

4 TERMODINÁMICA

Para consultar los **criterios de evaluación** y los **estándares de aprendizaje evaluables** , véase la Programación.

1 LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA. EQUILIBRIO TÉRMICO

CE.1.1. (EA.1.1.1.) **CE.4.1.** (EA.4.1.1.)

Página 117

1 Justifica qué tipos de sistemas son un huevo, el ser humano y un termo con café a 50 °C. ¿Cómo son sus paredes?

Huevo: Sistema abierto.

- Permeable: Permite el intercambio de gases entre el interior y el exterior.
- Diatérmana: Permite el intercambio de energía (los huevos necesitan ser empollados, esto es, hay que suministrarles calor, para que las crías se desarrollen).
- Rígida: No se deforman (siempre que no se ejerza una fuerza demasiado elevada sobre ellos).

Ser humano: Sistema abierto.

- Permeable: Permite el intercambio de gases entre el interior y el exterior (tomamos oxígeno que va a parar a nuestras células, y expulsamos dióxido de carbono, por ejemplo).
- Diatérmana: Permite el intercambio de energía en forma de calor.
- Móvil: Excluyendo el esqueleto, la mayor parte de nuestro cuerpo es fácilmente deformable.

Termo con café a 50 °C: Sistema aislado.

- Impermeable: Si el termo no está roto, no se sale el café ni entra aire del exterior.
- Adiabática: Puesto que la función del termo es mantener la temperatura del café constante, no permite el intercambio de energía en forma de calor.
- Rígida: Suelen estar hechos de un material no deformable.

2 ¿Crees que es correcto decir: «hoy hace mucho calor»? Explica por qué, analizando la frase según las definiciones de este epígrafe. Haz lo mismo con la expresión: «me cuesta mucho trabajo mantener levantada esta pesa» (supón que la mantenemos levantada, pero en reposo). ¿Crees que es fácil utilizar en la vida cotidiana un lenguaje que sea científicamente correcto? Argumenta tu respuesta con ejemplos concretos que conozcas relacionados con esta asignatura y otras.

Le sugerimos que recomiende a su alumnado en este momento la consulta de la documentación ofrecida en anayaeducacion.es sobre la clave de Plan Lingüístico.

No, no es correcto decir «hoy hace mucho calor», ya que el calor es un mecanismo de transferencia de energía. Por lo tanto, no es algo que contengan los cuerpos. Lo correcto sería decir: «hoy la temperatura es bastante elevada».

Cuando decimos que nos cuesta trabajo, estamos indicando que tenemos que hacer un esfuerzo grande para mantenerla levantada. Pero al estar en reposo no se realiza trabajo sobre la pesa, por lo que tampoco sería correcta esta expresión.

3 Por grupos, utilizando la técnica de folio giratorio, proponed ejemplos de procesos adiabáticos y no adiabáticos en nuestra vida cotidiana.

Respuesta abierta.

En anayaeducacion.es, su alumnado encontrará un documento que explica cómo utilizar la técnica «Folio giratorio».

2 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

CE.1.1. (EA.1.1.1.) CE 4.1. (EA.4.1.1.) CE.4.2. (EA.4.2.1.)

Página 118

- 4** Calcula el trabajo realizado por un sistema que disminuye su volumen desde 1 m^3 hasta 500 L a una presión constante de 2 atm . Interpreta el significado del signo que has obtenido.

Vamos a pasar todos los datos al Sistema Internacional:

$$p = 2 \text{ atm} \cdot \frac{101300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 202600 \text{ Pa}$$

$$V_2 = 500 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 0,5 \text{ L}$$

Por lo tanto:

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) = 202600 \cdot (0,5 - 1,0) = -101300 \text{ J}$$

Según la definición que hemos dado, W es el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno. El signo negativo indica que es el entorno el que realiza un trabajo de 101300 J sobre el sistema.

- 5** Comprueba que el producto $p \cdot V$ tiene dimensiones de energía.

Las dimensiones de la presión y el volumen son:

$$[p] = \left[\frac{F}{S} \right] = \text{M} \cdot \text{L} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{L}^{-2} = \text{M} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$$

$$[V] = \text{L}^3$$

Por tanto:

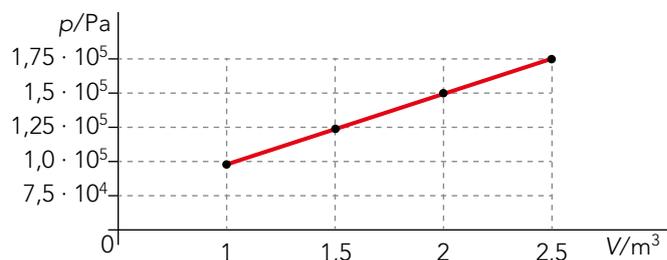
$$[p \cdot V] = \text{M} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{L}^3 = \text{M} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{T}^{-2}$$

Por otro lado, las dimensiones de la energía son:

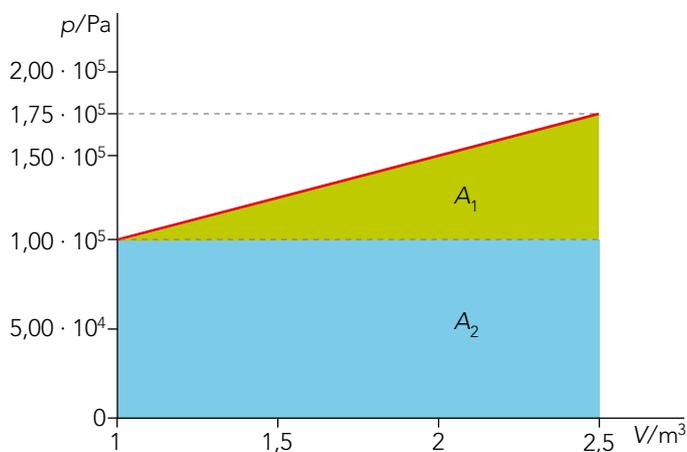
$$[E] = [F \cdot d] = \text{M} \cdot \text{L} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{L} = \text{M} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{T}^{-2}$$

Como vemos, ambas coinciden.

- 6** En la gráfica se muestra un proceso en el que la presión aumenta linealmente con el volumen. ¿Qué trabajo realiza el sistema?



El trabajo realizado por el sistema viene dado por el área comprendida entre la gráfica de la presión y el eje de abscisas de un diagrama p - V . Esta se puede descomponer en un triángulo y un rectángulo:



Área del triángulo:

$$\text{Base: } \Delta V = 2,5 - 1,0 = 1,5 \text{ m}^3$$

$$\text{Altura: } 175\,000 - 100\,000 = 75\,000 \text{ Pa}$$

$$W_1 = \frac{1}{2} \cdot 1,5 \cdot 75\,000 = 56\,250 \text{ J}$$

Área del rectángulo:

$$\text{Base: } \Delta V = 2,5 - 1,0 = 1,5 \text{ m}^3$$

$$\text{Altura: } 100\,000 \text{ Pa}$$

$$W_2 = 100\,000 \cdot 1,5 = 150\,000 \text{ J}$$

El trabajo total será:

$$W = W_1 + W_2 = 206\,250 \text{ J}$$

Página 119

7 Comprueba que el producto $n \cdot R \cdot T$ tiene dimensiones de energía.

Usando la ecuación de los gases ideales, tenemos:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Luego, las dimensiones de ambos miembros han de ser las mismas y, utilizando el resultado del ejercicio 6, podemos concluir que $n \cdot R \cdot T$ tiene dimensiones de energía. Sin embargo, vamos a comprobarlo directamente:

$$[n] = N$$

$$[R] = \left[\frac{p \cdot V}{n \cdot T} \right]$$

Usando las dimensiones de la presión que se calcularon en el ejercicio 6, tenemos:

$$[R] = \frac{M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2} \cdot L^3}{N \cdot \theta} = M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1} \cdot \theta^{-1}$$

Y:

$$[T] = \theta$$

Luego:

$$[n \cdot R \cdot T] = N \cdot M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1} \cdot \theta^{-1} \cdot \theta = M \cdot L^2 \cdot T^{-2}$$

que, como sabemos, corresponde a las dimensiones de la energía.

8 Un gas ideal experimenta un proceso en el que aumenta su volumen desde 1 m³ a 200 °C hasta los 673 °C, con una presión constante de 3 atm. Calcula el trabajo realizado por el gas.

Veamos las condiciones inicial y final del gas.

Al principio, este tiene un volumen $V_1 = 1 \text{ m}^3$ a una temperatura $T_1 = 273 + 200 = 473 \text{ K}$.

Al final su temperatura es: $T_2 = 273 + 673 = 946 \text{ K} = 2 \cdot T_1$.

Por tanto, su temperatura se ha duplicado mientras que la presión ha permanecido constante. Usando la ley de Charles y Gay-Lussac, tendremos:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow V_2 = V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot V_1 = 2 \text{ m}^3$$

Por otra parte, la presión, en el SI, tendrá un valor:

$$p = 3 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 303\,900 \text{ Pa}$$

El trabajo realizado por el sistema será entonces:

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) = 303\,900 \cdot (2,0 - 1,0) = 303\,900 \text{ J}$$

Al ser positivo, vemos que es el gas el que ha realizado trabajo sobre el entorno.

9 Un gas ideal realiza el ciclo mostrado en la figura. Si en el punto A tiene una presión de 8 atm y un volumen de 7 L, calcula el trabajo realizado por el gas en cada tramo y en el ciclo completo.

Veamos cuál es el trabajo realizado por el gas a lo largo de cada uno de los tramos:

AB: Este proceso se realiza a presión constante. Por tanto:

$$p_A = p_B = 8 \text{ atm} = 810\,400 \text{ Pa}$$

$$V_A = 0,007 \text{ m}^3 \quad ; \quad V_B = 2 \cdot V_A = 0,014 \text{ m}^3$$

$$W_{AB} = p_A \cdot (V_B - V_A) = 810\,400 \cdot 0,007 = 5\,673 \text{ J}$$

BC: Este proceso se realiza a volumen constante. Por tanto:

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

CA: Este proceso es isoterma. Desconocemos el valor de la presión en el estado C; sin embargo se puede calcular de forma directa:

$$p_A \cdot V_A = p_C \cdot V_C \rightarrow p_C = p_A \cdot \frac{V_A}{V_C} = 8 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ atm}$$

$$W_{CA} = p_C \cdot V_C \cdot \ln \frac{V_A}{V_C} = p_A \cdot V_A \cdot \ln \left(\frac{V_A}{V_C} \right) = \underbrace{810\,400}_{=p_A} \cdot \underbrace{0,007}_{=V_A} \cdot \ln \frac{1}{2} = -3\,932 \text{ J}$$

El trabajo total será:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = 1741 \text{ J}$$

Vemos, por tanto, que el gas realiza un trabajo sobre el entorno.

- 10 Tenemos 0,5 mol de un gas ideal que experimentan una compresión isotérmica a 25 °C mientras su entorno efectúa un trabajo de 1 200 J sobre él. Si la presión final es de 2 atm, ¿cuál era el valor de la presión inicial?**

Como se dice que la compresión es isotérmica, el trabajo viene dado por:

$$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Además, W ha de ser negativo, ya que el entorno realiza un trabajo sobre el gas. Por tanto: $W = -1200 \text{ J}$. Como el trabajo está en el SI, habrá que utilizar el valor de R en dicho sistema ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$):

$$n \cdot R \cdot T = 0,5 \cdot 8,314 \cdot (25 + 273) = 1239 \text{ J}$$

Y ya tenemos:

$$1239 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = -1200 \rightarrow \ln \frac{p_1}{p_2} = -0,969 \rightarrow \frac{p_1}{p_2} = e^{-0,969} = 0,38$$

Finalmente:

$$p_1 = 0,38 \cdot 2 = 0,76 \text{ atm} = 76988 \text{ Pa}$$

- 11 Se hierven 90 g de agua a 100 °C y 1 atm de presión. Posteriormente, el vapor se expande, a temperatura constante, hasta ocupar un volumen de 300 L. Calcula el trabajo realizado por el vapor sobre el entorno durante dicha expansión.**

Vamos a calcular, en primer lugar, el volumen del vapor de agua a 100 °C. Utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

Calculamos la cantidad de sustancia:

$$M = 18,02 \text{ g/mol} \rightarrow n = \frac{m}{M} = \frac{90}{18,02} = 4,99 \text{ mol}$$

Y ya tenemos:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{4,99 \cdot 0,082 \cdot 373}{1} = 152,6 \text{ L}$$

Así pues, $V_1 = 152,6 \text{ L}$. Se dice que el volumen final es: $V_2 = 300 \text{ L}$. Como el proceso es isotermo, tenemos:

$$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 4,99 \cdot 8,314 \cdot 373 \cdot \ln \frac{300}{152,6} = 10460 \text{ J}$$

Fíjate en las unidades que hemos utilizado en cada caso. Al emplear la ecuación de los gases nos convenía tomar $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ para obtener el resultado en litros. Sin embargo, en la expresión del trabajo hemos usado: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$.

- 12  Los gases se estudian como ideales por facilidad de cálculos suponiendo que sus partículas no ocupan volumen y despreciando las fuerzas intermoleculares. Pero, como viste en la unidad 2, hay una ecuación que se utiliza en el caso de los gases reales, la ley de Van der Waals. Busca el significado de los coeficientes a y b , y explica cómo afectan al factor de compresibilidad de un gas. ¿Se cumplen las leyes de la termodinámica también en los gases reales? Utiliza la técnica el espejo.**

Su alumnado puede consultar en anayaeducacion.es el documento que explica cómo utilizar la técnica «El espejo», si desea utilizarla para responder a esta actividad.

Respuesta abierta.

- 13** Calcula el calor, en calorías, necesario para calentar 270 g de hierro desde 50 °C hasta 1100 °C.

Dato: $c_{Fe} = 440 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Utilizamos la expresión:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 0,270 \cdot 440 \cdot (1100 - 50) = 124740 \text{ J}$$

Entonces:

$$Q = 124740 \text{ J} \cdot \frac{0,24 \text{ cal}}{1 \text{ J}} = 29938 \text{ cal}$$

- 14** Una masa de 40 g de oxígeno se calienta a presión constante desde 100 °C hasta 250 °C. Calcula el calor necesario. ¿Y si fuera a volumen constante?

Datos: $c_p = 29,4 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $c_v = 21,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Como el primer proceso tiene lugar a presión constante:

$$Q = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Calculamos primero la cantidad de sustancia:

$$M(\text{O}_2) = 32,0 \text{ g/mol} \rightarrow n = \frac{40,0}{32,0} = 1,25 \text{ mol}$$

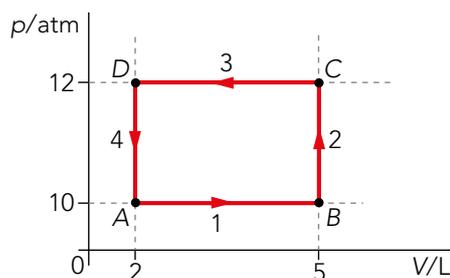
Entonces:

$$Q = 1,25 \cdot 29,4 \cdot (250 - 100) = 5513 \text{ J}$$

Si el proceso es a volumen constante:

$$Q = 1,25 \cdot 21,1 \cdot (250 - 100) = 3956 \text{ J}$$

- 15** Calcula el calor absorbido por 3 mol de un gas ideal que realiza el siguiente ciclo:



Datos: $c_p = 29,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $c_v = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Vamos a analizar cada uno de los tramos:

AB: este proceso se realiza a presión constante. Por tanto:

$$p_A = p_B = 10 \text{ atm}$$

$$V_A = 2 \text{ L} \quad ; \quad V_B = 5 \text{ L}$$

Las temperaturas inicial y final serán (como la presión está en atmósferas y el volumen en litros, usaremos el valor $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$):

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$T_A = \frac{p_A \cdot V_A}{n \cdot R} = \frac{10 \cdot 2}{3 \cdot 0,082} = 81,3 \text{ K}$$

$$T_B = \frac{p_B \cdot V_B}{n \cdot R} = \frac{10 \cdot 5}{3 \cdot 0,082} = 203,3 \text{ K}$$

Y el calor absorbido será:

$$Q_{AB} = n \cdot c_p \cdot \Delta T = 3 \cdot 29,1 \cdot (203,3 - 81,3) = 10651 \text{ J}$$

BC: este proceso se realiza a volumen constante. Por tanto:

$$p_B = 10 \text{ atm} \quad ; \quad p_C = 12 \text{ atm}$$

$$V_B = V_C = 5 \text{ L}$$

La temperatura en el estado C será:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$T_C = \frac{p_C \cdot V_C}{n \cdot R} = \frac{12 \cdot 5}{3 \cdot 0,082} = 243,9 \text{ K}$$

Y el calor absorbido:

$$Q_{BC} = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 3 \cdot 20,8 \cdot (243,9 - 203,3) = 2533 \text{ J}$$

CD: este proceso se realiza, de nuevo, a presión constante. Por tanto:

$$p_C = p_D = 12 \text{ atm}$$

$$V_C = 5 \text{ L} \quad ; \quad V_D = 2 \text{ L}$$

La temperatura en el estado D será:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$T_D = \frac{p_D \cdot V_D}{n \cdot R} = \frac{12 \cdot 2}{3 \cdot 0,082} = 97,6 \text{ K}$$

Y el trabajo absorbido:

$$Q_{CD} = n \cdot c_p \cdot \Delta T = 3 \cdot 29,1 \cdot (97,6 - 243,9) = -12772 \text{ J}$$

DA: este proceso se realiza a volumen constante. Por tanto:

$$p_D = 12 \text{ atm} \quad ; \quad p_A = 10 \text{ atm}$$

$$V_D = V_A = 2 \text{ L}$$

El trabajo absorbido será:

$$Q_{DA} = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 3 \cdot 20,8 \cdot (81,3 - 97,6) = -1017 \text{ J}$$

Finalmente, con los datos de todos los procesos, el calor total es:

$$Q = 10651 + 2533 - 12772 - 1017 = -605 \text{ J}$$

Como vemos, el calor total absorbido por el sistema no es nulo. El signo menos indica que emite calor hacia el entorno.

