

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)

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

En la ecuación (6) sustituimos V_1 despedido 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 $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$, $Cl = 35,5$

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

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

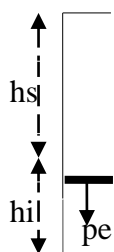
El número de moles de cada componente en la fase de vapor es directamente proporcional a las presiones de vapor

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

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

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



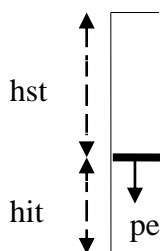
y con P_s y P_i las presiones en las dos cámaras. Aplicamos la ecuación de los gases perfectos

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

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

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

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

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

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

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

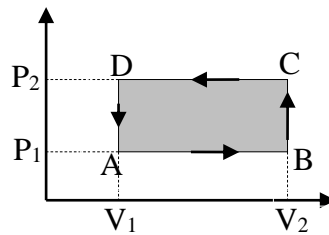
De las ecuaciones (1) y (2) se deduce: $3S \cdot P_s = 2S \cdot P_{st} \Rightarrow P_s = \frac{2}{3} P_{st}$

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

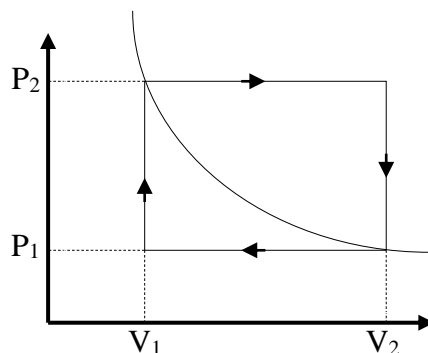
$$\Delta U = Q_{V=\text{cte}} = \frac{1}{\gamma - 1} V_1 (P_1 - P_2)$$

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

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

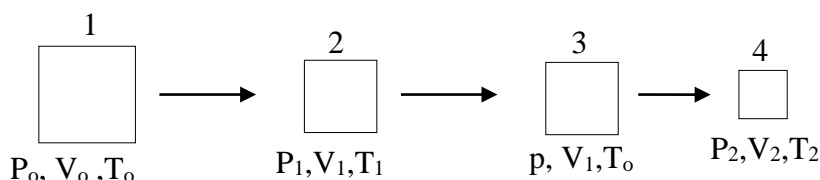
Llevando la ecuación anterior a la (1)

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

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.

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

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

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

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

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

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

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.

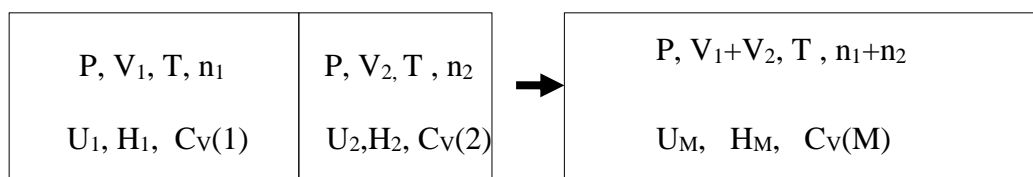


Fig.1

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 la 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

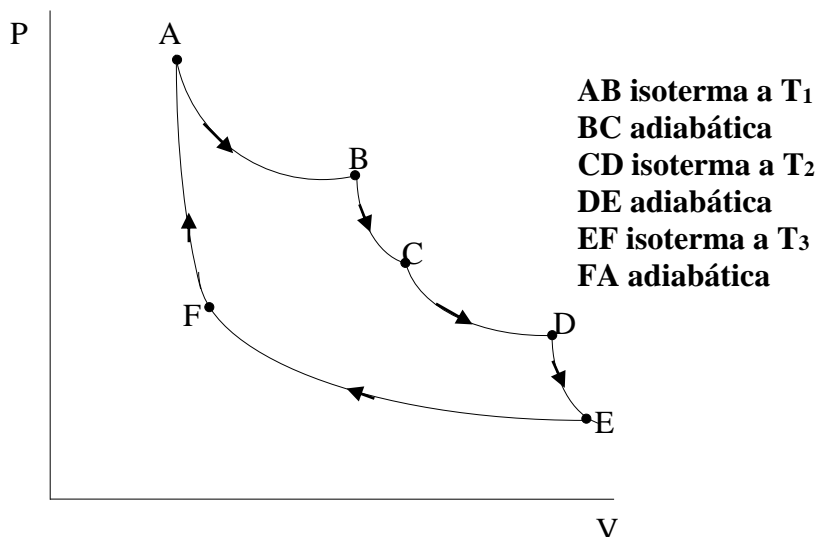
$C_V = \frac{3}{2}R$ y para los diatómicos, $C_V = \frac{5}{2}R$, por lo que la ecuación (3) queda así:

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

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

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

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

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

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

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

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

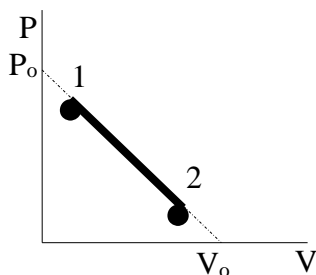
Llevando estas relaciones de los volúmenes a la ecuación del trabajo

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

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:

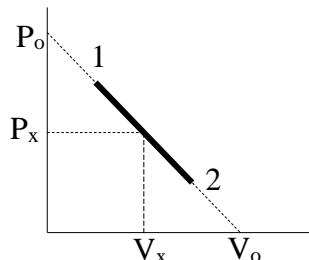


Fig.1

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

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.

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

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

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.

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

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

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

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)

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

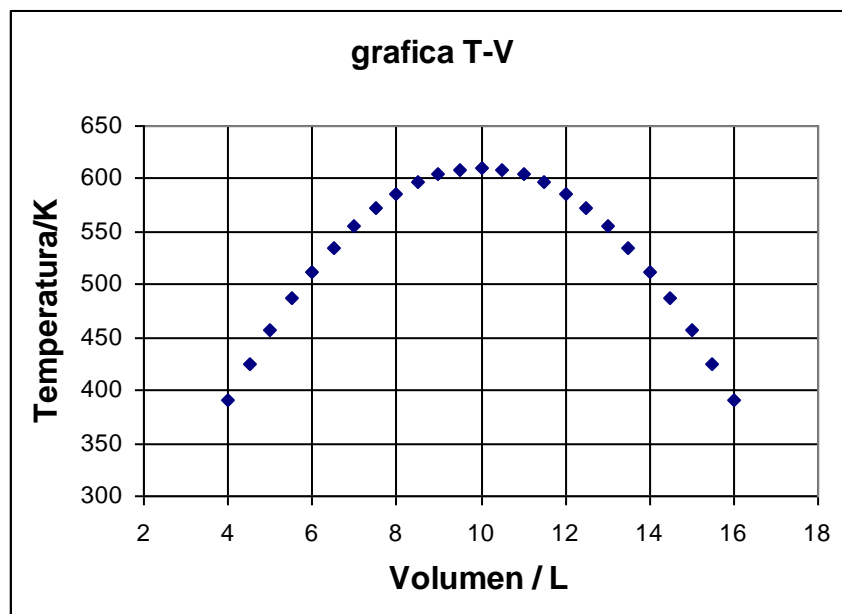
Para hallar la temperatura aplicamos la ecuación de los gases perfectos

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

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).

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

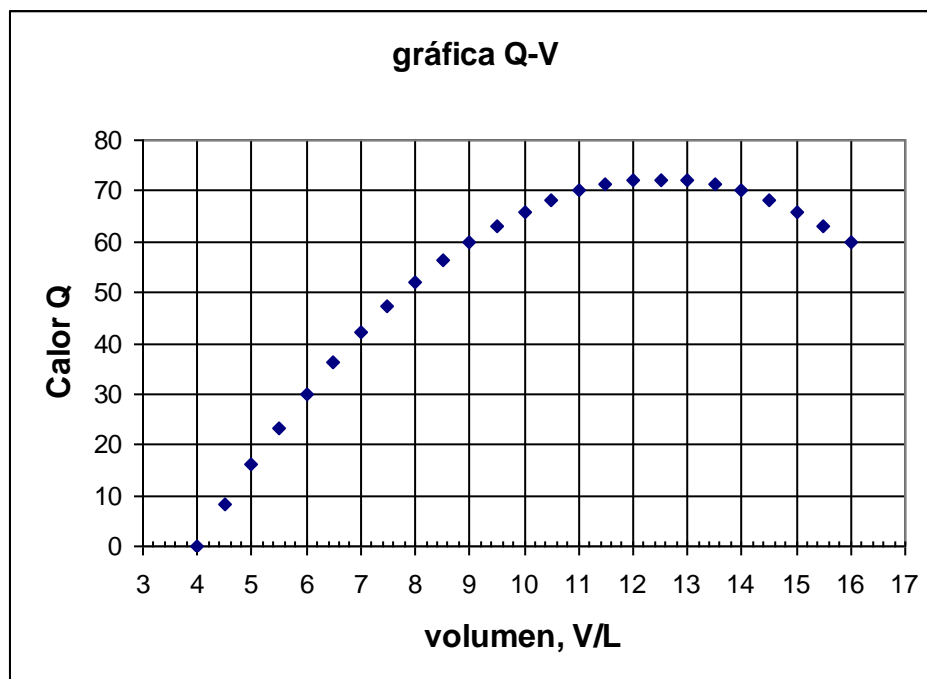
$$Q = \frac{3}{2} [20P_x - 2P_x^2 - 32] - P_x^2 + 64 = 30P_x - 4P_x^2 + 16$$

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

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



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_o . Como resultado de la expansión el volumen final alcanzado por el gas es nV_o . 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:

$$\text{Inicial: } p_o = kV_o, V_o, T_o \quad ; \quad \text{Final: } p_f = kV_f = knV_o, V_f = nV_o,$$

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

$$\frac{kV_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{knV_o \cdot nV_o}{T_f} \Rightarrow T_f = n^2 T_o$$

La variación de energía interna para un gas perfecto es:

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

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

$$\Delta U = C_v T_o (n^2 - 1) = \frac{RT_o}{\gamma - 1} (n^2 - 1) = \frac{p_o V_o}{\gamma - 1} (n^2 - 1) = \frac{k V_o^2}{\gamma - 1} (n^2 - 1)$$

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

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

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

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

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

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)

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

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

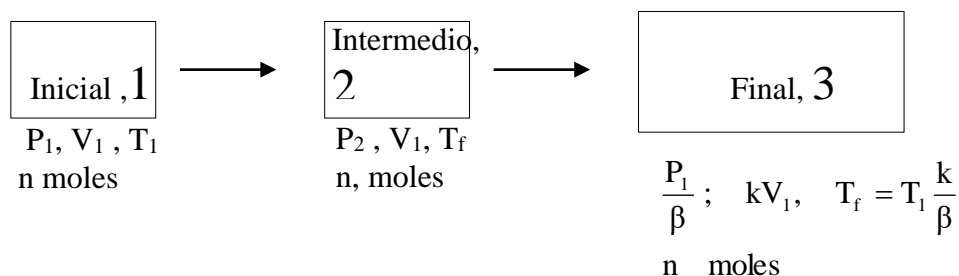
14.-Calcular el aumento de entropía de n moles de un gas perfecto cuyo exponente adiabático es γ , si el gas sufre un proceso por el que su volumen aumentó k veces y su presión disminuyó β veces.

