRT_H}{V} dV = NRT_H \ln(V_2/V_1) > 0$$

$$\Rightarrow \Delta Q_3 = -\Delta W_3 = \int P dV = \int \frac{NRT_C}{V} dV = NRT_C \ln(V_4/V_3) < 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_1 = NR \ln(V_2/V_1)} \quad ; \quad \boxed{\Delta S_3 = NRT \ln(V_4/V_3)}$$

Pero además notemos que para los procesos ② y ④
 adiabáticos se cumple que

$$VT^{3/2} = c k$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow V_2 T_H^{3/2} = V_3 T_C^{3/2}$$

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_C}{T_H} \right)^{2/3}$$

$$\text{y } \textcircled{4} \Rightarrow V_4 T_C^{3/2} = V_1 T_H^{3/2}$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_C}{T_H} \right)^{2/3}$$

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \Rightarrow \boxed{\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = -\Delta S_3 \Rightarrow \boxed{\Delta S_1 + \Delta S_3 = 0}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{ciclo}} = 0 \quad (\text{como tiene que ser})$$

P3) Demuestre que la diferencia de entropía entre 2 estados
 para un gas ideal con calores específicos C_p y C_v pueden
 calcularse como:

$$\Delta_2 - \Delta_1 = C_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta_2 - \Delta_1 = C_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1)$$

Tenemos que

$$dU = Tds - PdV$$

$$\Rightarrow ds = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$\Rightarrow ds = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

pero $dU = C_v dT$ y $PV = RT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{V}$

$$\Rightarrow ds = C_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV \quad | \int$$

$$s_2 - s_1 = \int C_v \frac{dT}{T} + R \ln(V_2/V_1) \quad \text{como } C_v \text{ es cte}$$

$$\Rightarrow \boxed{s_2 - s_1 = C_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1)}$$

Si pero el problema ① ocupamos C_p como C_p tenemos que reemplazar que

$$C_p = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_v}$$

$$= C_p - C_v = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x \quad \text{pero el gas ideal tenemos que}$$

$$C_p - C_v = NR$$

como tenemos considerando colores específicos

$$\Rightarrow C_p - C_v = R$$

$$\Rightarrow ds = \frac{(C_p - R) dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \left(\text{reemplazando en una relación anterior} \right)$$

pero $PV = RT$

$$\Rightarrow VdP + PdV = R dT$$

$$\Rightarrow PdV - R dT = -V dP$$

$$\Rightarrow ds = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dP$$

$$= \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP \quad | \int$$

$$\Rightarrow \boxed{s_2 - s_1 = C_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1)}$$

P4) En un volumen rígido y aislado hay contenido aire a 20°C y $P = 200 \text{ kPa}$, una manivela (rueda pesada) en este vol hace un trabajo de 720 kJ . Si $V = 2 \text{ m}^3$ calcule el incremento de entropía sumando c_v, c_p etc.

Tenemos que usar los resultados del problema anterior

$$dS = m c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{T} dT$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 = m c_v \ln(T_2/T_1)$$

pero como $dQ = 0$

$$dU = dW = m c_v dT$$

$$\Rightarrow \frac{720 \text{ kJ}}{m c_v} = (T_2 - 20^\circ\text{C})$$

ahora, $PV = m \bar{R} T$ con $\bar{R} = \frac{R}{M_{\text{aire}}}$ con $M_{\text{aire}} = 28,97 \text{ g/mol}$

$$\Rightarrow \bar{R} = \frac{8,3144}{28,97} = 0,2875 \text{ kJ/kg}$$

$$\Rightarrow m = \frac{PV}{\bar{R} T} = \frac{200 \cdot 10^3 \cdot 2}{0,287 \cdot 293} = 4,76 \text{ kg}$$

$$\hookrightarrow (K^\circ = C^\circ + 273)$$

$$c_v = 717,63 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{720 \cdot 10^3}{4,76 \text{ kg} \cdot 717,63} + 293 = 504 \text{ K}^\circ$$

finalmente

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= 717,63 \cdot 4,76 \ln(504/293) \\ &= 1852 \text{ J/K} = 1,852 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