Página 121

- 16**  **Compara los valores de los calores específicos del agua en sus tres estados de agregación y razona por qué varían de esa forma. ¿Crees que ocurrirá con cualquier sustancia? Pon ejemplos para justificar tu opinión utilizando la técnica de **organizo y defiendo la postura**.**

Datos: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $c_{\text{gas}} = 1840 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $c_{\text{hielo}} = 2100 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

En anayaeducacion.es, su alumnado encontrará un documento que explica en qué consiste la técnica «Organizo y definiendo la postura».

Respuesta abierta.

- 17** Se calientan 400 g de agua desde 10 °C hasta que se evapora completamente y se obtiene vapor de agua a 150 °C. Calcula el calor necesario para completar todo el proceso.

Dato: $L_v = 2,256 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$.

El proceso consta de 3 partes:

El agua aumenta su temperatura desde 10 °C hasta 100 °C. Hay que utilizar el calor específico del agua: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$.

El agua hierve completamente a temperatura constante. Emplearemos el calor latente de vaporización: $L_v = 2,256 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$.

El vapor de agua aumenta su temperatura desde 100 °C hasta 150 °C. En este caso, hay que utilizar el calor específico del vapor de agua (que es diferente al del agua líquida):

$$c_{\text{vapor}} = 1840 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$$

Por tanto, tenemos:

$$Q_1 = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_{f,\text{agua}} - T_{i,\text{agua}}) = 0,4 \cdot 4186 \cdot (100 - 10) = 150696 \text{ J}$$

$$Q_2 = m \cdot L_v = 0,4 \cdot 2,256 \cdot 10^6 = 902400 \text{ J}$$

$$Q_3 = m \cdot c_{\text{vapor}} \cdot (T_{f,\text{vapor}} - T_{i,\text{vapor}}) = 0,4 \cdot 1840 \cdot (150 - 100) = 36800 \text{ J}$$

La cantidad de energía total que se necesita será, entonces:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \approx 1090000 \text{ J}$$

Observa que el proceso que necesita mayor cantidad de calor, con diferencia, es el del cambio de fase.

- 18** Se mezclan 450 g de agua a 25 °C con 750 g de etanol a 56 °C. Calcula la temperatura de equilibrio de la mezcla.

Dato: $c_{\text{etanol}} = 2428 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$.

Denotaremos T_F a la temperatura final de equilibrio, $T_{0,a}$ a la inicial del agua y $T_{0,e}$ a la inicial del etanol. Como este se encuentra a más temperatura, cederá una cierta cantidad de calor:

$$Q_e = m_e \cdot c_e \cdot (T_F - T_{0,e})$$

que será absorbido por el agua:

$$Q_a = m_a \cdot c_a \cdot (T_F - T_{0,a})$$

Por tanto:

$$Q_e + Q_a = 0$$

$$m_e \cdot c_e \cdot (T_F - T_{0,e}) + m_a \cdot c_a \cdot (T_F - T_{0,a}) = 0$$

$$0,750 \cdot 2428 \cdot (T_F - 56) = -0,450 \cdot 4186 \cdot (T_F - 25) = 0$$

$$1821,0 \cdot (T_F - 56) = -1883,7 \cdot (T_F - 25)$$

$$1821,0 \cdot T_F - 101976 = -1883,7 \cdot T_F + 47092,5$$

$$3704,7 \cdot T_F = 149068,5 \rightarrow T_F = 40,2 \text{ °C}$$

19 Tenemos inicialmente 250 g de agua a 25 °C, y 100 g de hielo a -20 °C. Pasado un tiempo, la mezcla se compone de agua y una cierta cantidad de hielo, ambos a 0 °C. Si no se escapa calor al entorno, calcula cuánto hielo quedará sin derretir.

Dato: $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$.

Tenemos una cierta cantidad de agua a 25 °C. Cuando se ponga en contacto térmico con el hielo, su temperatura disminuirá, cediéndole energía en forma de calor. Este aporte de energía al hielo se empleará, por una parte, en aumentar su temperatura desde -20 °C hasta 0 °C, y en fundir una cierta masa del mismo, x .

El calor cedido por el agua líquida será (hay que tener en cuenta que $T_{F,agua} = T_{F,hielo} = 0 \text{ °C}$):

$$Q_1 = m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_{F,agua} - T_{0,agua}) = 0,250 \cdot 4186 \cdot (0 - 25) = -26162,5 \text{ J}$$

El calor absorbido por el hielo contribuirá a dos procesos diferentes. Una parte se invertirá en aumentar su temperatura hasta 0 °C:

$$Q_2 = m_{\text{hielo}} \cdot c_{\text{hielo}} \cdot (T_{F,hielo} - T_{0,hielo}) = 0,1 \cdot 2100 \cdot (0 + 20) = 4200 \text{ J}$$

La otra se invierte en fundir una cierta cantidad de hielo, que hemos llamado x :

$$Q_3 = x \cdot L_f = x \cdot 334000 \text{ J}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} Q_1 + Q_2 + Q_3 &= 0 \\ -26162,5 + 4200 + x \cdot 334000 &= 0 \\ x &= \frac{21962,5}{334000} = 0,066 \text{ kg} = 66 \text{ g} \end{aligned}$$

Así pues, quedarán $100 - 66 = 34 \text{ g}$ de hielo sin fundir.

20 En una olla de cobre de 2 kg de masa a una temperatura de 150 °C, se vierten 100 g de agua a 25 °C. Calcula la temperatura de equilibrio.

Dato: $c_{Cu} = 390 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$.

En principio, vamos a suponer que el agua en el estado final se encuentra en fase líquida, y calcularemos la temperatura que alcanzará. Denominaremos T_F a la temperatura final de equilibrio, igual para el agua y la olla, $T_{0,a} = 25 \text{ °C}$ y $T_{0,Cu} = 150 \text{ °C}$. Utilizamos el principio de conservación de la energía: el calor cedido por la olla ha de ser igual al absorbido por el agua.

Calor cedido por el cobre:

$$Q_{Cu} = m_C \cdot c_{Cu} \cdot (T_F - T_{0,Cu})$$

Calor absorbido por el agua:

$$Q_a = m_a \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,a})$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} Q_{Cu} + Q_a &= 0 \\ m_{Cu} \cdot c_{Cu} \cdot (T_F - T_{0,Cu}) + m_a \cdot c_a \cdot (T_F - T_{0,a}) &= 0 \\ 2 \cdot 390 \cdot (T_F - 150) + 0,1 \cdot 4186 \cdot (T_F - 25) &= 0 \\ 780 \cdot T_F - 117000 &= -418,6 \cdot T_F + 10465 \\ 1198,6 \cdot T_F &= 127465 \rightarrow T_F = 106,3 \text{ °C} \end{aligned}$$

Por lo tanto, llegamos a una contradicción. Vemos que, con la hipótesis de partida, tenemos que concluir que la temperatura del agua ha de superar los 100 °C, por lo que ya no podría estar en estado líquido. Hay que tener en cuenta, por tanto, el cambio de fase.

Debemos suponer que el agua aumenta su temperatura desde 25 °C hasta 100 °C, momento en el que hierve, de manera que una cierta cantidad de agua, x , pasa al estado de vapor. Quedará algo de líquido y algo de gas, ambos a 100 °C ($T_F = 100$ °C). Por lo tanto, habrá que considerar el calor de vaporización:

$$Q_V = x \cdot L_V = 2,256 \cdot 10^6 \cdot x$$

Además, ahora tenemos:

$$Q_{Cu} = m_{Cu} \cdot c_{Cu} \cdot (T_F - T_{0,Cu}) = 2 \cdot 390 \cdot (100 - 150) = -39000 \text{ J}$$

$$Q_a = m_a \cdot c_a \cdot (T_F - T_{0,a}) = 0,1 \cdot 4186 \cdot (100 - 25) = 31395 \text{ J}$$

Toda el agua ha de subir la temperatura desde los 25 °C hasta los 100 °C, de ahí que en la última expresión hayamos puesto m_a ; por otra parte, solamente una cierta cantidad de la misma, x , pasará al estado gaseoso.

Aplicando la conservación de la energía a este nuevo caso:

$$\begin{aligned} Q_{Cu} + Q_a + Q_V &= 0 \\ -39000 + 31395 + 2,256 \cdot 10^6 \cdot x &= 0 \end{aligned}$$

Despejando:

$$x = 3,37 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 3,37 \text{ g}$$

La respuesta es que la temperatura final es de 100 °C, y se han evaporado 3,37 g de agua.

Si hubiera salido un valor de x mayor que 0,1 kg, volveríamos a tener una contradicción, pues querría decir que ha hervido más agua de la que había. En ese caso, tendríamos que tener en cuenta que toda el agua pasa a estado de vapor, y que además este aumenta su temperatura hasta un valor mayor que 100 °C.

3 ENERGÍA INTERNA. PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

CE.1.1. (EA.1.1.1.) CE 4.1. (EA.4.1.1.) CE.4.2. (EA.4.2.1.)

Página 125

21 Calcula la variación de energía interna de un bloque de hielo de 10 kg de masa que se funde completamente. Desprecia el cambio de volumen experimentado durante el cambio de fase.

Dato: $L_f = 333 \text{ kJ/kg}$.

Si una cierta cantidad de hielo se funde, es porque está recibiendo calor desde el entorno. Por lo tanto, $Q > 0$. El calor latente de fusión, por definición, es la cantidad de calor absorbida o cedida por un kilogramo de sustancia durante el cambio de fase. Como se dice que tenemos 10 kg de hielo:

$$Q = m \cdot L_f = 10 \text{ kg} \cdot 333 \text{ kJ/kg} = 3330 \text{ kJ} = 3,33 \cdot 10^6 \text{ J}$$

con signo, como hemos comentado antes, positivo.

Como se dice que despreciemos el cambio de volumen a lo largo del proceso: $W = 0 \text{ J}$, y por tanto:

$$\Delta U = Q - W = 3,33 \cdot 10^6 \text{ J}$$

22 Supongamos que en el sistema del ejercicio anterior se absorbe durante el proceso solamente una cantidad de calor de 10^5 J. Calcula ahora su variación de energía interna.

Ahora no se nos dice que haya fundido todo el hielo, sino que solamente ha absorbido 100000 J de energía en forma de calor, menor que los $3,33 \cdot 10^6$ J necesarios para que se funda completamente. Por tanto, quedará una mezcla de cierta cantidad de hielo y agua a 0°C . Como estamos despreciando las variaciones de volumen durante el cambio de fase, tenemos que, durante el proceso: $W = 0$ J.

Por tanto:

$$\Delta U = Q - W = 10^5 \text{ J}$$

En el siguiente ejercicio se verá un ejemplo de un sistema en el que, aparte de producirse un cambio de fase, cambia el volumen del sistema y, por lo tanto, se ejerce un trabajo sobre el entorno.

23 Un gramo de agua ocupa $1\,670\text{ cm}^3$ como vapor cuando hierve a una presión constante de 1 atm. Calcula el trabajo efectuado por el agua al hervir y su variación de energía interna.

Dato: $L_v = 2,256 \cdot 10^6$ J/kg.

Tenemos 1 g de agua líquida a una presión de 1 atm. Se dice que hierve completamente; es decir, se transforma por entero en vapor de agua, que en el SI ocupa un volumen:

$$V_2 = 1\,670\text{ cm}^3 \frac{1\text{ m}^3}{10^6\text{ cm}^3} = 1,67 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$$

El volumen inicial es de 1 cm^3 , que es despreciable frente al volumen final. Por lo tanto, el trabajo ejercido por el agua sobre el entorno será:

$$W = p \cdot (V_2 - V_1) = 101\,300 \cdot (1,67 \cdot 10^{-3} - 0)\text{ m}^3 = 169\text{ J}$$

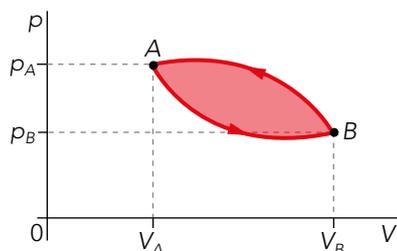
El calor necesario para evaporar ese gramo de agua es:

$$Q = m \cdot L_v = 10^{-3}\text{ kg} \cdot 2,256 \cdot 10^6\text{ J/kg} = 2\,256\text{ J}$$

Por lo tanto, la variación de energía interna será:

$$\Delta U = Q - W = 2\,256 - 169 = 2\,087\text{ J}$$

24 Un sistema termodinámico experimenta el proceso de la figura. Si el trabajo total es $W = -250$ J, calcula la energía interna y el calor absorbido por el sistema. Interpreta el signo de cada una de estas tres magnitudes.



En este proceso, los estados inicial y final son el mismo (el **A**), por lo que:

$$\Delta U = 0$$

Como se dice que durante el proceso: $W = -250$ J, tendremos:

$$Q = \Delta U + W = 0 - 250 = -250\text{ J}$$

El hecho de que $\Delta U = 0$ se debe, como hemos dicho, a que los estados inicial y final coinciden.

$W < 0$. Esto quiere decir que se realiza un trabajo sobre el sistema. Comprobémoslo a partir de la gráfica. En el proceso **AB** tiene lugar una expansión, por lo que: $W_{AB} > 0$, esto es, el sistema realiza trabajo sobre el entorno. La magnitud de dicho trabajo viene dada por el área comprendida entre la curva y el eje de abscisas. En el proceso **BA**, el volumen del sistema disminuye, por lo que $W_{BA} < 0$, es decir, el entorno realiza trabajo sobre el sistema. La magnitud de dicho trabajo viene dada por el área comprendida entre la curva **BA** y el eje de abscisas. Como podemos comprobar, esta área es mayor que la anterior, siendo su diferencia la porción sombreada de la figura. Al restar:

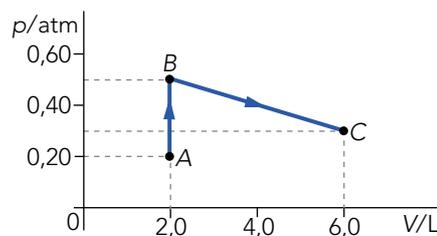
$$W = |W_{AB}| - |W_{BA}| < 0$$

$Q < 0$. Lo que quiere decir que el sistema cede calor al entorno.

Vemos, por tanto, que globalmente el sistema absorbe una cierta cantidad de trabajo y cede calor, siendo ambas magnitudes iguales, por lo que la variación de la energía interna es nula.

25 En la figura se muestra el diagrama p - V de un proceso seguido por 0,25 mol de un gas ideal. El calor absorbido por el gas a lo largo del proceso BC es de 368 J. Calcula, para cada tramo, y para el proceso completo: el trabajo ejercido por el sistema, el calor absorbido y la variación de energía interna.

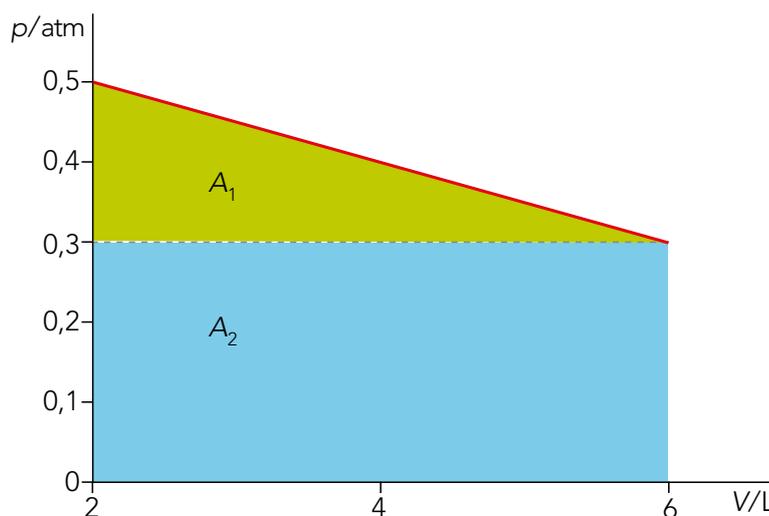
Dato: $c_v = 21,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.



En primer lugar, vamos a calcular el trabajo realizado por el sistema a lo largo de cada uno de los tramos:

AB: en este caso, el volumen es constante, $\Delta V = 0$, por lo que $W_{AB} = p \cdot \Delta V = 0 \text{ J}$.

BC: vamos a calcular el área comprendida entre la curva y el eje de abscisas. Para ello, descomponemos la superficie en dos partes como hemos hecho otras veces:



El área A_1 es la de un triángulo de base:

$$\Delta V = 6 - 2 = 4 \text{ L} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

y altura:

$$\Delta p = 0,5 - 0,3 = 0,2 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 20\,260 \text{ Pa}$$

Por lo tanto:

$$A_1 = \frac{1}{2} \cdot 20\,260 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 40,5 \text{ J}$$

El área A_2 corresponde a un rectángulo con la misma base que antes y altura:

$$\Delta p = 0,3 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 30\,390 \text{ Pa}$$

Por lo tanto:

$$A_2 = 30\,390 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 121,6 \text{ J}$$

Así pues, el trabajo a lo largo del tramo **BC** es:

$$W_{BC} = 40,5 + 121,6 = 162,1 \text{ J}$$

Finalmente, el trabajo realizado por el sistema a lo largo de todo el proceso será:

$$W = W_{AB} + W_{BC} = 0 + 162,1 = 162,1 \text{ J}$$

Calculamos ahora el calor absorbido por el sistema en cada uno de los tramos:

AB: Como esta parte del proceso tiene lugar a volumen constante, podemos utilizar:

$$Q_{AB} = n \cdot c_V \cdot \Delta T$$

Tenemos que calcular las temperaturas en los estados **A** y **B**. Para ello, emplearemos la ecuación de estado de los gases:

$$p_A \cdot V_A = n \cdot R \cdot T_A \rightarrow$$

$$T_A = \frac{p_A \cdot V_A}{n \cdot R} = \frac{0,2 \cdot 2}{0,25 \cdot 0,082} = 19,1 \text{ K}$$

$$T_B = \frac{p_B \cdot V_B}{n \cdot R} = \frac{0,5 \cdot 2}{0,25 \cdot 0,082} = 48,8 \text{ K}$$

Por tanto, ya tenemos:

$$Q_{AB} = 0,25 \cdot 21,1 \cdot (48,8 - 19,5) = 154,6 \text{ J}$$

BC: Se sabe que el calor absorbido en este tramo es: $Q_{BC} = 368,0 \text{ J}$.