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.

$$S_3 - S_2 = nC_v \ln \frac{P_1}{P_2} + nC_p \ln \frac{k V_1}{V_1} = nC_v \ln \frac{\frac{n R T_1}{\beta V_1}}{\frac{n R T_f}{V_1}} + nC_p \ln k = nC_v \ln \frac{T_1}{\beta T_1 \frac{k}{\beta}} + nC_p \ln k$$

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

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

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

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

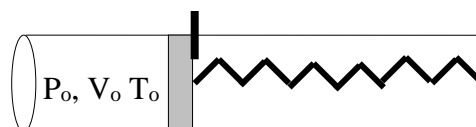
La diferencia de las capacidades caloríficas es igual a R

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

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

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

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.

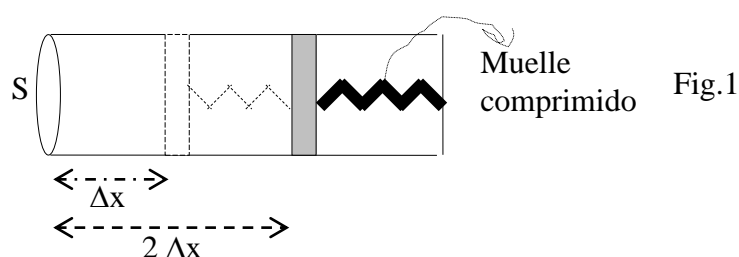


Al dejar en libertad el émbolo el gas se expande hasta un volumen $2V_o$ y adquiere una presión P_f y una temperatura T_f . El muelle se comprime una longitud Δx . En consecuencia el muelle almacena una energía potencial elástica de valor $\frac{1}{2} k \Delta x^2$.

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

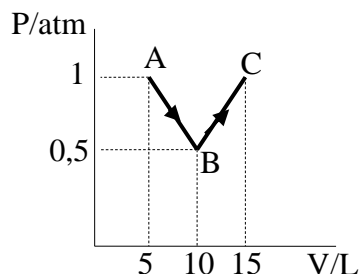
$$P V_v = \frac{g}{M} RT \Rightarrow V_v = \frac{gRT}{PM} = \frac{1000 \text{ g} \cdot 8,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 373 \text{ K}}{101300 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,70 \frac{\text{J} \cdot \text{m}^2}{\text{N}} = 1,70 \frac{\text{Nm}^3}{\text{N}}$$

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

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

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

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.

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

Resolvemos la integral

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

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 $\gamma = \frac{5}{3} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{R}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{3}{2}R$

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

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

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

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

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

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

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

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.

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

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

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:

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

Sustituyendo la ecuación p-V en la integral

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

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

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)

$$\begin{aligned} pV = RT \Rightarrow p_0 e^{-\beta V} V = RT \Rightarrow T = \frac{p_0 e^{-\beta V} V}{R} \Rightarrow \frac{dT}{dV} = \frac{p_0}{R} (e^{-\beta V} - \beta V e^{-\beta V}) = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow e^{-\beta V} - \beta V e^{-\beta V} \Rightarrow 1 - \beta V = 0 \Rightarrow V = \frac{1}{\beta} \end{aligned}$$

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 expansionarse 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

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

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

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

21.-0,1 mol de un gas ideal realiza los dos ciclos siguientes: ABCA y BDCB. Las coordenadas termodinámicas de los puntos A B C y D son las siguientes:

A (P_A , 1 L, 280 K) ; B (P_B , 1 L, T_B)

C (P_C , 1,5 L, T_B) ; D (P_D , 1,5 L, 629 K)

Los puntos B y D en el diagrama V-T se encuentran sobre una recta que pasa por el origen de coordenadas.

a) Dibujar los diagramas V-T y P-V de las dos transformaciones.

b) Calcular el trabajo que ejecuta el gas en cada transformación.

Calculamos P_A y P_D aplicando la ecuación de los gases perfectos.

$$P_A \cdot 1 = 0,1 \cdot 0,082 \cdot 280 \Rightarrow P_A = 2,30 \text{ atm}$$

$$P_D \cdot 1,5 = 0,1 \cdot 0,082 \cdot 629 \Rightarrow P_D = 3,44 \text{ atm}$$

Teniendo en cuenta que B y D se encuentran en una recta que pasa por el origen de coordenadas en el diagrama V-T, designamos con α el ángulo que forma la recta con el eje de abscisas.

$$\text{tag } \alpha = \frac{V_D}{T_D} = \frac{V_B}{T_B} \Rightarrow T_B = \frac{V_B T_D}{V_D} = \frac{1 \cdot 629}{1,5} = 419 \text{ K}$$

Haciendo uso de la ecuación de los gas perfectos

$$P_B \cdot 1 = 0,1 \cdot 0,082 \cdot 419 = 3,44 \text{ atm}$$

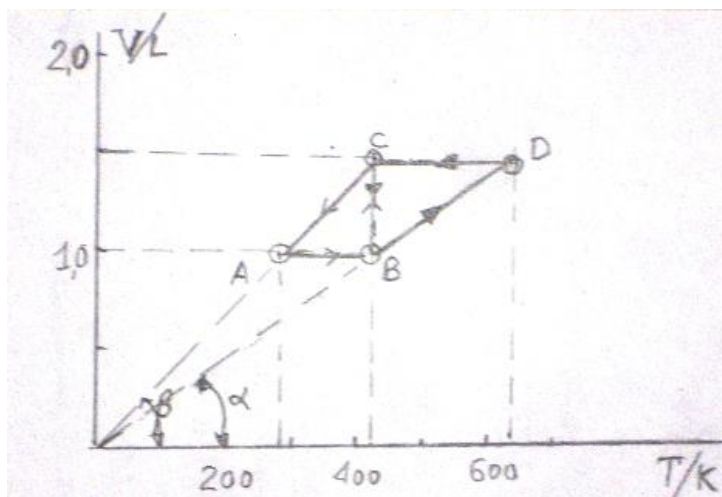
$$P_B V_B = P_C V_C \Rightarrow P_C = \frac{P_B V_B}{V_C} = \frac{3,44 \cdot 1}{1,5} = 2,30 \text{ atm}$$

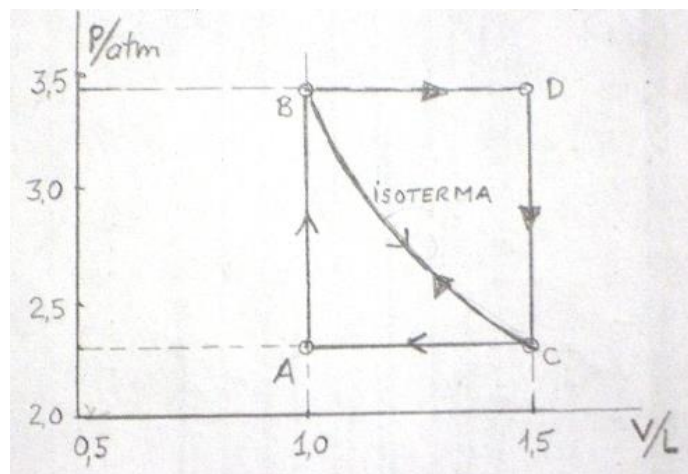
Los puntos C y A están también sobre una recta que pasa por el origen de coordenadas ya que

$$\text{tag } \beta = \frac{V_C}{T_C} = \frac{V_A}{T_A} = \frac{1,5}{419} = \frac{1}{280}$$

Los puntos B y C están unidos por una isoterma.

Los diagramas V-T y P-V son los siguientes





Trabajo del ciclo ACBA

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = 0 ;$$

$$W_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} P dV = - \int_{V_B}^{V_C} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_C}{V_B} = -0,1 \cdot 8,31 \cdot 419 \cdot \ln \frac{1,5}{1,0} = -141 \text{ J}$$

$$W_{CA} = - \int_{V_C}^{V_A} P dV = -P(V_A - V_C) = -2,3 \cdot (1 - 1,5) = 1,15 \text{ atm} \cdot \text{L} =$$

$$= 1,15 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \frac{101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{\text{atm}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}} = 116,5 \text{ J}$$

$$W_{\text{ciclo}} = -141 + 116,5 = -24,5 \text{ J}$$

Trabajo del ciclo BDCB

$$W_{BD} = - \int_{V_B}^{V_D} P dV = -P(V_D - V_B) = -3,44 \text{ atm}(1,5 - 1)\text{L} = -1,72 \text{ atm} \cdot \text{L} =$$

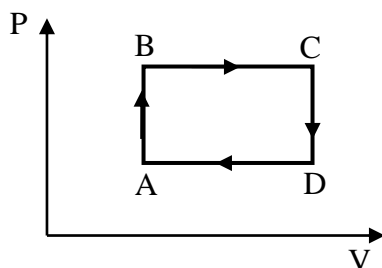
$$= -1,72 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \frac{101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{\text{atm}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}} = -174,2 \text{ J}$$

$$W_{DC} = - \int_{V_D}^{V_C} P dV = 0$$

$$W_{CB} = -W_{BC} = 141 \text{ J}$$

$$W_{\text{ciclo}} = 141 - 174,2 = -33,2 \text{ J}$$

22.- Un gas ideal realiza el ciclo indicado en la figura inferior.



La presión $P_B=2P_A$, $V_D=2V_A$. El coeficiente adiabático del gas es: $\gamma=7/5$.

a) Calcular el rendimiento del ciclo. b) Calcular el calor evacuado durante el ciclo.

a) El rendimiento del ciclo es el cociente entre el trabajo efectuado y el calor suministrado

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_s|}$$

El trabajo efectuado corresponde numéricamente al área encerrada por el ciclo

$$W = (V_D - V_A) \cdot (P_B - P_A) = V_A P_A = nRT_A$$

Con el convenio de signos empleado (calor y trabajo positivos los recibe el sistema, calor y trabajo negativos los cede el sistema) ese trabajo debe ir precedido de signo negativo.

Calculamos las temperaturas en A, B, C, y D.

$$\frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B} \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{P_A V_A} T_A = \frac{2P_A V_A}{P_A V_A} T_A = 2T_A$$

$$\frac{P_B V_B}{T_B} = \frac{P_C V_C}{T_C} \Rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{P_B V_B} T_B = \frac{2V_A}{V_A} 2T_A = 4T_A$$

$$\frac{P_C V_C}{T_C} = \frac{P_D V_D}{T_D} \Rightarrow T_D = \frac{P_D V_D}{P_C V_C} T_C = \frac{P_A V_A}{P_A V_A} 2T_A = 2T_A$$

Observando las temperaturas se deduce que el calor absorbido se hace de A a B y de B a C.

$$Q_S = n C_V (T_B - T_A) + n C_P (T_C - T_B) = n C_V T_A + n C_P 2T_A$$

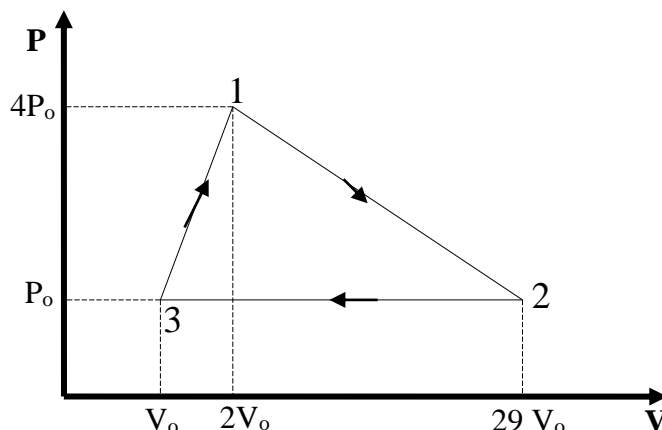
$$\eta = \left| \frac{W}{Q_S} \right| = \frac{nRT_A}{nT_A(C_V + 2C_P)} = \frac{R}{C_V + 2C_P} = \frac{C_P - C_V}{C_V + 2C_P} = \frac{\frac{C_P}{C_V} - 1}{1 + 2\frac{C_P}{C_V}} = \frac{\gamma - 1}{1 + 2\gamma} = \frac{2}{19}$$

b) El calor cedido se verifica desde C a D y de D a A.

$$Q_E = n C_V (T_D - T_C) + n C_P (T_A - T_D) = -n C_V \cdot 2T_A - n C_P T_A = -n T_A (C_P + 2C_V)$$

El signo negativo indica que el calor sale del sistema.

