

1.- Para elevar la temperatura en 1 K de un gas desconocido se necesita aportar 650 J de energía si se hace a volumen constante y 910 J si el proceso es a presión constante. ¿De qué gas se trata?

En el proceso a volumen constante la energía aportada aumenta la energía interna del gas,. En el proceso a presión constante se aumenta la energía libre del gas. Ambas magnitudes termodinámicas están relacionadas

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \Rightarrow 910 - 650 = 260 = p\Delta V = nR\Delta T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow n = \frac{260}{8,31 \cdot 1} = \frac{1000}{M} \Rightarrow M = \frac{8,31 \cdot 10^3}{260} = 32$$

El gas debe ser O₂.

2.-Diez moles de un gas se encuentran a la temperatura de 293 K y a la presión de 1 atmósfera. El calor específico de este gas a volumen constante es 19,6 J/molK. A dicho gas se le suministran 10^4 J de calor a presión constante. Calcular la variación de energía interna del gas y el trabajo ejecutado.

Dado que el calor se le suministra a presión constante la variación de entalpia del proceso vale $\Delta H = 10^4$ J.

$$\Delta H = 10^4 = nC_p(T_F - T_I) = n(C_v + R)(T_F - T_I) \Rightarrow T_F = \frac{\Delta H}{n(C_v + R)} + T_I \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_F = \frac{10^4}{10(19,6 + 8,3)} + 293 \approx 329\text{K}$$

$$\Delta U = nC_v(T_F - T_I) = 10 \cdot 19,6 \cdot 36 \approx 7,1 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow W = 7,1 \cdot 10^3 - 10^4 = -2,9 \cdot 10^3 \text{ J}$$

El criterio de signos utilizado es que lo que recibe el sistema es positivo y lo que desprende o ejecuta negativo.

3.- Un recipiente cilindro se encuentra dividido en dos mitades iguales mediante un pistón que carece de masa y puede moverse sin rozamiento.

Ambas mitades contienen el mismo gas ideal ($C_V = 20,9 \frac{J}{mol \cdot K}$) a la presión $P = 1 atm$, $T = 300K$ y $V = 5 L$. Las paredes del cilindro así como el pistón son impermeables al calor. El gas contenido en la mitad izquierda recibe calor mediante una resistencia eléctrica alojada en esa mitad, de modo que su temperatura se eleva a $T_1 = 500K$. El pistón se desplaza y comprime al gas de la parte derecha. a) Calcular la presión, temperatura y volumen de cada gas una vez alcanzado el equilibrio, b) determinar el calor recibido por el gas de la izquierda

a) El gas contenido en la parte derecha se comprime adiabáticamente, hasta alcanzar una presión que designamos con ρ , siendo su temperatura T_2 y su volumen V_2 . El gas de la parte izquierda, una vez alcanzado el equilibrio, se encuentra a la presión ρ , ocupa un volumen V_1 y su temperatura es $T_1 = 500K$.

Las ecuaciones que rigen el proceso son:

$$\left. \begin{aligned} 2V &= V_1 + V_2 & (1) \\ PV^\gamma &= \rho V_2^\gamma & (2) \\ \frac{PV}{T} &= \frac{\rho V_1}{T_1} & (3) \\ \frac{PV}{T} &= \frac{\rho V_2}{T_2} & (4) \end{aligned} \right\}$$

De la ecuación (4) despejamos V_2 y lo llevamos a la (2).

$$V_2 = \frac{PVT_2}{\rho T} \Rightarrow PV^\gamma = \rho \left(\frac{PVT_2}{\rho T} \right)^\gamma \Rightarrow PV^\gamma = \rho^{1-\gamma} \frac{P^\gamma V^\gamma T_2^\gamma}{T^\gamma} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \rho^{1-\gamma} T_2^\gamma \quad (5)$$

De la ecuación (5) despejamos T_2 y el resultado lo llevamos a la (4)

$$\frac{PV}{T} = \frac{\rho(2V - V_1)}{\left(\frac{P^{1-\gamma} T^\gamma}{\rho^{1-\gamma}} \right)^{\frac{1}{\gamma}}} \Rightarrow \frac{PV}{T} = \frac{\rho \cdot \rho^{\frac{1}{\gamma}} (2V - V_1)}{P^{\frac{1}{\gamma}} \cdot T} \Rightarrow P^{\frac{1}{\gamma}} V = \rho^{\frac{1}{\gamma}} (2V - V_1) \quad (6)$$

En la ecuación (6) sustituimos V_1 despejado de la (3)

$$P^{\frac{1}{\gamma}} V = \rho^{\frac{1}{\gamma}} \left(2V - \frac{PVT_1}{\rho T} \right) = 2V\rho^{\frac{1}{\gamma}} - \frac{\rho^{\frac{1}{\gamma}} PVT_1}{\rho T} = 2V\rho^{\frac{1}{\gamma}} - \frac{\rho^{\frac{1}{\gamma}-1} PVT_1}{T} \Rightarrow P^{\frac{1}{\gamma}} T = 2T\rho^{\frac{1}{\gamma}} - PT_1\rho^{\frac{1}{\gamma}-1}$$

La última ecuación solamente contiene como incógnita ρ , pero es necesario resolverla por tanteo. Sustituimos los valores numéricos

$$C_p - C_v = R \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{20,9 + 8,3}{20,9} = 1,4$$

$$300 = 2 \cdot 300 \cdot \rho^{0,714} - 500\rho^{-0,286} \Rightarrow 3 = 6\rho^{0,714} - 5\rho^{-0,286}$$

Damos valores a ρ

$\rho = 1,5 \text{ atm}$	8,014	-4,453	3,561 > 3
$\rho = 1,3 \text{ atm}$	7,236	-4,639	2,597 < 3
$\rho = 1,4 \text{ atm}$	7,629	-4,541	3,088 > 3
$\rho = 1,38 \text{ atm}$	7,551	-4,560	2,991 < 3

Tomamos como solución aproximada $\rho = 1,38 \text{ atm}$. Sustituyendo este valor en la ecuación (2)

$$1 \cdot 5^{1,4} = 1,38 \cdot V_2^{1,4} \Rightarrow V_2^{1,4} = 6,897 \Rightarrow V_2 = 3,97 \text{ L} \Rightarrow V_1 = 2 \cdot 5 - 3,97 = 6,03 \text{ L}$$

De la ecuación (4)

$$\frac{1 \cdot 5}{300} = \frac{1,38 \cdot 3,97}{T_2} \Rightarrow T_2 = 329 \text{ K}$$

b) El calor recibido por el gas de la izquierda sirve para aumentar su energía interna y realizar el trabajo de compresión sobre el segundo gas. Como se trata de un gas ideal su energía interna es solamente función de la temperatura

$$\Delta U = nC_v \Delta T = \frac{PV}{RT} C_v \Delta T = \frac{101325 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 300} 20,9 \cdot (500 - 300) = 850 \text{ J}$$

Para el gas de la derecha aplicamos el primer principio de la termodinámica

$$\Delta U_2 = Q + W$$

Como la transformación ha sido adiabática, $Q=0$, por tanto, el trabajo recibido por ese gas es igual a la variación de su energía interna y como es un gas ideal solo depende de la temperatura

$$\Delta U_2 = W = nC_v (T_2 - T) = \frac{101325 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 300} 20,9 (329 - 300) = 123 \text{ J}$$

El calor recibido es $850 + 123 = 973 \text{ J}$

4.- En un recipiente se colocan los líquidos inmiscibles tetracloruro de carbono (CCl_4) y agua (H_2O). La presión atmosférica es 1 atmósfera y a esta presión las temperaturas de ebullición para ambos líquidos son respectivamente $76,7^\circ\text{C}$ y 100°C . El recipiente se calienta de modo uniforme al baño María y la ebullición en la superficie de separación de los líquidos comienza a la temperatura de $65,5^\circ\text{C}$. Determínese en la fase vapor la relación en masa del tetracloruro de carbono al agua.