Y el calor total será, entonces:

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} = 154,6 + 368,0 = 522,6 \text{ J}$$

Con esta información podemos calcular la variación de energía en cada uno de los tramos y en el proceso global:

AB:

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB} = 154,6 - 0 = 154,6 \text{ J}$$

BC:

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC} = 368,0 - 162,1 = 205,9 \text{ J}$$

Para el proceso total:

$$\Delta U = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = 154,6 + 205,9 = 360,5 \text{ J}$$

Resumimos todos los resultados en la tabla siguiente:

Proceso	Q	W	ΔU
AB	154,6 J	0 J	154,6 J
BC	368,0 J	162,1 J	205,9 J
Total	522,6 J	162,1 J	360,5 J

Podemos comprobar que para el proceso global se sigue verificando la primera ley:

$$Q - W = 522,6 - 162,1 = 360,5 \text{ J} = \Delta U$$

26 Sabemos que 0,5 mol de gas ideal experimentan un ciclo de Carnot siendo las temperaturas de los focos caliente y frío: 227 °C y 27 °C, respectivamente. La presión en el punto A es de 100 000 Pa. A lo largo del proceso:

- El volumen se duplica durante la expansión isoterma AB.
- La presión en el punto C es: $p_C = 8\,260 \text{ Pa}$.
- En el proceso CD, el volumen se reduce a la mitad.

Calcula el trabajo realizado por el sistema y el calor absorbido en cada tramo y en el ciclo completo.

Dato: $c_v = 20,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Vamos a calcular los valores de las variables termodinámicas en los estados A, B, C y D.

Estado A:

$$p_A = 100\,000 \text{ Pa} \quad ; \quad T_A = 227 + 273 = 500 \text{ K}$$

Para calcular el volumen, utilizamos la ecuación de estado de los gases ideales (recuerda que en el SI, el valor de la constante de los gases es: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$):

$$p_A \cdot V_A = n \cdot R \cdot T_A \rightarrow V_A = \frac{n \cdot R \cdot T_A}{p_A} = \frac{0,5 \cdot 8,314 \cdot 500}{100\,000} = 0,021 \text{ m}^3$$

Estado B:

Como el proceso **AB** es isoterma:

$$T_B = T_A = 500 \text{ K}$$

Además, se dice que el volumen se duplica, por lo que:

$$V_B = 0,042 \text{ m}^3$$

Calculemos la presión del gas en ese estado. Usando la ley de Boyle:

$$p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B \rightarrow p_B = \frac{p_A \cdot V_A}{V_B} = \frac{p_A}{2} = 50\,000 \text{ Pa}$$

Estado C:

En este caso disponemos de información tanto de la presión como de la temperatura:

$$p_C = 8\,260 \text{ Pa} \quad ; \quad T_C = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

El volumen será entonces:

$$p_C \cdot V_C = n \cdot R \cdot T_C \rightarrow V_C = \frac{n \cdot R \cdot T_C}{p_C} = \frac{0,5 \cdot 8,314 \cdot 300}{8\,260} = 0,151 \text{ m}^3$$

Estado D:

Como el proceso **CD** es isoterma, la temperatura en este estado es:

$$T_D = T_C = 300 \text{ K}$$

Como se dice que el volumen se reduce a la mitad:

$$V_D = 0,076 \text{ m}^3$$

La presión vendrá dada por:

$$p_C \cdot V_C = p_D \cdot V_D \rightarrow p_D = \frac{p_C \cdot V_C}{V_D} = 2 \cdot p_C = 16\,520 \text{ Pa}$$

A continuación, calculamos los valores de W y Q en cada uno de los procesos:

Proceso AB:

Se trata de una expansión isoterma, por lo que, por la ley de Joule, $\Delta U_{AB} = 0 \text{ J}$. Entonces:

$$Q_{AB} = W_{AB}$$

Calculamos el trabajo sabiendo que se trata de un proceso isoterma:

$$W_{AB} = n \cdot R \cdot T_A \ln \frac{V_B}{V_A} = 0,5 \cdot 8,314 \cdot 500 \cdot \ln 2 = 1\,441 \text{ J}$$

Luego también:

$$Q_{AB} = 1\,441 \text{ J}$$

Observa que si hubiéramos empleado la expresión:

$$Q = n \cdot c_V \cdot \Delta T$$

habríamos obtenido $Q = 0$, ya que $\Delta T = 0$. ¿Por qué, pues, no podemos usar esta fórmula para calcular el calor? (Pista: piensa en el comportamiento de la presión y el volumen a lo largo de este proceso).

Proceso BC:

Como en este caso se produce una expansión adiabática: $Q_{BC} = 0 \text{ J}$. Así pues:

$$\Delta U_{BC} = -W_{BC}$$

Calculamos la variación de energía interna:

$$\Delta U_{BC} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = 0,5 \cdot 20,8 \cdot (300 - 500) = -2\,080 \text{ J}$$

Por lo tanto:

$$W_{BC} = 2\,080 \text{ J}$$

Proceso CD:

De nuevo se trata de un proceso isoterma, por lo que $\Delta U_{CD} = 0 \text{ J}$, y:

$$Q_{CD} = W_{CD}$$

Siguiendo el mismo procedimiento que antes:

$$W_{CD} = n \cdot R \cdot T_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C} = 0,5 \cdot 8,314 \cdot 300 \cdot \ln 0,5 = -864 \text{ J}$$

$$Q_{CD} = -864 \text{ J}$$

Proceso DA:

En este caso, tenemos una contracción adiabática, por lo que $Q_{DA} = 0 \text{ J}$. Entonces:

$$\Delta U_{DA} = -W_{DA}$$

Calculamos la variación de energía interna igual que antes:

$$\Delta U_{BC} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = 0,5 \cdot 20,8 \cdot (500 - 300) = 2\,080 \text{ J}$$

Vemos que, en efecto, tiene que ser así, ya que la variación de energía interna a lo largo de un ciclo completo ha de ser cero:

$$\Delta U = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CD} + \Delta U_{DA} = 0 - 2\,080 + 0 + 2\,080 = 0 \text{ J}$$

Así pues:

$$W_{DA} = -2080 \text{ J}$$

Vamos a resumir todos los resultados en una tabla:

Proceso	Q	W	ΔU
AB	1441 J	1441 J	0
BC	0	2080 J	-2080 J
CD	-864 J	-864 J	0
DA	0	-2080 J	2080 J
Total	577 J	577 J	0

4 MÁQUINAS TÉRMICAS Y REFRIGERADORES

CE.1.1. (EA.1.1.1.) CE 4.1. (EA.4.1.1.) CE.4.2. (EA.4.2.1.)

Página 127

27 Un motor térmico funciona entre un foco caliente a 350 °C y otro frío a 25 °C. Calcula el rendimiento máximo que puede alcanzar.

El rendimiento máximo de un motor térmico viene dado por:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

donde ambas temperaturas han de estar en kelvin. Por tanto:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{25 + 273}{350 + 273} = 0,52$$

Es decir, sería del 52 %.

28 Un motor térmico tiene un rendimiento del 35%. En cada ciclo extrae 20000 J del foco caliente. Calcula cuánto calor cede al foco frío, y cuánto trabajo realiza en cada ciclo.

Se dice que el rendimiento es del 35 %, es decir: $\eta = 0,35$. Teniendo en cuenta que:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

podremos calcular el calor que cede al foco frío:

$$0,35 = 1 - \frac{|Q_f|}{20\,000} \rightarrow \frac{|Q_f|}{20\,000} = 0,65$$

$$|Q_f| = 20\,000 \cdot 0,65 = 13\,000 \text{ J}$$

Es decir: $Q_f = -13\,000 \text{ J}$.

Para calcular el trabajo que realiza, empleamos:

$$\Delta U = 0 \rightarrow W = |Q_c| - |Q_f| = 20\,000 - 13\,000 = 7\,000 \text{ J}$$

29 Un motor ideal absorbe 1500 J de calor de un foco caliente a 450 K, y cede calor a un foco frío a 125 K. Calcula el trabajo que realiza, el calor que cede al foco frío y su rendimiento.

Como se dice que se trata de un motor ideal, podemos utilizar la expresión:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Por tanto:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{125}{450} = 0,722 = 72,2 \%$$

Por otra parte, siempre se verifica:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

Como conocemos el valor de Q_c , ya tenemos:

$$0,722 = 1 - \frac{|Q_f|}{1500} \rightarrow \frac{|Q_f|}{1500} = 0,278$$

$$|Q_f| = 1500 \cdot 0,278 = 417 \text{ J}$$

Finalmente, usando la primera ley:

$$W = |Q_c| - |Q_f| = 1500 - 417 = 1083 \text{ J}$$

30 Se utiliza el gas ideal del ejercicio 26 como máquina ideal para realizar cierto trabajo sobre el entorno. Calcula su rendimiento. ¿Es el máximo posible?

Calculamos el rendimiento de la máquina del ejercicio 26. Para ello utilizamos:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

Observa que el contacto con el foco caliente se produce a lo largo del proceso AB , y con el foco frío, a lo largo del proceso CD . Por tanto:

$$Q_c = Q_{AB} = 1441 \text{ J}$$

$$Q_f = Q_{CD} = -864 \text{ J}$$

Así pues:

$$\eta = 1 - \frac{864}{1441} = 0,40 = 40 \%$$

El rendimiento máximo posible será:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{27 + 273}{227 + 273} = 0,4$$

Por lo tanto, vemos que sí, el rendimiento de la máquina es el máximo teórico posible.

5 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA. ENTROPÍA

CE.1.1. (EA.1.1.1.) CE 4.5. (EA.4.5.1.) CE.4.7. (EA.4.7.1.-4.7.2.)

Página 132

31 Calcula la variación de entropía en cada uno de los tramos reversibles del ciclo de Carnot del ejercicio 26.

Los procesos BC y DA son adiabáticos (y reversibles), por lo que $\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0$. Durante la expansión isoterma AB , el sistema absorbe un calor $Q_{AB} = 1441 \text{ J}$, siendo $T_c = 500 \text{ K}$, por lo que:

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q_{AB}}{T_c} = \frac{1441}{500} = 2,88 \text{ J/K}$$

Durante la compresión isoterma CD , el sistema absorbe un calor $Q_{CD} = -864 \text{ J}$, es decir, cede calor al entorno, y $T_f = 300 \text{ K}$, por lo que:

$$\Delta S_{CD} = \frac{Q_{CD}}{T_f} = \frac{-864}{300} = -2,88 \text{ J/K}$$

La variación de entropía total será $\Delta S = 0$, como debe ser, pues se trata de una función de estado de un sistema que recorre un ciclo.

32 Considera que el gas del ejercicio resuelto 5 se hubiera expandido de forma reversible. Por ejemplo, la pared podría consistir en un pistón que esté sujeto de modo que se desplace muy lentamente hasta que el gas ocupe todo el volumen del recipiente. ¿Cuál sería la variación de entropía en este caso? Explica si existe contradicción con el resultado que se encontró anteriormente.

Si el gas se expande de forma reversible, por ejemplo, mediante un pistón móvil que se desplace lentamente, de modo que el sistema siempre está en equilibrio, entonces, al tratarse de un proceso adiabático reversible: $\Delta S = 0$.

Podríamos pensar que hay una contradicción con el resultado del ejercicio resuelto 5, ya que, al tratarse de una función de estado que depende de los estados inicial y final y no del proceso seguido, parece que ΔS ha de valer, como en aquel caso, 17,3 J/K. Sin embargo esto no es correcto, ya que ese valor se calculó teniendo en cuenta que el proceso era isoterma, pero el que ahora nos ocupa, no lo es.

En efecto, si la expansión es muy lenta, para que sea reversible, hay que estar continuamente ejerciendo una fuerza sobre el pistón, de modo que la presión del gas sea en todo momento igual a la ejercida desde fuera. Es decir, el gas está ejerciendo un trabajo (en el caso de la expansión libre no había nada sobre lo que realizar trabajo) sobre el pistón. Dado que no hay intercambio de calor, tendremos que $Q = 0$ y:

$$\Delta U = W \neq 0$$

Teniendo en cuenta que para un gas ideal:

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

concluimos que ΔT no puede ser cero. Así pues, el gas termina en un estado diferente a cuando la expansión era libre (y por tanto irreversible), y la variación de entropía es distinta en ambos casos.

No hay, por tanto, contradicción entre ambos resultados.

33 Deduce la expresión para la variación de la entropía de un gas ideal que experimenta un proceso isoterma.

Como ya sabemos, la entropía es una función de estado. Por lo tanto, dados el estado inicial, 1, y el estado final, 2, podemos considerar un proceso reversible isoterma que lleve al sistema de uno a otro.

Como la variación de la energía interna viene dada por:

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

y $\Delta T = 0$, hemos de tener: $\Delta U = 0$. Por tanto, usando la primera ley de la termodinámica:

$$Q = W$$

Ahora bien, sabemos que el trabajo realizado por un gas ideal a lo largo de un proceso isoterma es:

$$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Así pues:

$$Q = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Usando que la variación de la entropía en un proceso isoterma reversible es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

deducimos finalmente:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Esta expresión es la que apareció en el apartado 5.4. Si el proceso entre los estados 1 y 2 es irreversible, la variación de la entropía será la misma ya que, como se dijo anteriormente, se trata de una función de estado. La diferencia estará en que en ese caso Q no vendrá dado por:

$$Q = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

sino que su valor será menor, de manera que se verifique:

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

34 Se mezclan 200 g de agua a 60 °C con otra masa de agua de 400 g a 20 °C. Calcula la variación de entropía del sistema.

Dato: $c = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

La mezcla de agua a diferente temperatura es un proceso irreversible. Sin embargo, podemos pensar en un proceso reversible que lleve desde el estado inicial hasta el final, y calcular la variación de entropía de cada uno de los subsistemas. Para ello, empezamos por calcular la temperatura final de equilibrio.

Procedemos como en el apartado 3 de la unidad: el calor cedido por el agua caliente es absorbido por el agua fría. Entonces:

$$Q_f = m_f \cdot c \cdot (T_f - T_{0,f})$$

$$Q_c = m_c \cdot c \cdot (T_f - T_{0,c})$$

$$Q_f + Q_c = 0$$

con lo que ya tenemos:

$$m_f \cdot c \cdot (T_f - T_{0,f}) + m_c \cdot c \cdot (T_f - T_{0,c}) = 0$$

$$m_f \cdot (T_f - T_{0,f}) = m_c \cdot (T_{0,c} - T_f)$$

$$400 \cdot (T_f - 20) = 200 \cdot (60 - T_f)$$

$$400 \cdot T_f - 8000 = 12000 - 200 \cdot T_f$$

$$600 \cdot T_f = 20000 \rightarrow T_f = 33,3 \text{ °C}$$

Calculamos ahora la variación de entropía del agua fría y del agua caliente, suponiendo que el proceso haya tenido lugar de forma reversible:

$$\Delta S_c = m_c \cdot c \cdot \ln \frac{T_f}{T_{0,c}} = 0,2 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{33,3 + 273}{60 + 273} = -70,0 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_f = m_f \cdot c \cdot \ln \frac{T_f}{T_{0,f}} = 0,4 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{33,3 + 273}{20 + 273} = 74,3 \text{ J/K}$$

Luego, la variación total será:

$$\Delta S = 74,3 - 70,0 = 4,3 \text{ J/K}$$

Como ves, esta es positiva, lo que indica que aumenta el desorden del sistema.

35 Supongamos que 500 g de agua a 80 °C se ponen en contacto térmico con 500 g de agua a 10 °C. Calcula el cambio de entropía total del sistema. Para ello, determina la variación de cada uno de los subsistemas por separado. Considera, en primer lugar, que el proceso tiene lugar de forma reversible, y, después, razona qué ocurriría si fuera irreversible. Discute los resultados que has obtenido.

Dato: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Estamos considerando que el calor específico del agua es constante en todo el rango de temperaturas, de 0 °C a 100 °C. Esto no es verdad, aunque constituye una buena aproximación. Además, se indica que, en primer lugar, realicemos los cálculos suponiendo que el proceso es reversible. Por tanto, podemos usar la expresión vista en el apartado 5.6:

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Tanto el agua fría como la caliente acaban en un estado de equilibrio térmico con una temperatura igual al promedio de las dos iniciales:

$$T_2 = \frac{80 + 10}{2} = 45 \text{ °C}$$

Si tuviéramos dos cantidades distintas de agua, o bien si se tratara de dos sustancias diferentes, entonces tendríamos que recurrir a la técnica vista en el apartado 3. Por tanto, para el agua caliente:

$$\Delta S_c = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_2}{T_{1,c}} = 0,5 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{45 + 273}{80 + 273} = -218,5 \text{ J/K}$$

Y para el agua fría:

$$\Delta S_f = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_2}{T_{1,f}} = 0,5 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{45 + 273}{10 + 273} = 244,1 \text{ J/K}$$

La variación de entropía total será:

$$\Delta S = 25,6 \text{ J/K}$$

Fíjate que, en realidad, este proceso es irreversible. En efecto, debido a la diferencia de temperaturas, tiene lugar un flujo de calor desde un sistema hasta el otro. No hay forma de que, invirtiendo las condiciones, dicho flujo también se invierta y uno de ellos se caliente de nuevo hasta los 80 °C mientras que el otro se enfríe hasta 10 °C sin que ocurra ningún otro efecto.

Por tanto, podría parecer que no podemos calcular la variación de entropía del sistema, ya que la ecuación anterior deja de ser aplicable. Sin embargo, recuerda que la entropía es una función de estado, y su variación depende únicamente de los estados inicial y final, no del proceso seguido. Entonces, aunque consideremos que el proceso es irreversible, siempre que el estado inicial consista en 500 g de agua a 80 °C y 500 g de agua a 10 °C, y el final en 1 kg de agua a 45 °C, tendremos que la variación de entropía es 25,6 J/K.

36 Calcula la variación de entropía cuando se calienta 1 kg de agua a presión constante desde -18 °C hasta 150 °C. ¿En qué momento es mayor la variación de la entropía?

Datos: $c_{\text{hielo}} = 2100 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$; $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$; $c_{\text{gas}} = 1840 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$; $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$; $L_v = 2,256 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$.