23.- Un mol de un gas ideal realiza reversiblemente, el ciclo indicado en la figura.



$P_0 = 1 \text{ atm}$; $V_0 = 1 \text{ L}$; $R = 0,082 \text{ atm L/(mol K)}$

a) Construir los diagramas $T-V$ y $T-P$. b) Determinar las coordenadas termodinámicas correspondientes al punto de máxima temperatura.

a)

Transformación 1-2

Hallamos la ecuación que relaciona la presión con el volumen. Aplicamos la ecuación de una recta que pasa por dos puntos

$$y - y_0 = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} (x - x_0) \Rightarrow P - 4 = \frac{1 - 4}{29 - 2} (V - 2) \Rightarrow P - 4 = -\frac{V}{9} + \frac{2}{9} \Rightarrow P = -\frac{V}{9} + \frac{38}{9} \quad (1)$$

Dado que el gas es perfecto, podemos deducir la relación entre T y V .

$$PV = nRT \Rightarrow \left(\frac{38 - V}{9} \right) \cdot V = RT \Rightarrow T = \frac{38V - V^2}{9R} \quad (2)$$

La ecuación que relaciona T con P es la siguiente:

$$-\frac{V}{9} = P - \frac{38}{9} \Rightarrow V = 38 - 9P \Rightarrow P \cdot (38 - 9P) = RT \Rightarrow T = \frac{38P - 9P^2}{R} \quad (3)$$

Transformación 2-3

La transformación es una isóbara. Si P y V representan la presión y el volumen en cualquier punto de la recta 2-3

$$\frac{V}{T} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{29}{T_2} ; 1.29 = RT_2 \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{29}{\frac{RT_2}{R}} \Rightarrow T = \frac{V}{R} \quad (4) ; \quad P = \text{Cte} = 1 \text{ atm}$$

Transformación 3-1

Hallamos la ecuación que relaciona la presión con el volumen. Aplicamos la ecuación de una recta que pasa por dos puntos

$$y - y_0 = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} (x - x_0) \Rightarrow P - 1 = \frac{4 - 1}{2 - 1} (V - 1) \Rightarrow P - 1 = 3V - 3 \Rightarrow P = 3V - 2 \quad (5)$$

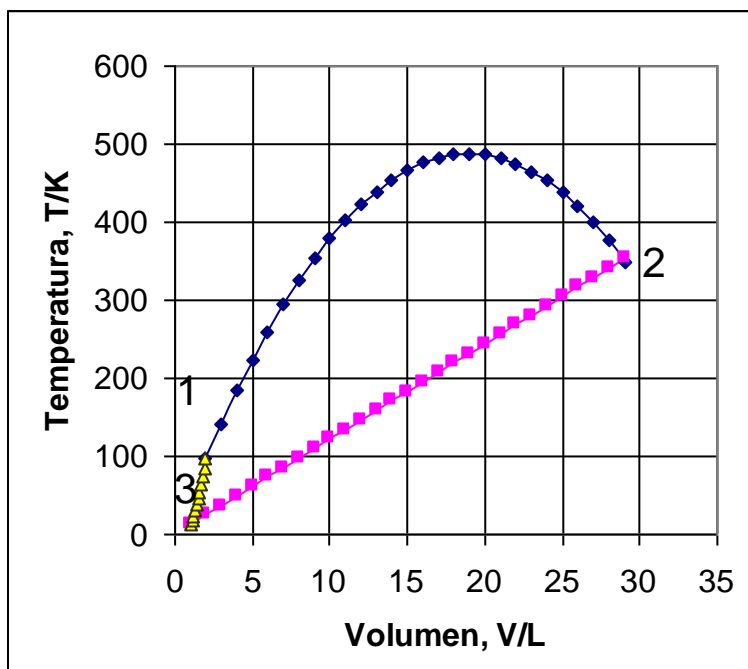
Dado que el gas es perfecto, podemos deducir la relación entre T y V.

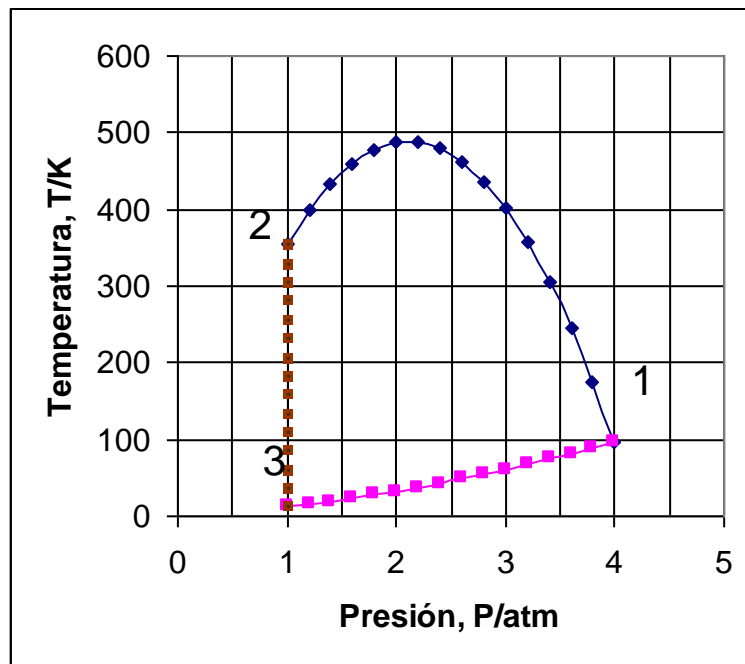
$$PV = RT \Rightarrow (3V - 2) \cdot V = RT \Rightarrow T = \frac{3V^2 - 2V}{R} \quad (6)$$

La ecuación que relaciona T con P es la siguiente:

$$V = \frac{P + 2}{3} \Rightarrow P \cdot \left(\frac{P + 2}{3} \right) = RT \Rightarrow T = \frac{P^2 + 2P}{3R} \quad (7)$$

Los cálculos están hechos con Excel. Se dan valores a V o a P en las ecuaciones según que estas magnitudes aparezcan en las fórmulas como variables independientes. Así en las ecuaciones (1), (2), (4), (5), (6) la variable independiente es el volumen, y en las ecuaciones (3) y (7) es la presión.





b) Elegimos la ecuación (2) $T = \frac{38V - V^2}{9R}$, Derivamos respecto a la variable V e igualamos a cero

$$\frac{dT}{dV} = \frac{38 - 2V}{9R} = 0 \Rightarrow V = 19 \text{ L}$$

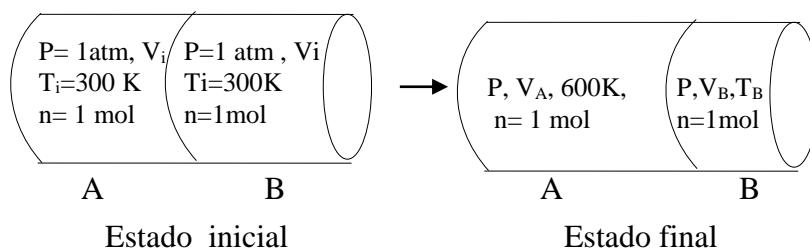
La máxima temperatura se produce cuando el volumen es 19 L y la temperatura

$$T = \frac{38 \cdot 19 - 19^2}{9 \cdot 0,082} = 489 \text{ K}$$

24.- Un cilindro rígido de paredes adiabáticas tiene un pistón, también adiabático, que se desplaza sin rozamiento dentro del cilindro. Inicialmente el pistón divide al cilindro en dos volúmenes iguales A y B que contienen cada uno de ellos un mol de gas ideal de $C_v=20,9 \text{ J/mol K}$, a la presión de 1 atmósfera y a 300 K de temperatura. En A existe un calentador que suministra energía de manera muy lenta al gas de A, hasta que su temperatura se eleva a 600 K. Se desprecian las capacidades caloríficas del pistón y del cilindro y se pide:

- Presiones, volúmenes y temperaturas finales de ambos gases
- Energía eléctrica suministrada
- Variación de entropía en el proceso.

a) En la figura inferior se representan los estados inicial y final. Cuando se alcance un equilibrio las presiones en los compartimientos A y B son iguales.



Calculamos el valor numérico del volumen inicial, aplicando la ecuación de los gases perfectos

$$1 \text{ atm} \cdot V_i = 1 \cdot 0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{mol K}} \cdot 300\text{K} \Rightarrow V_i = 24,6 \text{ L}$$

Cuando en el compartimiento A se suministra energía el gas de ese lugar aumenta lentamente su temperatura y presión al mismo tiempo que el émbolo móvil se desplaza hacia la derecha comprimiendo al gas de B. El gas de B sufre un proceso adiabático ya que no intercambia calor con el exterior.

Aplicamos para ese gas entre los estados inicial y final la ecuación de una adiabática

$$300 \cdot 24,6^{\gamma-1} = T_B \cdot V_B^{\gamma-1}$$

De la ecuación de los gases perfectos aplicada a ambos, resulta:

$$\frac{1 \cdot 24,6}{300} = \frac{P \cdot V_A}{600} ; \frac{1 \cdot 24,6}{300} = \frac{P \cdot V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{600}{T_B}$$

Como el cilindro es de paredes rígidas

$$V_A + V_B = 2 V_i = 49,2 \text{ L} \Rightarrow V_A = 49,2 - V_B$$

Operando con estas tres ecuaciones

$$\frac{49,2 - V_B}{V_B} = \frac{600}{T_B} \Rightarrow T_B = \frac{600 V_B}{49,2 - V_B} \Rightarrow 300 \cdot 24,6^{\gamma-1} = \frac{600 V_B}{49,2 - V_B} V_B^{\gamma-1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 300 \cdot 24,6^{\gamma-1} = \frac{600 V_B^\gamma}{49,2 - V_B} \quad (1)$$

El valor numérico del coeficiente adiabático lo calculamos a partir del dato del problema C_v .