Datos. Presión de vapor del agua a $65,5^\circ\text{C} = 25,9 \text{ kPa}$

Masas atómicas $\text{C} = 12$, $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{Cl} = 35,5$

Para mezclas inmiscibles se produce la ebullición cuando la presión de vapor, suma de las presiones de vapor del tetracloruro y del agua, igualan a la presión exterior

$$p_{\text{ext}} = 101,3 \text{ kPa} = 25,9 \text{ kPa} + P_{\text{CCl}_4} \Rightarrow P_{\text{CCl}_4} = 101,3 - 25,9 = 75,4 \text{ kPa}$$

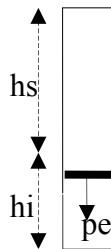
El número de moles de cada componente en la fase de vapor es directamente proporcional a las presiones de vapor

$$\frac{n(\text{CCl}_4)}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{p(\text{CCl}_4)}{p(\text{H}_2\text{O})} \Rightarrow \frac{n(\text{CCl}_4) \cdot M(\text{CCl}_4)}{n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CCl}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{p(\text{CCl}_4) \cdot M(\text{CCl}_4)}{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{m(\text{CCl}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{75,4 \cdot (12 + 4 \cdot 35,5)}{25,9 \cdot (2 \cdot 1 + 16)} = 24,9$$

5.- Un cilindro vertical de sección S y cerrado por los dos extremos, lleva en su interior incorporado un émbolo que se puede desplazar hacia arriba o hacia abajo con facilidad, de esta manera el cilindro queda dividido en dos cámaras, una superior, por encima del cilindro y otra inferior por debajo del mismo. La cámara superior contiene 1 mol de gas ideal a la temperatura de 300K y en la inferior 1 mol del mismo gas y a la misma temperatura; en estas circunstancias el volumen de la cámara superior es cuatro veces mayor que el de la inferior. Se pide para qué temperatura ocurre que el volumen de la cámara superior sea tres veces el de la inferior

Cuando la temperatura es 300K, designamos a la altura de la cámara superior por h_s y la inferior por h_i , siendo sus respectivos volúmenes Sh_s y Sh_i . Designamos con p_e el peso del émbolo



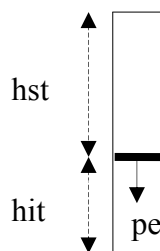
y con P_s y P_i las presiones en las dos cámaras. Aplicamos la ecuación de los gases perfectos

$$P_s \cdot S \cdot h_s = R \cdot 300 \quad ; \quad P_i \cdot S \cdot h_i = R \cdot 300 \Rightarrow \quad P_s \cdot S \cdot h_s = P_i \cdot S \cdot h_i \Rightarrow \quad P_s = P_i \frac{h_i}{h_s} = \frac{P_i}{4}$$

Se tiene que cumplir que la fuerza ejercida por el gas de la cámara superior más el peso del émbolo sea igual a la fuerza ejercida por el gas de la cámara inferior

$$P_s \cdot S + p_e = P_i \cdot S \Rightarrow \quad p_e = S(P_i - P_s) = 3S \cdot P_s \quad (1)$$

Para la nueva temperatura T , la relación de volúmenes es 3. Las alturas de las cámaras son h_{st} y h_{it} y las presiones de los gases P_{st} y P_{it} respectivamente.



Aplicando la ecuación de los gases

$$P_{st} \cdot S \cdot h_{st} = R \cdot T \quad ; \quad P_{it} \cdot S \cdot h_{it} = R \cdot T \Rightarrow \quad P_{st} \cdot S \cdot h_{st} = P_{it} \cdot S \cdot h_{it} \Rightarrow \quad P_{st} = P_{it} \frac{h_{it}}{h_{st}} = \frac{P_{it}}{3}$$

Se tiene que cumplir que la fuerza ejercida por el gas de la cámara superior más el peso del émbolo es igual a la fuerza ejercida por el gas de la cámara inferior

$$P_{st} \cdot S + p_e = P_{it} \cdot S \Rightarrow p_e = S(P_{it} - P_{st}) = 2S \cdot P_{st} \quad (2)$$

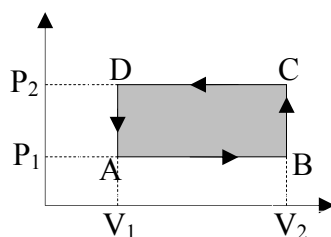
De las ecuaciones (1) y (2) se deduce: $3S \cdot P_s = 2S \cdot P_{st} \Rightarrow P_s = \frac{2}{3} P_{st}$

Se cumple la relación: $h_s + h_i = h_{st} + h_{it}$

$$h_s + h_i = h_{st} + h_{it} \Rightarrow \frac{R \cdot 300}{S \cdot P_s} + \frac{R \cdot 300}{S \cdot P_i} = \frac{R \cdot T}{S \cdot P_{st}} + \frac{R \cdot T}{S \cdot P_{it}} \Rightarrow \frac{300}{P_s} + \frac{300}{4P_s} = \frac{T}{P_{st}} + \frac{T}{3P_{st}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1500}{4P_s} = \frac{4T}{3P_{st}} \Rightarrow \frac{1500}{4 \cdot \frac{2}{3} P_{st}} = \frac{4T}{3P_{st}} \Rightarrow T = \frac{9 \cdot 1500}{32} = 421,9 \text{ K}$$

6.- Un mol de un gas ideal realiza el ciclo indicado en la figura inferior



Calcular para cada una de las transformaciones y para el ciclo completo el trabajo y el calor puesto en juego, expresando los resultados en función de los parámetros que aparecen en la figura y el coeficiente adiabático γ

El criterio de signos utilizado es que el trabajo y el calor son positivos cuando se dan al sistema desde el exterior y son negativos cuando el sistema los proporciona al exterior.

$$W_{AB} = -P_1(V_2 - V_1) ; W_{BC} = 0 ; W_{CD} = -P_2(V_1 - V_2) ; W_{DA} = 0$$

$$W_{\text{ciclo}} = W_{AB} + W_{CD} = -P_1(V_2 - V_1) - P_2(V_1 - V_2) = (V_1 - V_2)(P_1 - P_2) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow W_{\text{ciclo}} = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$$

El trabajo W_{AB} lo hace el sistema, el trabajo W_{CD} lo hace el exterior sobre el sistema
Según el primer principio de la termodinámica

$$\Delta H = Q_{P=\text{cte}} = \int_{T_A}^{T_B} C_p dT = C_p(T_B - T_A)$$

Según la ecuación de los gases perfectos:

$$P_1 V_1 = RT_A \quad \Rightarrow \quad T_A = \frac{P_1 V_1}{R} ; \quad P_1 V_2 = RT_B \quad ; \quad T_B = \frac{P_1 V_2}{R}$$

Transformación AB

$$\Delta H = Q_{P=\text{cte}} = \int_{T_A}^{T_B} C_p dT = C_p(T_B - T_A) = C_p \left(\frac{P_1 V_2}{R} - \frac{P_1 V_1}{R} \right) = \frac{C_p P_1}{R} (V_2 - V_1) =$$

$$= \frac{C_p}{C_p - C_v} P_1 (V_2 - V_1) = \frac{1}{1 - \frac{C_v}{C_p}} P_1 (V_2 - V_1) = \frac{1}{1 - \frac{1}{\gamma}} P_1 (V_2 - V_1) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 (V_2 - V_1)$$

Transformación BC

$$\begin{aligned}\Delta U = Q_{V=\text{cte}} &= \int_{T_B}^{T_C} C_V dT = C_V (T_C - T_B) = C_V \left(\frac{P_2 V_2}{R} - \frac{P_1 V_2}{R} \right) = \frac{C_V V_2}{R} (P_2 - P_1) = \\ &= \frac{C_V}{C_p - C_V} V_2 (P_2 - P_1) = \frac{1}{\frac{C_p}{C_V} - 1} V_2 (P_2 - P_1) = \frac{1}{\gamma - 1} V_2 (P_2 - P_1)\end{aligned}$$

Transformación CD

Por analogía con lo calculado para la transformación AB

$$\Delta H = Q_{P=\text{cte}} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_2 (V_1 - V_2)$$

Transformación DA

Por analogía con lo calculado para la transformación BC

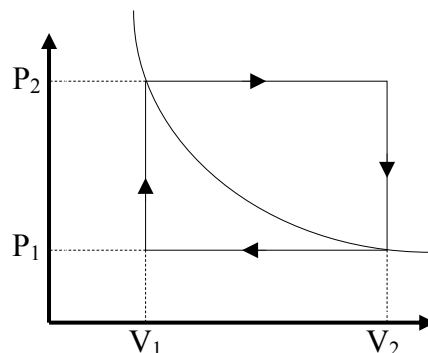
$$\Delta U = Q_{V=\text{cte}} = \frac{1}{\gamma - 1} V_1 (P_1 - P_2)$$

Para el ciclo completo

La variación de energía interna al realizar un ciclo es cero.

$$\Delta U = 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W = -(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) = (P_1 - P_2)(V_2 - V_1)$$

7.-Un mol de un gas perfecto describe el ciclo termodinámico indicado en la figura inferior



Los puntos de coordenadas (P_2, V_1) y (P_1, V_2) se encuentran sobre una isoterma de temperatura T_2 . Las otras temperaturas son T_1 y T_3 . Se pide el trabajo realizado en un ciclo en función de la constante R de los gases y las temperaturas T_1 y T_3 .