Tenemos cinco procesos que vamos a considerar que tienen lugar reversiblemente. Analizándolos por separado:

- **Calentamiento del hielo desde -18 °C hasta 0 °C.** La entropía vendrá dada por:

$$\Delta S_1 = m \cdot c_{\text{hielo}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot 2100 \cdot \ln \frac{273}{-18 + 273} = 143 \text{ J/K}$$

- **Fusión completa del hielo a temperatura constante de 0 °C.** Dado que se trata de un proceso isoterma, la entropía vendrá dada por:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

El calor absorbido será:

$$Q = m \cdot L_f = 1 \cdot 3,34 \cdot 10^5 = 334\,000 \text{ J}$$

Por tanto:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} = \frac{334\,000}{273} = 1\,223 \text{ J/K}$$

- **Calentamiento del agua desde 0 °C hasta 100 °C.** La entropía vendrá dada por:

$$\Delta S_3 = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot \ln \frac{T_3}{T_2} = 1 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{373}{273} = 1037 \text{ J/K}$$

- **Vaporización completa del agua líquida a temperatura constante de 100 °C.** La entropía vendrá dada por:

$$\Delta S_4 = \frac{Q}{T_3}$$

El calor absorbido se calcula utilizando el calor latente de vaporización:

$$Q = m \cdot L_v = 1 \cdot 2,256 \cdot 10^6 = 2256000 \text{ J}$$

Por tanto:

$$\Delta S_4 = \frac{Q}{T_3} = \frac{2256000}{373} = 6048 \text{ J/K}$$

- **Calentamiento del vapor de agua desde 100 °C hasta 150 °C.** La entropía vendrá dada en este caso por:

$$\Delta S_5 = m \cdot c_{\text{gas}} \cdot \ln \frac{T_4}{T_3} = 1 \cdot 1840 \cdot \ln \frac{150 + 273}{373} = 232 \text{ J/K}$$

La variación total de la entropía será:

$$\Delta S = 143 + 1223 + 1037 + 6048 + 232 = 8683 \text{ J/K}$$

Vemos que, de los cinco procesos, el de la vaporización del agua presenta un aumento de entropía mayor que el resto.

- 37**  **A partir de todo lo estudiado sobre la entropía, escribe un texto sobre el aumento de la entropía del universo como sistema aislado y qué consecuencias puede tener en un futuro. Para ello, infórmate sobre las distintas teorías que hay acerca de la evolución del universo y la relación que hay entre la vida y la entropía. Utiliza la técnica **piensa y comparte en pareja**.**

Puede sugerir a su alumnado que antes de responder a esta actividad, consulte en el banco de recursos de anayaeducacion.es cómo aplicar la técnica «Piensa y comparte en pareja».

Respuesta abierta.

TRABAJA CON LO APRENDIDO

CE.1.1. (EA.1.1.1.) CE.1.2. (EA.1.2.1.-1.2.2.) CE.4.1. (EA.4.1.1.) CE.4.2. (EA.4.2.1.) CE.4.5. (EA.4.5.1.) CE.4.7. (EA.4.7.1.-4.7.2.)

Página 140

Transferencia de energía

- 1** Calcula el trabajo realizado por un sistema que reduce su volumen en 25 cm^3 a una presión constante de 1 atm . Interpreta el valor del signo.

Pasamos todos los datos al SI:

$$p = 1 \text{ atm} = 101\,300 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = -25 \text{ cm}^3 = -25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

donde el signo menos indica que el volumen se ha reducido.

Como se dice que la presión es constante, tendremos que el trabajo realizado por el sistema será:

$$W = p \cdot \Delta V = -101\,300 \cdot 25 \cdot 10^{-6} = -2,53 \text{ J}$$

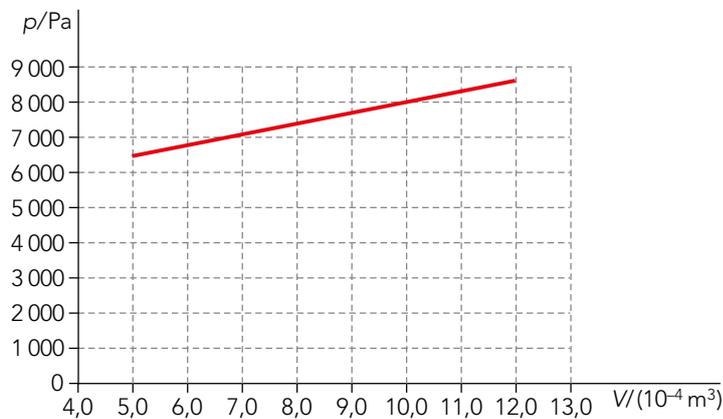
El signo menos indica que el entorno ha realizado trabajo sobre el sistema. Esto concuerda con el hecho de que el volumen se ha reducido.

- 2** ¿Qué trabajo realiza un sistema cuyo volumen aumenta de $0,5 \text{ L}$ hasta $1,2 \text{ L}$? La presión varía mediante la expresión: $p/\text{Pa} = 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot (V/\text{cm}^3)$.

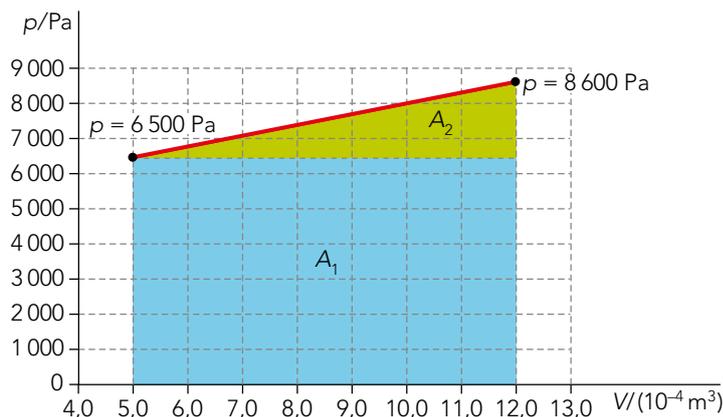
Si calculamos la presión en pascuales, para los volúmenes $V_1 = 0,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$ y $V_2 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$, obtenemos los siguientes valores:

$V_1 = 0,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3$	$p_1 = 6\,500 \text{ Pa}$
$V_2 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ m}^3$	$p_2 = 8\,600 \text{ Pa}$

La gráfica p - V correspondiente es la siguiente:



El área bajo la curva se puede descomponer en dos partes: un rectángulo y un triángulo:



Área del rectángulo:

$$\text{Base: } \Delta V = 1\,200 - 500 = 700 \text{ cm}^3 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$\text{Altura: } 6\,500 \text{ Pa}$$

$$W_1 = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 6\,500 = 4,55 \text{ J}$$

Área del triángulo:

$$\text{Base: } \Delta V = 7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$\text{Altura: } 8\,600 - 6\,500 = 2\,100 \text{ Pa}$$

$$W_2 = \frac{1}{2} \cdot 7 \cdot 10^{-4} \cdot 2\,100 = 0,74 \text{ J}$$

Trabajo total:

$$W = W_1 + W_2 = 5,29 \text{ J}$$

- 3 El volumen que ocupan 3 mol de un gas ideal a una presión de 10 atm es de 2 L. En un momento dado, se expande a temperatura constante hasta ocupar un volumen de 10 L. Calcula el trabajo realizado por el gas.**

Utilizamos la ecuación de los gases ideales para calcular la temperatura:

$$W = p_1 \cdot V_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 1013\,000 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{10}{2} = 3\,261 \text{ J}$$

Observa que el dato de la cantidad de sustancia no era necesario. Si hubiéramos tenido que utilizarlo en caso de haber hecho uso de la otra expresión que tenemos para el trabajo:

$$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En ese caso:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R} = \frac{10 \cdot 2}{3 \cdot 0,082} = 81,3 \text{ K}$$

$$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 3 \cdot 8,314 \cdot 81,3 \cdot \ln \frac{10}{2} = 3\,264 \text{ J}$$

Fíjate que hemos usado el valor de la constante de los gases en el SI: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, ya que, si no, hubiéramos obtenido un resultado erróneo.

- 4 Un volumen de 120 cm³ de agua a 100 °C hierve completamente a 1 atm de presión. Sabiendo que la densidad del vapor de agua a 100 °C es 1 671 veces menor que la del agua líquida a esa misma temperatura, calcula el trabajo realizado por el vapor sobre el entorno.**

El volumen inicial del agua es de 120 cm³. Por otra parte, se dice que la densidad del vapor de agua a 100 °C es 1 671 veces menor que la del agua líquida a esa misma temperatura, por lo que su volumen ha de ser 1 671 veces mayor; es decir: $V_2 = 120 \cdot 1\,671 = 200\,520 \text{ cm}^3$.

Como el proceso tiene lugar a presión constante:

$$W = p \cdot (V_2 - V_1) = 101\,300 \cdot (200\,520 - 120) \cdot 10^{-6} \approx 20\,301 \text{ J}$$

Observa que hay que utilizar la presión en pascuales y los volúmenes en metros cúbicos.

- 5 Utilizando un aparato como el que usó Joule, se hace descender una masa de 25 kg, a velocidad constante, una altura de 10 m. El trabajo producido se utiliza para calentar 200 g de agua. ¿Cuánto ascenderá su temperatura?**

Nota: Recuerda la expresión de la energía potencial:

$$E_p = m \cdot g \cdot h$$

La diferencia de energía potencial de la masa, al descender, viene dada por:

$$\Delta E_p = m \cdot g \cdot h = 25 \cdot 9,8 \cdot 10 = 2450 \text{ J}$$

Esta energía se transfiere al agua en forma de trabajo mecánico. Si este invierte en aumentar la temperatura de los 200 g de agua, tendremos:

$$W = m \cdot c \cdot \Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{W}{m \cdot c} = \frac{2450}{0,2 \cdot 4186} = 2,9^\circ\text{C}$$

6 Se tiene una cierta cantidad de hielo a -25°C . Se funde mediante una resistencia eléctrica, obteniéndose agua líquida a 40°C . La cantidad de energía consumida es de 600 000 J. Calcula la masa de hielo que teníamos inicialmente.

Datos: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $c_{\text{hielo}} = 2100 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J}/\text{kg}$.

El proceso consta de 3 partes:

- El hielo aumenta su temperatura desde los -25°C hasta los 0°C . Hay que utilizar el calor específico del hielo: $c_{\text{hielo}} = 2100 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.
- El hielo se funde completamente a temperatura constante. Emplearemos el calor latente de fusión: $L_f = 334000 \text{ J}/\text{kg}$.
- El agua aumenta su temperatura desde 0°C hasta 40°C . En este caso hay que utilizar el calor específico del agua líquida: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Por tanto, llamando m a la masa de hielo que había inicialmente, tenemos:

$$Q_1 = m \cdot c_{\text{hielo}} \cdot (T_{F,\text{agua}} - T_{0,\text{agua}}) = m \cdot 2100 \cdot (0 + 25) = 52500 \cdot m$$

$$Q_2 = m \cdot L_v = 334000 \cdot m$$

$$Q_3 = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_{F,\text{vapor}} - T_{0,\text{vapor}}) = m \cdot 4186 \cdot (40 - 0) = 167440 \cdot m$$

Hemos tenido en cuenta que la masa inicial de hielo es la misma que la de agua líquida al final, ya que no se pierde durante el proceso.

La energía total que se necesita será, entonces:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 553940 \cdot m = 600000$$

De donde obtenemos la masa de hielo:

$$m = 1,08 \text{ kg}$$

7 En una estufa de gasolina se calientan 0,5 L de agua de 20°C a 100°C , y, además, hierven 250 g de ella. Sabiendo que la combustión de 1 g de gasolina libera 42 500 J, ¿qué masa de gasolina se debe quemar para que el proceso del agua tenga lugar?

Datos: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $L_v = 2,256 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}$.

Si suponemos que la densidad del agua es de $1 \text{ g}/\text{cm}^3$, tendremos una masa de 500 g. Vamos a calcular el calor necesario para aumentar su temperatura desde los 20°C hasta los 100°C :

$$Q_1 = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_{F,\text{agua}} - T_{0,\text{agua}}) = 0,5 \cdot 4186 \cdot (100 - 20) = 167440 \text{ J}$$

Por otra parte, la energía necesaria para que hiervan 250 g será:

$$Q_2 = m \cdot L_v = 0,250 \cdot 2,256 \cdot 10^6 = 564000 \text{ J}$$

Por tanto, la cantidad de calor necesaria será:

$$Q = Q_1 + Q_2 = 731440 \text{ J}$$

Como 1 g de gasolina libera 42 500 J, hará falta quemar:

$$m_{\text{gasolina}} = 731440 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ g}}{42500 \text{ J}} = 17,2 \text{ g}$$

- 8** Una masa de 55 g de nitrógeno se calienta desde 120 °C hasta 300 °C. Calcula el calor absorbido si el proceso tiene lugar a presión constante. ¿Y si es a volumen constante?

Datos: $c_p = 29,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $c_v = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Como el primer proceso tiene lugar a presión constante:

$$Q = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Calculamos la cantidad de sustancia:

$$M(\text{N}_2) = 14,01 \text{ g/mol} \rightarrow n = \frac{55,0}{14,01} = 3,93 \text{ mol}$$

Por tanto:

$$Q = 3,93 \cdot 29,1 \cdot (300 - 120) = 20585 \text{ J}$$

Si el proceso es a volumen constante:

$$Q = n \cdot c_v \cdot \Delta T \rightarrow$$

$$Q = 3,93 \cdot 20,8 \cdot (300 - 120) = 14714 \text{ J}$$

- 9** El gas del ejercicio anterior, que se encuentra a 120 °C, sufre una compresión isoterma hasta que su volumen se reduce a la tercera parte. Calcula el trabajo realizado sobre el sistema.

Como la compresión es isoterma, el trabajo viene dado por:

$$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

donde V_1 es el volumen inicial, y V_2 , el final. Puesto que el volumen se reduce a la tercera parte:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{3}$$

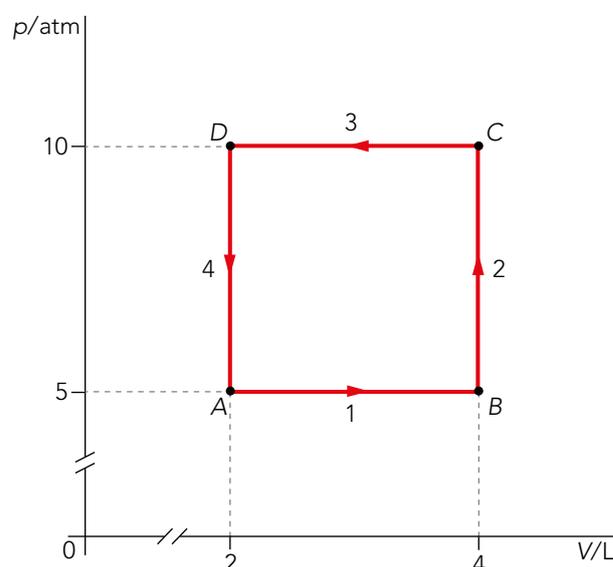
y por tanto:

$$W = 3,93 \cdot 8,314 \cdot (120 + 273) \cdot \ln \frac{1}{3} \approx -14107 \text{ J}$$

Es decir, se realiza un trabajo de 14107 J sobre el gas.

- 10** Calcula el trabajo realizado y el calor absorbido por 2 mol de un gas ideal a partir del siguiente ciclo. ¿En qué sentido tendría que recorrerse el ciclo si quisiéramos que este sistema funcionara como un motor?

Datos: $c_p = 29,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $c_v = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.



Vamos a descomponer el ciclo en los cuatro tramos que se indican.

AB: esta parte se realiza a presión constante, por lo que el trabajo viene dado por:

$$W_{AB} = p_A \cdot (V_B - V_A)$$

Pasamos todas las magnitudes al SI:

$$p_A = 5 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 506\,500 \text{ Pa}$$

$$V_A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3; \quad V_B = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Y ya tenemos:

$$W_{AB} = 506\,500 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 1013 \text{ J}$$

El calor absorbido, al ser a presión constante, viene dado por:

$$Q_{AB} = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Para calcularlo tenemos que hallar las temperaturas en los estados A y B.

$$T_A = \frac{p_A \cdot V_A}{n \cdot R} = \frac{5 \cdot 2}{2 \cdot 0,082} = 60,98 \text{ K}$$

$$T_B = \frac{p_B \cdot V_B}{n \cdot R} = \frac{5 \cdot 4}{2 \cdot 0,082} = 121,95 \text{ K}$$

Por tanto:

$$\Delta T = 121,95 - 60,98 = 60,97 \text{ K}$$

Y ya tenemos:

$$Q_{AB} = n \cdot c_p \cdot \Delta T = 2 \cdot 29,1 \cdot 60,97 = 3549 \text{ J}$$

BC: esta parte se realiza a volumen constante, por lo que el trabajo es nulo:

$$W_{BC} = 0$$

El calor absorbido viene dado por:

$$Q_{BC} = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

Calculamos la temperatura en C, observando que el volumen es constante:

$$\frac{p_C}{T_C} = \frac{p_B}{T_B} \rightarrow T_C = T_B \cdot \frac{p_C}{p_B} = 121,95 \cdot 2 = 243,90 \text{ K}$$

Por tanto:

$$Q_{BC} = 2 \cdot 20,8 \cdot (243,9 - 121,96) = 5\,073 \text{ J}$$

CD: esta parte se realiza de nuevo a presión constante, por lo que el trabajo viene dado por:

$$W_{CD} = p_C \cdot (V_D - V_C)$$

$$p_C = 10 \text{ atm} = 1\,013\,000 \text{ Pa}$$

$$W_{CD} = 1\,013\,000 \cdot (-2 \cdot 10^{-3}) = -2026 \text{ J}$$

Y el calor absorbido será:

$$Q_{CD} = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Calculamos la temperatura en el estado D. Como el proceso DA es a volumen constante:

$$\frac{p_D}{T_D} = \frac{p_A}{T_A} \rightarrow T_D = T_A \cdot \frac{p_D}{p_A} = 60,98 \cdot 2 = 121,96 \text{ K} = T_B$$

También podíamos haberla calculado teniendo en cuenta que el proceso CD es a presión constante, por lo que:

$$\frac{V_C}{T_C} = \frac{V_D}{T_D} \rightarrow T_D = T_C \cdot \frac{V_D}{V_C} = \frac{T_C}{2} = \frac{243,92}{2} = 121,96 \text{ K}$$

Así pues, ya tenemos:

$$Q_{CD} = 2 \cdot 29,1 \cdot (121,96 - 243,90) = -7097 \text{ J}$$

DA: esta última parte se realiza a volumen constante, por lo que el trabajo es nulo:

$$W_{DA} = 0$$

El calor absorbido viene dado por:

$$Q_{DA} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = 2 \cdot 20,8 \cdot (60,98 - 121,96) = -2537 \text{ J}$$

El trabajo total realizado por el gas es:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = 1013 + 0 - 2026 + 0 = -1013 \text{ J}$$

Y el calor total absorbido:

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = 3549 + 5074 - 7098 - 2537 = -1012 \text{ J}$$

La diferencia entre W y Q se debe únicamente a errores de redondeo. En realidad son iguales.