15) Un gas puede expandirse desde 6 MPa a 200 kPa. El volumen inicial y temp inicial son de 500 cm³ y 800 °C y la temp se mantiene cte, calcule el calor transferido y el cambio de entropía (gas ideal)

Sol:

Un proceso a T cte $\Rightarrow dU=0 \Rightarrow dQ = PdV$

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow PdV = nRdT - VdP = -VdP$$

$$\Rightarrow dQ = -VdP = -\frac{nRT}{P}dP$$

$$\Rightarrow dQ = nRT \ln(P_1/P_2)$$

$$= \left(\frac{P_1 V_1}{RT}\right) RT \ln(P_1/P_2) = P_1 V_1 \ln(P_1/P_2)$$

$$= 6 \cdot 10^6 (500 \cdot 10^{-6}) \ln\left(\frac{6 \cdot 10^6}{200 \cdot 10^3}\right)$$

$$\boxed{dQ = 10,2 \text{ kJ}}$$

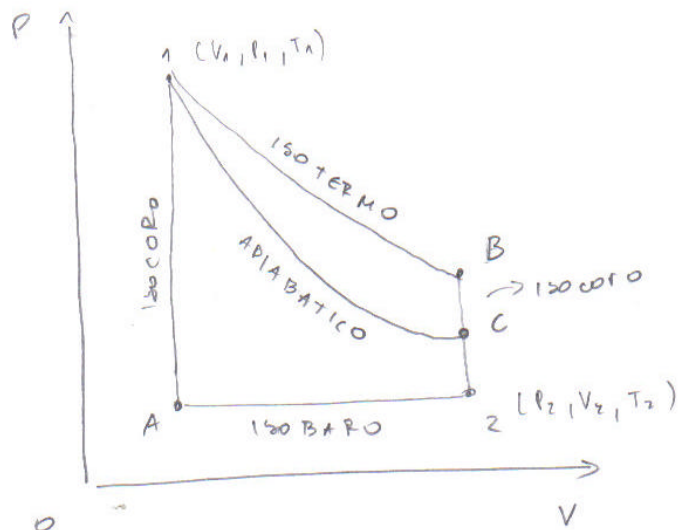
$$dS = \frac{1}{T} nC_p dT - \frac{nR}{P} dP$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 = \int -\frac{nR}{P} dP = nR \ln(P_1/P_2)$$

$$= R \frac{P_1 V_1}{RT} = \frac{P_1 V_1}{T} \ln(P_1/P_2) = \underline{9,51 \text{ J/K}}$$

P6) Un gas ideal es llevado desde (P_1, V_1, T_1) a (P_2, V_2, T_2) por los rutas 3 caminos-estáticos posibles.

(i) 1A2 (ii) 1B2 (iii) 1C2



- ¿Cuál es el incremento en la energía interna desde 1 $\rightarrow$ 2?
- Calcular también el trabajo hecho sobre el sistema y el calor hacia el sistema en cada proceso.
- Considere C_p, C_v ctes.

isotherms para la energía de un gas ideal está dada por

$$U = C_V T + \text{cte}$$

$$\Rightarrow dU = C_V dT$$

$$\Rightarrow \boxed{U_{1 \rightarrow 2} = C_V (T_2 - T_1)}$$

Para proceso (i):

$$\Delta W_{1 \rightarrow A} = 0$$

$$\Delta W_{A \rightarrow 2} = \int -P dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\boxed{\Delta W(i) = -P_2 (V_2 - V_1)}$$