El trabajo se mide por el área abarcada por el ciclo

$$W = (P_2 - P_1) \cdot (V_2 - V_1) = P_2 V_2 - P_2 V_1 - P_1 V_2 + P_1 V_1 = RT_3 - RT_2 - RT_2 + RT_1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow W = R(T_3 + T_1) - 2RT_2 \quad (1)$$

Buscamos una relación entre T_2 con T_1 y T_3

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_1}{T_2} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad ; \quad \frac{P_1 V_2}{T_2} = \frac{P_2 V_2}{T_3} \Rightarrow \frac{P_1}{T_2} = \frac{P_2}{T_3}$$

A partir de las últimas ecuaciones se deduce que

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2}{T_3} \Rightarrow T_2 = \sqrt{T_1 T_3}$$

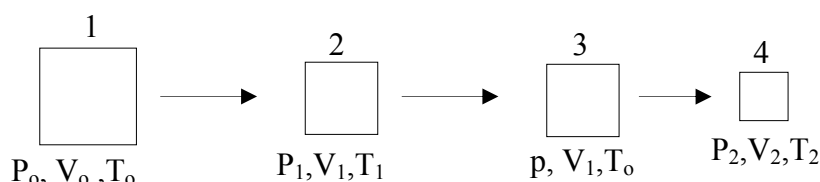
Llevando la ecuación anterior a la (1)

$$W = R(T_3 + T_1) - 2R\sqrt{T_1 T_3} = R(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_3})^2$$

8.-Se utilizan dos compresores para elevar la presión de un gas diatómico, para el que $C_v = \frac{5}{2}R$, de la forma siguiente:

El primer compresor reduce el volumen inicial de gas V_o hasta un volumen intermedio V_1 , después el gas comprimido se enfría a volumen constante hasta adquirir la temperatura inicial T_o , a continuación trabaja el segundo compresor que reduce el volumen del gas hasta V_2 . a) Calcular para que valor de V_1 expresado en función de V_o y V_2 , el trabajo total realizado por los compresores es el mínimo posible y cuál es su valor. b) Calcular también el trabajo que realiza cada compresor en el caso anterior.

a) El esquema de bloques inferior nos indica cómo es el proceso



De 1 a 2 se trata de un proceso adiabático en el que no hay intercambio de calor

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U = W \Rightarrow W_1 = nC_v(T_1 - T_o) \quad (1)$$

De 3 a 4 el proceso también es adiabático

$$W_2 = nC_v(T_2 - T_o) \quad (2)$$

El trabajo total es la suma de W_1 y W_2 .

La transformación de (1) a (2) es adiabática y combinando la ecuación de la adiabática $PV^\gamma = \text{Cte}$, y de los gases perfectos

$$P_o V_o^\gamma = P_1 V_1^\gamma \Rightarrow \frac{P_o}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_o}\right)^\gamma \quad ; \quad \frac{P_o V_o}{T_o} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \Rightarrow \frac{P_o}{P_1} = \frac{V_1 T_o}{V_o T_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V_1}{V_o}\right)^\gamma = \frac{V_1 T_o}{V_o T_1} \Rightarrow \frac{T_o}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_o}\right)^{\gamma-1}$$

Sustituyendo en la ecuación (1)

$$W_1 = n C_v \left[T_o \left(\frac{V_o}{V_1} \right)^{\gamma-1} - T_o \right] = n C_v T_o \left[\left(\frac{V_o}{V_1} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \quad (4)$$

Para el proceso de 3 a 4 el cálculo es análogo

$$W_2 = n C_v T_o \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \quad (5)$$

El trabajo total:

$$W_T = n C_v T_o \left[\left(\frac{V_o}{V_1} \right)^{\gamma-1} + \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 2 \right]$$

De la expresión anterior se deduce que para que el trabajo sea mínimo, lo que está dentro del paréntesis cuadrado debe de ser mínimo. Para calcular este mínimo derivamos la expresión del paréntesis cuadrado respecto de V_1 e igualamos a cero.

$$\begin{aligned} & \frac{-V_o^{\gamma-1}(\gamma-1)V_1^{\gamma-2}}{\left[(V_1)^{\gamma-1} \right]^2} + \frac{V_2^{\gamma-1}(\gamma-1)V_1^{\gamma-2}}{\left[(V_2)^{\gamma-1} \right]^2} = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow & \frac{\left[-V_o^{\gamma-1}(\gamma-1)V_1^{\gamma-2} \right] \left[(V_2)^{\gamma-1} \right]^2 + \left[V_2^{\gamma-1}(\gamma-1)V_1^{\gamma-2} \right] \left[(V_1)^{\gamma-1} \right]^2}{\left[(V_1)^{\gamma-1} \right]^2 \left[(V_2)^{\gamma-1} \right]^2} = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow & \left[V_o^{\gamma-1} V_1^{\gamma-2} \right] \left[(V_2)^{\gamma-1} \right]^2 = \left[V_2^{\gamma-1} V_1^{\gamma-2} \right] \left[(V_1)^{\gamma-1} \right]^2 \Rightarrow \left[V_o^{\gamma-1} \right] \left[(V_2)^{\gamma-1} \right] = \left[(V_1)^{\gamma-1} \right]^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow & \left(V_o^{\gamma-1} \right) \left(V_2^{\gamma-1} \right) = (V_1)^{\gamma-1} \cdot (V_1)^{\gamma-1} \Rightarrow V_o V_2 = V_1^2 \Rightarrow V_1 = \sqrt{V_o V_2} \quad (3) \end{aligned}$$

Sustituyendo esta última ecuación en el trabajo total tendremos el trabajo mínimo

$$\begin{aligned} W_T &= n C_v T_o \left[\frac{V_o^{\gamma-1}}{\left((V_o V_2)^{\frac{\gamma-1}{2}} \right)} + \frac{(V_o V_2)^{\frac{\gamma-1}{2}}}{V_2^{\gamma-1}} - 2 \right] = n C_v T_o \left[\frac{V_o^{\frac{\gamma-1}{2}}}{V_2^{\frac{\gamma-1}{2}}} + \frac{V_o^{\frac{\gamma-1}{2}}}{V_2^{\frac{\gamma-1}{2}}} - 2 \right] = \\ &= n C_v T_o \left[\frac{2V_o^{\frac{\gamma-1}{2}}}{V_2^{\frac{\gamma-1}{2}}} - 2 \right] = n T_o \frac{5}{2} R \left[2 \left(\frac{V_o}{V_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} - 2 \right] = 5 P_o V_o \left[\left(\frac{V_o}{V_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} - 1 \right] \end{aligned}$$

b) En las ecuaciones (4) y (5) sustituimos la (3)

$$W_1 = n C_v T_0 \left[\frac{V_0^{\gamma-1}}{[V_0 V_2]^{\frac{\gamma-1}{2}}} - 1 \right] = n C_v T_0 \left[\left(\frac{V_0}{V_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} - 1 \right]$$

$$W_2 = n C_v T_0 \left[\frac{[V_0 V_2]^{\frac{\gamma-1}{2}}}{V_2^{\gamma-1}} - 1 \right] = n C_v T_0 \left[\left(\frac{V_0}{V_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} - 1 \right]$$

Los trabajos de ambos compresores son iguales.

9.- Dos gases ideales, uno monoatómico y el otro diatómico, están mezclados para formar un gas de comportamiento ideal. La ecuación que rige un proceso adiabático de esta mezcla de gases es : PV^χ , donde $\chi = \frac{11}{7}$. Sean n_1 el número de moles del gas monoatómico y n_2 del gas diatómico en la mezcla. Determinar la relación $\frac{n_1}{n_2}$.

Imaginemos que los gases están en compartimientos diferentes, separados por un tabique pero a la misma presión P y temperatura T , el gas monoatómico ocupa un volumen V_1 y el diatómico V_2 . Luego, se rompe el tabique de separación y los gases se mezclan. Al ser gases de comportamiento ideal el volumen resultante es la suma de V_1+V_2 .

Designaremos respectivamente los calores específicos de cada gas a volumen y presión constante, como: $C_V(1)$; $C_P(1)$ y $C_V(2)$; $C_P(2)$.

Teniendo en cuenta que la energía interna y la entalpía son magnitudes extensivas, la energía interna de la mezcla es la suma de las energías internas de cada gas y la entalpía es la suma de las entalpías de cada gas.

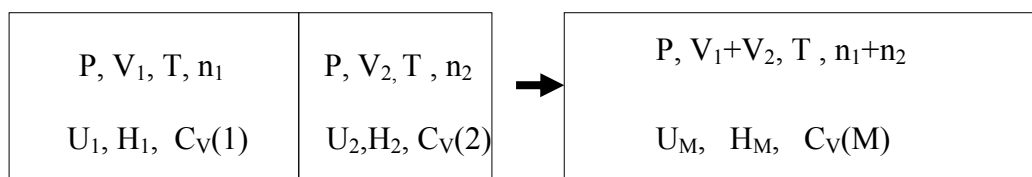


Fig.1

La energía interna de cada uno de los gases es:

$$U_1 = n_1 C_V(1) \cdot (T - T_0) ; U_2 = n_2 C_V(2) \cdot (T - T_0)$$

Siendo T , la temperatura del gas y T_0 la temperatura de referencia a la cual se le da el valor nulo a la energía interna .

Designando como $C_V(M)$ al calor específico a volumen constante de la mezcla y con U_M a su energía interna, resulta:

$$U_M = (n_1 + n_2) C_V(M) \cdot (T - T_0)$$

$$n_1 C_V(1) \cdot (T - T_0) + n_2 C_V(2) \cdot (T - T_0) = (n_1 + n_2) C_V(M) \cdot (T - T_0) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_V(M) = \frac{n_1 C_V(1) + n_2 C_V(2)}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

La entalpía de cada uno de los gases es:

$$H_1 = n_1 C_P(1) \cdot (T - T_X) ; H_2 = n_2 C_P(2) \cdot (T - T_X)$$

Siendo T , la temperatura del gas y T_X la temperatura de referencia a la cual se le da el valor nulo de la entalpía. Designamos con $C_p(M)$ al calor específico a presión constante de la mezcla.