Dado que el trabajo realizado es negativo, deducimos que es el entorno el que realiza trabajo sobre el sistema. Si quisiéramos utilizarlo como motor, el trabajo total debería ser positivo, por lo que el ciclo tendría que recorrerse en sentido contrario al mostrado en la figura del enunciado.

11 Se mezclan 250 g de agua a 25 °C con 540 g de aceite a 100 °C. Calcula la temperatura de equilibrio.

Datos: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $c_{\text{aceite}} = 1675 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

El aceite cede calor por estar a mayor temperatura, que es completamente absorbido por el agua. Llamando T_F a la temperatura final de equilibrio, tendremos:

Calor cedido por el aceite:

$$Q_1 = m_{\text{aceite}} \cdot c_{\text{aceite}} \cdot (T_F - T_{0,\text{aceite}})$$

Calor absorbido por el agua:

$$Q_2 = m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,\text{agua}})$$

Como:

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_{\text{aceite}} \cdot c_{\text{aceite}} \cdot (T_F - T_{0,\text{aceite}}) + m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,\text{agua}}) = 0$$

$$0,54 \cdot 1675 \cdot (T_F - 100) = -0,25 \cdot 4186 \cdot (T_F - 25)$$

$$904,5 \cdot T_F - 90450 = -1046,5 \cdot T_F + 26162,5$$

$$1951 \cdot T_F = 116612,5 \rightarrow T_F = 59,8 \text{ °C}$$

12 Se mezcla una cierta cantidad de agua líquida a 60 °C con 240 g con vapor de agua a 150 °C sin que escape calor al entorno. Si al final queda únicamente agua líquida a 90 °C, determina la masa inicial de agua líquida que teníamos.

Datos: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $c_{\text{vapor}} = 1840 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $L_v = 2,256 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}$.

Tenemos una cierta masa de agua líquida, m , a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Su temperatura final es de $90\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que habrá absorbido una cantidad de calor:

$$Q_1 = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,\text{agua}}) = m \cdot 4186 \cdot (90 - 60) = 125580 \cdot m$$

Por otra parte, el vapor de agua que inicialmente estaba a $150\text{ }^\circ\text{C}$, sufre tres procesos:

– Primero, se enfría hasta los $100\text{ }^\circ\text{C}$:

$$Q_2 = m_{\text{vapor}} \cdot c_{\text{vapor}} \cdot (T_F - T_{0,\text{vapor}}) = 0,24 \cdot 1840 \cdot (100 - 150) = -22080 \text{ J}$$

Vemos que el signo es negativo porque libera calor.

– En segundo lugar, cambia de fase:

$$Q_3 = -m_{\text{vapor}} \cdot L_v = -0,24 \cdot 2,256 \cdot 10^6 = -541440 \text{ J}$$

Donde el signo negativo indica que libera calor, ya que pasa de estado gaseoso a líquido.

– Por último, se enfría hasta los $90\text{ }^\circ\text{C}$:

$$Q_4 = m_{\text{vapor}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - 100) = 0,24 \cdot 4186 \cdot (90 - 100) = -10046 \text{ J}$$

La suma total ha de resultar cero:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

$$125580 \cdot m = 22080 + 541440 + 10046 = 573566 \text{ J}$$

$$m = \frac{573566}{125580} = 4,57 \text{ kg}$$

Es decir, inicialmente teníamos $4,57 \text{ kg}$ de agua líquida a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y 240 g de vapor de agua a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

13 Tenemos 100 g de agua a $20\text{ }^\circ\text{C}$, 25 g de hielo a $-5\text{ }^\circ\text{C}$, y 120 g de alcohol a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Si se mezclan y no se escapa calor al entorno, determina la fase en la que se encontrará el agua, y su temperatura de equilibrio.

Datos: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $c_{\text{hielo}} = 2100 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $c_{\text{alcohol}} = 2513 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J}/\text{kg}$.

En principio, puede ocurrir que todo el hielo se funda y que se alcance una temperatura de equilibrio superior a $0\text{ }^\circ\text{C}$, o que no se funda completamente, y quede una mezcla de hielo, agua y alcohol a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Consideremos la primera hipótesis, por ser la más sencilla.

Por tanto, **supongamos que todo el hielo se funde, y el agua líquida resultante adquiere una temperatura de equilibrio T_F .**

Los procesos que hay que tener en cuenta son los siguientes:

– El hielo aumenta su temperatura desde los $-5\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $0\text{ }^\circ\text{C}$:

$$Q_1 = m_{\text{hielo}} \cdot c_{\text{hielo}} \cdot (0 - T_{0,\text{hielo}}) = 0,025 \cdot 2100 \cdot 5 = 262,5 \text{ J}$$

– Posteriormente se funde completamente:

$$Q_2 = m_{\text{hielo}} \cdot L_f = 0,025 \cdot 3,34 \cdot 10^5 = 8350 \text{ J}$$

– Y finalmente aumenta su temperatura desde $0\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la de equilibrio:

$$Q_3 = m_{\text{hielo}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - 0) = 0,025 \cdot 4186 \cdot T_F = 104,7 \cdot T_F$$

– Ahora tenemos en cuenta que hay 100 g de agua inicialmente a $20\text{ }^\circ\text{C}$:

$$Q_4 = m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,\text{agua}}) = 0,1 \cdot 4186 \cdot (T_F - 20) = 418,6 \cdot T_F - 8372$$

– Y, finalmente, consideramos los 120 g de alcohol a 50 °C:

$$Q_5 = m_{\text{alcohol}} \cdot c_{\text{alcohol}} \cdot (T_F - T_{0,\text{alcohol}}) = 0,120 \cdot 2513 \cdot (T_F - 50) = 301,6 \cdot T_F - 15080$$

Ahora sumamos todo y lo igualamos a 0 (principio de conservación de la energía):

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 0$$

$$262,5 + 8350 + 104,7 \cdot T_F + 418,6 \cdot T_F - 8372 + 301,6 \cdot T_F - 15080 = 0$$

De donde despejamos T_F :

$$824,9 \cdot T_F = 14\,839,5 \rightarrow T_F = \frac{14\,839,5}{824,9} = 17,99 \text{ °C} \approx 18 \text{ °C}$$

Quiere decir que todo el hielo se ha fundido, como habíamos supuesto, y el agua líquida resultante ha absorbido calor hasta que su temperatura alcanza los 18 °C. Por otra parte, tanto el agua que inicialmente estaba a 20 °C como el alcohol han cedido calor.

Observa que este método tiene varias ventajas:

Se aplica exactamente igual independientemente del número de sustancias que intervengan.

No necesitamos saber si cada una de ellas absorberá calor o lo cederá. Al utilizar en la fórmula el término $T_F - T_0$, el calor saldrá con su signo correspondiente.

Por último, cabe destacar que la suma $Q_1 + Q_2 + Q_3$ tiene signo positivo como debe ser, ya que el hielo aumenta su temperatura; después, se funde y, por último, el agua líquida resultante aumenta de nuevo su temperatura hasta los 18 °C. En estos tres procesos se absorbe calor (recuerda el criterio de signos visto en la unidad). Por otra parte, Q_4 y Q_5 son negativos ya que tanto el agua que estaba inicialmente a 20 °C como el alcohol se enfrían y por tanto ceden calor.

14 Te estás tomando 0,3 L de limonada en un caluroso día de verano, y su temperatura es de 30 °C. Para enfriarla, le echas dos cubitos de hielo, de 25 g cada uno, que están a –5 °C. Suponiendo que no hay intercambio de calor con el entorno, calcula la temperatura final. Si hubieras echado 5 cubitos, ¿cuál sería su temperatura?

Datos: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$; $c_{\text{hielo}} = 2100 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$; $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$.

En principio no sabemos qué temperatura será la final, de equilibrio. Vamos a suponer que está por encima de 0 °C. Vamos a considerar entonces los dos subsistemas por separado:

– Limonada:

Su temperatura desciende desde $T_{0,\text{limonada}} = 30 \text{ °C}$ hasta la temperatura final, T_F (consideramos que el calor específico de la limonada es igual al del agua):

$m_{\text{limonada}} = 300 \text{ g}$ (tomando una densidad igual a la del agua)

$$\begin{aligned} Q_1 &= m_{\text{limonada}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,\text{limonada}}) = 0,3 \cdot 4186 \cdot (T_F - 30) = \\ &= 1255,8 \cdot T_F - 37674 \text{ J} \end{aligned}$$

– Hielo:

En primer lugar, su temperatura ascenderá desde los –5 °C hasta 0 °C:

$$Q_2 = m_{\text{hielo}} \cdot c_{\text{hielo}} \cdot (0 - T_{0,\text{hielo}}) = 2 \cdot 0,025 \cdot 2100 \cdot 5 = 525 \text{ J}$$

Después se fundirá:

$$Q_3 = m_{\text{hielo}} \cdot L_f = 2 \cdot 0,025 \cdot 3,34 \cdot 10^5 = 16700 \text{ J}$$

Y, por último, su temperatura volverá a subir hasta la de equilibrio:

$$Q_4 = m_{\text{hielo}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - 0) = 2 \cdot 0,025 \cdot 4186 \cdot T_F = 209,3 \cdot T_F$$

Ahora aplicamos la conservación de la energía:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

$$1255,8 \cdot T_F - 37674 + 525 + 16700 + 209,3 \cdot T_F = 0$$

$$1465,1 \cdot T_F = 20449 \rightarrow T_F = 14,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Si hubiéramos echado 5 cubitos de hielo en vez de 2, tendríamos:

– Limonada:

Igual que antes.

– Hielo:

En primer lugar, su temperatura ascenderá desde los $-5 \text{ } ^\circ\text{C}$ hasta $0 \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$Q'_2 = m_{\text{hielo}} \cdot c_{\text{hielo}} \cdot (0 - T_{0,\text{hielo}}) = 5 \cdot 0,025 \cdot 2100 \cdot 5 = 1312,5 \text{ J}$$

Después se fundirá:

$$Q'_3 = m_{\text{hielo}} \cdot L_f = 5 \cdot 0,025 \cdot 3,34 \cdot 10^5 = 41750 \text{ J}$$

Y, por último, su temperatura volverá a subir hasta la de equilibrio:

$$Q'_4 = m_{\text{hielo}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - 0) = 5 \cdot 0,025 \cdot 4186 \cdot T_F = 523,3 \cdot T_F$$

Ahora aplicamos la conservación de la energía:

$$Q_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4 = 0$$

$$1255,8 \cdot T_F - 37674 + 1312,5 + 41750 + 523,3 \cdot T_F = 0$$

$$1779,1 \cdot T_F = -5388,5 \rightarrow T_F = -3,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Pero entonces tenemos una contradicción, porque habíamos supuesto que todo el hielo se funde y, sin embargo, hemos encontrado que la temperatura final está por debajo de $0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Por tanto, nuestra hipótesis de partida era incorrecta. Así pues, la temperatura de la limonada disminuirá hasta $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, y en ese momento aún no se habrá fundido todo el hielo, sino solamente una masa m . Calculemosla:

– Limonada:

Disminuye su temperatura desde los $30 \text{ } ^\circ\text{C}$ hasta $0 \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$Q_1 = m_{\text{limonada}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,\text{limonada}}) = 0,3 \cdot 4186 \cdot (0 - 30) = -37674 \text{ J}$$

– Hielo:

En primer lugar, su temperatura ascenderá desde los $-5 \text{ } ^\circ\text{C}$ hasta $0 \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$Q'_2 = m_{\text{hielo}} \cdot c_{\text{hielo}} \cdot (0 - T_{0,\text{hielo}}) = 5 \cdot 0,025 \cdot 2100 \cdot 5 = 1312,5 \text{ J}$$

Después se fundirá una masa m :

$$Q'_3 = m \cdot L_f = 3,34 \cdot 10^5 \cdot m$$

Por tanto:

$$Q_1 + Q'_2 + Q'_3 = 0$$

$$-37674 + 1312,5 + 3,34 \cdot 10^5 \cdot m = 0$$

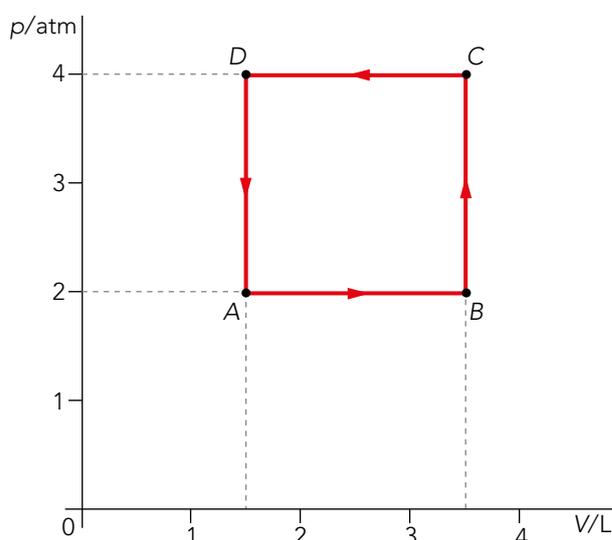
$$3,34 \cdot 10^5 \cdot m = 36361,5 \rightarrow m = 0,109 \text{ kg} = 109 \text{ g}$$

Como la masa de cada cubito es de 25 g, se habrán fundido 4 de ellos, y quedará el otro parcialmente sin fundir. Pero en ese momento toda la mezcla estará a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, coexistiendo una cierta cantidad líquida con otra sólida (suponemos que el punto de fusión de la limonada es igual al del agua pura).

Energía interna. Primera ley de la termodinámica

15 El diagrama p - V muestra un proceso cíclico. Calcula el trabajo realizado, el calor absorbido y la variación de energía interna a lo largo de cada uno de los tramos y en el ciclo total. ¿Estaría funcionando este sistema como un motor térmico?

Datos: $Q_{AB} = 500 \text{ J}$; $Q_{BC} = 400 \text{ J}$; $Q_{CD} = -950 \text{ J}$.



Observa que en este caso no se dice cuál es el valor del calor específico de la sustancia, por lo que nos tienen que proporcionar el dato del calor absorbido en algunos tramos. Analicemos cada proceso:

- **AB:** como aquí la presión es constante:

$$W_{AB} = p \cdot \Delta V$$

Obtenemos los valores de la presión y del volumen en el SI:

$$p = 2 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 202\,600 \text{ Pa}$$

$$V_A = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad ; \quad V_B = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Por tanto:

$$W_{AB} = p \cdot (V_B - V_A) = 202\,600 \cdot (3,5 - 1,5) \cdot 10^{-3} = 405,2 \text{ J}$$

Como el calor absorbido en este proceso es $Q_{AB} = 500 \text{ J}$, ya tenemos:

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB} = 500 - 405,2 = 94,8 \text{ J}$$

- **BC:** como aquí el volumen es constante: $W_{BC} = 0 \text{ J}$. También tenemos el dato del calor absorbido: $Q_{BC} = 400 \text{ J}$. Por tanto, la variación de energía interna a lo largo de este proceso será:

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC} = 400 \text{ J}$$

- **CD:** en este caso, la presión es constante, por lo que:

$$W_{CD} = p \cdot \Delta V = 4 \cdot 101\,300 \cdot (-2 \cdot 10^{-3}) = -810,4 \text{ J}$$

Además, $Q_{CD} = -950 \text{ J}$. Por tanto:

$$\Delta U_{CD} = Q_{CD} - W_{CD} = -950 + 810,4 = -139,6 \text{ J}$$

- **DA:** como la variación de la energía interna a lo largo de todo el ciclo ha de ser nula, ya podemos calcular la variación de energía interna en el proceso DA:

$$\Delta U = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CD} + \Delta U_{DA} = 0$$

Es decir:

$$\Delta U_{DA} = -\Delta U_{AB} - \Delta U_{BC} - \Delta U_{CD} = -94,8 - 400 + 139,6 = -355,2 \text{ J}$$

Ahora bien, en este tramo el volumen es constante, por lo que $W_{DA} = 0 \text{ J}$. Y de aquí obtenemos:

$$\Delta U_{DA} = Q_{DA} - W_{DA} = Q_{DA} - 0 = Q_{DA} \rightarrow Q_{DA} = -355,2 \text{ J}$$

Ahora ya podemos calcular el trabajo total:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = 405,2 + 0 - 810,4 + 0 = -405,2 \text{ J}$$

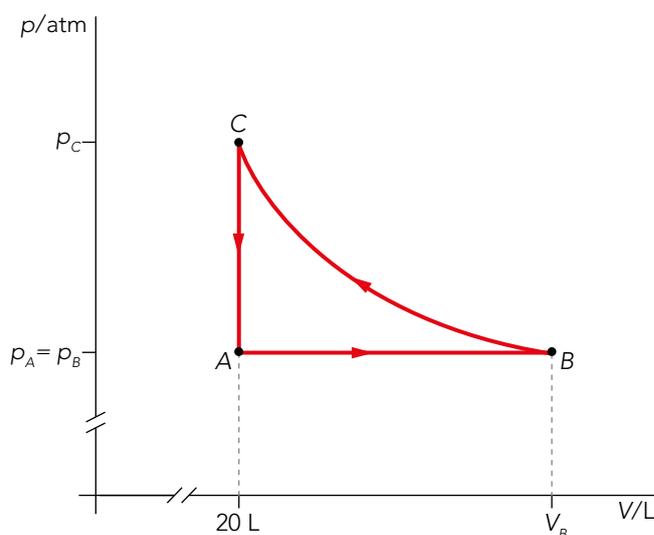
El calor total se puede obtener fácilmente mediante el primer principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q - W = 0 \rightarrow Q = W = -405,2 \text{ J}$$

Por tanto, vemos que $W < 0$ y $Q < 0$. Es decir, el entorno realiza trabajo sobre el sistema y este, además, libera un calor neto. Por tanto, no puede estar funcionando como un motor, sino como un refrigerador o una bomba térmica.

