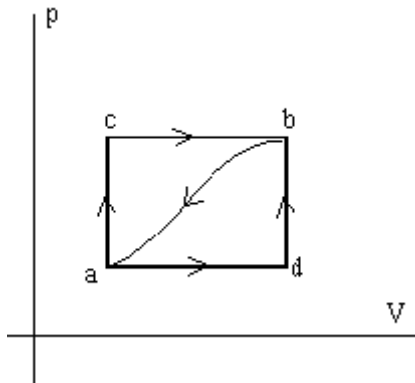


Problemas de Termodinámica. Primera Ley.

- 1) a) ¿Cuál es el cambio de energía interna, cuando un sistema pasa del estado a al b a lo largo de la transformación acb recibe una cantidad de calor de 20000 cal y realiza 7.500 cal de trabajo?
- b) ¿Cuánto calor recibe el sistema a lo largo de la transformación adb , si el trabajo realizado es de 2500 cal?
- c) Cuando el sistema vuelve de b hacia a , a lo largo de la transformación en forma de curva, el trabajo hecho sobre el sistema es de 5000 cal. ¿Cuánto calor absorbe o libera el sistema?
- d) Si $U_a = 0$ y $U_d = 10000$ cal hállese el calor absorbido en los procesos ad y db .



Nota: no hace falta ningún dato de P y V para resolver el problema

Respuesta

- a) El camino acb :
 $q_{acb} = 20000$ cal; $w_{cb} = -7500$ cal; $w_{ac} = 0$
 $\Delta U_{ab} = q_{acb} + w_{acb} = 20000 - 7500 = 12500$ cal.
- b) El camino adb :
 $\Delta U_{ab} = q_{adb} + w_{adb} \Rightarrow w_{adb} = -2500$ cal;
 $12500 = q_{adb} - 2500 \Rightarrow q_{adb} = 15000$ cal
- c) El camino ba :
 $\Delta U_{ba} = -12500$ cal $\Rightarrow w_{ba} = 5000$ cal;
 $\Delta U_{ba} = q_{ba} + w_{ba} \Rightarrow -12500 = q_{ba} + 5000$
 $q_{ba} = -17500$ cal
- d) El camino ad :
 $\Delta U_{ad} = q_{ad} + w_{ad} \Rightarrow \Delta U_{ad} = U_d - U_a = 10000 - 0$
 $\Delta U_{ad} = 10000$ cal
 $w_{ad} = w_{adb} = -2500$ cal; ya que $w_{bd} = 0$

$$\Delta U_{ad} = q_{ad} + w_{ad} \Rightarrow 10000 = q_{ad} - 2500$$

$$q_{ad} = 12500 \text{ cal}$$

El camino ab :

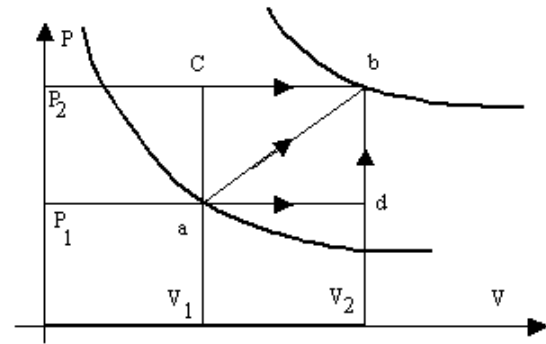
$$\Delta U_{db} = \Delta U_{ab} - \Delta U_{ad} = 12500 - 10000 = 2500 \text{ cal}$$

$$w_{db} = 0$$

$$\Delta U_{db} = q_{db} + w_{db} \Rightarrow 2500 = q_{db} - 0$$

$$q_{db} = 2500 \text{ cal.}$$

- 2) Un gas ideal en el que $C_v = n.R5/2$ es trasladado del punto "a" al punto "b" siguiendo los caminos acb , adb y ab , la presión y el volumen finales son $P_2 = 2P_1$ y $V_2 = 2V_1$. a) Calcular el calor suministrado al gas, en función de n , R y T_1 en cada proceso. b) Cual es la capacidad calorífica en función de R para el proceso ab .