La entalpía de la mezcla $H_M = (n_1 + n_2)C_p(M) \cdot (T - T_X)$

$$n_1 C_p(1) \cdot (T - T_X) + n_2 C_p(2) \cdot (T - T_X) = (n_1 + n_2) C_p(M) \cdot (T - T_X) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_p(M) = \frac{n_1 C_p(1) + n_2 C_p(2)}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

Dividiendo la ecuación (2) por la (1)

$$\frac{C_p(M)}{C_v(M)} = \chi = \frac{11}{7} = \frac{n_1 C_p(1) + n_2 C_p(2)}{n_1 C_v(1) + n_2 C_v(2)} \quad (3)$$

Para los gases ideales se cumple: $C_p - C_v = R$, y además para los gases monoatómicos

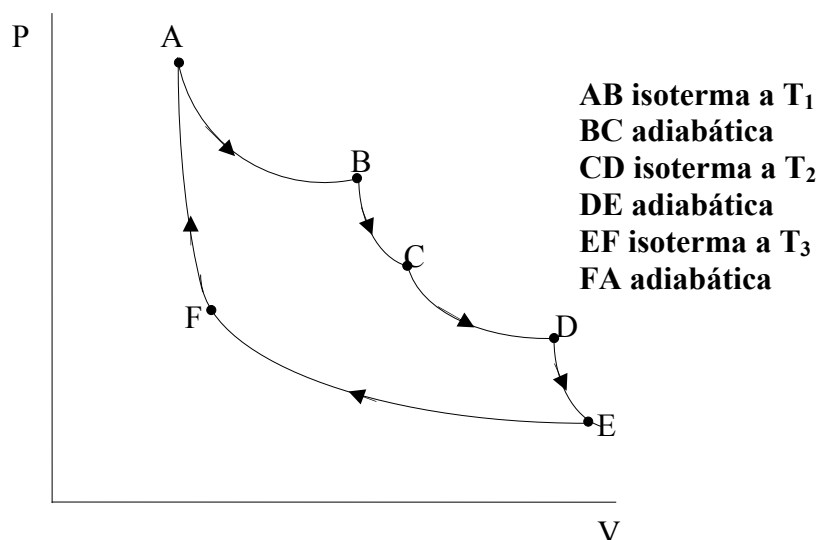
$C_v = \frac{3}{2}R$ y para los diatómicos, $C_v = \frac{5}{2}R$, por lo que la ecuación (3) queda así:

$$\frac{C_p(M)}{C_v(M)} = \chi = \frac{11}{7} = \frac{n_1 C_p(1) + n_2 C_p(2)}{n_1 C_v(1) + n_2 C_v(2)} = \frac{n_1 R + n_1 C_v(1) + n_2 R + n_2 C_v(2)}{n_1 C_v(1) + n_2 C_v(2)} \Rightarrow$$

$$\frac{11}{7} = \frac{n_1 R + n_1 \frac{3}{2}R + n_2 R + n_2 \frac{5}{2}R}{n_1 \frac{3}{2}R + n_2 \frac{5}{2}R} = \frac{n_1 \frac{5}{2} + n_2 \frac{7}{2}}{n_1 \frac{3}{2} + n_2 \frac{5}{2}} = \frac{\frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{5}{2} + \frac{7}{2}}{\frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{3}{2} + \frac{5}{2}} \Rightarrow$$

$$\frac{11}{7} = \frac{5 \frac{n_1}{n_2} + 7}{3 \frac{n_1}{n_2} + 5} \Rightarrow 33 \frac{n_1}{n_2} + 55 = 35 \frac{n_1}{n_2} + 49 \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = 3$$

10.-Un gas perfecto realiza un ciclo termodinámico compuesto de isotermas y adiabáticas, tal como indica la figura. Las isotermas se verifican a las temperaturas T_1 , T_2 y T_3 . En cada expansión isoterma la relación de volúmenes final e inicial es: $V_{Final} = \beta V_{Inicial}$. Calcular el rendimiento termodinámico del citado ciclo.



El primer principio lo escribimos $\Delta U = Q + W$, por tanto los valores positivos de Q y W indican que el calor y el trabajo se dan al sistema desde el exterior, y los valores negativos que los cede el sistema a los alrededores.

Isoterma AB

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{R T_1}{V} dV = -R T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta U_{AB} = 0 = Q_{AB} + W_{AB} \Rightarrow Q_{AB} = R T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Q_{AB} es positivo pues $V_B > V_A$ y el \ln resulta positivo.

Adiabática BC

$$\Delta U_{BC} = C_V (T_2 - T_1) = Q_{BC} + W_{BC} \Rightarrow W_{BC} = C_V (T_2 - T_1)$$

Isoterma CD

$$W_{CD} = - \int_{V_C}^{V_D} P dV = - \int_{V_C}^{V_D} \frac{R T_2}{V} dV = -R T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\Delta U_{CD} = 0 = Q_{CD} + W_{CD} \Rightarrow Q_{CD} = R T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Q_{CD} es positivo pues $V_D > V_C$ y el \ln resulta positivo

Adiabática DE

$$\Delta U_{DE} = C_V (T_3 - T_2) = Q_{DE} + W_{DE} \Rightarrow W_{DE} = C_V (T_3 - T_2)$$

Isoterma EF

$$W_{EF} = - \int_{V_E}^{V_F} P dV = - \int_{V_E}^{V_F} \frac{R T_3}{V} dV = -R T_3 \ln \frac{V_F}{V_E}$$

$$\Delta U_{EF} = 0 = Q_{EF} + W_{EF} \Rightarrow Q_{EF} = R T_3 \ln \frac{V_F}{V_E}$$

Siendo Q_{EF} un calor negativo y por lo tanto cedido, al ser $V_F < V_E$ es el ln negativo.

Adiabática FA

$$\Delta U_{FA} = C_V (T_3 - T_1) = Q_{FA} + W_{FA} \Rightarrow W_{FA} = C_V (T_3 - T_1)$$

La suma de los trabajos efectuados durante el ciclo

$$W = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} - RT_3 \ln \frac{V_F}{V_E} + C_V (T_2 - T_1) + C_V (T_3 - T_2) + C_V (T_1 - T_3) \Rightarrow$$

$$W = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} - RT_3 \ln \frac{V_F}{V_E}$$

Los calores recibidos por el sistema son solo los que tienen signo positivo

$$Q = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

La relación entre los volúmenes es: $V_B = \beta V_A$; $V_D = \beta V_C$

Para calcular la relación entre V_E y V_F , supongamos un ciclo que comienza en C sigue por D y E, luego por la isoterma EF hasta un punto X de esa isoterma y se cierra por una adiabática entre X y C. Entre E y X es una compresión, el volumen en X es menor que en E, por tanto: $V_E = \beta V_X$, entre X y F también es una compresión, por lo que

$$V_X = \beta V_F \Rightarrow \frac{V_E}{\beta} = \beta V_F \Rightarrow V_E = \beta^2 V_F$$

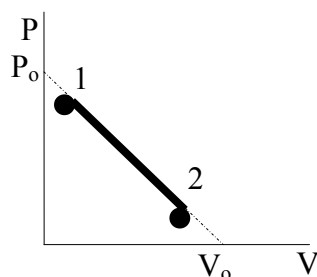
Llevando estas relaciones de los volúmenes a la ecuación del trabajo

$$W = -R T_1 \ln \beta - R T_2 \ln \beta - R T_3 \ln \frac{1}{\beta^2} = -R \ln \beta (T_1 + T_2 - 2T_3)$$

El rendimiento del ciclo es el cociente entre el trabajo y el calor recibido. El signo menos que aparece en la expresión anterior indica el trabajo realizado por el ciclo sobre los alrededores

$$\eta = \frac{R \ln \beta (T_1 + T_2 - 2T_3)}{RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}} = \frac{R \ln \beta (T_1 + T_2 - 2T_3)}{RT_1 \ln \beta + RT_2 \ln \beta} = \frac{T_1 + T_2}{T_1 + T_2} - \frac{2T_3}{T_1 + T_2} = 1 - \frac{2T_3}{T_1 + T_2}$$

11.-Un mol de un gas ideal monoatómico ($C_V = 3/2 R$) ejecuta un proceso desde 1 a 2 tal como se indica en el esquema inferior.



a) Encontrar la máxima temperatura del gas durante el citado proceso.

b) Determinar para qué valor del volumen, Q es máximo.

c) Dibujar las gráficas $T-V$ y $Q-V$ cuando $P_0 = 10 \text{ atm}$, $V_0 = 20 \text{ L}$, $P_1 = 8 \text{ atm}$ y $P_2 = 2 \text{ atm}$.

a) Designamos con P_x, V_x y T_x a las variables del gas para un punto cualquiera comprendido entre 1 y 2. De la figura 1 se deduce:

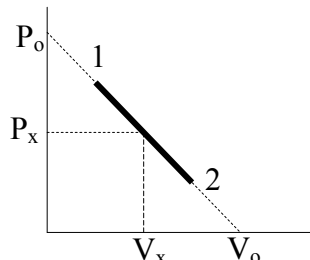


Fig.1

$$\frac{P_0}{V_0} = \frac{P_0 - P_x}{V_x} \Rightarrow \frac{P_0}{V_0} V_x = P_0 - P_x \quad (1)$$