- 16** El diagrama muestra el proceso cíclico seguido por 2 mol de un gas ideal. Se sabe que el proceso BC es adiabático, y se conocen los siguientes valores de la temperatura: $T_A = 300 \text{ K}$, $T_B = 500 \text{ K}$ y $T_C = 600 \text{ K}$. Calcula el trabajo, el calor y la variación de la energía interna a lo largo de cada uno de estos procesos y en el ciclo completo.

Datos: $c_p = 29,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $c_v = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.



Analicemos los distintos tramos uno a uno:

- **AB:** en primer lugar, vamos a determinar los valores de las variables termodinámicas en cada uno de los estados.

$$T_A = 300 \text{ K} \quad ; \quad V_A = 20 \text{ L} \quad \rightarrow \quad p_A = \frac{n \cdot R \cdot T_A}{V_A} = \frac{2 \cdot 0,082 \cdot 300}{20} = 2,46 \text{ atm}$$

$$p_A = 2,46 \text{ atm} \cdot \frac{101300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 249198 \text{ Pa}$$

$$T_B = 500 \text{ K} \quad ; \quad p_B = p_A = 2,46 \text{ atm}$$

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \rightarrow V_B = \frac{T_B}{T_A} \cdot V_A = \frac{500}{300} \cdot 20 = 33,3 \text{ L} = 33,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

El trabajo realizado por el sistema viene dado por:

$$W_{AB} = p_A \cdot \Delta V = 249198 \cdot 13,3 \cdot 10^{-3} = 3314 \text{ J}$$

Como el proceso tiene lugar a presión constante, podemos calcular el calor utilizando el calor específico y la diferencia de temperatura:

$$Q_{AB} = n \cdot c_p \cdot \Delta T = 2 \cdot 29,1 \cdot (500 - 300) = 11\,640 \text{ J}$$

Y la variación de energía interna:

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB} = 11\,640 - 3\,314 = 8\,326 \text{ J}$$

Podemos comprobar el resultado teniendo en cuenta que, para un gas ideal, la variación de energía interna viene dada por:

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

Por tanto:

$$\Delta U_{AB} = 2 \cdot 20,8 \cdot 200 = 8\,320 \text{ J}$$

Ambos resultados coinciden (salvo errores debidos al redondeo).

- **BC:** como siempre, en primer lugar, vamos a determinar por completo el estado del sistema en el punto C.

$$T_C = 600 \text{ K} \quad ; \quad V_C = V_A = 20 \text{ L}$$

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_C}{T_C} \rightarrow p_C = \frac{T_C}{T_A} \cdot p_A = \frac{600}{300} \cdot 2,46 = 4,92 \text{ atm}$$

$$p_C = 4,92 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 498\,396 \text{ Pa}$$

Este proceso es adiabático, por lo que: $Q_{BC} = 0 \text{ J}$. Por otro lado, para los gases ideales siempre se verifica que:

$$\Delta U_{BC} = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 220,8 \cdot (600 - 500) = 4\,160 \text{ J}$$

Así pues:

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC} = 0 - W_{BC} \rightarrow W_{BC} = -\Delta U_{BC} = -4\,160 \text{ J}$$

- **CA:** este proceso tiene lugar a volumen constante, por lo que: $W_{CA} = 0 \text{ J}$, y:

$$\Delta U_{CA} = Q_{CA} = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 2 \cdot 20,8 \cdot (300 - 600) = -12\,480 \text{ J}$$

También podríamos haber utilizado el hecho de que la variación de energía interna a lo largo de un ciclo es nula, por lo que:

$$\Delta U = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0$$

$$\Delta U_{CA} = -\Delta U_{AB} - \Delta U_{BC} = -8\,320 - 4\,160 = -12\,480 \text{ J}$$

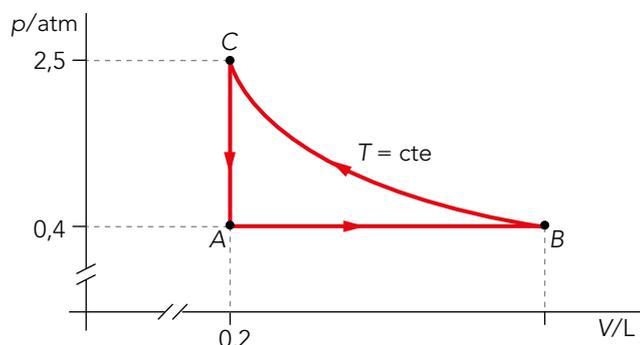
El trabajo y el calor totales serán:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = 3\,314 - 4\,160 = -846 \text{ J}$$

$$Q = W = -846 \text{ J}$$

17 El siguiente diagrama muestra el proceso cíclico seguido por 0,0025 mol de un gas ideal. Calcula el trabajo, el calor y la variación de la energía interna a lo largo de cada una de estas etapas y en el ciclo completo.

Datos: $c_p = 29,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $c_v = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.



Determinamos los valores de las variables termodinámicas en cada uno de los estados.

$$p_A = 0,4 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 40\,520 \text{ Pa}$$

$$V_A = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_A = \frac{p_A \cdot V_A}{n \cdot R} = \frac{0,4 \cdot 0,2}{0,0025 \cdot 0,082} = 390,2 \text{ K}$$

Desconocemos tanto la temperatura como el volumen en el punto B, pero podemos tener en cuenta que el proceso **BC** es isotermo:

$$p_C = 2,5 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 253\,250 \text{ Pa}$$

$$V_C = V_A = 0,2 \text{ L} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \rightarrow$$

$$p_B \cdot V_B = p_C \cdot V_C \rightarrow V_B = \frac{p_C}{p_B} \cdot V_C = \frac{2,5}{0,4} \cdot 0,2 = 1,25 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Por otro lado, sabiendo que el proceso **CA** es a volumen constante:

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_C}{T_C} \rightarrow T_C = \frac{p_C}{p_A} \cdot T_A = \frac{2,5}{0,4} \cdot 390,2 = 2\,438,8 \text{ K}$$

$$T_B = T_C = 2\,438,8 \text{ K}$$

$$p_B = p_A = 0,4 \text{ atm} = 40\,520 \text{ Pa}$$

Vamos a calcular ahora los valores del trabajo, el calor y las variaciones de energía interna:

• **AB:** este proceso tiene lugar a presión constante, por lo que:

$$W_{AB} = p_A \cdot \Delta V = 40\,520 \cdot (1,25 - 0,20) \cdot 10^{-3} = 42,6 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = n \cdot c_p \cdot \Delta T = 0,0025 \cdot 29,1 \cdot (2\,438,8 - 390,2) = 149,0 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB} = 149,0 - 42,6 = 106,4 \text{ J}$$

Podemos comprobar el resultado teniendo en cuenta que, para un gas ideal, la variación de energía interna viene dada por:

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

Por tanto:

$$\Delta U_{AB} = 0,0025 \cdot 20,8 \cdot (2\,438,8 - 390,2) = 106,5 \text{ J}$$

Ambos resultados coinciden (salvo errores debidos al redondeo).

- **BC:** este proceso es isoterma, por lo que: $\Delta U_{BC} = 0$ J (por la ley de Joule). Por otro lado:

$$W_{BC} = p_B \cdot V_B \cdot \ln \frac{p_B}{p_C} = 40\,520 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{0,4}{2,5} = -92,8 \text{ J}$$

Por tanto, usando la primera ley de la termodinámica:

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC} = 0 \rightarrow Q_{BC} = W_{BC} = -92,8 \text{ J}$$

- **CA:** este proceso tiene lugar a volumen constante, por lo que: $W_{CA} = 0$ J, y:

$$\Delta U_{CA} = Q_{CA} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = 0,0025 \cdot 20,8 \cdot (390,2 - 2438,8) = -106,5 \text{ J}$$

También podríamos haber utilizado el hecho de que la energía interna a lo largo de un ciclo no puede cambiar, por lo que:

$$\Delta U = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0$$

$$\Delta U_{CA} = -\Delta U_{AB} - \underbrace{\Delta U_{BC}}_{=0} = -106,5 \text{ J}$$

El trabajo y el calor totales serán:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = 42,6 - 92,8 = -50,2 \text{ J}$$

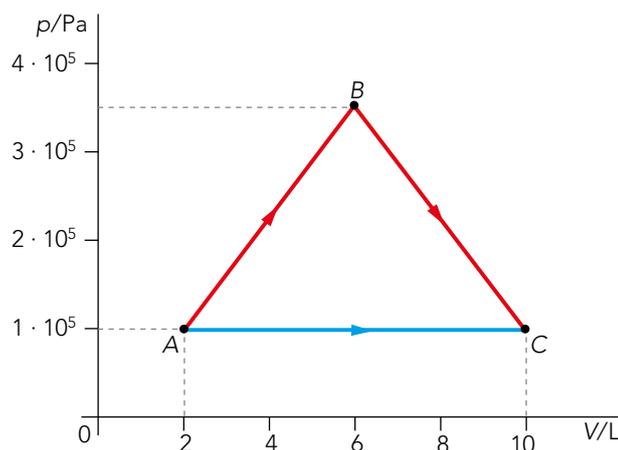
$$Q = W = -50,2 \text{ J}$$

Podemos comprobar que:

$$Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = -50,3 \text{ J}$$

- 18** Un gas ideal sigue el proceso ABC representado en la figura. Si disponemos de 0,4 mol, calcula el trabajo ejercido por el sistema, el calor absorbido y la variación de energía interna para el proceso completo. ¿Y si hubiera seguido el camino AC directamente mediante la línea horizontal que une ambos estados?

Datos: $c_V = 12,5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $c_P = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.



Determinamos los valores de las variables termodinámicas en cada uno de los estados.

Estado **A**:

$$p_A = 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_A = \frac{p_A \cdot V_A}{n \cdot R} = \frac{10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0,4 \cdot 8,314} = 60,1 \text{ K}$$

Observa que hemos utilizado el valor $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ puesto que la presión está en Pa y hemos pasado el volumen a m^3 .

Estado **B**:

$$p_B = 3,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_B = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_B = \frac{p_B \cdot V_B}{n \cdot R} = \frac{3,5 \cdot 10^5 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{0,4 \cdot 8,314} = 631,5 \text{ K}$$

Estado **C**:

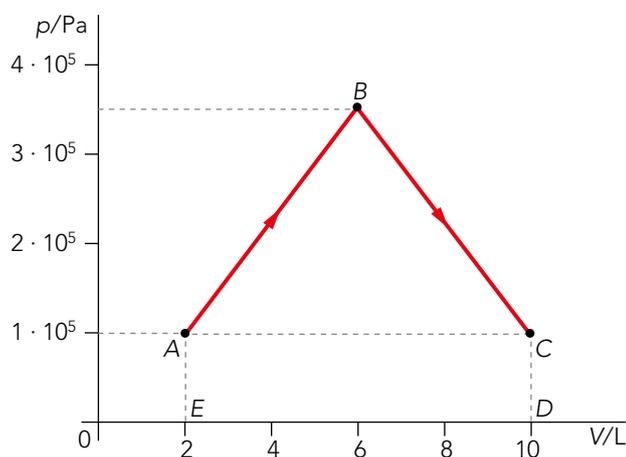
$$p_C = p_A = 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_C = 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\frac{V_C}{T_C} = \frac{V_A}{T_A} \rightarrow T_C = T_A \cdot \frac{V_C}{V_A} = 5 \cdot T_A = 300,5 \text{ K}$$

Ahora calculamos cada una de las magnitudes pedidas a lo largo del proceso **ABC**.

En primer lugar, observamos que el trabajo realizado por el sistema a lo largo del proceso completo es igual al área del triángulo de la gráfica más la del rectángulo ACDE.



Área del triángulo:

Como conocemos su base y su altura, tendremos:

$$\text{base} = 10 - 2 = 8 \text{ L} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{altura} = 3,5 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^5 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$W_1 = \frac{1}{2} \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^5 = 1000 \text{ J}$$

Área del rectángulo:

$$\text{base} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{altura} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$W_2 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 = 800 \text{ J}$$

Por tanto, el **trabajo total** será:

$$W_{ABC} = 1000 + 800 = 1800 \text{ J}$$

Para calcular la variación de energía interna utilizamos que U es una función de estado. Por tanto, ΔU valdrá lo mismo independientemente del proceso seguido. Como se trata de un gas ideal, podemos utilizar la ley de Joule:

$$U_{AC} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = 0,4 \cdot 12,5 \cdot (300,5 - 60,1) = 1202 \text{ J}$$

Finalmente, el calor absorbido será:

$$\Delta U_{AC} = Q_{ABC} - W_{ABC} \rightarrow Q_{ABC} = \Delta U_{AC} + W_{ABC} = 1202 + 1800 = 3002 \text{ J}$$

Si el sistema hubiera seguido el proceso **AC** directamente, a lo largo de la línea horizontal que los une, la variación de energía interna sería la misma, ya que es una función de estado: $\Delta U = 1202 \text{ J}$. Sin embargo, los valores de W y Q sí que cambiarían:

Al ser el proceso a presión constante:

$$W_{AC} = p_A \cdot \Delta V = 10^5 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 800 \text{ J}$$

Por tanto:

$$Q_{AC} = \Delta U_{AC} + W_{AC} = 1202 + 800 = 2002 \text{ J}$$

Podemos comprobar este último resultado empleando la expresión:

$$Q_{AC} = n \cdot c_p \cdot \Delta T = 0,4 \cdot 20,8 \cdot (300,5 - 60,1) = 2000,1 \text{ J}$$

que coincide con el anterior.

19 Se encuentran encerrados 0,2 mol de aire a una temperatura de 30 °C en un cilindro que dispone de un pistón móvil. Este permite mantener una presión constante en el gas de 1 atm. Si este se calienta hasta una temperatura de 230 °C, calcula:

- El volumen final del gas.
- El trabajo realizado en este proceso.
- El cambio de energía interna del gas.
- El calor suministrado al aire.
- El trabajo que habría suministrado si la presión fuera de 0,75 atm. Explica el resultado obtenido.

Datos: $c_v = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

- a) Calculamos los volúmenes inicial y final usando la ecuación de los gases ideales. Tenemos en cuenta que el pistón permite mantener constante la presión del gas, por lo que: $p_1 = p_2 = 1 \text{ atm}$.

$$V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T_1}{p} = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 303}{1} = 4,97 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{n \cdot R \cdot T_2}{p} = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 503}{1} = 8,25 \text{ L}$$

- b) Como la presión es constante:

$$p = 1 \text{ atm} = 101\,300 \text{ Pa}$$

$$W = p \cdot \Delta V = 101\,300 \cdot (8,25 - 4,97) \cdot 10^{-3} = 332,3 \text{ J}$$

- c) Dado que se trata de un gas ideal, la variación de energía interna vendrá dada por:

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 0,2 \cdot 20,8 \cdot (503 - 303) = 832,0 \text{ J}$$

- d) Para calcular el calor suministrado, usamos el primer principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q - W \rightarrow Q = \Delta U + W = 832,0 + 332,3 = 1\,164,3 \text{ J}$$

- e) Si la presión hubiera sido en todo momento de 0,75 atm, los volúmenes serían:

$$V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T_1}{p} = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 303}{0,75} = 6,63 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{n \cdot R \cdot T_2}{p} = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 503}{0,75} = 11,00 \text{ L}$$

Y por tanto el trabajo vendría dado por:

$$p = 0,75 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 75\,975 \text{ Pa}$$

$$W = p \cdot \Delta V = 75\,975 \cdot (11,00 - 6,63) \cdot 10^{-3} = 332,0 \text{ J}$$

Vemos que el trabajo hubiera sido el mismo. Esto se debe a que la temperatura se ha mantenido sin cambios. Por lo tanto, el producto $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ es el mismo en ambos casos. De hecho, vemos cómo la presión en este último apartado es 3/4 de la anterior. Asimismo, el volumen es 4/3 del considerado en los apartados a-d:

$$\frac{6,63}{4,97} = 1,33 = \frac{4}{3}$$

Entonces, la disminución de la presión y el aumento del volumen se cancelan, dando el mismo trabajo que antes.

Página 142

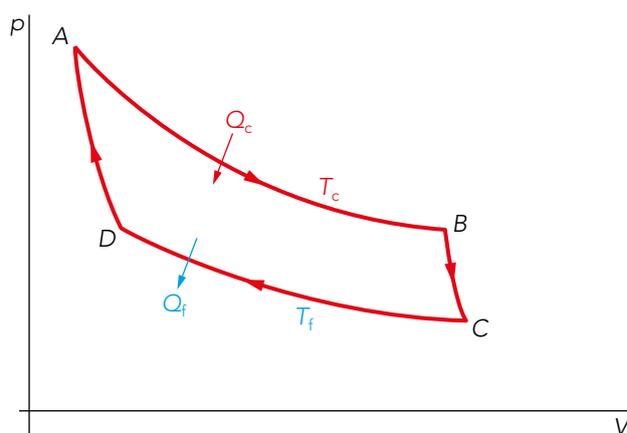
Máquinas térmicas

20 Un gas ideal experimenta un ciclo de Carnot, entre un foco caliente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y un foco frío a $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Para $0,4 \text{ mol}$, la presión en el punto *A* es de 3 atm , y el volumen del gas se triplica durante la expansión isotérmica. Además, se sabe que $V_C = 114,8 \text{ L}$, y que en la compresión isotérmica este se reduce a la tercera parte.

- Calcula la presión y el volumen en los puntos *A*, *B*, *C* y *D* del ciclo.
- Calcula el calor absorbido y el trabajo realizado por el gas ideal, así como su variación de energía interna, en cada tramo y en el ciclo completo.
- Calcula el rendimiento de esta máquina térmica, y compara su valor con el máximo teórico.