$$\Delta Q_{1 \rightarrow A} = C_V dT = C_V (T_A - T_1)$$

$$\Delta Q_{A \rightarrow 2} = C_P dT = C_P (T_2 - T_A)$$

$$\Rightarrow \Delta Q(i) = C_V (T_A - T_1) + C_P (T_2 - T_A)$$

$$\text{Veamos que } = -C_V T_1 + \underbrace{C_P T_2}_{C_V + NR} - T_A \underbrace{(C_P - C_V)}_{NR}$$

$$= -C_V T_1 + T_2 C_V + \underbrace{NRT_2}_{P_2 V_2} - V_1 P_2$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta Q(i) = C_V (T_2 - T_1) + P_2 (V_2 - V_1)} \quad \left(\text{coherente con } dU = C_V (T_2 - T_1) \right)$$

en (ii):

$$\Delta W_{1 \rightarrow B} = \int_{V_1}^{V_2} -P dV = -NRT_1 \ln(V_2/V_1) = NRT_1 \ln(V_1/V_2)$$

$$\Delta W_{B \rightarrow 2} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta W(ii) = NRT_1 \ln(V_1/V_2)}$$

$$\Delta Q_{1 \rightarrow B} = -\Delta W_{1 \rightarrow B} = NRT_1 \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta Q_{B \rightarrow 2} = C_V (T_2 - T_B) = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\boxed{\Delta Q(ii) = NRT_1 \ln(V_2/V_1) + C_V (T_2 - T_1)}$$

En (iii)

$$\begin{aligned}\Delta W_{1 \rightarrow c} &= \int -P dV \quad \text{u adiabático} \quad PV^{5/3} = \text{cte} \\ &\rightarrow PV^{5/3} = P_1 V_1^{5/3} \\ &= -P_1 V_1^{5/3} \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^{5/3}} dV \\ &= -P_1 V_1^{5/3} \left(V^{-2/3} - \frac{-3}{2} \right) \Big|_{V_1}^{V_2} = -P_1 V_1^{5/3} \frac{3}{2} (-V_2^{-2/3} + V_1^{-2/3})\end{aligned}$$

$$\Delta W_{c \rightarrow 2} = 0$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta W_{(iii)} = -P_1 V_1^{5/3} \frac{3}{2} (-V_2^{-2/3} + V_1^{-2/3})}$$

$$\Delta Q_{(iii)} = C_V (T_2 - T_c)$$

el punto c cumple

$$\begin{aligned}PV^{5/3} &= \text{cte} \\ \rightarrow P_c V_2^{5/3} &= P_1 V_1^{5/3} \\ P_c &= P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{5/3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{shows} \quad PV &= NRT \\ \rightarrow T_c &= \frac{P_c V_c}{NR} = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{5/3} \frac{V_2}{NR} = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3}\end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta Q_{(iii)} = C_V (T_2 - T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3})}$$

P7 Si la energía interna es U y el momento magnético I , muestre que el calor específico de un material magnético uniforme en un proceso donde el campo magnético H es cte puede ser expresado como:

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H - H \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H, \quad \text{donde } T \text{ es la temp absoluta del material. El cambio}$$

del volumen debido a magnetización consideres despreciable

$$\text{Hint: } dW = H dI \text{ a } H \text{ cte}$$

Sol:

Dado $dW = HdI$

$\rightarrow dQ = dU - HdI$

Consideramos $U = U(T, H)$ y $I = I(T, H)$

$\rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T dH$

$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH$

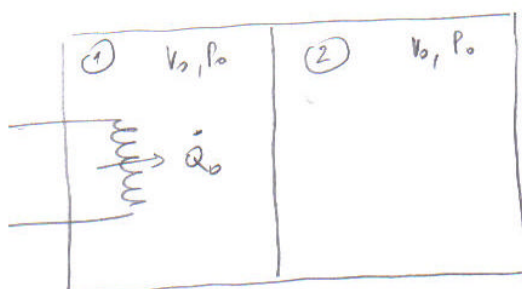
$\rightarrow dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T dH - H \left(\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH \right)$

$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T - H \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T \right] dH$

$\Rightarrow C_H = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_H = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H \right]$