Respuesta

Aplicando el primer principio de la termodinámica podemos escribir:

$$q = \Delta U - w$$

Para cualquiera de los procesos que hemos de considerar, la variación de energía interna será la misma puesto que U es una función de estado y solo depende de los puntos inicial y final del proceso. Por tratarse de un gas perfecto, podemos escribir:

$$\Delta U = \int_1^2 C_v dT = C_v (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} n.R (T_2 - T_1)$$

Pero, de la ecuación de los gases perfectos, obtenemos:

$$\left. \begin{aligned} P_1 V_1 &= n.R.T_1 \\ P_2 V_2 &= n.R.T_2 \end{aligned} \right\} T_2 = \frac{P_2 V_2}{n.R} = \frac{2.P_1 . 2.V_1}{n.R} = 4.T_1$$

por lo que, sustituyendo:

$$\Delta U = \frac{5}{2} n.R (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} n.R (4.T_1 - T_1) = \frac{15}{2} n.R.T_1$$

Calculamos el trabajo en cada uno de los procesos:

$$w_{acb} = w_{ac} + w_{cb}$$

$$w_{ac} = -P \cdot \Delta V = 0 \text{ (por ser } \Delta V = 0)$$

$$w_{cb} = -P \cdot \Delta V = -P_2 \cdot (V_2 - V_1) = -2P_1 \cdot (2V_1 - V_1)$$

$$w_{cb} = -2n \cdot R \cdot T_1$$

$$w_{adb} = w_{ad} + w_{db}$$

$$w_{ad} = -P \cdot \Delta V = -P_1 \cdot (V_2 - V_1) = -P_1 \cdot (2V_1 - V_1)$$

$$w_{db} = -n \cdot R \cdot T_1$$

$$w_{db} = -P \cdot \Delta V = 0 \text{ (por ser } \Delta V = 0)$$

En el caso de w_{ab} no conocemos el tipo de proceso que sigue el gas, pero podemos ver que el trabajo vendrá dado por:

$$w_{ab} = \frac{w_{acb} + w_{adb}}{2} = \frac{(-2nRT_1) + (-nRT_1)}{2}$$

$$w_{ab} = -\frac{3}{2}n \cdot R \cdot T_1$$

Obtenidos todos los datos necesarios podemos calcular el calor suministrado al gas en cada uno de los procesos:

$$q_{acb} = U_{ab} - w_{acb} = \frac{15}{2}nRT_1 + 2nRT_1 = \frac{19}{2}nRT_1$$

$$q_{adb} = U_{ab} - w_{adb} = \frac{15}{2}nRT_1 + nRT_1 = \frac{17}{2}nRT_1$$

$$q_{ab} = U_{ab} - w_{ab} = \frac{15}{2}nRT_1 + \frac{3}{2}nRT_1 = 9nRT_1$$

Finalmente, la capacidad calorífica para el proceso ab será, en realidad, la capacidad calorífica media que podemos calcular mediante:

$$\bar{C} = \frac{q_{ab}}{T_2 - T_1} = \frac{9n \cdot R \cdot T_1}{4T_1 - T_1} = 3 \cdot n \cdot R \text{ (J / K)}$$

3) Consideremos helio (gas perfecto monoatómico $C_v = 3R/2$) en el estado inicial A: $P_A = 10^5$ Pa, $V_A = 10^{-2}$ m³ y $T_A = 300$ K. Se llevan a cabo las siguientes transformaciones:

- A → B: Transformación isotérmica reversible siendo $V_B = 2 \times 10^{-2}$ m³
- B → C: Transformación isocórica ($V = \text{cte}$) reversible siendo $T_C = 189$ K

- C → A: Transformación adiabática reversible, que devuelve al gas a sus condiciones iniciales.

a) Determinar el número de moles de helio, confeccionar una tabla en la que aparezcan los valores P , V y T en los tres estados A, B y C, y dibujar el ciclo en el diagrama P-V.

