

Termodinámica.

Examen Parcial 1 - SOLUCION

Problema 1. Unos procesos ... (10 puntos)

Un mol de un gas ideal monoatómico, inicialmente a temperatura T_0 , se expande de un volumen V_0 hasta $2V_0$, (a) a temperatura constante, (b) a presión constante, (c) adiabáticamente. Calcule el trabajo de expansión y el calor absorbido por el gas en cada caso.

Solución

Antes de contestar, recordemos que para un gas ideal se cumple:

$$p = \frac{N_0 k T}{V}$$

y si es monoatómico, la energía interna es

$$E = \frac{3}{2} N_0 k T$$

donde N_0 es un mol. Para procesos reversibles, a N constante, la primera ley establece

$$dE = dW + dQ$$

con $dW = -pdV$ y dQ el trabajo y el calor reversibles, respectivamente. Podemos también escribir $dE = (3/2)N_0 k dT$.

(a) Expansión a temperatura constante T_0 . Por lo tanto, el cambio de la energía interna es cero, $dE = 0$. El trabajo es,

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_0}^{2V_0} p dV \\ &= - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{N_0 k T_0}{V} dV \\ &= - N_0 k T_0 \ln V \Big|_{V_0}^{2V_0} \\ &= - N_0 k T_0 \ln \frac{2V_0}{V_0} \\ &= - N_0 k T_0 \ln 2. \end{aligned} \tag{1}$$

Debido a que el cambio de la energía es cero, el calor es $Q = -W$. El trabajo es negativo, $W < 0$, el sistema hace trabajo al expandirse, el calor es positivo $Q > 0$, el sistema recibe calor de los alrededores (para mantener su temperatura constante).

(a) Expansión a presión constante. El estado inicial del sistema tiene temperatura T_0 y volumen V_0 . Por lo tanto, la presión es

$$p_0 = \frac{N_0 k T_0}{V_0}$$

Esta se mantiene constante en la expansión. El estado final tiene la misma presión p_0 y volumen $2V_0$. Por lo tanto, su temperatura final es,

$$T_f = \frac{2p_0 V_0}{N_0 k}$$

es decir, $T_f = 2T_0$. Esto nos dice que el cambio de la energía es,

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{3}{2} N_0 k \Delta T \\ &= \frac{3}{2} N_0 k (2T_0 - T_0) \\ &= \frac{3}{2} N_0 k T_0. \end{aligned} \tag{2}$$

El trabajo es

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_0}^{2V_0} p dV \\ &= - \int_{V_0}^{2V_0} p_0 dV \\ &= -p_0 (2V_0 - V_0) \\ &= -\frac{N_0 k T_0}{V_0} V_0 \\ &= -N_0 k T_0. \end{aligned} \tag{3}$$

El calor es

$$\begin{aligned} Q &= \Delta E - W \\ &= \frac{3}{2} N_0 k T_0 + N_0 k T_0 \\ &= \frac{5}{2} N_0 k T_0. \end{aligned} \tag{4}$$

El trabajo es negativo (por expansión). El calor es positivo, el sistema incrementa su temperatura.

(a) Expansión adiabática. Un proceso adiabático es un proceso reversible donde el calor total es cero $Q = 0$. Además se cumple que $pV^\gamma = \text{constante}$, donde $\gamma = 5/3$ por ser un gas ideal monoatómico ($C_p = C_V + N_0 k = (5/3)N_0 k$ y $\gamma = C_p/C_V = 5/3$). En cada

punto del proceso se cumple que $pV^\gamma = p_0V_0^\gamma$, por lo tanto, el trabajo se puede calcular directamente como,

$$\begin{aligned}
 W &= - \int_{V_0}^{2V_0} p dV \\
 &= -p_0V_0^\gamma \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V^\gamma} \\
 &= -p_0V_0^\gamma \frac{1}{1-\gamma} \left(\frac{1}{(2V_0)^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_0^{\gamma-1}} \right) \\
 &= -\frac{p_0V_0^\gamma}{V_0^{\gamma-1}} \frac{1}{1-\gamma} \left(\frac{1}{2^{\gamma-1}} - 1 \right) \\
 &= -p_0V_0 \left(-\frac{3}{2} \right) \left(\frac{1}{2^{2/3}} - 1 \right) \\
 &= -\frac{3}{2} N_0 k T_0 \left(1 - \frac{1}{2^{2/3}} \right).
 \end{aligned} \tag{5}$$

El trabajo es negativo, por expansión.