P8]

Un pistón puede desplazarse sin roce en un cilindro cerrado en los 2 extremos. Tanto el cilindro como el pistón son impermeables al calor, es decir, adiabáticos. Primitivamente, el pistón divide el cilindro en 2 partes iguales, de volúmenes V_0 y presión P_0 cada una, y cada una con un mol de gas perfecto en su interior. Se entrega energía al gas del lado izq mediante una resistencia eléctrica que entrega una potencia $\dot{Q}_0$, cuyo capacidad calorífica es despreciable. ¿Durante cuánto tiempo es necesario mantener encendida la resistencia para lograr que el vol del sector derecho del cilindro sea reducido a la mitad?
 $\dot{Q}_0$ medido en unidades MKS para la potencia.



El sust ① realiza compresión adiabática sobre sust ②

$$\rightarrow \Delta W_{① \rightarrow ②} = - \int_{V_0}^{V_0/2} P dV = - \int_{V_0}^{V_0/2} P_0 V_0^\gamma \frac{1}{V^\gamma} dV$$

$$\downarrow$$

$$P V^\gamma = cte = P_0 V_0^\gamma$$

$$= - P_0 V_0^\gamma \left(\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right) \Big|_{V_0}^{V_0/2}$$

$$= - \frac{P_0 V_0^\gamma}{1-\gamma} \left(\left(\frac{V_0}{2} \right)^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma} \right)$$

$$= \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} (2^{\gamma-1} - 1) > 0$$

pero para el sust ①

$$dU = dQ + dW$$

$$\rightarrow dQ = dU - dW$$

$$= c_v dT - (-dW_{① \rightarrow ②})$$

$$\rightarrow \Delta Q = c_v (T_f - T_0) + \Delta W_{① \rightarrow ②}$$

de adiabático para gas ideal $V T^{\frac{1}{\gamma-1}} = cte$

$$V T^{\frac{1}{\gamma-1}} = cte = V_0 T_0^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$\rightarrow \frac{3}{2} V_0 T_f^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_0 T_0^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$\rightarrow T_f = \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} T_0$$

$$\rightarrow T_f = \left(\frac{2}{3} \right)^{\gamma-1} T_0$$

$$\rightarrow \Delta Q = c_v T_0 \left(\left(\frac{2}{3} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) + \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} (2^{\gamma-1} - 1)$$

pero $\Delta Q = \dot{Q}_0 \Delta t$

$$\rightarrow \boxed{\Delta t = \left(c_v T_0 \left(\left(\frac{2}{3} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) + \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} (2^{\gamma-1} - 1) \right) / \dot{Q}_0}$$

$$P_0 V_0 = R T$$

$$\rightarrow T_0 = \frac{P_0 V_0}{R}$$

Propuestas (Se recomienda mucho hacerlos !!)

① cuál de las siguientes relaciones para la entropía de un proceso es incorrecta ?

(A) Aire, $V = \text{cte}$: $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$

(B) Agua, $\Delta S = C_P \ln(T_2/T_1)$

(C) Embalse, $\Delta S = C_P \ln(T_2/T_1)$

(d) cobre, $\Delta S = C_P \ln(T_2/T_1)$

② 1 kg de aire es calentado en un recipiente rígido desde 20°C a 300°C . El cambio de entropía es aprox

(A) $0,64 \text{ kJ/K}$

(B) $0,54 \text{ kJ/K}$

(C) $0,48 \text{ kJ/K}$

(d) $0,34 \text{ kJ/K}$

③ Calcular el cambio de entropía neto si 10 kg de hielo a 0°C se mezcla en un recipiente aislado con 20 kg de agua a 20°C . El calor de derretimiento del hielo es 340 kJ/K

(A) $6,1 \text{ kJ/K}$

(B) $3,9 \text{ kJ/K}$

(C) $1,2 \text{ kJ/K}$

(D) $0,21 \text{ kJ/K}$