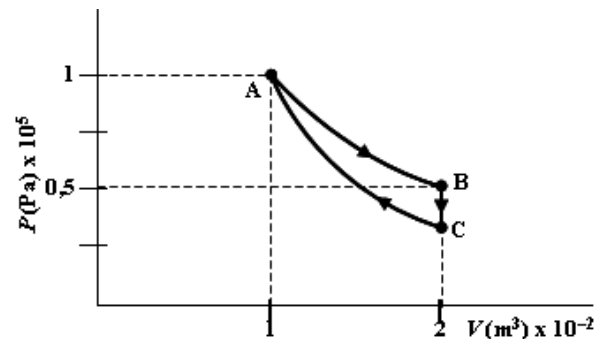
b) Calcular, en unidades del sistema internacional, de forma directa (siempre que sea posible) el trabajo w , el calor q , y la variación de energía interna ΔU , del gas para cada uno de los procesos.

c) Determinar el rendimiento de este ciclo como motor térmico y comparar el resultado con el de un motor de Carnot que funcione entre las dos temperaturas extremas del ciclo.

Dato: $R = 8.33$ J/(mol K)

Respuesta

La representación gráfica del proceso es



Cuadro del proceso

	P (Pa)	V (m ³)	T (K)
A	10^5	10^{-2}	300
B	$0,5 \times 10^5$	2×10^{-2}	300
C	$0,315 \times 10^5$	2×10^{-2}	189

La cantidad de moles involucradas en el proceso se determina por la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT \text{ de donde}$$

$$nR = PV/T = 10^5 \times 10^{-2}/300 = 10/3$$

El coeficiente adiabático

$$\gamma = C_p/C_v = (1,5R+R)/1,5R = 5/3$$

A → B isotérmica reversible

$$\Delta U = 0 = q + w \Rightarrow w = -q$$

$$w = -\int_A^B P dV = -\int_A^B \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$w = -\frac{10}{3} 300 \ln \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = -1000 \cdot \ln 2$$

$$w = -693,15 \text{ J} \Rightarrow q = 693,15 \text{ J}$$

B → C isocórica

$$\Delta U = q + w \Rightarrow w = 0$$

$$\Delta U = q_v = n C_v \Delta T = n C_v (T_C - T_B)$$

$$\Delta U = n \frac{3}{2} R (198 - 300) = \frac{10}{3} \cdot \frac{3}{2} \cdot (-111)$$

$$\Delta U_{bc} = q_v = -555 \text{ J}$$

C → A adiabático

$$\Delta U = q + w \Rightarrow q = 0$$

$$\Delta U_{ca} = n C_v \Delta T = n C_v (T_A - T_C) = 555 \text{ J}$$

Prueba de que $q = 0$

Para proceso adiabático

$$PV^\gamma = \text{cte} = 10^5 \times (10^{-2})^{5/3}$$

$$w = -\int_C^A P dV = -\int_C^A \frac{\text{cte}}{V^\gamma} dV = \frac{-\text{cte}}{-\gamma+1} [V_A^{-\gamma+1} - V_C^{-\gamma+1}]$$

$$w = \frac{-10^5 (10^{-2})^{5/3}}{-\frac{5}{3} + 1} [(10^{-2})^{-2/3} - (2 \cdot 10^{-2})^{-2/3}]$$

$$w = \frac{-3 \cdot 10^5}{-2} [1 - 2^{-2/3}] (10^{-2}) = 555 \text{ J}$$

$$q = \Delta U - w = 0$$

Resumen de resultados

Proceso	w (J)	q (J)	ΔU (J)
A → B	-693	693	0
B → C	0	-555	-555
C → A	555	0	555
Total	-138	138	0