Problema 2. Un ciclo ideal ... pero no de Carnot. (10 puntos)

Considere una máquina térmica funcionando en un ciclo reversible, usando como sistema a un gas ideal con $\gamma = C_p/C_V$ dado. El ciclo consiste de dos procesos a presión constante, unidos por dos procesos adiabáticos:

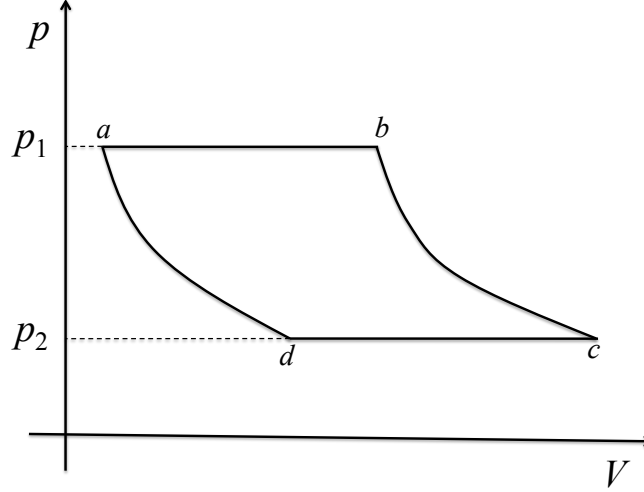


Figura 1: Ciclo, $a \rightarrow b$ isobárico, $b \rightarrow c$ adiabático, $c \rightarrow d$ isobárico, $d \rightarrow a$ adiabático.

- a) Calcule la eficiencia de esta máquina en términos de las presiones p_1 y p_2 . (4 puntos)
 - b) ¿Cuál de las temperaturas T_a , T_b , T_c , T_d es la más alta y cuál es la más baja? Muéstrela.
- Sugerencia:** Para cada uno de los procesos del ciclo, usted puede argüir de manera general, cuál de las temperaturas al inicio y final de cada proceso es mayor entre ellas dos. (3 puntos)
- c) Muestre que una máquina de Carnot hecha de la misma sustancia y trabajando entre la más alta y la más baja temperaturas del inciso anterior tiene mayor eficiencia que esta máquina. (3 puntos)

Solución

(a) Eficiencia de la máquina. Un aspecto muy importante de este problema es que la solución debe darse en términos de lo que se pide. En particular, se pide explícitamente que la eficiencia se calcule en términos de las presiones p_1 y p_2 de la figura.

La eficiencia se define como el cociente del valor absoluto del trabajo W que realiza la máquina entre el calor suministrado Q_{in} , durante un ciclo:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{in}}. \quad (6)$$

A su vez, por primera ley y porque la energía no cambia en un ciclo, se tiene que $|W| = Q_{in} - |Q_{out}|$, donde el calor Q_{out} es el calor que cede la máquina y que es negativo. Así, la eficiencia también se puede escribir como,

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}}. \quad (7)$$

Podemos usar cualquiera de las fórmulas (6) o (7). Usaremos (7) debido a que en los procesos adiabáticos la transferencia de calor es cero, es decir, sólo hay transferencia de calor en los procesos isobáricos, $a \rightarrow b$ y $c \rightarrow d$. Usted puede intentar el problema usando (6). Veamos.

Calor de $a \rightarrow b$: El proceso es a presión constante y es un gas ideal, por lo tanto, podemos calcular el calor como

$$\begin{aligned} Q_{a \rightarrow b} &= C_p \int_{T_a}^{T_b} dT \\ &= C_p(T_b - T_a). \end{aligned} \quad (8)$$

Como los puntos a y b están a la misma presión, $p_a = p_b = p_1$, se cumple que

$$\frac{NkT_a}{V_a} = \frac{NkT_b}{V_b}$$

que implica

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{T_b}{T_a}. \quad (9)$$

Como $V_b > V_a$, entonces $T_b > T_a$. (Esto lo usaremos en el siguiente inciso). Por lo tanto $Q_{a \rightarrow b} > 0$.

