

(Desarrolle sus respuestas y **cuide la presentación.** Sin calculadora.)

I Ciclo de Carnot en un gas ideal y por compresión de vapor.

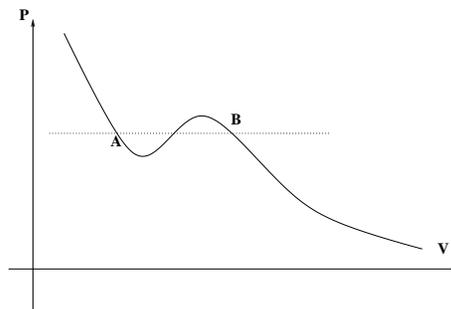
En este problema estudiamos dos implementaciones de una máquina ideal.

1. Consideramos primero un ciclo de Carnot trabajando con un gas ideal.
 - a) Describa las etapas de una máquina de Carnot, y gráfíquelas en un diagrama $T - S$, con sentido de giro.
 - b) En ese mismo diagrama, destaque el área correspondiente a trabajo entregado, explicando.
 - c) Defina y calcule la eficiencia de la máquina de Carnot, usando el diagrama $T - S$.
 - d) En que sentido se debe seguir el ciclo para que trabaje como refrigerador? Describa las etapas del ciclo de refrigeración.
 - e) Defina y calcule una eficiencia del ciclo de Carnot cuando funciona como refrigerador.
2. Consideramos ahora un ciclo de refrigeración trabajando con vapor de agua.
 - a) Demuestre que en el equilibrio vapor/agua sólo se puede especificar una variable intensiva, o sea que $P(T)$ (use de preferencia los argumentos que conducen a la regla de fases de Gibbs).
 - b) Queremos estimar la región de un diagrama $P - V$ donde coexistente vapor y agua, suponiendo que el agua se puede aproximar a un gas de Van der Waals, con una ecuación de estado

$$\left[P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - bN) = NkT.$$

Considere el punto A en la isoterma de Van der Waals (graficada esquemáticamente en la figura), donde la presión es la correspondiente al inicio de condensación, y un punto B donde todo el agua esta condensada. El calor absorbido por el gas en el tramo AB es el calor latente. Escriba una expresión para la variación de la energía interna del gas en los siguientes casos:

- 1) Si supone que la ecuación de Van der Waals es válida en el tramo AB .
- 2) Si recuerda que en coexistencia de fases, $P(T)$.

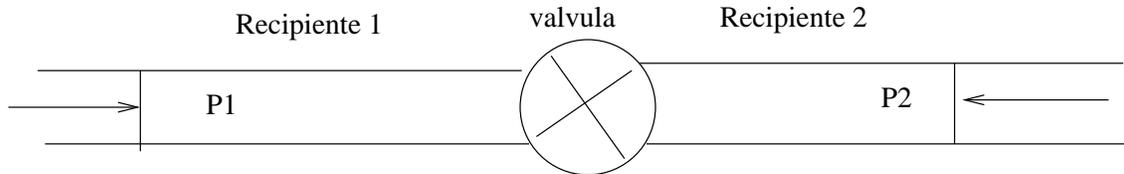


- c) Iguale las variaciones de energía en ambos casos, y concluya que para determinar los puntos A y B hay que requerir que las áreas encerradas entre la isobara AB y la isoterma de Van der Waals deben ser iguales (esta es la “construcción de Maxwell”).

- d) Dibuje en un diagrama $P - V$ un ciclo de Carnot de refrigeración, trabajando con la mezcla agua+vapor, usando compresiones y expansiones adiabáticas esquemáticas. Destaque la región de coexistencia vapor-líquido.

II Experimento de Joule-Thomson.

Consideramos el proceso indicado en la figura, en el cual un gas real es decomprimido **adiabáticamente** y cuasiestáticamente. La variación de volumen de gas en los recipientes es ΔV_1 y ΔV_2 . Unos pistones aseguran que ambos recipientes estén a presiones constantes P_1 y P_2 .



1. ¿Cual es la variación ΔE de energía interna del gas real?
2. ¿Cual es la variación ΔH de entalpía, $H = E + PV$? Concluya que este es un proceso isentálpico, con $dH = 0$.
3. Muestre que a presión constante, $\delta Q_P = \delta H$, y que el calor específico a presión constante, $C_P \equiv \delta Q_P/dT$, se escribe

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P.$$

4. Expanda $dH(T, P)$ y demuestre que

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = -\frac{1}{C_P} \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T.$$

5. Muestre que $dH = TdS + VdP$, y expanda $dS(T, P)$ para obtener

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T + V.$$

6. Use la relación de Gibbs-Duhem, $Nd\mu = -SdT + VdP$, para demostrar que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = -\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P.$$

¿Por qué es útil esta relación? Obtenga así que

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{1}{C_P} \left(T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P - V \right).$$

7. Calcule $\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H$ para un gas ideal, y para un gas real con una ecuación de estado dada por $PV = NkT + B(T)P$.
8. ¿Qué aplicación conoce para el experimento de Joule - Thomson?