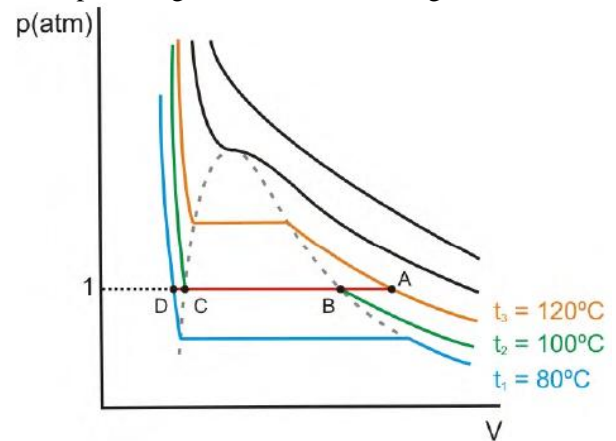
El rendimiento de un motor es:

$$\eta = \frac{w}{q_{\text{abs}}} = \frac{138}{693} \times 100 = 19,9\%$$

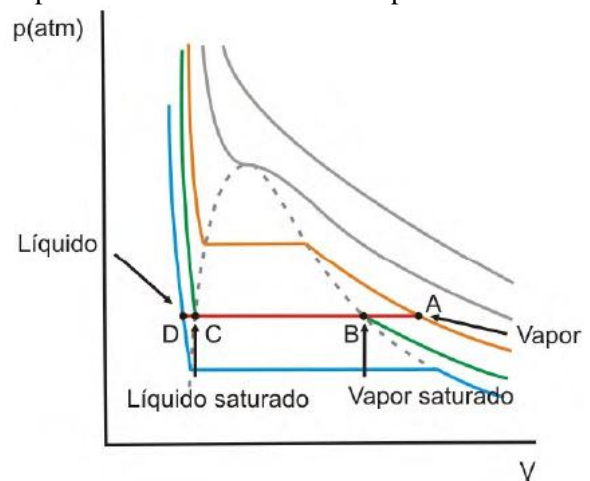
Para el Motor de Carnot entre las temperaturas de 300 K y 189 K es dado por:

$$\eta = 100 - \frac{189}{300} \times 100 = 37\%$$

4) Una masa $m = 1.5 \text{ kg}$ de agua experimenta la transformación **ABCD** representada en la figura. El calor latente de vaporización del agua es $L_v = 540 \text{ cal/g}$, el calor específico del agua es $c = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ y el del vapor de agua es $c_v = 0.482 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$.



a) ¿En qué estado se encuentra el agua en cada uno de los puntos de la transformación representados?



b) Calcular el calor intercambiado por el agua en cada una de las etapas de la transformación así como en la transformación completa.

$$Q_{AB} = mC_v(t_2 - t_1) = 1,5 \cdot 0,482 \cdot 4,18 \cdot 10^3 \cdot (100 - 120)$$

$$Q_{BC} = -mL_v = -1,5 \cdot 540 \cdot 4,18 \cdot 10^3$$

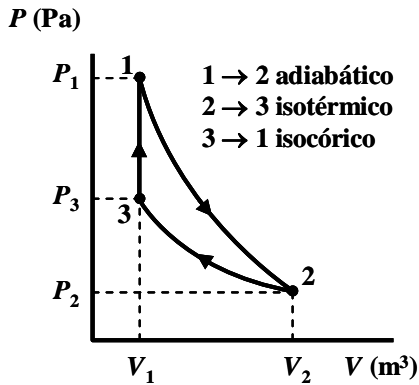
$$Q_{CD} = mC_v(t_3 - t_2) = 1,5 \cdot 0,482 \cdot 4,18 \cdot 10^3 \cdot (80 - 100)$$