Calor de $c \rightarrow d$: De manera análoga, como también es isobárico,

$$\begin{aligned} Q_{c \rightarrow d} &= C_p \int_{T_c}^{T_d} dT \\ &= C_p(T_d - T_c). \end{aligned} \quad (10)$$

Como $p_c = p_d = p_2$ entonces

$$\frac{V_c}{V_d} = \frac{T_c}{T_d}, \quad (11)$$

y debido a que $V_c > V_d$ entonces $T_c > T_d$. Por tanto, $Q_{c \rightarrow d} > 0$.

Como los anteriores son las únicas transferencias de calor, concluimos que $Q_{in} = Q_{a \rightarrow b}$ y $Q_{out} = Q_{c \rightarrow d}$. La eficiencia es entonces,

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} \quad (12)$$

$$= 1 - \frac{C_p(T_c - T_d)}{C_p(T_b - T_a)} \quad (13)$$

$$= 1 - \frac{T_c - T_d}{T_b - T_a}. \quad (14)$$

Ahora tenemos que expresar esta eficiencia en términos de las presiones p_1 y p_2 . Notamos, primero, que de las expresiones (9) y (11) existe una relación entre las temperaturas y los volúmenes, debido a los procesos isobáricos. Ahora debemos usar las relaciones entre los procesos adiabáticos.

El proceso $b \rightarrow c$ es adiabático, se cumple

$$p_1 V_b^\gamma = p_2 V_c^\gamma.$$

Análogamente, $d \rightarrow a$ es adiabático,

$$p_1 V_a^\gamma = p_2 V_d^\gamma.$$

De estas expresiones concluimos que

$$\frac{V_c}{V_b} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma} \quad (15)$$

y

$$\frac{V_d}{V_a} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma} \quad (16)$$

que, además, nos dice

$$\frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a}. \quad (17)$$

Las ecuaciones (9), (11), (15), (16) y (17), se hallaron usando el hecho que los procesos del ciclo son isobáricos o adiabáticos. Es decir, la lección es que debemos usar toda la información que nos dan, y el resto es tener ingenio para manipular dichas ecuaciones, junto con (14), para hallar el resultado buscado. La siguiente es una manera, hay muchas más.

Note que de las ecuaciones mencionadas concluimos que los volúmenes y temperaturas no son independientes entre ellas. Entonces, la ecuación (14) sugiere ser escrita como,

$$\eta = 1 - \frac{T_c - T_d}{T_b - T_a} \quad (18)$$

$$= 1 - \frac{T_c}{T_b} \frac{1 - \frac{T_d}{T_c}}{1 - \frac{T_a}{T_b}} \quad (19)$$

$$= 1 - \frac{T_c}{T_b} \frac{1 - \frac{V_d}{V_c}}{1 - \frac{V_a}{V_b}}, \quad (20)$$

donde en la última línea usamos las condiciones isóbaras (9) y (11). Sin embargo, de la relación adiabática (17), observamos que

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c}.$$

Por lo tanto, la eficiencia se reduce a

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_b}. \quad (21)$$

Y ahora usamos (15), junto con la ecuación de estado del gas ideal, para obtener,

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{V_b} &= \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma} \\ \frac{p_1 T_c}{p_2 T_b} &= \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma} \\ \frac{T_c}{T_b} &= \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma - 1} \end{aligned} \quad (22)$$

que, después de un pequeño reacomodo, nos da el resultado final,

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}. \quad (23)$$

Como $p_2 < p_1$, la eficiencia cumple $\eta < 1$.

b) ¿Cuál de las temperaturas T_a , T_b , T_c , T_d es la más alta y cuál es la más baja?

Del inciso anterior, hallamos que en los procesos isobáricos la temperatura aumenta en expansión y disminuye en compresión. Es decir, se cumple (vea ecs.(9) y (11)),

$$T_b > T_a \quad T_c > T_d. \quad (24)$$

Ahora, en los procesos adiabáticos se cumple que en expansión disminuye la temperatura y aumenta en compresión. Comprobemos esto en la expansión $b \rightarrow c$:

$$\begin{aligned} p_1 V_b^\gamma &= p_2 V_c^\gamma \\ \frac{NkT_b}{V_b} V_b^\gamma &= \frac{NkT_c}{V_c} V_c^\gamma \\ T_b V_b^{\gamma-1} &= T_c V_c^{\gamma-1}. \end{aligned} \quad (25)$$

Por lo tanto,

$$\frac{T_b}{T_c} = \left(\frac{V_c}{V_b}\right)^{\gamma-1}, \quad (26)$$

y como $V_c > V_b$ entonces $T_b > T_c$. De manera análoga, en el proceso adiabático $d \rightarrow a$, se tiene que $T_a > T_d$.