De acuerdo con la ecuación de los gases perfectos $P_x V_x = RT_x$. Sustituyendo en (1)

$$\frac{P_0}{V_0} V_x = P_0 - \frac{RT_x}{V_x} \Rightarrow \frac{P_0}{V_0} V_x^2 = P_0 V_x - RT_x \Rightarrow T_x = \frac{P_0 V_x}{R} - \frac{P_0}{V_0} \frac{V_x^2}{R} \quad (2)$$

Como nos piden la temperatura máxima derivamos la ecuación anterior respecto de V_x e igualamos a cero.

$$\frac{dT_x}{dV_x} = \frac{P_0}{R} - \frac{2P_0}{V_0 R} V_x = 0 \Rightarrow 1 - \frac{2V_x}{V_0} = 0 \Rightarrow V_x = \frac{V_0}{2}$$

$$T_x = \frac{P_o V_x}{R} - \frac{P_o V_x^2}{V_o R} = \frac{P_o V_o}{2R} - \frac{P_o V_o^2}{V_o 4R} \Rightarrow T_x = \frac{P_o V_o}{4R}$$

El valor de la presión es:

$$P_x = \frac{RT_x}{V_x} = \frac{R \frac{P_o V_o}{4R}}{\frac{V_o}{2}} = \frac{P_o}{2}$$

En el punto medio de los valores P_o y V_o se produce la temperatura máxima.

b) Calculamos cómo evoluciona Q en función de la presión, para ello hacemos uso del primer principio de la Termodinámica, escrito en la forma $\Delta U = Q + W$, lo que supone que si Q y W son positivos los recibe el sistema y si son negativos los emite el sistema a los alrededores.

$$W = -\int P_x dV_x$$

Volviendo a la figura 1.

$$\frac{P_o}{V_o} = \frac{P_o - P_x}{V_x} \Rightarrow V_x = \frac{(P_o - P_x)V_o}{P_o} = 1 - \frac{P_x V_o}{P_o} \Rightarrow dV_x = -\frac{V_o}{P_o} dP_x$$

$$W = -\int P_x dV_x = +\int P_x \frac{V_o}{P_o} dP_x = \frac{V_o}{P_o} \frac{P_x^2}{2} + Cte; \quad \text{cuando } P_x = P_1 \rightarrow W = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Cte = -\frac{V_o P_1^2}{P_o 2} \Rightarrow W = \frac{V_o}{2P_o} (P_x^2 - P_1^2)$$

Para un gas perfecto

$$\Delta U = C_v (T_x - T_1) = \frac{3}{2} R \left(\frac{P_x V_x}{R} - \frac{P_1 V_1}{R} \right) = \frac{3}{2} (P_x V_x - P_1 V_1) = Q + \frac{V_o}{2P_o} (P_x^2 - P_1^2) \Rightarrow$$

$$Q = \frac{3}{2} (P_x V_x - P_1 V_1) - \frac{V_o}{2P_o} (P_x^2 - P_1^2) = \frac{3}{2} \left(P_x \frac{(P_o - P_x)V_o}{P_o} - P_1 V_1 \right) - \frac{V_o}{2P_o} (P_x^2 - P_1^2) \Rightarrow$$

$$Q = \frac{3}{2} \left[P_x V_o \left(1 - \frac{P_x}{P_o} \right) - P_1 V_1 \right] - \frac{V_o}{2P_o} (P_x^2 - P_1^2) \quad (3)$$

Para calcular el valor máximo de Q derivamos la expresión anterior respecto de P_x e igualamos a cero.

$$\frac{dQ}{dP_x} = \frac{3}{2} \left[P_x V_0 \left(-\frac{1}{P_0} \right) + \left(1 - \frac{P_x}{P_0} \right) V_0 \right] - \frac{V_0}{2P_0} 2P_x = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} \left(-\frac{P_x V_0}{P_0} + V_0 - \frac{P_x V_0}{P_0} \right) = \frac{P_x V_0}{P_0} \Rightarrow \frac{3}{2} V_0 = \frac{4P_x V_0}{P_0} \Rightarrow P_x = \frac{3}{8} P_0$$

Para hallar el volumen sustituimos en la ecuación (1)

$$\frac{P_0}{V_0} V_x = P_0 - P_x \Rightarrow \frac{P_0}{V_0} V_x = P_0 - \frac{3P_0}{8} = \frac{5P_0}{8} \Rightarrow V_x = \frac{5V_0}{8}$$

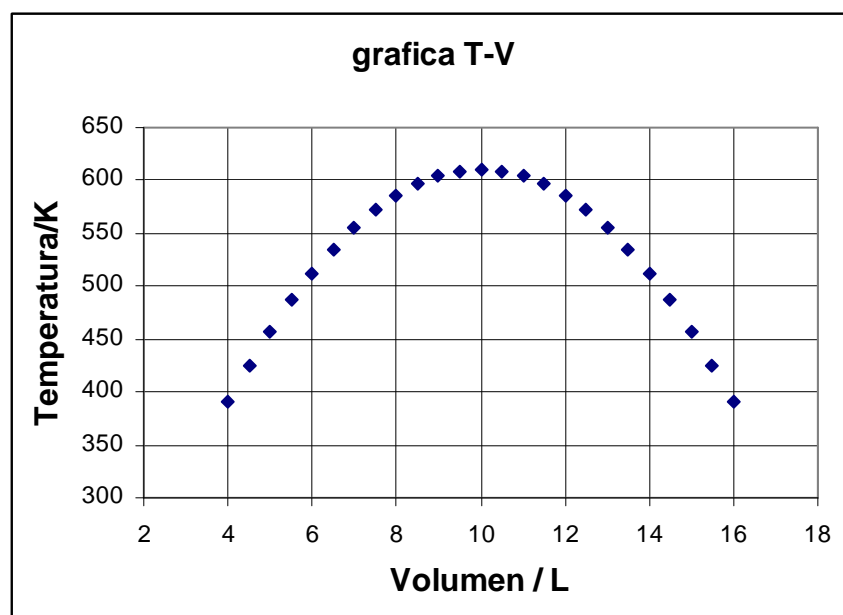
Para hallar la temperatura aplicamos la ecuación de los gases perfectos

$$T_x = \frac{P_x V_x}{R} = \frac{\frac{3P_0}{8} \cdot \frac{5V_0}{8}}{R} = \frac{15P_0 V_0}{64R}$$

c) Para construir la gráfica T frente a V, recurrimos a la ecuación (2).

$$T_x = \frac{P_0 V_x}{R} - \frac{P_0 V_x^2}{V_0 R} = \frac{10 \cdot V_x}{0,082} - \frac{10}{20 \cdot 0,082} V_x^2 = 122 V_x - 6,1 V_x^2$$

El intervalo de V_x se obtiene aplicando la ecuación (1), resulta: para $P_1 = 8 \text{ atm}$, $V_1 = 4 \text{ L}$ y para $P_2 = 2 \text{ atm}$, $V_2 = 16 \text{ L}$



Para construir la gráfica Q frente a V, recurrimos a la ecuación (3).

$$Q = \frac{3}{2} \left[P_x V_o \left(1 - \frac{P_x}{P_o} \right) - P_1 V_1 \right] - \frac{V_o}{2P_o} (P_x^2 - P_1^2) = \frac{3}{2} \left[P_x V_o - \frac{P_x^2 V_o}{P_o} - P_1 V_1 \right] - \frac{V_o P_x^2}{2P_o} + \frac{V_o P_1^2}{2P_o}$$

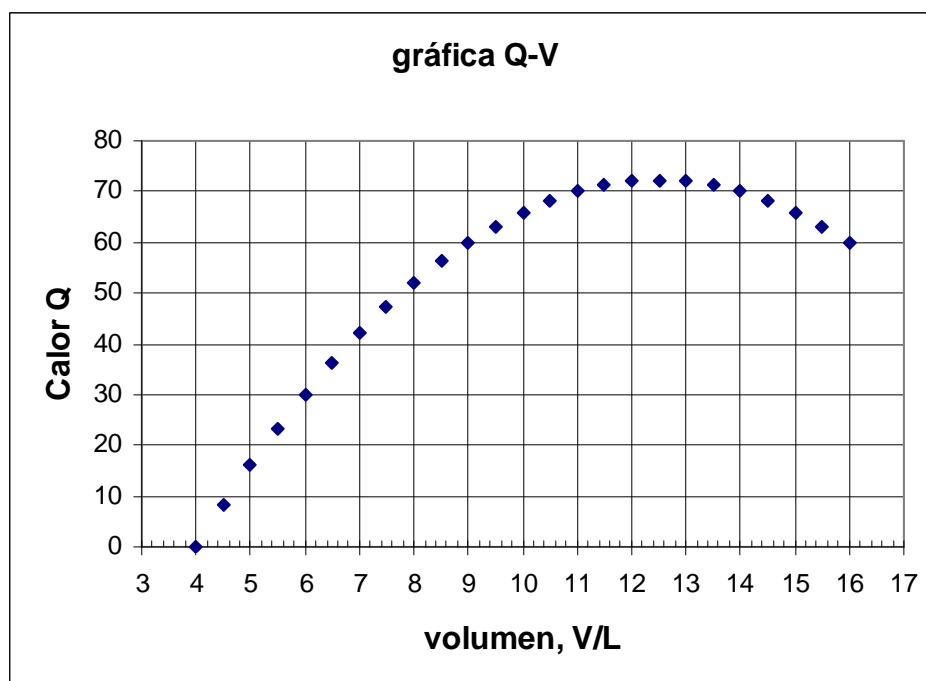
$$Q = \frac{3}{2} [20P_x - 2P_x^2 - 32] - P_x^2 + 64 = 30P_x - 4P_x^2 + 16$$