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} + 20,9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{20,9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}} = 1,40$$

Si en la ecuación (1) sustituimos el valor de γ .

$$24,6^{0,40} = \frac{2 V_B^{1,40}}{49,2 - V_B} \Rightarrow 1,80 = \frac{V_B^{1,40}}{49,2 - V_B}$$

La ecuación la resolvemos por tanteo

Si $V_B=17$ L el segundo miembro vale 1,64

Si $V_B=18$ L el segundo miembro vale 1,83

Si $V_B=17,8$ L el segundo miembro vale 1,79

Tomando como solución de la ecuación el valor aproximado de 17,8 L resulta que:

$$V_A = 49,2 - 17,8 = 31,4 \text{ L} ; \frac{V_A}{V_B} = \frac{31,4}{17,8} = \frac{600}{T_B} \Rightarrow T_B = 340 \text{ K}$$

$$P \cdot 17,8 = 1 \cdot 0,082 \cdot 340 \Rightarrow P = 1,57 \text{ atm}$$

b) Escogemos como sistema termodinámico todo el cilindro y aplicamos el primer principio de la Termodinámica. Como el cilindro es de paredes rígidas no se ejerce trabajo sobre el exterior y por consiguiente:

$$\Delta U = Q \Rightarrow \Delta U_A + \Delta U_B = C_v(600 - 300) + C_v(340 - 300) = 7,11 \cdot 10^3 \text{ J}$$

c) La variación de entropía de un gas perfecto esta dada por la ecuación

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Aplicamos la citada ecuación para los dos gases

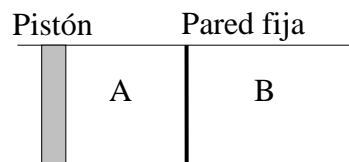
$$\Delta S_A = 1 \cdot 20,9 \cdot \ln \frac{600}{300} + 1 \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{31,4}{24,6} = 16,5 \frac{\text{J}}{\text{K}};$$

$$\Delta S_B = 1 \cdot 20,9 \cdot \ln \frac{340}{300} + 1 \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{17,8}{24,6} = -0,07 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La variación de entropía es:

$$\Delta S_T = \Delta S_A + \Delta S_B = 16,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

25.- Un cilindro está cerrado por uno de sus bases y la otra es un pistón que puede deslizarse por el cilindro sin rozamiento. El interior del cilindro contiene una pared fija, tal como se muestra en la figura. Las paredes del cilindro y el pistón son adiabáticas y sus capacidades caloríficas despreciables.

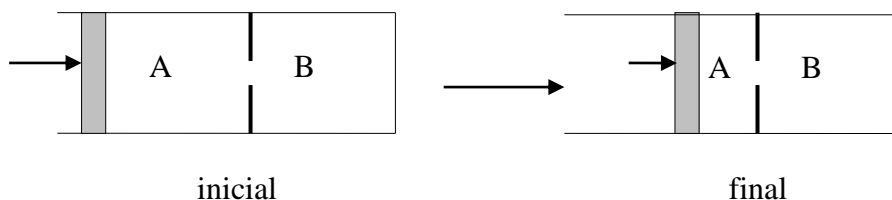


Por la parte exterior del pistón actúa una presión P_o que se supone constante. El compartimento A, de volumen V_A , contiene n moles de un gas perfecto y el B, de volumen V_B , está vacío. Inicialmente el sistema se encuentra en equilibrio.

Se practica un orificio en la pared fija y se alcanza el equilibrio quedando gas en los dos compartimentos. 1) Determinar la presión, volumen y temperatura finales. Dar el resultado en función de n , P_o , V_A , V_B , y R . Calcular la variación de entropía en el proceso.

2) Suponer ahora que todo el gas abandona el compartimento A con lo que el pistón móvil está finalmente pegado a la pared fija. Calcular el valor umbral de V_B para que todo el gas pase del compartimento A al B. Determinar la presión, volumen y temperatura finales, si V_B es mayor que el valor umbral. Dar el resultado en función de n , P_o , V_A , V_B , y R . Calcular la variación de entropía en el proceso.

1) En la figura1 se representa el estado inicial y final del proceso



En el estado inicial, al existir equilibrio, la presión de gas en A es igual a la presión atmosférica y su temperatura es:

$$P_o V_A = nRT_o \Rightarrow T_o = \frac{P_o V_A}{nR}$$

Al abrir el agujero el gas comienza a pasar al compartimento B. El proceso cesa cuando la presión en todo el conjunto es la misma P_o .

Designamos con V_F al volumen final entre A y B y con T_F la temperatura del conjunto. Durante el proceso se ha producido un aumento de la energía interna del sistema debido al trabajo exterior realizado por la fuerza debida a la presión atmosférica.

$$\Delta U = nC_v(T_F - T_o) = nC_v \left(\frac{P_o V_F}{nR} - \frac{P_o V_A}{nR} \right) = \frac{C_v P_o}{R} (V_F - V_A)$$

Recordemos que:

$$C_p - C_v = R \quad ; \quad \frac{C_p}{C_v} = \gamma \Rightarrow C_v(\gamma - 1) = R \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

La expresión final de ΔU es:

$$\Delta U = \frac{R}{\gamma - 1} P_o (V_F - V_A) = \frac{P_o}{\gamma - 1} (V_F - V_A)$$

El aumento de energía interna se debe al trabajo realizado desde el exterior sobre el sistema

$$W = -\int P dV = -P_o \cdot \Delta V = -P_o (V_F - V_A - V_B) = P_o (V_A + V_B - V_F)$$

Igualando la variación de energía interna con el trabajo puesto que el proceso es adiabático.

$$V_F - V_A = (\gamma - 1)(V_A + V_B - V_F) \Rightarrow V_F - V_A = \gamma(V_A + V_B) - \gamma V_F - V_A - V_B + V_F \Rightarrow$$

$$0 = \gamma(V_A + V_B) - \gamma V_F - V_B \Rightarrow \gamma V_F = \gamma V_A + V_B(\gamma - 1) \Rightarrow V_F = V_A + V_B \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \quad (1)$$

Para calcular la temperatura T_F hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos:

$$P_o V_F = nRT_F \Rightarrow T_F = \frac{P_o V_F}{nR} = \frac{P_o \left[V_A + \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) V_B \right]}{nR} = \frac{T_o}{V_A} \left[V_A + \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) V_B \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_F = T_o \left[1 + \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \frac{V_B}{V_A} \right]$$

Para calcular la variación de entropía en el proceso, utilizamos la relación termodinámica que relaciona los estados 1 y 2, para un mol de gas

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = C_v \ln \frac{T_o \left[1 + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \frac{V_B}{V_A} \right]}{T_o} + R \ln \frac{V_A + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) V_B}{V_A} = \\ &= (C_p - R) \ln \left[1 + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \frac{V_B}{V_A} \right] + R \ln \left[1 + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \frac{V_B}{V_A} \right] = C_p \ln \left[1 + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \frac{V_B}{V_A} \right]\end{aligned}$$

Como son n moles

$$\Delta S_n = n \Delta S = n C_p \ln \left[1 + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \frac{V_B}{V_A} \right]$$

2) El valor del volumen umbral de B, ocurrirá cuando en la ecuación (1) hagamos $V_F = V_B$

$$V_B = V_A + V_B \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \Rightarrow V_B = V_A + V_B - \frac{V_B}{\gamma} \Rightarrow V_B = \gamma V_A$$

Designamos con P_2 a la presión en el recinto B y con T_2 a la temperatura, siendo el volumen $V_2 = V_B$. Aplicamos la ecuación de los gases perfectos.

$$P_2 V_B = n R T_2$$

La variación de energía interna entre el estado inicial y final es:

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_o) = n C_v \left(\frac{P_2 V_B}{n R} - \frac{P_o V_A}{n R} \right) = \frac{P_2 V_B - P_o V_A}{\gamma - 1}$$

El trabajo es:

$$W = - \int P dV = -P_o \cdot \Delta V = -P_o (0 - V_A) = P_o V_A$$

Igualando el trabajo realizado sobre el sistema con la variación de su energía interna por tratarse de un proceso adiabático, resulta:

$$(\gamma - 1) P_o V_A = P_2 V_B - P_o V_A \Rightarrow P_o V_A (\gamma - 1 + 1) = P_2 V_B \Rightarrow P_2 = \frac{\gamma P_o V_A}{V_B}$$

La temperatura es:

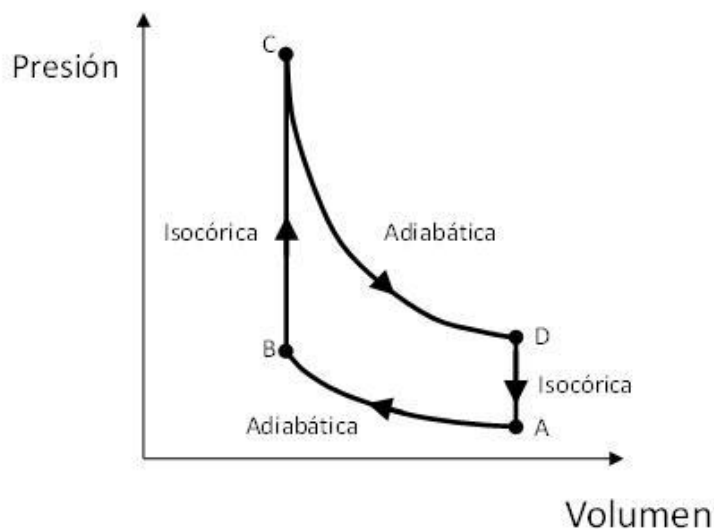
$$T_2 = \frac{P_2 V_B}{n R} = \frac{\frac{\gamma P_o V_A}{V_B} \cdot V_B}{n R} = \frac{\gamma P_o V_A}{n R} = \gamma T_o$$

Para calcular la variación de entropía en el proceso, utilizamos la relación termodinámica que relaciona los estados 1 y 2, para un mol de gas.

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = C_v \ln \frac{\gamma T_o}{T_o} + R \ln \frac{V_B}{V_A} = C_v \ln \gamma + C_v (\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A} = \\ &= C_v \left[\ln \gamma + (\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A} \right] = C_v \left[\ln \gamma + \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{C_p}{\gamma} \ln \gamma \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma - 1} \end{aligned}$$

26.-El ciclo termodinámico denominado Otto consiste en una compresión adiabática seguida de una isocora, de una expansión adiabática y de otra isocora. Tal ciclo está representado en la figura y sirve como aproximación al comportamiento de un motor de explosión.

Sea un ciclo de Otto realizado por aire, el cual se comporta como un gas diatómico ideal, en el punto A, el aire se encuentra a la presión de una atmósfera y a la temperatura de 20°C. El ciclo se realiza en un cilindro de $V = 1,5$ litros y con una relación de compresión $V_A/V_B = 7$. El aire recibe una cantidad de calor de 21 kJ/mol.



- Calcular el rendimiento del ciclo
- Determinar las coordenadas termodinámicas de A, B, C y D
- Calcular el trabajo en las distintas partes del ciclo
- Calcular el calor evacuado al ambiente.

Inicialmente el aire es admitido en el cilindro a la presión de una atmósfera y a la temperatura de 20°C, por tanto, las coordenadas termodinámicas de A son: $P_A = 1$ atm, $V_A = 1,5$ L, $T_A = 293$ K.

Mediante la ecuación de los gases perfectos determinamos el número de moles de aire que penetran en el cilindro.

$$n = \frac{P_A V_A}{R T_A} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1,5 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol K}} \cdot 293 \text{ K}} = 0,062 \text{ mol}$$

a) El rendimiento de un ciclo es el cociente del trabajo obtenido dividido por el calor aportado. Calculamos el trabajo entre A y B, que al ser una adiabática y según el primer principio de la Termodinámica $Q=0$.

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow W_{AB} = n C_V (T_B - T_A)$$

El trabajo de B a C es nulo por no haber variación de volumen.

El trabajo de C a D que es una expansión adiabática vale

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow W_{CD} = nC_v(T_D - T_C)$$

El trabajo de D a A es nulo, por no haber variación de volumen..

El trabajo total es.

$$W_T = W_{AB} + W_{CD} = nC_v(T_B - T_A + T_D - T_C) \quad (1)$$

El calor suministrado en la isocora BC es:

$$Q_1 = nC_v(T_C - T_B) \quad (2)$$

Observando el ciclo deducimos:

$$\begin{aligned} \frac{P_B}{T_B} = \frac{P_C}{T_C} &\Rightarrow T_C = T_B \frac{P_C}{P_B} ; \quad \text{como } P_C > P_B \Rightarrow T_C > T_B \\ \frac{P_D}{T_D} = \frac{P_A}{T_A} &\Rightarrow T_D = T_A \frac{P_D}{P_A} ; \quad \text{como } P_D > P_A \Rightarrow T_D > T_A \end{aligned}$$

Aplicamos la ecuación de la adiabática entre A y B y entre C y D.