De las relaciones anteriores concluimos,

$$T_b > T_a > T_d \quad \text{y} \quad T_b > T_c > T_d. \quad (27)$$

Es decir, T_b es la mayor temperatura y T_d la menor ... Note que no podemos concluir nada entre T_a y T_c . No hay restricción entre ellas.

c) Muestre que la eficiencia de un máquina de Carnot entre T_b y T_d es mayor que la eficiencia de la máquina del problema.

La eficiencia de una máquina de Carnot entre una temperatura alta T_b y una baja T_d , está dada por,

$$\eta_C = 1 - \frac{T_d}{T_b}. \quad (28)$$

Deseamos mostra que $\eta_C > \eta$, con η dado por la ecuación (23). Una forma de hacerlo es suponer cierta la desigualdad y verificar que es equivalente a una desigualdad cierta. Existen varias maneras de mostrarlo, veamos una:

$$\begin{aligned} \eta_C &> \eta \\ 1 - \frac{T_d}{T_b} &> 1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \\ \frac{T_d}{T_b} &< \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \\ \frac{T_d}{p_2^{(\gamma-1)/\gamma}} &< \frac{T_b}{p_1^{(\gamma-1)/\gamma}} \\ \frac{T_a}{p_1^{(\gamma-1)/\gamma}} &< \frac{T_b}{p_1^{(\gamma-1)/\gamma}} \\ T_a &< T_b, \end{aligned} \quad (29)$$

la cual es cierta. Note que en la quinta línea usamos la condición de adiabaticidad del proceso $d \rightarrow a$,

$$\frac{T_d}{p_2^{(\gamma-1)/\gamma}} = \frac{T_a}{p_1^{(\gamma-1)/\gamma}}.$$

Problema 3. ¿Reversible o irreversible? (10 puntos)

Considere un sistema con paredes aislantes, rígidas e impermeables. El sistema está dividido en dos subsistemas por una pared con las mismas características que las anteriores. En cada subsistema se tiene un gas ideal con el mismo número de átomos N en cada lado, la misma temperatura T en cada lado también, pero con diferentes volúmenes, esto es $V_1 \neq V_2$. La pared que divide a los subsistemas pierde su propiedad de rigidez pero sigue siendo aislante e impermeable. Desprecie cualquier efecto de fricción.

(a) Describa el proceso que espera que ocurra y encuentre las temperaturas y presiones finales de cada lado. (6 puntos)

(b) ¿Es este proceso reversible o irreversible? Conteste esta pregunta calculando el cambio de la entropía del sistema en el proceso. **Sugerencia:** Recuerde que el cambio de variables de estado (de equilibrio) de un sistema, es independiente del proceso. (4 puntos).

Solución:

a) Descripción del proceso y presiones y temperaturas finales. Sin pérdida de generalidad supongamos $V_1 < V_2$. Como las temperaturas y número de partículas iniciales son iguales, entonces la presión p_1 es mayor que p_2 , es decir,

$$p_1 = \frac{NkT}{V_1} > \frac{NkT}{V_2} = p_2.$$

Al liberar la pared entre los subsistemas, se inicia un proceso espontáneo que mueve a la pared, con una dinámica que no podemos saber con los datos del problema, pero que sabemos que se detendrá tarde o temprano una vez que los dos subsistemas alcancen el equilibrio entre ellos. Este proceso es irreversible pues, de manera espontánea, no regresará a su estado inicial. Por Segunda Ley, el equilibrio entre los dos gases ocurre cuando las temperaturas y las presiones en ambos lados sean iguales, debido a que la pared perdió su calidad de rigidez, independientemente de que sea aislante e impermeable. Sean T_f y p_f la temperatura y presión finales. Hallemos sus valores.