Dato: $c_v = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

- Recordemos que un ciclo de Carnot tiene dos procesos isoterms y dos adiabáticos, como se muestra en la siguiente figura:



Vamos a calcular los datos de la presión y el volumen en cada uno de los estados:

A:

$$p_A = 3 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 303\,900 \text{ Pa}$$

$$T_A = 400 \text{ }^\circ\text{C} = 673 \text{ K}$$

$$V_A = \frac{n \cdot R \cdot T_A}{p_A} = \frac{0,4 \cdot 0,082 \cdot 673}{3} = 7,36 \text{ L}$$

B: se dice que el volumen se triplica durante la expansión isotérmica, por lo que ya sabemos que:

$$V_B = 3 \cdot V_A = 22,08 \text{ L}$$

$$T_B = T_A = 673 \text{ K}$$

$$p_B \cdot V_B = p_A \cdot V_A \rightarrow p_B = p_A \cdot \frac{V_A}{V_B} = \frac{p_A}{3} = 1 \text{ atm} = 101\,300 \text{ Pa}$$

C: en este caso, conocemos tanto la temperatura como el volumen, por lo que ya podemos calcular la presión:

$$V_C = 114,8 \text{ L}$$

$$T_C = 75 \text{ °C} = 348 \text{ K}$$

$$p_C = \frac{n \cdot R \cdot T_C}{V_C} = \frac{0,4 \cdot 0,082 \cdot 348}{114,8} = 0,10 \text{ atm} = 10\,130 \text{ Pa}$$

D: sabemos que el volumen en este estado es un tercio de V_C y, además, su temperatura es la del foco frío, puesto que el proceso CD es isoterma:

$$V_D = \frac{V_C}{3} = 38,3 \text{ L}$$

$$T_D = T_C = 348 \text{ K}$$

$$p_D \cdot V_D = p_C \cdot V_C \rightarrow p_D = p_C \cdot \frac{V_C}{V_D} = 3 \cdot p_C = 0,3 \text{ atm} = 30\,390 \text{ Pa}$$

b) Calculemos W , Q y ΔU para cada uno de los tramos:

AB: Recordamos que la energía interna de un gas ideal a lo largo de un proceso isoterma permanece constante. Por tanto: $\Delta U_{AB} = 0$. Además:

$$W_{AB} = n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln \frac{V_B}{\underbrace{V_A}_{=3}} = 0,4 \cdot 8,314 \cdot 673 \cdot \ln 3 = 2\,459 \text{ J}$$

Utilizando la primera ley de la termodinámica:

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB} = 0 \rightarrow Q_{AB} = W_{AB} = 2\,459 \text{ J}$$

BC: Como se trata de un proceso adiabático: $Q_{BC} = 0$. Al tratarse de un gas ideal, podemos utilizar la ley de Joule:

$$\Delta U_{BC} = n \cdot c_V \cdot (T_C - T_B) = 0,4 \cdot 20,8 \cdot (348 - 673) = -2\,704 \text{ J}$$

$$W_{BC} = -\Delta U_{BC} = 2\,704 \text{ J}$$

CD: De nuevo tenemos un proceso isoterma, por lo que: $\Delta U_{CD} = 0$.

$$W_{CD} = n \cdot R \cdot T_C \cdot \ln \frac{V_D}{\underbrace{V_C}_{=3}} = 0,4 \cdot 8,314 \cdot 348 \cdot \ln \left(\frac{1}{3}\right) = -1\,271 \text{ J}$$

Y también: $Q_{CD} = W_{CD} = -1\,271 \text{ J}$.

DA: Al tratarse nuevamente de un proceso adiabático: $Q_{DA} = 0$. Y:

$$\Delta U_{DA} = n \cdot c_V \cdot (T_A - T_D) = 0,4 \cdot 20,8 \cdot (673 - 348) = -2\,704 \text{ J}$$

$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = 2\,704 \text{ J}$$

Resumiendo todos los resultados en una tabla:

Proceso	Q	W	ΔU
AB	2459 J	2459 J	0
BC	0	2704 J	-2704 J
CD	-1271 J	-1271 J	0
DA	0	-2704 J	2704 J
Total	1188 J	1188 J	0

c) Vemos que el trabajo total es positivo, por lo que esta máquina está funcionando como un motor térmico. Su rendimiento entonces viene dado por:

$$\eta = \frac{W}{Q_c}$$

donde Q_c es el calor absorbido desde el foco caliente. Este corresponde en nuestro caso a $Q_{AB} = 2459$ J. Por tanto:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{1187}{2459} = 0,483 = 48,3 \%$$

El rendimiento máximo teórico de un motor térmico viene dado por:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

donde T_f y T_c corresponden a las temperaturas de los focos frío y caliente, respectivamente. Por tanto:

$$\eta = 1 - \frac{348}{673} = 0,483$$

Como vemos, el rendimiento de este motor es el máximo teórico, como debe ser, puesto que el motor de Carnot es una máquina ideal que siempre tiene el rendimiento máximo posible (y este depende únicamente de las temperaturas de los focos).

21 Calcula el rendimiento de un refrigerador que funcionara siguiendo el ciclo inverso al descrito en el ejercicio anterior.

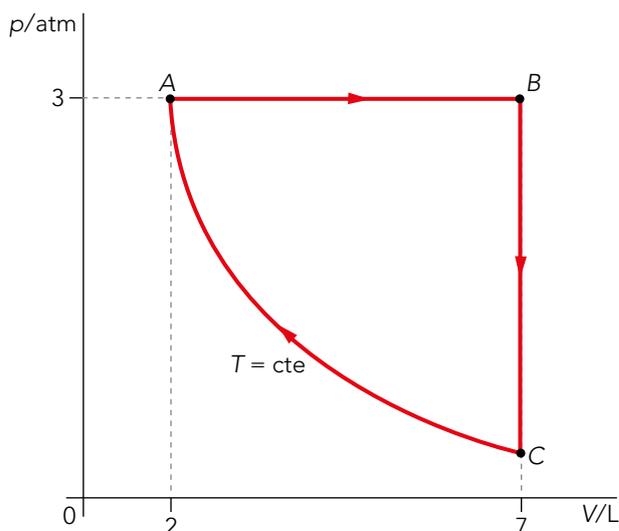
La máquina de Carnot sigue un proceso reversible, por lo que puede invertirse su funcionamiento y actuará como un refrigerador. No obstante, no es necesario llevar a cabo todos los cálculos de nuevo, puesto que sabemos que su rendimiento vuelve a ser el máximo posible, y viene dado por:

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Los focos frío y caliente son los mismos que en el ejercicio 20, por lo que: $T_c = 673$ K, y $T_f = 348$ K. Entonces:

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{348}{673 - 348} = 1,07$$

22 Un gas ideal realiza el ciclo mostrado en la figura siguiente:



a) Calcula el trabajo realizado y el calor absorbido por 0,5 mol del gas en cada tramo y en el ciclo completo.

b) Calcula el rendimiento de esta máquina y compáralo con el máximo teórico.

Datos: $c_p = 29,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $c_v = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

a) En primer lugar, vamos a determinar los valores del volumen, la presión y la temperatura en los tres estados que determinan el ciclo.

A:

$$p_A = 3 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 303\,900 \text{ Pa}$$

$$V_A = 2 \text{ L}$$

$$T_A = \frac{p_A \cdot V_A}{n \cdot R} = \frac{32}{0,5 \cdot 0,082} = 146,3 \text{ K}$$

B:

$$p_B = p_A = 3 \text{ atm} = 303\,900 \text{ Pa}$$

$$V_B = 7 \text{ L}$$

$$T_B = T_A \cdot \frac{V_B}{V_A} = 146,3 \cdot \frac{7}{2} = 512,1 \text{ K}$$

C: como el proceso **CA** es isoterma, ya sabemos que:

$$T_C = T_A = 146,3 \text{ K}$$

$$V_C = V_B = 7 \text{ L}$$

$$p_C \cdot V_C = p_A \cdot V_A \rightarrow p_C = p_A \cdot \frac{V_A}{V_C} = p_A \cdot \frac{2}{7} = 0,857 \text{ atm} = 86\,814 \text{ Pa}$$

Calculamos ahora el trabajo y el calor en cada uno de los tramos del ciclo:

AB: este proceso tiene lugar a presión constante, por lo que:

$$W_{AB} = p_A \cdot (V_B - V_A) = 303\,900 \cdot (7 - 2) \cdot 10^{-3} = 1\,519,5 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = n \cdot c_p \cdot (T_B - T_A) = 0,5 \cdot 29,1 \cdot (512,1 - 146,3) = 5\,322,4 \text{ J}$$

BC: este proceso tiene lugar a volumen constante, por lo que:

$$W_{BC} = 0$$

$$Q_{BC} = n \cdot c_v \cdot (T_C - T_B) = 0,5 \cdot 20,8 \cdot (146,3 - 512,1) = -3\,804,3 \text{ J}$$

CA: este proceso es isoterma, por lo que: $\Delta U_{CA} = 0 \text{ J}$, y:

$$Q_{CA} = W_{CA} = n \cdot R \cdot T_C \cdot \ln \frac{V_A}{V_C} = 0,5 \cdot 8,314 \cdot 146,3 \cdot \ln \frac{2}{7} = -761,9 \text{ J}$$

Así pues, el **trabajo total** es:

$$W = 1519,5 + 0 - 761,9 = 757,6 \text{ J}$$

$$Q = 5322,4 - 3804,3 - 761,9 = 756,2 \text{ J}$$

Si hubiéramos empleado directamente la primera ley de la termodinámica habríamos obtenido: $Q = W = 757,6 \text{ J}$. Esta pequeña diferencia se debe a errores de redondeo.

b) Como $W > 0$, el gas ejerce trabajo sobre el entorno. Esto quiere decir que el sistema está actuando como un motor, por lo que:

$$\eta = \frac{W}{Q_c}$$

donde $Q_c > 0$ es el calor absorbido por el sistema desde el foco caliente. En este caso:

$$Q_c = Q_{AB} = 5322,4 \text{ J}$$

Por tanto:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{757,6}{5322,4} = 0,142 = 14,2 \%$$

El rendimiento máximo teórico viene dado por:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

donde T_f y T_c corresponden a las temperaturas de los focos frío y caliente, respectivamente. Más concretamente, T_f es la temperatura del estado B y T_c la del estado C. Por tanto:

$$\eta = 1 - \frac{146,3}{512,1} = 0,714 = 71,4 \%$$

Vemos que el rendimiento real de la máquina queda muy por debajo del máximo teórico.

23 Un motor de Carnot tiene un foco caliente a 650 K. En cada ciclo, absorbe 600 J y cede 375 J al foco frío. Calcula el trabajo mecánico que realiza la máquina en cada ciclo, su rendimiento y la temperatura del foco frío.

El trabajo mecánico realizado por el motor puede calcularse a partir de la primera ley de la termodinámica, teniendo en cuenta que la variación de energía interna en un ciclo completo es nula:

$$\Delta U = Q - W = 0 \rightarrow W = Q = Q_c - Q_f = 600 - 375 = 225 \text{ J}$$

El rendimiento de un motor viene dado por:

$$\eta = \frac{W}{Q_c}$$

donde W es el trabajo realizado y Q_c es el calor absorbido desde el foco caliente. En este caso:

$$\eta = \frac{225}{600} = 0,375 = 37,5 \%$$

Como se trata de un motor de Carnot, sabemos que su rendimiento es el máximo posible, y que viene dado por:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

De donde podemos despejar la temperatura del foco frío:

$$\frac{T_f}{T_c} = 1 - \eta \rightarrow T_f = T_c \cdot (1 - \eta) = 650 \cdot (1 - 0,375) = 406,3 \text{ K} = 133,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

- 24** Un motor diésel, en cada ciclo, realiza un trabajo de 2500 J y cede a la atmósfera 4800 J en forma de calor. Calcula el calor que debe suministrársele en cada ciclo y su rendimiento. Si la temperatura ambiente es de 25 °C y el rendimiento de la máquina es la mitad que el máximo teórico, calcula la temperatura del foco caliente.

El calor absorbido por el motor puede calcularse a partir de la primera ley de la termodinámica, teniendo en cuenta que la variación de energía interna en un ciclo completo es nula:

$$\Delta U = Q - W = 0 \rightarrow Q = W$$

Ahora tenemos en cuenta que $W = 2500$ J y $Q_f = -4800$ J:

$$Q = Q_c - Q_f = W \rightarrow Q_c = W + Q_f = 2500 + 4800 = 7300 \text{ J}$$

El rendimiento viene dado por:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{2500}{7300} = 0,343 = 34,3 \%$$

Por otro lado, se dice que el rendimiento es la mitad que el máximo teórico, luego:

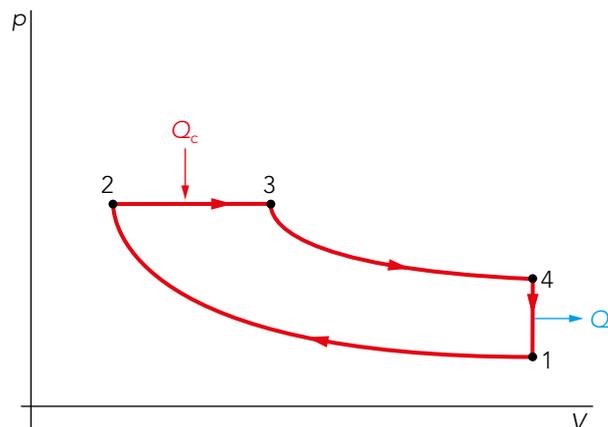
$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 0,686$$

$$\frac{T_f}{T_c} = 1 - 0,686 = 0,314$$

$$T_c = \frac{T_f}{0,314} = \frac{25 + 273}{0,314} = 949,1 \text{ K} = 676,1 \text{ °C}$$

- 25** Un gas ideal realiza el ciclo diésel mostrado en la figura. Para 2,5 mol de sustancia, este viene determinado por los siguientes datos: $T_1 = 500$ K, $V_1 = 10$ L, $V_2 = 5$ L, $p_2 = 27,05$ atm, $V_3 = 6$ L y $p_4 = 13,2$ atm. Calcula el trabajo realizado y el calor absorbido en cada uno de los tramos y en el ciclo completo. Halla su rendimiento y compáralo con el máximo teórico.

Datos: $c_p = 29,1$ J/(mol · K); $c_v = 20,8$ J/(mol · K).



En primer lugar, vamos a calcular los valores de las variables termodinámicas en los estados 1, 2, 3, y 4.

Estado 1:

$$V_1 = 10 \text{ L} \quad ; \quad T_1 = 500 \text{ K}$$

Para calcular la presión utilizamos la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T_1 \rightarrow p_1 = \frac{n \cdot R \cdot T_1}{V_1} = \frac{2,5 \cdot 0,082 \cdot 500}{10} = 10,25 \text{ atm}$$

Estado 2:

$$V_2 = 5 \text{ L} \quad ; \quad p_2 = 27,05 \text{ atm}$$

Calculemos la temperatura:

$$p_2 \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \rightarrow T_2 = \frac{p_2 \cdot V_2}{n \cdot R} = \frac{27,05 \cdot 5}{2,5 \cdot 0,082} = 659,8 \text{ K}$$

Estado 3:

En este caso disponemos de información tanto de la presión como del volumen, ya que el proceso 23 se realiza a presión constante:

$$p_3 = 27,05 \text{ atm} \quad ; \quad V_3 = 6 \text{ L}$$

La temperatura será entonces:

$$T_3 = \frac{p_3 \cdot V_3}{n \cdot R} = \frac{27,05 \cdot 6}{2,5 \cdot 0,082} = 791,7 \text{ K}$$

Estado 4:

Como el proceso 41 es a volumen constante, tenemos:

$$V_4 = V_1 = 10 \text{ L} \quad ; \quad p_4 = 13,2 \text{ atm}$$

$$T_4 = \frac{p_4 \cdot V_4}{n \cdot R} = \frac{13,2 \cdot 10}{2,5 \cdot 0,082} = 643,9 \text{ K}$$

Calculemos ahora los valores de W y Q en cada uno de los procesos:

Proceso 12:

Se trata de una compresión adiabática, por lo que $Q_{12} = 0 \text{ J}$. Entonces:

$$\Delta U_{12} = -W_{12}$$

Por tanto, usando la ley de Joule (puesto que se trata de un gas ideal):

$$\Delta U_{12} = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 2,5 \cdot 20,8 \cdot (659,8 - 500) = 8309,6 \text{ J}$$

y:

$$W_{12} = -8309,6 \text{ J}$$

Proceso 23:

Como en este caso se produce una expansión isobárica:

$$W_{23} = p \cdot \Delta V = 27,05 \cdot 101300 \cdot (6 - 5) \cdot 10^{-3} = 2740,2 \text{ J}$$

y el calor viene dado por:

$$Q_{23} = n \cdot c_p \cdot \Delta T = 2,5 \cdot 29,1 \cdot (791,7 - 659,8) = 9595,7 \text{ J}$$

Proceso 34:

De nuevo se trata de un proceso adiabático, por lo que $Q_{34} = 0 \text{ J}$, y:

$$\Delta U_{34} = -W_{34}$$

donde:

$$\Delta U_{34} = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 2,5 \cdot 20,8 \cdot (643,9 - 791,7) = -7685,6 \text{ J}$$

y:

$$W_{34} = 7685,6 \text{ J}$$

Proceso 41:

En este caso tenemos un proceso a volumen constante, por lo que $W_{41} = 0$ J. Entonces:

$$\Delta U_{41} = Q_{41}$$

donde:

$$\Delta U_{41} = Q_{41} = n \cdot c_v \cdot \Delta T = 2,5 \cdot 20,8 \cdot (500 - 643,9) = -7482,8 \text{ J}$$

Vamos a resumir todos los resultados en una tabla:

Proceso	Q	W
12	0	-8309,6 J
23	9595,7 J	2704,2 J
34	0	7685,6 J
41	-7482,8 J	0
Total	2112,9 J	2116,2 J

Observa que, en todo el proceso, sale $Q - W \approx 0$, debiéndose esa pequeña diferencia a errores de redondeo.