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \quad \text{como } V_A > V_B ; \text{ se deduce } T_B > T_A$$

$$T_C V_B^{\gamma-1} = T_D V_A^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_D}{T_A} = \frac{T_C}{T_B} \Rightarrow \frac{T_D - T_A}{T_A} = \frac{T_C - T_B}{T_B} \Rightarrow \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

Para efectuar la operación anterior, hemos supuesto que restábamos -1 a cada miembro del modo siguiente:

$$\frac{T_D}{T_A} = \frac{T_C}{T_B} \Rightarrow \frac{T_D}{T_A} - 1 = \frac{T_C}{T_B} - 1 \Rightarrow \frac{T_D - T_A}{T_A} = \frac{T_C - T_B}{T_B} \Rightarrow \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

El rendimiento es un valor positivo

$$\eta = \frac{|W_T|}{|Q_1|} = \frac{nC_v(T_B - T_A + T_D - T_C)}{nC_v(T_C - T_B)} = \left| -\frac{T_C - T_B}{T_C - T_B} + \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \right| = \left| -1 + \frac{T_A}{T_B} \right| = 1 - \frac{T_A}{T_B}$$

El rendimiento lo podemos expresar en la relación de volúmenes

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \eta = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$$

b) El cálculo de la temperatura T_B lo hacemos a partir del rendimiento

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{7}\right)^{1,4-1} = 0,54 = 1 - \frac{293}{T_B} \Rightarrow T_B = 637 \text{ K}$$

Aplicamos la ecuación de los gases perfectos entre A y B

$$\frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B} \Rightarrow P_B = \frac{P_A \frac{V_A}{V_B} T_B}{T_A} = \frac{1 \cdot 7 \cdot 637}{293} = 15,2 \text{ atm}$$

$$V_B = \frac{1,5}{7} = 0,21 \text{ L}$$

Para calcular la temperatura en C aplicamos la ecuación (1)

$$21 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 20,9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} (T_C - 637) \Rightarrow T_C - 637 = 1005 \text{ K} \Rightarrow T_C = 1642 \text{ K}$$

$$\frac{P_B}{T_B} = \frac{P_C}{T_C} \Rightarrow P_C = \frac{15,2 \cdot 1642}{637} = 39 \text{ atm}$$

Aplicamos la ecuación de una adiábata entre C y D

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \Rightarrow T_D = T_C \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} = 1642 \cdot \left(\frac{1}{7}\right)^{0,4} = 754 \text{ K}$$

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_D}{T_D} \Rightarrow P_D = \frac{1 \cdot 754}{293} = 2,6 \text{ atm}$$

c)

$$W_{AB} = n C_V (T_B - T_A) = 0,062 \cdot 20,9 \cdot (637 - 293) = +446 \text{ J}$$

El trabajo es positivo puesto que se le suministra al sistema desde el exterior.

$$W_{CD} = n C_V (T_D - T_C) = 0,062 \cdot 20,9 \cdot (754 - 1642) = -1151 \text{ J}$$

El trabajo es negativo ya que lo suministra el sistema al exterior.

El trabajo total vale:

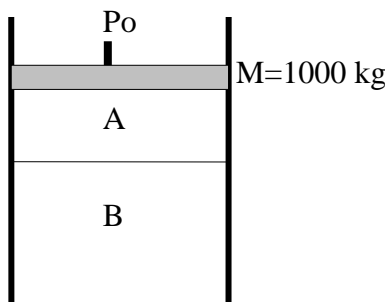
$$W_T = W_{AB} + W_{CD} = +446 - 1151 = -705 \text{ J}$$

d) El calor evacuado al ambiente lo podemos calcular a partir de

$$\Delta U = Q_2 + W_{DA} \Rightarrow Q_2 = n C_V (T_A - T_D) = 0,062 \cdot 20,9 \cdot (293 - 754) = -597 \text{ J}$$

El calor evacuado es negativo pues sale del sistema al exterior.

27-.Un cilindro adiabático, de sección $S = 1 \text{ m}^2$, dotado de un émbolo adiabático de masa $M = 1000 \text{ kg}$, capacidad calorífica despreciable y que puede desplazarse sin rozamiento, está dividido en dos cámaras por un tabique diatérmico (que deja pasar el calor con facilidad) rígido y fijo, (ver la figura).



La presión exterior que actúa sobre el émbolo es $P_o = 10^5 \text{ Pa}$. El compartimento A contiene 10 moles de un gas ideal con $C_v = 21 \text{ J/mol K}$, a la temperatura de $T_o = 300 \text{ K}$. El compartimento B, 100 moles del mismo gas, a la misma temperatura y presión 10^6 Pa . En estas condiciones se comunica al gas del compartimento B, 1000 kJ de calor y luego se rompe el tabique, el sistema evoluciona hasta una situación de equilibrio. Calcular: a) el desplazamiento vertical del émbolo, b) la temperatura final y c) la variación de entropía.

a, b). Calculamos los volúmenes de los compartimentos A y B, por aplicación de la ley de los gases ideales. La presión que soporta el gas de A es P_o más la que ejerce el émbolo de masa M.

$$V_A = \frac{n_A R T_o}{P_o + \frac{Mg}{S}} = \frac{10 \cdot 8,31 \cdot 300}{10^5 + \frac{1000 \cdot 9,8}{1}} = 0,227 \text{ m}^3; \quad V_B = \frac{n_B R T_o}{10^6} = \frac{100 \cdot 8,31 \cdot 300}{10^6} = 0,249 \text{ m}^3$$

Podemos suponer que rompemos el tabique y justamente la situación es: una temperatura de 300 K y un número de moles 110 de una mezcla de gases ideales. Ahora le comunicamos los 1000 kJ de energía calorífica y el émbolo se eleva aumentando el volumen y la temperatura. El proceso termina cuando la presión interior de la mezcla de gases es igual a la que soporta el émbolo desde el exterior.

Aplicamos el primer principio de la Termodinámica:

$$\Delta U = n C_v (T_F - 300) = Q + W = 10^6 - \int P dV = 10^6 - (109800) \cdot [V_F - (0,227 + 0,249)] \Rightarrow \\ \Rightarrow 110 \cdot 21 \cdot (T_F - 300) = 10^6 - 109800 \cdot (V_F - 0,476) \quad (1)$$

La ecuación de los gases perfectos aplicada cuando se ha alcanzado el equilibrio, nos permite escribir:

$$109800 \cdot V_F = 110 \cdot 8,31 \cdot T_F \Rightarrow V_F = 8,33 \cdot 10^{-3} T_F \quad (2)$$

Combinando (2) y (1)

$$2310 T_F - 693000 = 10^6 - 109800 \cdot (8,33 \cdot 10^{-3} T_F - 0,476) \Rightarrow T_F = 541 \text{ K}$$

$$\Rightarrow V_F = 8,33 \cdot 10^{-3} \cdot 541 = 4,51 \text{ m}^3 \Rightarrow \Delta V = \Delta x S \Rightarrow \Delta x = \frac{4,51 - 0,476}{1} = 4,03 \text{ m}$$

Cuando un gas ideal cambia su temperatura de T_1 a T_2 y su volumen de V_1 a V_2 , el cambio de entropía está dado por la ecuación.

$$\Delta S = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Aplicamos la ecuación anterior a los gases contenidos en A y al B

$$\Delta S_A = 10 \left(21 \cdot \ln \frac{541}{300} + 8,31 \ln \frac{4,51}{0,227} \right) = 253 \frac{\text{J}}{\text{K}};$$

$$\Delta S_B = 100 \left(21 \cdot \ln \frac{541}{300} + 8,31 \ln \frac{4,51}{0,249} \right) = 3645 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 253 + 3645 = 3898 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 3,9 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

28.- Un pistón móvil de masa y rozamiento despreciables, separa un recipiente rígido en dos partes inicialmente a la misma presión p_i . El recipiente está aislado del exterior. Una parte contiene 3,00 gramos de hidrógeno molecular a la temperatura de 300 K y la otra 16,00 g de oxígeno molecular a la temperatura de 400 K. El pistón conduce suavemente el calor entre el oxígeno y el hidrógeno, por lo que la temperatura de ambos gases se iguala. Todos los procesos son cuasiestáticos. Calcular.

a) La temperatura final del sistema

b) La relación entre la presión final p_f y la inicial p_i .

c) La cantidad de calor Q transferida desde el oxígeno al hidrógeno

Datos: Masa molar del hidrógeno 2,00g/mol, Masa molar del oxígeno 32,00 g/mol, $R=8,31 \text{ J}/(\text{mol K})$.

Propuesto en las Olimpiadas Asiáticas de Física

a) Inicialmente el sistema no está en equilibrio porque existe un gradiente de temperatura entre sus partes. En consecuencia pasa energía calorífica desde el oxígeno al hidrógeno hasta alcanzar el equilibrio mecánico, lo cual implica que exista uniformidad de temperatura y presión.

Designamos con T la temperatura de los gases en el equilibrio, V_H el volumen inicial del hidrógeno y V_O el volumen inicial del oxígeno, V_{H1} el volumen final del hidrógeno, V_{O1} el volumen final del oxígeno, y con p_i la presión inicial y p_f la final.

Consideramos como sistema el recipiente, que está aislado del exterior, lo que supone que no pueda intercambiar ni calor ni trabajo y por ello la variación de energía interna del sistema es cero. Ahora bien, dentro del sistema hay un aumento de energía interna por parte del hidrógeno y una disminución por parte del oxígeno, ambas variaciones deben sumar cero. La variación de energía interna es $\Delta U = nC_v(T - T_i)$ y $C_v = 5R/2$ por tratarse de un gas diatómico.

$$\Delta U_H = \frac{3,00}{2,00} C_v (T - 300) \quad ; \quad \Delta U_O = \frac{16,00}{32,00} C_v (T - 400) \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{sistema}} = 0 = \frac{3,00}{2,00} C_v (T - 300) + \frac{16,00}{32,00} C_v (T - 400) \Rightarrow T = 325 \text{ K}$$

b) Aplicamos a los gases la ecuación de los gases perfectos antes y después del proceso

$$V_H = \frac{1,5R \cdot 300}{p_i} \quad ; \quad V_{H1} = \frac{1,5R \cdot 325}{p_f} \quad ; \quad V_O = \frac{0,5R \cdot 400}{p_i} \quad ; \quad V_{O1} = \frac{0,5R \cdot 325}{p_f}$$

Dado que el recipiente es rígido la suma de volúmenes antes y después del proceso es el mismo

$$V_H + V_O = V_{H1} + V_{O1} \Rightarrow \frac{1,5R \cdot 300}{p_i} + \frac{0,5R \cdot 400}{p_i} = \frac{1,5R \cdot 325}{p_f} + \frac{0,5R \cdot 325}{p_f} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{450}{p_i} + \frac{200}{p_i} = \frac{487,5}{p_f} + \frac{162,5}{p_f} \Rightarrow \frac{650}{p_i} = \frac{650}{p_f} \Rightarrow p_i = p_f$$

c) Aplicamos el primer principio de la termodinámica al oxígeno: $\Delta U_O = Q_O + W_O$, siendo Q_O el calor perdido por el oxígeno y que es transferido al hidrógeno y W_O es el trabajo recibido por el oxígeno y suministrado por el hidrógeno.

$$\Delta U_O = 0,5 C_v (325 - 400) = -0,5 \cdot \frac{5}{2} R \cdot 75 = -779 \text{ J}$$

Calculamos el trabajo realizado por el hidrógeno y tenemos en cuenta que el proceso es cuasiestático, lo cual implica que en todo el proceso se puede sustituir la presión exterior, esto es, p_o por la del hidrógeno

$$W_H = -\int p_o dV = -\int p_H dV = -\int_{300}^{325} 1,5R dT = -1,5R (325 - 300) = -1,5 \cdot 8,31 \cdot 25 = -312 \text{ J}$$

El signo menos indica que es un trabajo perdido por el hidrógeno y que es ganado por el oxígeno, luego $W_O = +312 \text{ J}$

$$Q_O = \Delta U_O - W_O = -779 - 312 = -1091 \text{ J}$$

El signo menos indica que es un calor perdido por el oxígeno y que ha ganado el hidrógeno.