$$Q_{AB} = -60442,8 \text{ J}; Q_{BC} = -3,38 \cdot 10^6 \text{ J};$$

$$Q_{CD} = -125400 \text{ J}; Q_{\text{Total}} = -3,56 \cdot 10^6 \text{ J}.$$

5) Un gas ideal diatómico se encuentra inicialmente a una temperatura $T_1 = 300$ K, una presión $P_1 = 10^5$ Pa y ocupa un volumen $V_1 = 0,4$ m³. El gas se expande adiabáticamente hasta ocupar un volumen $V_2 = 1,2$ m³. Posteriormente se comprime isotérmicamente hasta que su volumen es otra vez V_1 y por último vuelve a su estado inicial mediante una transformación isocórica. Todas las transformaciones son reversibles.

a) Dibuja el ciclo en un diagrama p-V. Calcula el número de moles del gas y la presión y la temperatura después de la expansión adiabática.



Ecuación de estado gas ideal:

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{10^5 \cdot 0,4}{8,31 \cdot 300} = 16 \text{ moles}$$

Expansión adiabática $\gamma = 1,4$ (gas diatómico)

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{RT_2} = 193,7 \text{ K}$$

b) Calcula la variación de energía interna, el trabajo y el calor en cada transformación.

1^{er} Principio $\Delta U = q + w$; $C_v = 2,5 R$ (gas diatómico)

1 → 2: adiabático $q_{12} = 0 \Rightarrow \Delta U_{12} = w_{12}$

$$\Delta U_{12} = n C_v (T_2 - T_1) = 16 \cdot 2,5 \cdot 8,314 \cdot (193 - 300)$$

$$\Delta U_{12} = -35340 \text{ J} \Rightarrow w_{12} = -35340 \text{ J}$$

2 → 3: isotérmico: $\Delta U_{23} = 0$ ($T = \text{cte.}$) $\Rightarrow w_{23} = -q_{23}$

$$w_{23} = -nRT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) = -16 \cdot 8,314 \cdot 193 \cdot \ln \frac{0,4}{1,2}$$

$$w_{23} = 28294 \text{ J} \Rightarrow q_{23} = -28294 \text{ J}$$

3 → 1: isocórico: $w_{31} = 0$ ($V = \text{cte.}$) $\Rightarrow \Delta U_{31} = q_{31}$

$$q_{31} = n C_v (T_1 - T_3) = 16 \cdot 2,5 \cdot 8,314 \cdot (300 - 193)$$

$$q_{31} = 35340 \text{ J} \Rightarrow \Delta U_{31} = 35340 \text{ J}$$

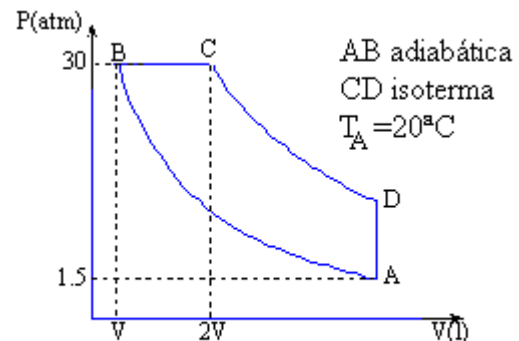
o también $\Delta U_{\text{ciclo}} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} = 0 \Rightarrow$

$$\Delta U_{31} = -\Delta U_{12} = 35340 \text{ J.}$$

6) Una máquina térmica trabaja con 3 moles de un gas monoatómico, describiendo el ciclo reversible ABCD de la figura. Sabiendo que $V_C = 2 V_B$:

- Calcular el valor de las variables termodinámicas desconocidas en cada vértice.
- Deducir las expresiones del trabajo en cada etapa del ciclo.
- Calcular de forma directa en cada etapa del ciclo (siempre que sea posible), el trabajo, el calor y la variación de energía interna.
- El rendimiento del ciclo.