A partir de la ecuación (1);

$$\frac{P_o}{V_o} V_x = P_o - P_x \Rightarrow P_x = P_o \left(1 - \frac{V_x}{V_o} \right) = 10 \left(1 - \frac{V_x}{20} \right) = 10 - \frac{V_x}{2}$$

Sustituyendo en Q

$$Q = 30 \left(10 - \frac{V_x}{2} \right) - 4 \left(100 + \frac{V_x^2}{4} - 10V_x \right) + 16 = -84 + 25V_x - V_x^2$$



12.-Un mol de gas perfecto con coeficiente adiabático γ se expansionó de forma reversible según la ley $p = kV$, donde k es una constante. El volumen inicial del gas es V_0 . Como resultado de la expansión el volumen final alcanzado por el gas es nV_0 . a) Calcular: a) el incremento de energía interna del gas. b) El trabajo realizado por dicho gas. c) Su capacidad calorífica molar para este proceso.

a) Calculamos la presión, volumen y temperatura del gas al principio y al final de la expansión:

Inicial: $p_0 = kV_0$, V_0 , T_0 ; Final: $p_f = kV_f = knV_0$, $V_f = nV_0$,

Para calcular la temperatura final aplicamos la ley de los gases perfectos

$$\frac{kV_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{knV_0 \cdot nV_0}{T_f} \Rightarrow T_f = n^2 T_0$$

La variación de energía interna para un gas perfecto es:

$$\Delta U = C_v(T_f - T_0) = C_v(n^2 T_0 - T_0) = C_v T_0 (n^2 - 1)$$

Para un gas ideal $C_p - C_v = R$; $\frac{C_p}{C_v} = \gamma \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$

$$\Delta U = C_v T_0 (n^2 - 1) = \frac{RT_0}{\gamma - 1} (n^2 - 1) = \frac{p_0 V_0}{\gamma - 1} (n^2 - 1) = \frac{k V_0^2}{\gamma - 1} (n^2 - 1)$$

$$b) \quad W = - \int_{V_0}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_0}^{V_f} P_{\text{gas}} dV = - \int_{V_0}^{nV_0} kV dV = -k \left[\frac{n^2 V_0^2}{2} - \frac{V_0^2}{2} \right] = \frac{k V_0^2}{2} (1 - n^2)$$

dado que $n > 1$, W es negativo, lo cual indica que el trabajo lo realiza el sistema al exterior.

c) A partir del primer principio $\Delta U = Q + W$, utilizando como criterio de signos que Q y W son positivos cuando sobre el sistema y desde el exterior se aporta trabajo o calor

$$Q = \Delta U - W = \frac{kV_0^2}{\gamma - 1} (n^2 - 1) - \frac{kV_0^2}{2} (1 - n^2) = kV_0^2 (n^2 - 1) \left(\frac{1}{\gamma - 1} + \frac{1}{2} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Q = kV_0^2 (n^2 - 1) \left(\frac{2 + \gamma - 1}{2(\gamma - 1)} \right) = kV_0^2 (n^2 - 1) \left(\frac{1 + \gamma}{2(\gamma - 1)} \right)$$

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\frac{kV_o^2}{2}(n^2 - 1)\left(\frac{1+\gamma}{\gamma-1}\right)}{n^2T_o - T_o} = \frac{kV_o^2}{2T_o}\left(\frac{1+\gamma}{\gamma-1}\right)$$

Para un gas perfecto: $PV = RT \Rightarrow p_o V_o = RT_o \Rightarrow kV_o^2 = RT_o$

$$C = \frac{kV_o^2}{2T_o}\left(\frac{1+\gamma}{\gamma-1}\right) = \frac{R}{2}\left(\frac{1+\gamma}{\gamma-1}\right)$$

13.-Un gas perfecto contiene n moles. Dicho gas se enfría a volumen constante y a continuación se expande a presión constante hasta que su temperatura es igual a la inicial y su presión varió k veces la inicial. Se pide el cambio de entropía que ocurre en el proceso total.

Designamos con P_1 , V_1 y T_1 las condiciones iniciales del gas (estado 1). Al enfriarlo isocóricamente (estado 2) sus variables son P_2, V_1, T_2 , después del proceso isobárico, las coordenadas termodinámicas del gas son: $P_3 = P_2 = \frac{P_1}{k}$, V_3 , T_1 (estado 3).

El proceso del estado 1 al estado 2 se produce con variación de la presión y de la temperatura

De acuerdo con el primer principio $dU = \delta Q + \delta W$. Recordando que $dS = \frac{\delta Q}{T}$, y $\delta W = -p dV = -\frac{RT}{V} dV$, resulta:

$$dU = T dS - RT \frac{dV}{V} = C_v dT \Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Aplicando la ecuación anterior para el proceso del estado 1 al 2.

$$S_2 - S_1 = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

El proceso del estado 2 al estado 3 se produce con variación de la temperatura y del volumen.

$$dU = T dS - p dV = C_v dT ; \quad T dS - \frac{RT}{V} dV = C_v dT \Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Aplicando la ecuación anterior para el proceso del estado 2 al 3.

$$S_3 - S_2 = nC_v \ln \frac{T_3}{T_2} + nR \ln \frac{V_3}{V_2} \quad (2)$$

Sumamos las ecuaciones (1) y (2).

$$S_3 - S_1 = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{T_3}{T_2} + R \ln \frac{V_3}{V_2} \right) \quad (3)$$

Según la ley de los gases perfectos

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_1}{k P_1} = \frac{1}{k} \quad \text{y} \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \frac{\frac{P_1}{k} V_3}{T_1} \Rightarrow V_3 = k V_1$$

Sustituyendo en la ecuación (3)

$$S_3 - S_1 = n \left(C_v \ln \frac{1}{k} + R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{T_1}{T_2} + R \ln \frac{k V_1}{V_2} \right)$$

$$S_3 - S_1 = n R \left(\ln \frac{V_2}{V_1} - \ln \frac{V_2}{k V_1} \right) = n R \ln k$$

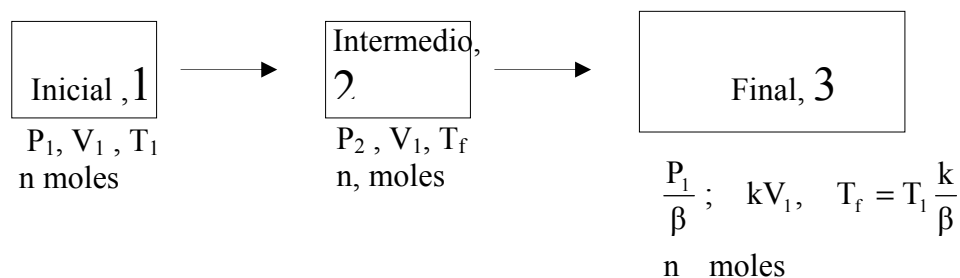
14.-Calcular el aumento de entropía de n moles de un gas perfecto cuyo exponente adiabático es γ si el gas sufre un proceso por el que su volumen aumenta k veces y su presión disminuye β veces.

Hacer el cálculo para $n = 2$ moles, $\gamma = 1,30$, $k = 2$, $\beta = 3$.

En el estado inicial, las coordenadas del gas son: P_1 , V_1 y T_1 y en el estado final $\frac{P_1}{\beta}$, kV_1 ; T_f . la relación entre ambos estado es:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{\frac{P_1}{\beta} \cdot k V_1}{T_f} \Rightarrow T_f = T_1 \frac{k}{\beta}$$

Para calcular el aumento de entropía podemos establecer caminos entre el estado inicial y el final ya que la entropía es función de estado y no depende del camino seguido sino del estado inicial y final.