29.-(343) Comprobar que para un gas perfecto que realiza un proceso adiabático se cumple la siguiente ecuación

$$H_2 - H_1 = \frac{\gamma R T_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

El subíndice 2 señala el estado final y el 1 el inicial.

Para un gas perfecto, que efectúa un proceso adiabático reversible entre los estados termodinámicos 1 y 2, se cumplen las siguientes ecuaciones.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} ; P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

Para un proceso adiabático $H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$ (1)

Observando la ecuación del enunciado vamos a eliminar T_2 , ya que no aparece en la ecuación del enunciado, utilizando las ecuaciones anteriores:

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2} ; \quad \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} &\Rightarrow \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \Rightarrow T_2 = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot T_1 \Rightarrow \\ &\Rightarrow T_2 = T_1 \frac{P_2^{1-\frac{1}{\gamma}}}{P_1^{1-\frac{1}{\gamma}}} = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (2) \end{aligned}$$

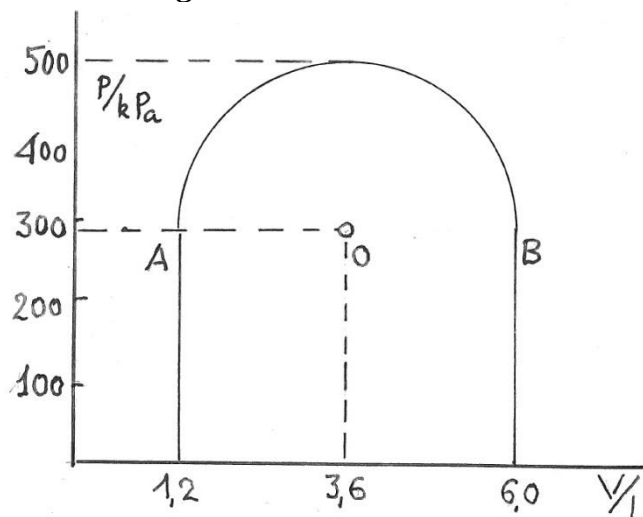
Ahora relacionamos C_p con γ .

$$C_p - C_v = R ; \frac{C_p}{C_v} = \gamma \Rightarrow C_v = \frac{C_p}{\gamma} \Rightarrow C_p - \frac{C_p}{\gamma} = R \Rightarrow C_p = \frac{R}{1 - \frac{1}{\gamma}} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad (3)$$

Sustituyendo en (1), las ecuaciones (2) y (3) resulta:

$$H_2 - H_1 = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \left[T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_1 \right] = \frac{\gamma R T_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

30.-(350) *Un gas ideal se encuentra confinado en un cilindro vertical dotado de un pistón. Se le suministran al gas 5,79 kJ de energía con el fin de aumentar su temperatura. El peso del pistón se ajusta de tal modo que el estado termodinámico del gas cambia del punto A al punto B a lo largo del semicírculo mostrado en la figura. Determinar el cambio de energía interna del gas.*



Propuesto Olimpiadas de Física (Universidad de Toronto)

La variación de energía interna del gas viene dado por la ecuación

$$\Delta U = Q + W$$

El W es positivo si se le suministra al gas y negativo si es el gas el que lo hace contra el exterior.

Si nos fijamos en la gráfica el trabajo viene determinado por el área comprendida entre la transformación y el eje del volumen. Basta medir esa área para saber el valor del trabajo.

La citada área se compone de un rectángulo y de un círculo. El cálculo del área del rectángulo es inmediato

$$\begin{aligned} A_r &= P \cdot \Delta V = P_A \cdot (V_B - V_A) = 300 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (6,0 - 1,2)\text{L} = 300 \cdot 10^3 \cdot 4,8 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{L} \Rightarrow \\ &\Rightarrow A_r = 300 \cdot 10^3 \cdot 4,8 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-3} \text{m}^3 = 1440 \text{ J} \end{aligned}$$

Aparentemente en la figura aparece un semicírculo pero en la realidad esto no es así ya que las escalas de los ejes son distintas. Lo que existe es una semi-elipse cuyos semiejes son respectivamente. (6,0-3,6) medido en L y (500-300) medido en kPa.

El área de una elipse es: $A_E = \pi a b$, por tanto, el área de la semi-elipse es:

$$A_{SE} = \frac{\pi ab}{2} = \frac{\pi \cdot (6,0 - 3,6)\text{L} \cdot (500 - 300)\text{kPa}}{2} = 754 \text{ kPa} \cdot \text{L} = 754 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-3} \text{m}^3 = 754 \text{ J}$$

Este trabajo es negativo ya que lo realiza el sistema. Obsérvese que aumenta el volumen.

$$\Delta U = 5790 - (1440 + 754) = 3596 \text{ J}$$

Al ser la figura una elipse es posible encontrar una ecuación explícita, pero si la curva fuese tal que no se encontrase una ecuación de la misma, el problema solamente se podría resolver por un método numérico de aproximación. Vamos a aplicar este método al caso que nos ocupa y veremos que se puede cometer un error tan pequeño como deseemos.

Imaginemos un área que tenga por altura la Presión y por base un incremento de volumen ΔV , su área es $P \cdot \Delta V$. El procedimiento es dividir la superficie en rectángulos y sumar las áreas de esos rectángulos.

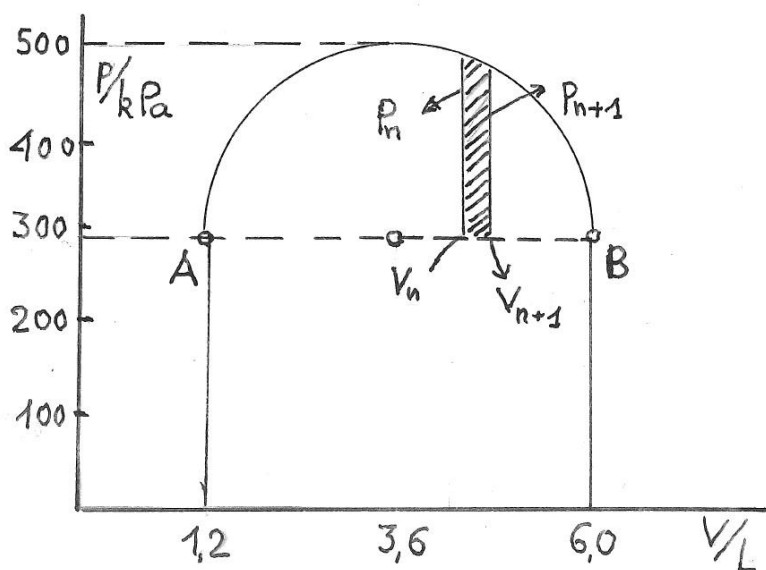


Fig.2

En la figura 2 hemos tomado dentro del semicírculo una banda de superficie limitada por las presiones P_n y P_{n+1} y los volúmenes V_n y V_{n+1} . Calculamos P_n y P_{n+1} hallamos la media aritmética

$$P_m = \frac{P_n + P_{n+1}}{2}$$

A continuación calculamos V_n y V_{n+1} y hallamos $\Delta V = V_{n+1} - V_n$

El producto $P_m \cdot \Delta V$ nos da el área de la banda elegida. Operamos con el resto de las bandas y sumamos todos los términos con lo que obtenemos la mitad del área.

Primero vamos a determinar los valores de la presión y sus correspondientes volúmenes.

Observemos la figura 3, AB es el radio de la circunferencia, pero su valor depende de la escala de los ejes. Si nos referimos al eje de los volúmenes, entonces $AB = 6,0 - 3,6$ L, pero si nos referimos al eje de las presiones $AB = 500 - 300$ kPa.

Para un ángulo cualquiera representado en 3 por θ , el volumen es:

$$AB \cdot \cos \theta = (6,0 - 3,6) \cos \theta$$

Para ese mismo ángulo y referido a las presiones:

$$AB \cdot \sin \theta = (500 - 300) \sin \theta$$

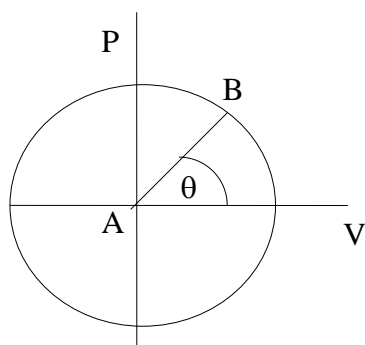


Fig.3

Escogemos intervalos de ángulos de 10° en 10° y el valor del volumen es, tal como se ha explicado, $(6,0-3,6) \cdot \cos(\text{ángulo})$ y la presión es. $(500-300) \cdot \sin(\text{ángulo})$. Los valores los agrupamos en una tabla

ángulo	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Volumen/L	2,4	2,36	2,26	2,08	1,84	1,54	1,2	0,82	0,42	0
Presión/kPa	0	34,7	68,4	100	128,6	153,2	173,2	187,9	197	200
ΔV		0,04	0,10	0,18	0,24	0,3	0,34	0,38	0,40	0,42
P_{medio}		17,35	51,55	84,2	114,3	140,9	163,2	180,6	192,5	198,5
$P_{\text{medio}} \cdot \Delta V$		0,69	5,16	14,3	27,4	42,3	55,5	68,6	77	83,4

La suma de los términos de la última fila es 374,4 kPa.L. Como es la mitad del círculo $A_c = 748,7$ kJ.L.

El error cometido es:

$$\frac{754 - 748,7}{754} \cdot 100 = 0,7\%$$

Si en lugar de escoger intervalos de 10° en 10° los escogemos de 5° en 5° y hacemos el mismo procedimiento el resultado es: 753 kJ.

El error cometido es:

$$\frac{754 - 753}{754} \cdot 100 = 0,13\%$$

31.-(354) Un kilogramo de aire $T_1= 523$ K, presión $P_1=1$ atm, densidad $d_1=0,675$ kg/m³, describe el siguiente ciclo termodinámico: 1.2 Compresión adiabática hasta 25 atm. 2.3 Isoterma recibiendo 400 kJ de energía calorífica. 3.4. Expansión adiabática hasta la presión inicial. 4.1 Transformación isobárica hasta el estado inicial.

a) Determinar las coordenadas termodinámicas de 1, 2, 3 y 4.

b) Calcular la variación de entropía en las cuatro transformaciones de que consta el ciclo.

c) Calcular la variación de energía interna en los cuatro tramos del ciclo.

d) Trabajo total del ciclo.

e) Representación del ciclo en los diagramas P-V y T- S

Datos. El aire se considera como gas perfecto con $C_p = 29$ J/mol*K. Las transformaciones efectuadas en el ciclo son procesos reversibles.

a) Calculamos el volumen de aire:
$$V = \frac{m}{d_1} = \frac{1 \text{ kg}}{0,675 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 1,48 \text{ m}^3$$

Calculamos los moles de aire:
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1,48 \cdot 10^3 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 523 \text{ K}} = 34,5 \text{ mol}$$

Coordenadas termodinámicas de 1: $P_1 = 1$ atm, $V_1=1,48$ L, $T_1 = 523$ K

Transformación adiabática de 1 a 2.