Como el sistema completo es aislado, la energía total debe conservarse, es decir,

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = 0 \quad (30)$$

donde ΔE_1 y ΔE_2 son los cambios de las energías de los subsistemas en el proceso. Debido a que son gases ideales, y tienen el mismo número de átomos, sus capacidades caloríficas C_V son iguales (puede suponer que son monoatómicos, en cuyo caso $C_V = 3Nk/2$). Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \Delta E_1 + \Delta E_2 &= 0 \\ C_V(T_f - T) + C_V(T_f - T) &= 0 \\ 2C_V(T_f - T) &= 0, \end{aligned} \quad (31)$$

y como $C_V > 0$, se sigue que $T_f = T$. Es decir, la temperatura es la misma en el estado final que en el inicial. **Note que esto no implica que el proceso haya sido isotérmico!**

Ahora usemos el hecho que las presiones en ambos lados son iguales,

$$p_f = \frac{NkT}{V_{1f}} \quad \text{y} \quad p_f = \frac{NkT}{V_{2f}}$$

donde V_{1f} y V_{2f} son los volúmenes finales de los gases, en obvia notación. De las ecuaciones anteriores se sigue que $V_{1f} = V_{2f}$. Sin embargo, como el volumen total del sistema, dado por $V_1 + V_2$, no cambia, entonces

$$V_{1f} = V_{2f} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

y la presión final es

$$p_f = \frac{2NkT}{V_1 + V_2}. \quad (32)$$

b) ¿Es el proceso reversible o irreversible?. Como ya se comentó en el inciso anterior, el proceso es irreversible. Esto lo podemos verificar calculando el cambio de la entropía total,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2. \quad (33)$$

y mostrando que $\Delta S > 0$. Es importante recalcar que, como el proceso es irreversible y no sabemos realmente cómo ocurrió, no tiene sentido pensar que la entropía de cada sistema fue gradualmente cambiando. Lo que sí sabemos es que los estados iniciales y finales son de equilibrio y que, por tanto, los cambios ΔS_1 y ΔS_2 pueden calcularse usando *cualquier proceso reversible* que conecte los estados inicial y final de cada lado. La realización física de dichos procesos necesariamente requeriría de la presencia de baños térmicos y de sistemas mecánicos externos, es decir, de “alrededores” con los cuales el sistema intercambiara energía en forma de calor, estando en equilibrio con ellos durante el proceso cuasiestático en cuestión. En este caso, como la temperatura es la misma al principio y al final, para ambos subsistemas, escogemos un proceso isotérmico, a temperatura T , para cada subsistema.

Para el subsistema 1, será una expansión isotérmica de V_1 a $(V_1 + V_2)/2$, mientras que para el subsistema 2, una compresión isotérmica de V_2 a $(V_1 + V_2)/2$. Para un proceso isotérmico de gas ideal, el cambio de la energía es cero y, por tanto, $Q_1 + W_1 = 0$, donde W_1 es el trabajo reversible en el subsistema 1 y Q_1 el calor absorbido para mantener la temperatura:

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int_{V_1}^{V_1+V_2} p dV \\ &= -NkT \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} \\ &= -NkT \ln \frac{V_1 + V_2}{2V_1}. \end{aligned} \quad (34)$$

El calor es $Q_1 = -W_1$. El cambio de la entropía en el proceso, es

$$\begin{aligned}
 \Delta S_1 &= \int_i^f \frac{dQ}{T} \\
 &= \frac{1}{T} \int_i^f dQ \\
 &= \frac{Q_1}{T} \\
 &= Nk \ln \frac{V_1 + V_2}{2V_1}.
 \end{aligned} \tag{35}$$

De manera análoga para el subsistema 2, usando como volumen inicial V_2 ,

$$\Delta S_2 = Nk \ln \frac{V_1 + V_2}{2V_2}. \tag{36}$$

Note que $\Delta S_1 > 0$, mientras que $\Delta S_2 < 0$, sin embargo, la suma es positiva:

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\
 &= Nk \ln \frac{V_1 + V_2}{2V_1} + Nk \ln \frac{V_1 + V_2}{2V_2} \\
 &= Nk \ln \frac{(V_1 + V_2)^2}{4V_1V_2}.
 \end{aligned} \tag{37}$$

Esta cantidad es positiva, $\Delta S > 0$, debido a que el argumento del logaritmo es mayor que uno, es decir,

$$\frac{(V_1 + V_2)^2}{4V_1V_2} > 1. \tag{38}$$

Comprobación:

$$\begin{aligned}
 \frac{(V_1 + V_2)^2}{4V_1V_2} &> 1 \\
 (V_1 + V_2)^2 &> 4V_1V_2 \\
 V_1^2 + 2V_1V_2 + V_2^2 &> 4V_1V_2 \\
 V_1^2 - 2V_1V_2 + V_2^2 &> 0 \\
 (V_1 - V_2)^2 &> 0.
 \end{aligned} \tag{39}$$