Desde el estado 1 al 2 el gas evoluciona cambiando su presión y temperatura y manteniendo constante su volumen

De acuerdo con el primer principio $dU = \delta Q_R + \delta W$. Recordando que $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$, y $\delta W = -p dV = -\frac{RT}{V} dV$, resulta:

$$dU = T dS - RT \frac{dV}{V} = C_V dT \Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (1)$$

Para un mol de gas

$$PV = RT \Rightarrow P dP + V dV = R dT \Rightarrow \frac{P dP}{PV} + \frac{V dV}{PV} = \frac{R}{PV} dT \Rightarrow \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_V \frac{dT}{T} + R \left(\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (2)$$

Aplicamos la ecuación (2) para n moles de gas entre los estados 1 y 2.

$$S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} = nC_p \ln \frac{T_1 \frac{k}{\beta}}{T_1} - nR \ln \frac{\frac{RT_1 \frac{k}{\beta}}{V_1}}{\frac{RT_1}{V_1}} = nC_p \ln \frac{k}{\beta} - nR \ln \frac{k}{\beta} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 = nC_v \ln \frac{k}{\beta}$$

Desde el estado 2 al 3 el gas evoluciona cambiando su presión y volumen y manteniendo constante su temperatura.. Sustituyendo en (1)

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_v \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) + R \frac{dV}{V} = C_v \frac{dP}{P} + C_p \frac{dV}{V} \quad (3)$$

Aplicamos la ecuación (3) para n moles de gas entre los estados 2 y 3.

$$S_3 - S_2 = nC_v \ln \frac{P_1}{P_2} + nC_p \ln \frac{kV_1}{V_1} = nC_v \ln \frac{\frac{nRT_1}{\beta V_1}}{\frac{nRT_f}{V_1}} + nC_p \ln k = nC_v \ln \frac{T_1}{\beta T_1 \frac{k}{\beta}} + nC_p \ln k$$

$$S_3 - S_2 = nC_v \ln \frac{1}{k} + nC_p \ln k$$

$$(S_3 - S_2) + (S_2 - S_1) = S_3 - S_1 = nC_v \ln \frac{1}{k} + nC_p \ln k + nC_v \ln \frac{k}{\beta} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_3 - S_1 = n(-C_v \ln k + C_p \ln k + C_v \ln k - C_v \ln \beta) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_3 - S_1 = n(C_p \ln k - C_v \ln \beta) = n(C_v \ln k + R \ln k - C_v \ln k)$$

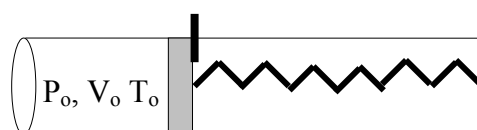
La diferencia de las capacidades caloríficas es igual a R

$$C_p - C_v = R \Rightarrow \frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{R}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$S_3 - S_1 = n \left(\frac{R}{\gamma - 1} \ln k + R \ln k - \frac{R}{\gamma - 1} \ln \beta \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} [\ln k + (\gamma - 1) \ln k - \ln \beta] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_3 - S_1 = \frac{nR}{\gamma - 1} (\gamma \ln k - \ln \beta) = \frac{2 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{1,30 - 1} (1,30 \cdot \ln 2 - \ln 3) = -10,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

15.- En la figura inferior el cilindro lleva un émbolo que se puede desplazar sin rozamiento. Inicialmente el émbolo se encuentra sujeto y el muelle tiene su longitud natural (no está estirado ni comprimido). En la parte izquierda existe un mol de gas perfecto cuyas coordenadas termodinámicas son (P_o, T_o, V_o) . En la parte derecha se ha hecho el vacío y el sistema está termoaislado. Si se deja en libertad el émbolo, el gas adquiere un volumen $2V_o$. Calcular los valores de la temperatura y presión del gas, suponiendo despreciables los calores específicos del émbolo y del cilindro.

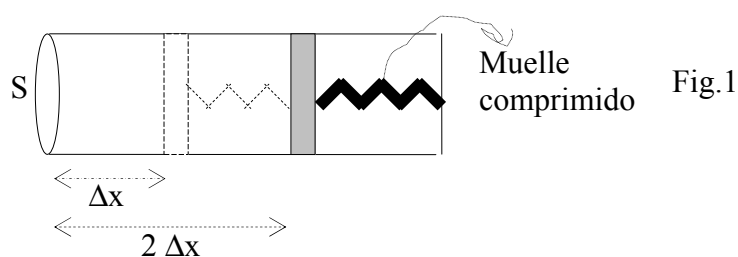


Al dejar en libertad el émbolo el gas se expande hasta un volumen $2V_o$ y adquiere una presión P_f y una temperatura T_f . El muelle se comprime una longitud Δx . En consecuencia el muelle almacena una energía potencial elástica de valor $\frac{1}{2}k\Delta x^2$.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica $\Delta U = Q + W$, y al estar el sistema termoaislado, $Q=0$. La disminución de energía interna del gas es igual al trabajo realizado, y ese trabajo se acumula en energía potencial en el muelle.

$$\Delta U = C_v(T_f - T_o) = -\frac{1}{2}k\Delta x^2$$

El signo menos aparece porque el trabajo ha sido realizado por el gas contra el exterior.



En la figura 1, designamos con S la sección de la base del cilindro. Δx es la altura inicial cuando el émbolo está sujeto, por tanto, $V_o = S \cdot \Delta x$. El émbolo está en equilibrio y en dirección horizontal actúan de izquierda a derecha la fuerza que ejerce el gas de valor $P_f S$, y de derecha a izquierda la fuerza con que el muelle empuja al émbolo de valor $k\Delta x$. Estas dos fuerzas son iguales en módulo, puesto que el émbolo está en equilibrio.

$$P_f S = k \Delta x \Rightarrow k = \frac{P_f S}{\Delta x} = \frac{P_f V_o}{\Delta x^2}$$

Por otra parte se cumple que

$$P_f \cdot 2V_o = RT_f \Rightarrow P_f = \frac{RT_f}{2V_o} \Rightarrow k = \frac{\frac{RT_f}{2V_o} \cdot V_o}{\Delta x^2} = \frac{RT_f}{2\Delta x^2}$$

Llevando el valor de k a la ecuación (1)

$$C_v(T_f - T_o) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{RT_f}{2\Delta x^2} \cdot \Delta x^2 = -\frac{RT_f}{4} \Rightarrow T_f \left(C_v + \frac{R}{4} \right) = C_v T_o \Rightarrow T_f = \frac{T_o}{\left(1 + \frac{R}{4C_v} \right)}$$

En la ecuación de los gases perfectos

$$P_f \cdot 2V_o = RT_f = R \left(\frac{T_o}{1 + \frac{R}{4C_v}} \right) \Rightarrow P_f = \frac{RT_o}{2V_o \left(1 + \frac{R}{4C_v} \right)} = \frac{P_o V_o}{2V_o \left(1 + \frac{R}{4C_v} \right)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P_f = \frac{P_o}{2 \left(1 + \frac{R}{4C_v} \right)}$$

16.- Un kilogramo de agua hierve cuando la presión exterior es 1 atmósfera, transformándose íntegramente en vapor. Calcular la variación de entropía y de energía interna en el proceso. Se supone que el vapor de agua se comporta como un gas perfecto.

Dato .-Calor de vaporización del agua $\lambda = 2,25 \text{ kJ/g}$

La entropía es función de estado y por consiguiente su valor no depende del camino mediante el cual se realiza el proceso de ebullición del agua, podemos calcular la variación de entropía mediante la ecuación:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{1000 \text{ g} \cdot 2,25 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}}{373 \text{ K}} = 6,0 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

La variación de energía interna viene dada por la ecuación $\Delta U = Q + W$

Q representa el calor suministrado al sistema $Q = 1000 \cdot 2,25 = 2,25 \cdot 10^3 \text{ kJ}$

W es el trabajo que ejecuta el sistema y vale $-P \cdot \Delta V = -P(V_v - V_L)$, siendo P la presión exterior, V_v el volumen del vapor de agua y V_L el volumen del líquido. El volumen del líquido es aproximadamente un litro y el volumen del vapor de agua lo calculamos mediante la ecuación de los gases perfectos

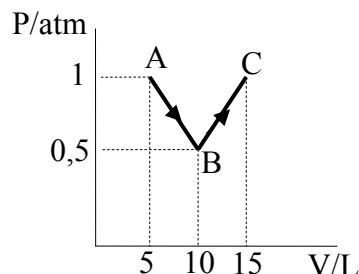
$$P V_v = \frac{g}{M} RT \Rightarrow V_v = \frac{g R T}{P M} = \frac{1000 \text{ g} \cdot 8,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 373 \text{ K}}{101300 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,70 \frac{\text{J} \cdot \text{m}^2}{\text{N}} = 1,70 \frac{\text{N m}^3}{\text{N}}$$

$$V_v = 1,70 \text{ m}^3$$

$$W = -101300 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} (1,70 \text{ m}^3 - 10^{-3} \text{ m}^3) = -1,72 \cdot 10^2 \text{ kJ} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta U = 2,25 \cdot 10^3 - 1,72 \cdot 10^2 = 2,1 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

17.- Un mol de un gas ideal cuyo coeficiente adiabático es $\gamma = \frac{5}{2}R$, efectúa la transformación indicada en la figura inferior



Calcular a) el trabajo realizado por el sistema cuando pasa de A a B.

b) El calor que se debe suministrar al sistema para pasar de B a C. c) La variación de energía interna en el proceso ABC.

b) La expresión del trabajo de expansión es : $-\int_{V_i}^{V_f} P dV$. La relación entre la presión

y el volumen en la transformación AB es una línea recta, cuya ecuación la calculamos mediante la expresión que nos da la ecuación de una recta que pasa por dos puntos.

$$\frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \Rightarrow \frac{P - 1}{0,5 - 1} = \frac{V - 5}{10 - 5} \Rightarrow P - 1 = -0,1V + 0,5 \Rightarrow P = -0,1V + 1,5$$

Resolvemos la integral

$$W = -\int_5^{10} (-0,1V + 1,5) dV = \frac{+0,1(10^2 - 5^2)}{2} - 1,5(10 - 5) = -3,75 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

El signo negativo indica que el trabajo es efectuado por el gas hacia el exterior.