Calculamos C_v y γ . $C_v=C_p-R=29-8,3=20,7$ J/mol K ; $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{29}{20,7} = 1,40$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow 1 \cdot 1,48^{1,4} = 25 \cdot V_2^{1,4} \Rightarrow V_2 = \frac{1,48}{25^{1/1,4}} \Rightarrow V_2 = 0,149 \text{ m}^3$$

Para calcular T_2 , utilizamos la ecuación de los gases perfectos.

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{n R} = \frac{25 \cdot 0,149 \cdot 10^3}{34,5 \cdot 0,082} = 1317 \text{ K}$$

Coordenadas termodinámicas de 2: $P_2 = 25$ atm, $V_2=0,149$ m³, $T_2 = 1317$ K

Calentamiento isotérmico de 2 a 3.

Primer principio de la termodinámica. $\Delta U = Q + W$ (criterio de signos, calor y trabajo realizado desde el exterior sobre el sistema positivo y si lo realiza el sistema hacia el exterior negativo).

$$W = - \int_{0,149}^{V_3} P dV = - \int_{0,149}^{V_3} \frac{nRT_2}{V} dV = -34,5 \cdot 8,31 \cdot 1317 \cdot \ln \frac{V_3}{0,149}$$

En una transformación isoterma de un gas perfecto $\Delta U=0$

$$Q = -W \Rightarrow 400 \cdot 10^3 = 3,78 \cdot 10^5 \cdot \ln \frac{V_3}{0,149} \Rightarrow 1,058 = \ln \frac{V_3}{0,149} \Rightarrow \frac{V_3}{0,149} = e^{1,058} \Rightarrow V_3 = 0,43 \text{ m}^3$$

Para calcular P_3 , utilizamos la ecuación de los gases perfectos.

$$P_3 = \frac{n R T_3}{V_3} = \frac{34,5 \cdot 0,082 \cdot 1317}{0,43 \cdot 10^3} = 8,7 \text{ atm}$$

Coordenadas termodinámicas de 3: $P_3 = 8,7 \text{ atm}$, $V_3=0,43 \text{ m}^3$, $T_3 = 1317 \text{ K}$

Expansión adiabática de 3 a 4.

$$P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma \Rightarrow 8,7 \cdot 0,43^{1,4} = 1 \cdot V_4^{1,4} \Rightarrow V_4 = 8,7^{\frac{1}{1,4}} \cdot 0,43 \Rightarrow V_4 = 2,01 \text{ m}^3$$

Para calcular T_4 , utilizamos la ecuación de los gases perfectos.

$$T_4 = \frac{P_4 V_4}{n R} = \frac{1 \cdot 2,01 \cdot 10^3}{34,5 \cdot 0,082} = 710 \text{ K}$$

Coordenadas termodinámicas de 4: $P_4 = 1,0 \text{ atm}$, $V_4=2,01 \text{ m}^3$, $T_4 = 710 \text{ K}$

b) El cambio de entropía entre dos estados es: $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$, en las transformaciones adiabáticas $\Delta Q = 0$, por tanto, $\Delta S = 0$.

En el calentamiento isotérmico de 2 a 3, el sistema recibe +400 kJ de energía calorífica y la temperatura en el proceso se mantiene a 1317 K

$$\Delta S_{2-3} = \frac{+400 \cdot 10^3}{1317} = +304 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

En la transformación isobárica de 4 a 1 se cierra el ciclo. En un ciclo termodinámico la variación de entropía es cero, por tanto, en la transformación isobárica de este ciclo.

$$\Delta S_{\text{ciclo}} = 0 = +304 + \Delta S_{4-1} \Rightarrow \Delta S_{4-1} = -304 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Podemos calcular la variación de entropía en la transformación isobárica mediante la ecuación

$$\Delta S_{4-1} = n C_p \ln \frac{T_1}{T_4} = 34,5 \cdot 29 \cdot \ln \frac{523}{710} = -306 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La diferencia entre los valores anteriores se debe al redondeo que hacemos a lo largo de las distintas operaciones matemáticas con los números.

c) Adiabática 1-2

$$\Delta U_{1-2} = nC_v(T_2 - T_1) = 34,5 \cdot 20,7 \cdot (1317 - 523) = 567 \text{ kJ}$$

Isoterma 2-3

$$\Delta U_{2-3} = 0$$

Adiabática 3-4

$$\Delta U_{3-4} = nC_v(T_4 - T_3) = 34,5 \cdot 20,7 \cdot (710 - 1317) = -433 \text{ kJ}$$

Isobara 4-1

$$\Delta U_{4-1} = nC_v(T_4 - T_1) = 34,5 \cdot 20,7 \cdot (523 - 710) = -132 \text{ kJ}$$

Al completar el ciclo $\Delta U_{\text{ciclo}} = 0$.

d)

Adiabática 1-2

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U_{1-2} = W = +567 \text{ kJ}$$

Trabajo realizado desde el exterior sobre el sistema.

Isoterma 2-3

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow 0 = Q + W \Rightarrow W = -Q_{2-3} = -400 \text{ kJ}$$

Trabajo realizado por el sistema hacia el exterior.

Adiabática 3-4

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U_{3-4} = W = -433 \text{ kJ}$$

Trabajo realizado por el sistema hacia el exterior

Isobara 4-1

$$W = -P(V_1 - V_4) = -101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (1,48 - 2,01) \text{m}^3 = 5,37 \cdot 10^4 \text{ J} = 53,7 \text{ kJ}$$

$$W_{\text{ciclo}} = +567 - 400 - 433 + 53,7 = -212,3 \text{ kJ}$$

El signo negativo indica que es un trabajo realizado por el sistema hacia el exterior.

e) Para hacer el diagrama P-V obtendremos valores de la presión y del volumen en cada una de las transformaciones del ciclo

Adiabática 1-2. P inicial = 1 atm, V inicial = 1,48 m³

P final = 25 atm, V final = 0,149 m³

Ecuación

$$P V^\gamma = 1 \cdot 1,48^\gamma \Rightarrow V = \frac{1,48}{P^{\frac{1}{\gamma}}} = \frac{1,48}{P^{0,714}} \quad (1)$$

Dando valores a P entre 1 y 25 atm obtenemos los correspondientes de V y así construimos el tramo 1-2

Isoterma 2-3 P inicial = 25 atm , V inicial = 0,149 m³

P final = 8,6 atm , V final = 0,43 m³

Ecuación

$$P V = 25 \cdot 0,149 = 3,725 \Rightarrow V = \frac{3,725}{P} \quad (2)$$

Dando valores a P entre 25 y 8,6 atm obtenemos los correspondientes de V y así construimos el tramo 2-3

Adiabática 3-4 P inicial = 8,6 atm , V inicial = 0,43 m³

P final = 1,0 atm , V final = 2,01 m³

Ecuación

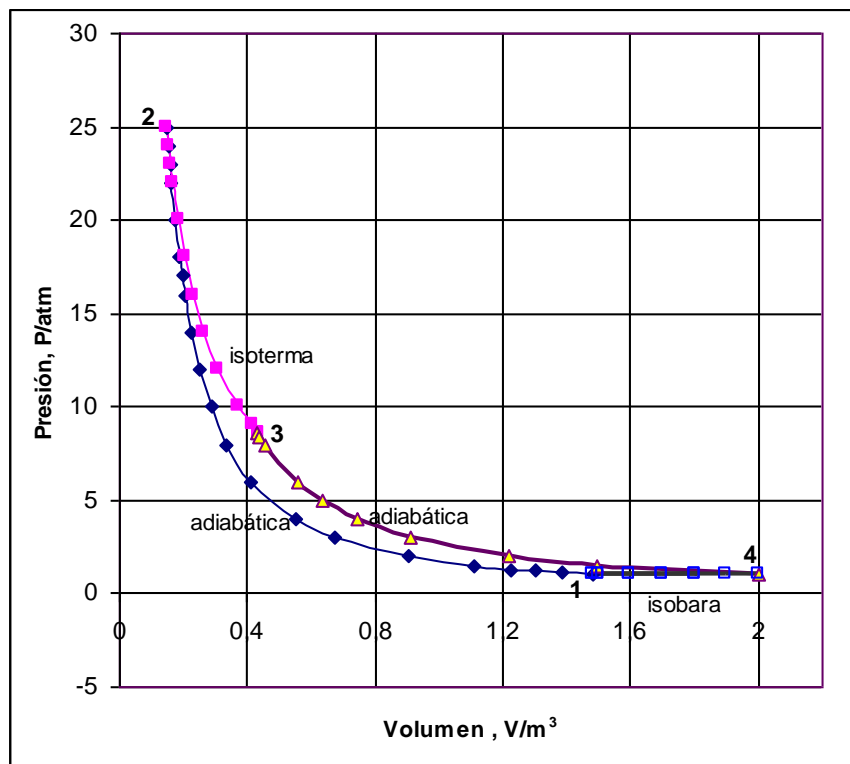
$$P V^\gamma = 8,6 \cdot 0,43^\gamma \Rightarrow V = \frac{8,6^{\frac{1}{\gamma}} \cdot 0,43}{P^{\frac{1}{\gamma}}} = \frac{2,0}{P^{0,714}} \quad (3)$$

Dando valores a P entre 8,6 y 1,0 atm obtenemos los correspondientes de V y así construimos el tramo 3-4.

Isobara 3-4

Basta dar valores al volumen entre 2,01 y 1,48, pues a cada valor del volumen la presión es siempre 1 atmósfera.

La gráfica P-V construida tal como se ha dicho y utilizando una hoja de cálculo es la siguiente:



La temperatura es una magnitud termodinámica de medida directa en un sistema, no lo es la entropía ya que en la termodinámica clásica solamente se miden diferencias de entropías entre dos estados, esto significa que en el diagrama T-S lo correcto es pedir el diagrama T- ΔS y por ello nosotros partimos de la ecuación

$$S = C_v \ln T + R \ln V + s_0$$

En la anterior ecuación s_0 es una constante que no se puede determinar por métodos puramente termodinámicos clásicos, por ello nosotros representaremos T frente a $S - s_0$. Calculamos $S - s_0$ en cada uno de los tramos del ciclo.

Tramo 1-2

$$S_1 - s_0 = 20,7 \cdot \ln 523 + 8,31 \cdot \ln 1,48 = 132,8$$

$$S_2 - s_0 = 20,7 \cdot \ln 1317 + 8,31 \cdot \ln 0,149 = 132,8$$

En el tramo 1-2 no hay variación de entropía, puesto que la transformación es adiabática. La temperatura aumenta desde 523 a 1317, la gráfica es una línea vertical entre ambas temperaturas

Tramo 2-3

$$S_3 - s_0 = 20,7 \cdot \ln 1317 + 8,31 \cdot \ln 0,43 = 141,7$$

El tramo 2-3 es una isoterma luego T es constante y la variación de entropía $S - s_0$ aumenta de 132,8 a 141,7 J/kg. La gráfica es una línea horizontal.

Tramo 3-4

$$S_3 - s_o = 20,7 \cdot \ln 710 + 8,31 \cdot \ln 2,01 = 141,7$$

La entropía es la misma en 3 que en 4 al ser una transformación adiabática, pero la temperatura disminuye desde 1317 a 710. La gráfica es una línea vertical.