Ahora vamos a calcular el rendimiento. Al funcionar como un motor (es decir, una máquina térmica):

$$\eta = \frac{W}{Q_c}$$

Q_c es el calor que absorbe desde el foco caliente, que en este caso corresponde al calor absorbido en el proceso 23, por lo que:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{2116,2}{9595,7} = 0,221 = 22,1 \%$$

El rendimiento máximo posible viene dado por:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

T_f es la temperatura del foco frío, que corresponde a T_1 (se cede el calor Q_f en el proceso 41), y T_c es la del foco caliente, que corresponde a T_3 (se absorbe el calor Q_c en el proceso 23). Por tanto:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \frac{500}{791,7} = 0,369 = 36,9 \%$$

26 Un amigo te dice que ha inventado un nuevo tipo de motor de gasolina enfriado por aire, construido exclusivamente de aluminio, por lo que es muy ligero, y además alcanza un rendimiento del 83%. Justifica si es posible que tu amigo haya encontrado lo que dice.

Dato: temperatura de fusión del aluminio: 660 °C

La temperatura máxima a la que puede operar el motor de gasolina es la de fusión del aluminio; esto es: $T_c = 660 \text{ °C} = 933 \text{ K}$. Además, al estar enfriado por aire, $T_f \approx 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$. Por tanto, el rendimiento máximo que puede alcanzar es:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{298}{933} = 0,681 = 68,1 \%$$

Por tanto, es imposible que haya encontrado un motor con estas características.

Segunda ley de la termodinámica. Entropía

27 Se mezclan 10 kg de agua a 80 °C y 20 kg de agua a 20 °C. Calcula la variación de entropía del sistema. Justifica si se trata de un proceso reversible o irreversible.

Dato: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J/kg}$.

La mezcla de agua a diferente temperatura es un proceso irreversible. Sin embargo, podemos pensar en un proceso reversible que lleve cada uno de los subsistemas desde el estado inicial hasta el final. En ambos casos, la variación de entropía es la misma, ya que esta es una función de estado. Así, podemos calcular la variación de entropía de cada uno de ellos mediante la expresión:

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Para ello, vamos a determinar, en primer lugar, la temperatura final de equilibrio. Procedemos como en el apartado 3 de la unidad: el calor cedido por el agua caliente es absorbido por el agua fría. Entonces:

$$Q_f = m_f \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,f})$$

$$Q_c = m_c \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,c})$$

donde el subíndice c hace referencia al agua caliente y el subíndice f al agua fría.

Como:

$$Q_f + Q_c = 0$$

ya tenemos:

$$m_f \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,f}) + m_c \cdot c \cdot (T_F - T_{0,c}) = 0$$

$$m_f \cdot (T_F - T_{0,f}) = m_c \cdot (T_{0,c} - T_F)$$

$$20 \cdot (T_F - 20) = 10 \cdot (80 - T_F)$$

$$20 \cdot T_F - 400 = 800 - 10 \cdot T_F$$

$$30 \cdot T_F = 1200 \rightarrow T_F = 40 \text{ °C}$$

Calculemos ahora la variación de entropía del agua fría y del agua caliente:

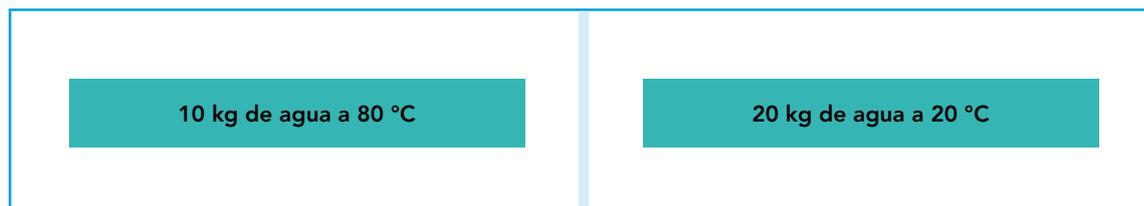
$$\Delta S_c = m_c \cdot c_{\text{agua}} \cdot \ln \frac{T_F}{T_{0,c}} = 10 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{40 + 273}{80 + 273} \approx -5034 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_f = m_f \cdot c_{\text{agua}} \cdot \ln \frac{T_F}{T_{0,f}} = 20 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{40 + 273}{20 + 273} = 5528 \text{ J/K}$$

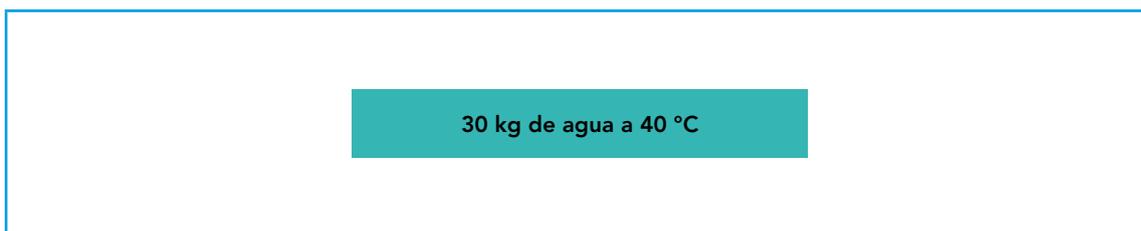
Luego la variación total será:

$$\Delta S = 5528 - 5034 = 494 \text{ J/K}$$

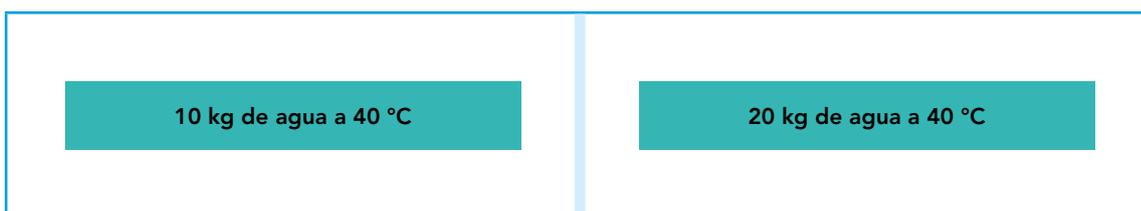
Se trata de un proceso irreversible porque no hay forma de pasar desde el estado final (30 kg de agua a 40 °C) al inicial (10 kg a 80 °C y 20 kg a 20 °C) sin más que invertir las condiciones y sin producir ningún otro efecto. Por ejemplo, podemos suponer dos recipientes separados por una pared aislante en los que se encuentran los 10 kg de agua a 80 °C y los 20 kg a 20 °C:



Podríamos retirar la pared, y al cabo de un tiempo tendríamos la siguiente situación:



Vemos claramente que, simplemente colocando la pared, no tendríamos el estado inicial, sino este otro:



Así que es irreversible.

- 28** En un recipiente que contiene 700 mL de agua a 25 °C se vierten 450 mL a 70 °C. Si consideramos que la densidad del agua, a cualquier temperatura, es de 1 g/cm³, calcula la variación de entropía del sistema. Justifica si se trata de un proceso reversible o irreversible.

Dato: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J/kg}$.

La mezcla de agua a diferente temperatura es un proceso irreversible. Sin embargo, podemos pensar en un proceso reversible que lleve cada subsistema desde el estado inicial hasta el final. En ambos casos, la variación de entropía es la misma, ya que esta es una función de estado. Por tanto, podemos calcular la variación de entropía de cada uno de ellos mediante la expresión:

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Para ello, vamos a determinar, en primer lugar, la temperatura final de equilibrio:

$$Q_f = m_f \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,f})$$

$$Q_c = m_c \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,c})$$

donde el subíndice c hace referencia al agua caliente y el subíndice f al agua fría.

Como:

$$Q_f + Q_c = 0$$

ya tenemos:

$$m_f \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,f}) + m_c \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_F - T_{0,c}) = 0$$

$$m_f \cdot (T_F - T_{0,f}) = m_c \cdot (T_{0,c} - T_F)$$

donde $m_f = 700 \text{ g}$ y $m_c = 450 \text{ g}$. Entonces:

$$700 \cdot (T_F - 25) = 450 \cdot (70 - T_F)$$

$$700 \cdot T_F - 17500 = 31500 - 450 \cdot T_F$$

$$1150 \cdot T_F = 49000 \rightarrow T_F = 42,6 \text{ °C}$$

Calculemos ahora la variación de entropía del agua fría y del agua caliente:

$$\Delta S_c = m_c \cdot c_{\text{agua}} \cdot \ln \frac{T_F}{T_{0,c}} = 0,450 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{42,6 + 273}{70 + 273} = -156,8 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_f = m_f \cdot c_{\text{agua}} \cdot \ln \frac{T_F}{T_{0,f}} = 0,700 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{42,6 + 273}{25 + 273} = 168,1 \text{ J/K}$$

Luego la variación total será:

$$\Delta S = 168,1 - 156,8 = 11,3 \text{ J/K}$$

Se trata de un proceso irreversible, porque no hay forma de pasar desde el estado final (1 150 mL de agua a 42,6 °C) al inicial (750 mL a 25 °C y 450 mL a 70 °C) sin más que invertir las condiciones, y sin producir ningún otro efecto. Considera, por ejemplo, que se separaran mediante una pared, como se explicó en el ejercicio anterior. No tendríamos la situación inicial, sino simplemente 750 mL de agua a 42,6 °C y 450 mL a 42,6 °C.

Página 143

29 Un recipiente con vapor de agua a 100 °C se introduce en una olla que tiene 1 kg de hielo triturado a 0 °C. La cantidad de vapor es la necesaria para que se funda todo el hielo. Calcula la masa inicial de vapor de agua a 100 °C y la variación de entropía del sistema.

Datos: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$; $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$; $L_v = 2,256 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$.

Desconocemos la masa, m , de vapor de agua a 100 °C. Lo que sí sabemos es que es justo la necesaria para convertir 1 kg de hielo a 0 °C en 1 kg de agua a 0 °C. Como el calor de fusión del agua es $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$, necesitaremos 334 000 J para llevar a cabo este proceso.

Por otra parte, el vapor de agua experimenta dos procesos:

1) Condensa dando lugar a una masa m de agua a 100 °C. El calor liberado en este proceso es, en valor absoluto:

$$|Q_1| = m \cdot L_v = 2,256 \cdot 10^6 \cdot m$$

2) En el enunciado se dice que la masa de vapor es la necesaria para que se funda todo el hielo. Por tanto, la temperatura final ha de ser de 0 °C (si fuera mayor, se habría fundido todo el hielo y el agua líquida resultante habría aumentado algo su temperatura). Por tanto, se enfría desde una temperatura de 100 °C hasta los 0 °C, de manera que se alcanza el equilibrio. El calor liberado es, en valor absoluto:

$$|Q_2| = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot |\Delta T| = m \cdot 4186 \cdot 100 = 418\,600 \cdot m$$

La suma de Q_1 y Q_2 ha de ser igual a los 334 000 J calculados anteriormente, puesto que se dice que la cantidad de vapor era la necesaria para que justamente fundiera todo el hielo. Por tanto:

$$Q_1 + Q_2 = 2,256 \cdot 10^6 \cdot m + 418\,600 \cdot m = 334\,000$$

$$m = 0,125 \text{ kg} = 125 \text{ g}$$

Así pues, hay 125 g de vapor de agua a 100 °C. Con esta información, ya podemos calcular la variación de entropía del sistema. Como siempre, consideramos que tenemos un proceso reversible, ya que la entropía es una función de estado, y su variación depende únicamente de los estados inicial y final, y no del proceso seguido. Entonces:

Variación de entropía del hielo: como se trata de un proceso reversible isoterma a 0 °C:

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{334\,000}{0 + 273} = 1\,223,4 \text{ J/K}$$

Hemos tomado $Q > 0$ porque el hielo absorbe calor.

Variación de entropía del vapor de agua: aquí tenemos que considerar los dos procesos:

1) La condensación del vapor de agua es también un proceso isotermo reversible que tiene lugar a 100 °C, luego:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T}$$

donde Q_2 es el calor necesario para que condensen los 0,125 kg de vapor:

$$Q_2 = -m \cdot L_v = -2,256 \cdot 10^6 \cdot m = -2,256 \cdot 10^6 \cdot 0,125 = -282000 \text{ J}$$

Observa que en este caso hemos tomado $Q_2 < 0$ porque el vapor de agua cede calor.

Por tanto:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T} = -\frac{282000}{100 + 273} = -756,0 \text{ J/K}$$

2) El agua ahora se enfría desde los 100 °C hasta 0 °C. La variación de entropía viene dada por:

$$\Delta S_3 = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot \ln \frac{T_F}{T_0} = 0,125 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{273}{373} = -163,3 \text{ J/K}$$

La variación de entropía del sistema total será:

$$\Delta S = 1223,4 - 756,0 - 163,3 = 304,1 \text{ J/K}$$

Como vemos, este valor es positivo, como corresponde a un sistema aislado.

30 Tres moles de un gas ideal experimentan una compresión isotérmica reversible a 20 °C. Para ello, se realiza un trabajo sobre el gas de 2000 J. Calcula su variación de entropía.

Al tratarse de un proceso reversible isotermo, la variación de la entropía viene dada por:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

No se nos proporciona el valor de Q ; sin embargo, lo podemos obtener a partir de la primera ley:

$$\Delta U = Q - W$$

Recordemos que la variación de la energía interna de un gas ideal en un proceso isotermo es nula; luego:

$$Q = W = -2000 \text{ J}$$

donde hemos tenido en cuenta que el trabajo realizado por el gas es negativo. Por tanto ya tenemos:

$$\Delta S = -\frac{2000}{20 + 273} = -6,83 \text{ J/K}$$

31 Calcula la variación de entropía cuando hierven 250 g de alcohol si su temperatura de ebullición es de 78 °C. Interpreta el signo de esta variación.

Dato: L_v (etanol) = $8,54 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$.

La variación de la entropía puede calcularse imaginando un proceso reversible, que en este caso es isotermo. Entonces:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

El calor absorbido por el alcohol vendrá dado por:

$$Q = m \cdot L_v = 0,25 \cdot 8,54 \cdot 10^5 = 213500 \text{ J}$$

Observa que el signo es positivo, ya que se absorbe calor. Por tanto:

$$\Delta S = \frac{213500}{78 + 273} = 608,3 \text{ J/K}$$

Esta variación sale positiva porque aumenta el desorden del sistema. En efecto, al pasar de estado líquido a gaseoso, las moléculas de etanol pueden moverse más libremente, por lo que aumenta el número de microestados compatibles con el estado macroscópico, y por tanto su entropía.

32 Nos preparamos un té, calentando 200 g de agua a 80 °C. Después, dejamos que se enfríe a temperatura ambiente, 25 °C, para poder beberlo.

- Calcula la variación de entropía del té al enfriarse.
- Considerando que el aire de la cocina no cambia de temperatura mientras el té se enfría, calcula su variación de entropía.
- Calcula la variación de entropía del sistema formado por el té y el aire. A partir del valor obtenido, justifica si el proceso es reversible o irreversible (considera que se trata de un sistema cerrado).

Dato: $c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

- Cuando el té se enfría, cede calor al entorno. Por tanto, si imaginamos que este proceso tiene lugar reversiblemente, la variación de entropía vendrá dada por:

$$\Delta S_1 = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot \ln \frac{T_F}{T_0} = 0,2 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{25 + 273}{80 + 273} = -141,8 \text{ J/K}$$

Como vemos, la variación de entropía es negativa porque el agua se está enfriando.

- Como el aire de la cocina no cambia su temperatura apreciablemente, podemos suponer que sufre un proceso reversible isoterma, por lo que:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T}$$

donde Q es el calor absorbido por el aire. Este ha de ser igual al calor cedido por el té, cambiado de signo:

$$Q_{\text{cedido por el té}} = m \cdot c_{\text{agua}} \cdot \Delta T = 0,2 \cdot 4186 \cdot (25 - 80) = -46046 \text{ J}$$

Luego:

$$Q = 46046 \text{ J}$$

y por tanto:

$$\Delta S_2 = \frac{46046}{25 + 273} = 154,5 \text{ J}$$

La variación de la entropía del aire es positiva porque el aire absorbe calor.

- La variación de entropía total viene dada por:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -141,8 + 154,5 = 12,7 \text{ J/K}$$

Como vemos, es positiva.

Hay que tener en cuenta que para calcular las variaciones de entropía de cada uno de los subsistemas, hemos considerado que los procesos tienen lugar reversiblemente. A partir de los valores obtenidos, podemos determinar la variación para el sistema total té + aire de la cocina. Sin embargo, el proceso seguido por el sistema completo es irreversible. Esto se ve en el valor de la entropía, estrictamente mayor que cero.

En efecto, si se tratara de un proceso reversible, considerando que la cocina está completamente aislada del exterior, sería también adiabático, ya que no saldría ni entraría calor en el sistema aire + té. Por lo tanto, Q sería cero y la variación de entropía nula. Tenemos entonces:

Proceso reversible para el sistema té + aire	$\Delta S = 0$
Proceso irreversible para el sistema té + aire	$\Delta S = 12,7 \text{ J/K} > 0$

Por lo que concluimos que **el proceso es irreversible**.

33  Uno de los grandes retos de los científicos, a lo largo de la historia y en la actualidad, ha sido fabricar un móvil perpetuo (del latín, *perpetuum mobile*) de primera o segunda especie. En esta unidad, nos hemos referido a ellos al hablar de la segunda ley de la termodinámica, pero ¿sabes qué son exactamente? Grandes pensadores como Boyle, Tesla o Leonardo da Vinci intentaron fabricarlos; ¿lo consiguieron? Haz una breve investigación sobre todo lo anterior y extrae tus propias conclusiones. A partir de ellas, ¿serías capaz de diseñar un móvil perpetuo? Comparte lo aprendido con el resto de la clase.

Respuesta abierta.

34  Buscad información sobre qué tipo de motor tienen, y cómo se recargan las baterías de los coches híbridos. Pensad si suponen un ahorro en las emisiones de CO₂, y proponed diversas líneas de actuación a fin de alcanzar la [meta 11.6](#).

Su alumnado puede consultar en anayaeducacion.es el vídeo sobre la meta 11.6 de los ODS.

Respuesta abierta.