Una forma mucho más rápida para calcular el trabajo, es medir el área comprendida entre la recta AB y el eje de abscisas. La figura es un trapecio

$$\text{Área} = \frac{1 + 0,5}{2} \cdot 5 = 3,75 \Rightarrow W = -3,75 \text{ atm} \cdot \text{L} = -3,75 \cdot 101325 \cdot 10^{-3} = -380 \text{ J}$$

b) Calculamos primero la variación de energía interna entre B y C

$$\Delta U_{BC} = C_v(T_C - T_B) = C_v \left(\frac{P_C V_C}{R} - \frac{P_B V_B}{R} \right) = \frac{C_v}{R} (P_C V_C - P_B V_B)$$

Según el dato del problema $\gamma = \frac{5}{3} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{R}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{3}{2}R$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC} = \frac{\frac{3}{2}R}{R} (1 \cdot 15 - 0,5 \cdot 10) = \frac{3}{2} \cdot 10 = 15 \text{ atm} \cdot L$$

El trabajo BC lo calculamos por el área como se hizo anteriormente

$$\text{Área} = \frac{0,5 + 1}{2} \cdot (10 - 5) = 3,75 \Rightarrow W_{BC} = -3,75 \text{ atm} \cdot L \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = 15 - (-3,75) = 18,75 \text{ atm} \cdot L = 1,9 \cdot 10^3 \text{ J}$$

c) La variación de energía interna en el proceso ABC es igual a la suma siguiente

$$\Delta U_{ABC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = C_v (T_B - T_A) + \Delta U_{BC} = C_v \left(\frac{P_A V_A}{R} - \frac{P_B V_B}{R} \right) + \Delta U_{BC} \Rightarrow$$

$$\Delta U_{ABC} = C_v \left(\frac{1 \cdot 5}{R} - \frac{0,5 \cdot 10}{R} \right) + \Delta U_{BC} = 15 \text{ atm} \cdot L = 15 \cdot 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,5 \cdot 10^3 \text{ J}$$

18.-Un mol de un gas ideal realiza una transformación reversible desde un estado inicial (291 K, 21 L) hasta un estado final (305 K, 12,7 L). En el diagrama P-V esta transformación queda representada por una línea recta. Determinar a) el trabajo y el calor implicados en la mencionada transformación. Dato $C_v = (5/2)R$.

El trabajo viene determinado por la integral $W = - \int_{V_I}^{V_F} P dV$, para poder resolverla necesitamos conocer la relación entre las variables P y V. Hallamos mediante la ecuación de los gases perfectos las presiones de los dos estados.

$$P_I V_I = 1 \text{ mol} \cdot R T_I \Rightarrow P_I = \frac{1 \cdot \text{mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{molK}} \cdot 291 \text{ K}}{21 \text{ L}} = 1,14 \text{ atm}$$

$$P_F V_F = 1 \text{ mol} \cdot R T_F \Rightarrow P_F = \frac{1 \cdot \text{mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{molK}} \cdot 305 \text{ K}}{12,7 \text{ L}} = 1,97 \text{ atm}$$

En el diagrama, PV tenemos dos puntos de coordenadas (1,14 atm , 21 L) y (1,97 atm , 12,7 L) unidos por una recta. La ecuación general de la recta es $P = m V + b$, siendo m la pendiente y b la ordenada en el origen. La pendiente y ordenada en el origen son:

$$\text{tag } \alpha = \frac{1,97 - 1,14}{12,7 - 21} = -0,1 \Rightarrow P = -0,1V + b \Rightarrow 1,14 = -0,1 \cdot 21 + b \Rightarrow b = 3,24$$

Sustituyendo la ecuación p-V en la integral

$$W = - \int_{21}^{12,7} (-0,1V + 3,24) dV = 0,1 \frac{V^2}{2} - 3,24V \Big|_{21}^{12,7} = 0,05 \cdot (12,7^2 - 21^2) - 3,24(12,7 - 21) \Rightarrow$$

$$W = 12,9 \text{ atm} \cdot \text{L} = 12,9 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot 101325 \frac{\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Como el trabajo es positivo es un trabajo que se realiza desde fuera sobre el sistema.

$$\Delta U = C_v (T_f - T_i) = Q + W \Rightarrow Q = C_v (T_f - T_i) - W = \frac{5}{2} R (305 - 291) - 1,3 \cdot 10^3 \Rightarrow$$

$$Q = 2,5 \cdot 8,31 \cdot 14 - 1,3 \cdot 10^3 = -1,0 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Un calor con signo negativo significa que el sistema cede ese calor al medio exterior.

19.-Hallar la temperatura máxima posible de un gas perfecto en cada uno de los procesos siguientes.

$$a) p = p_0 - \alpha V^2 \quad ; \quad b) p = p_0 e^{-\alpha V}$$

donde p_0 , α y β son constantes positivas y V el volumen de un mol de gas.

a) Si se trata de un gas perfecto obedece a la ecuación de los gases

$$pV = RT \Rightarrow (p_0 - \alpha V^2)V = RT \Rightarrow T = \frac{p_0 V}{R} - \frac{\alpha V^3}{R}$$

Calculamos la derivada de la temperatura respecto del volumen e igualamos a cero.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{p_0}{R} - \frac{3\alpha V^2}{R} = 0 \Rightarrow p_0 = 3\alpha V^2 \Rightarrow V = \sqrt{\frac{p_0}{3\alpha}}$$

Llevamos este valor a la ecuación de la temperatura

$$T_m = \frac{V}{R} (p_0 - \alpha V^2) \sqrt{\frac{p_0}{3\alpha}} \left(p_0 - \alpha \frac{p_0}{3\alpha} \right) = \frac{2}{3} \frac{p_0}{R} \sqrt{\frac{p_0}{3\alpha}}$$

b)

$$pV = RT \Rightarrow p_0 e^{-\beta V} V = RT \Rightarrow T = \frac{p_0 e^{-\beta V} V}{R} \Rightarrow \frac{dT}{dV} = \frac{p_0}{R} (e^{-\beta V} - \beta V e^{-\beta V}) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow e^{-\beta V} - \beta V e^{-\beta V} \Rightarrow 1 - \beta V = 0 \Rightarrow V = \frac{1}{\beta}$$

Llevando el valor de V a T

$$T_{\min} = \frac{p_0}{R} \cdot e^{-\beta \frac{1}{\beta}} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{p_0}{eR\beta}$$

20.-Un mol de un gas perfecto cuyo exponente adiabático es γ , se expandió según la ley $p=aV$, donde a es una constante. El volumen inicial del gas es V_0 . Como resultado de la expansión el gas aumento de volumen η veces. Calcular el aumento de energía interna del gas b) el trabajo realizado por éste c) La capacidad calorífica molar del gas en este proceso.

a) Designamos con $(P_0=aV_0 ; V_0 ; T_0)$ las coordenadas termodinámicas del gas antes de expandirse y con $(P_1=aV_1 ; V_1 ; T_1)$ después de la expansión. Al tratarse de un gas perfecto la variación de energía interna vale:

$$\Delta U = C_v(T_1 - T_0)$$

La relación entre los dos estados del gas nos permite escribir

$$\frac{aV_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{aV_1 \cdot V_1}{T_1} \Rightarrow T_1 = \frac{V_1^2 T_0}{V_0^2} = \frac{\eta^2 V_0^2 T_0}{V_0^2} = \eta^2 T_0$$

La ecuación de los gases perfectos aplicada al estado inicial conduce a:

$$aV_0 \cdot V_0 = RT_0 \Rightarrow T_0 = \frac{aV_0^2}{R}$$

Llevando los valores de las temperaturas a la ecuación de la energía interna

$$\Delta U = C_v(\eta^2 T_0 - T_0) = C_v \frac{aV_0^2}{R} (\eta^2 - 1)$$

Ponemos C_v en función de γ .

$$C_p - C_v = R \Rightarrow \frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{R}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\Delta U = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot aV_0^2 (\eta^2 - 1)$$

b) El trabajo de expansión del gas es:

$$W = - \int_{V_0}^{V_1} P dV = - \int_{V_0}^{\eta V_0} P dV = - \int_{V_0}^{\eta V_0} aV dV = \left[-\frac{aV^2}{2} \right]_{V_0}^{\eta V_0} = \frac{aV_0^2}{2} - \frac{a\eta^2 V_0^2}{2} = \frac{aV_0^2}{2} (1 - \eta^2)$$

c) Aplicando el primer principio de la Termodinámica

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = \Delta U - W = C(T_1 - T_0) \Rightarrow$$

$$C = \frac{\Delta U - W}{T_1 - T_0} = \frac{\frac{1}{\gamma-1} aV_0^2 (\eta^2 - 1) - \frac{aV_0^2}{2} (1 - \eta^2)}{\eta^2 \frac{aV_0^2}{R} - \frac{aV_0^2}{R}} = \frac{\frac{1}{\gamma-1} (\eta^2 - 1) + \frac{\eta^2 - 1}{2}}{\frac{1}{R} (\eta^2 - 1)} = \frac{\frac{1}{\gamma-1} + \frac{1}{2}}{\frac{1}{R}} \Rightarrow$$

$$C = \frac{\frac{1+\gamma}{2(\gamma-1)}}{\frac{1}{R}} = R \frac{1+\gamma}{2(\gamma-1)}$$