Tramo 4-1

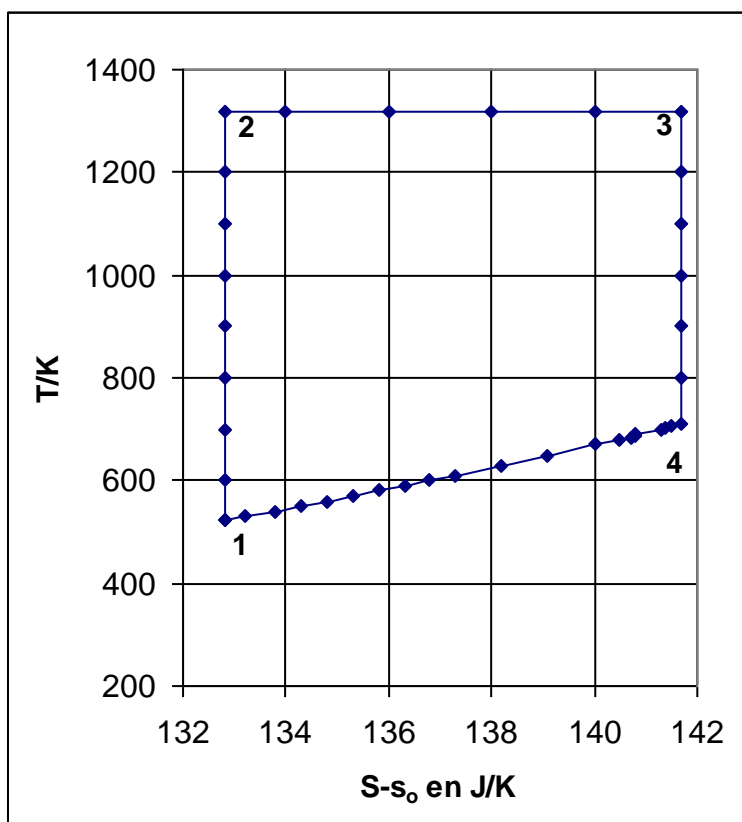
La entropía disminuye desde 141,7 a 132,8 a lo largo de una isobara. La temperatura disminuye desde 710 a 523 K. La forma de operar es elegir una temperatura intermedia, por ejemplo 680 K, determinar el volumen ya que

$$\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} \Rightarrow \frac{2,01}{710} = \frac{V'}{680} \Rightarrow V' = 1,93 \text{ m}^3$$

Aplicamos la ecuación

$$S - s_o = 20,7 \ln 680 + 8,31 \ln 1,93 = 140,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La operación anterior se puede repetir con otras temperaturas y así se obtiene la curva que enlaza el estado 4 con el 1.



32.-(374). Un mol de un gas ideal que se encuentra a la temperatura T_o , se comprime adiabáticamente hasta que su presión se hace k veces mayor. Calcular a) la temperatura del gas después de la compresión, b) el trabajo realizado sobre el gas, c) la variación de entalpía

a) Designamos con P_o la presión inicial del gas y con V_o su volumen. Después de la compresión su volumen es V_f y su presión $k P_o$. Entre los dos estados aplicamos la ecuación de los gases perfectos y la ecuación de la adiabática.

$$P_o V_o = RT_o ; kP_o V_f = RT_f \Rightarrow \frac{k V_f}{V_o} = \frac{T_f}{T_o} \Rightarrow \frac{V_f}{V_o} = \frac{T_f}{k T_o}$$

$$P_o V_o^\gamma = kP_o V_f^\gamma \Rightarrow \left(\frac{V_f}{V_o}\right)^\gamma = \frac{1}{k} \Rightarrow \left(\frac{T_f}{k T_o}\right)^\gamma = \frac{1}{k} \Rightarrow \left(\frac{T_f}{T_o}\right)^\gamma = k^{\gamma-1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_f = T_o k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

b) De acuerdo con el primer principio de la termodinámica y dado que el proceso adiabático supone que $Q=0$, luego

$$\Delta U = W = C_v (T_f - T_o) = C_v \left(T_o k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_o \right) = C_v T_o \left(k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)$$

Para un gas ideal

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

Finalmente

$$W = C_v T_o \left(k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) = \frac{R T_o}{\gamma-1} \left(k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)$$

c) La función de estado entalpía se define como $H = U + PV$. Aplicamos dicha ecuación a los estados inicial y final

$$H_i = U_i + P_o V_i ; H_f = U_f + k P_o V_f \Rightarrow \Delta H = H_f - H_i = \Delta U + P_o (k V_f - V_i)$$

Sustituimos los volúmenes en función de la ecuación de los gases perfectos

$$\Delta H = \frac{R T_o}{\gamma - 1} \left(k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) + P_o \left(k \frac{R T_f}{k P_o} - \frac{R T_o}{P_o} \right) = \frac{R T_o}{\gamma - 1} \left(k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) + R (T_f - T_o) \Rightarrow$$

$$\Delta H = \frac{R T_o}{\gamma - 1} \left(k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) + R \left(T_o k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_o \right) = R T_o \left(\frac{k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\gamma - 1} + k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \Rightarrow$$

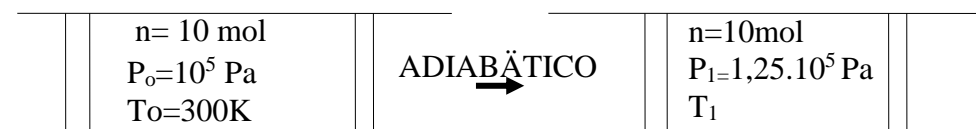
$$\Delta H = R T_o \left(\frac{k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} + (\gamma - 1) k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\gamma - 1} \right) = R T_o \left(\frac{(\gamma - 1) k^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\gamma - 1} \right)$$

33.-(386)-Un cilindro consta de dos émbolos de sección unidad que pueden moverse. Entre ambos émbolos hay 10 moles de un gas perfecto cuyo coeficiente $\gamma = 1,4$ y que se encuentra a la presión de 10^5 Pa y a la temperatura de 300 K . El émbolo situado a la izquierda se desplaza sin rozamiento, el situado a la derecha tiene un rozamiento equivalente a una presión de $0,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, (esto debe interpretarse que si la presión alcanza $1,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, el émbolo comienza a desplazarse). Las paredes del cilindro y los émbolos son adiabáticos. La presión exterior es 10^5 Pa .

a) Se comprime muy lentamente el gas moviendo de izquierda a derecha el émbolo de la izquierda hasta que la presión del gas alcanza $1,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ que es cuando puede desplazarse el émbolo de la derecha. Al llegar a esta situación se pide: la presión, temperatura y volumen del gas y el trabajo realizado.

b) A partir del instante anterior se desplaza de manera muy lenta el émbolo de la izquierda desplazándolo una distancia de $0,5 \text{ m}$. Se pide: la presión, temperatura y volumen del gas y el trabajo realizado.

a) En la figura inferior se ha hecho un esquema del proceso



Calculamos el volumen del gas en el estado inicial

$$P_o V_o = nRT_o \Rightarrow V_o = \frac{10 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 300 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 0,2494 \text{ m}^3$$

Al ser el proceso adiabático, aplicamos su ecuación

$$P_o V_o^\gamma = P_1 V_1^\gamma \Rightarrow V_1^\gamma = \frac{P_o V_o^\gamma}{P_1} \Rightarrow V_1 = \left(\frac{P_o}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} V_o = \left(\frac{1}{1,25} \right)^{\frac{1}{1,4}} 0,2494 = 0,2127 \text{ m}^3$$

Aplicamos la ecuación de los gases perfectos al estado 1.

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{1,25 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,2127 \text{ m}^3}{10 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}} = 319,8 \text{ K}$$

Otra manera de calcular la temperatura es aplicar el hecho de que la transformación entre los dos estados es isoentrópica.

$$\Delta S = 0 = C_p \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{P_1}{P_0} = C_p \ln \frac{T_1}{300} - 8,314 \ln \frac{1,25 \cdot 10^5}{10^5} = C_p \ln \frac{T_1}{300} - 1,855 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_1}{300} = \frac{1,855}{C_p} \Rightarrow T_1 = 300 \cdot e^{\frac{1,855}{C_p}}$$

Calculamos C_p a partir del dato del problema, $\gamma = 1,4$.

$$1,4 = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{C_p}{1,4}; \quad C_p - C_v = R \Rightarrow C_p - \frac{C_p}{1,4} = R \Rightarrow C_p = \frac{R}{1 - \frac{1}{1,4}} = 29 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Sustituyendo en T_1 .

$$T_1 = 300 \cdot e^{\frac{1,855}{29}} = 319,8 \text{ K}$$

La variación de energía interna es:

$$\Delta U = n C_v (T_1 - T_0) = 10 \text{ mol} \cdot \frac{29 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{1,4} \cdot (319,8 - 300) \text{ K} = 2,10 \cdot 10^3 \text{ J}$$

b) A partir del estado 1 se empieza a desplazar el embolo de la derecha. Si se desplaza una longitud ΔL_1 muy pequeña, la presión del gas aumenta ΔP también muy pequeño, pero como el proceso es lento el émbolo de la derecha se desplaza una longitud ΔL de modo que la presión del gas no varía. Los dos émbolos se mueven hacia la derecha de tal modo que la presión del gas se mantiene constante, el proceso es **isobárico**.

El émbolo de la izquierda se desplaza hacia la derecha un volumen $A \cdot 0,5$ metros y el de la derecha se desplaza hacia su derecha un volumen $A \cdot L$. El volumen final del gas es:

$$V_2 = V_1 - 0,5A + AL = 0,2127 - 0,5 + L = -0,2873 + L$$

El trabajo ejercido por el émbolo de la izquierda se realiza contra la presión de $1,25 \cdot 10^5$ Pa :

$$W_1 = -P \Delta V = -1,25 \cdot 10^5 \cdot (-0,5) = 0,625 \cdot 10^5 \text{ J}$$

El trabajo ejercido por el émbolo de la derecha se realiza contra la presión exterior $1,00 \cdot 10^5$ Pa :

$$W_2 = -P \Delta V = -1,00 \cdot 10^5 \cdot (+L) = -10^5 \cdot L \text{ J}$$

El trabajo total es:

$$W_T = 0,625 \cdot 10^5 - 10^5 L = 10^5 (0,625 - L) = nC_v (T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$10^5 (0,625 - L) = 10 \cdot \frac{29}{1,4} (T_2 - 319,8)$$

Aplicamos la ecuación de los gases entre los estados 1 y 2, ligados por una transformación a presión constante.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{0,2127}{319,8} = \frac{-0,2873 + L}{T_2} \Rightarrow 6,651 \cdot 10^{-4} T_2 = L - 0,2873 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow L = 6,651 \cdot 10^{-4} T_2 + 0,2873$$

Sustituyendo

$$10^5 (0,625 - 6,651 \cdot 10^{-4} T_2 - 0,2873) = 207,14 (T_2 - 319,8) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0,3377 \cdot 10^5 - 66,51 T_2 = 207,14 T_2 - 6,624 \cdot 10^4 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{10^5 (0,3377 + 0,6624)}{207,14 + 66,51} = 365,5 \text{ K}$$

El valor de L es

$$: L = 6,651 \cdot 10^{-4} \cdot 365,5 + 0,2873 = 0,53 \text{ m} \Rightarrow V_2 = 1 \text{ m}^2 \cdot 0,53 \text{ m} = 0,53 \text{ m}^3$$

El valor numérico del trabajo es:

$$W_T = 0625 \cdot 10^5 - 10^5 \cdot 0,53 = 9,5 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Como el trabajo es positivo, éste se ha realizado desde el exterior sobre el sistema.