$R = 0,082$ atm l/mol K = $8,314$ J/mol K; $1 \text{ cal} = 4,186$ J; $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $C_v = 3R/2$



Cuadro del proceso

	P (atm)	V (L)	T (K)
A	1,5	48,05	293
B	30	7,96	971,14
C	30	15,93	1942,27
D	9,94	48,05	1942,27

$C_v = 1,5 R$ y $C_p = C_v + R = 1,5 R + R = 2,5 R$

$\gamma = C_p / C_v = 5/3$.

a) Se calcula los valores de las variables termodinámicas P , V y T en los diferentes vértices:

En A con $P_A V_A = nRT_A$

$$V_A = 3 \times 0,082 \times 293 / 1,5 = 48,052 \text{ L} = V_D$$

En **B** como el proceso **A → B** es adiabático se tiene que $P V^\gamma = \text{cte}$.

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow 1,5 \times (48,052)^{5/3} = 30 \times V_B^{5/3}$$

$$V_B = [952,67/30]^{3/5} = (31,756)^{0,6} = 7,963 \text{ L}$$

La T_B es determinada con $P_B V_B = nRT_B$

$$T_B = P_B V_B / nR = (30 \times 7,963) / (3 \times 0,082) = 971,1 \text{ K}$$

En **C** como $V_C = 2 V_B = 15926 \text{ L}$

La T_C es determinada con $P_C V_C = nRT_C$

$$T_C = P_C V_C / nR = (30 \times 15,926) / (3 \times 0,082) = 1942,2 \text{ K}$$

En **D** como el proceso **C → D** es isotérmico se tiene que $T_D = T_C = 1942,2 \text{ K}$ y se halla P_D con

$$P_D = nRT_D / V_D = (3 \times 0,082 \times 1942,2) / 48,052$$

$$P_D = 9,943 \text{ atm.}$$

b) La expresión de trabajo en cada etapa:

Resumen de resultados

Proceso	w (J)	q (J)	ΔU (J)
A → B	25369,9	0	25369,9
B → C	-24221,1	60552,9	39331,8
C → D	-53496,4	53496,4	0
D → A	0	-61701,5	-61701,5
Total	-52320,6	52347,8	0

Proceso **A → B** es adiabático $\Rightarrow q = 0$

$$\Delta U_{ab} = w_{ab} = nC_v \Delta T = nC_v (T_B - T_A) =$$

$$\Delta U_{ab} = w_{ab} = (3 \times 1,5 \times 8,314)(971,1 - 293) \text{ J}$$

$$\Delta U_{ab} = w_{ab} = 25371,1 \text{ J}$$

Proceso **B → C** es isobárico a $P_B = P_C = 30 \text{ atm}$.

$$w_{bc} = -P_{ext} \Delta V = -P_{ext} (V_C - V_B)$$

$$w_{bc} = -30 \times (15,926 - 7,963) \text{ atm} \cdot \text{L} = -238,89 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

$$1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 8,314 / 0,082 \text{ J} = 101,39 \text{ J}$$

$$w_{bc} = -101,39 \times 238,89 \text{ J} = -24222,0 \text{ J}$$

$$q_{bc} = nC_p \Delta T = nC_p (T_C - T_B) =$$

$$q_{bc} = (3 \times 2,5 \times 8,314)(1942,2 - 971,1) \text{ J}$$

$$q_{bc} = 60555,1 \text{ J}$$

$$\Delta U_{bc} = q_{bc} + w_{bc} = 60552,9 + (-24221,1) = 39331,8 \text{ J}$$

Proceso **C → D** es isotérmico $T_C = T_D = 1942,2 \text{ K}$

$$\Delta U_{cd} = q_{cd} + w_{cd} = 0 \Rightarrow w_{cd} = -q_{cd}$$

$$w = - \int_C^D P dV = - \int_C^D nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$w = -3 \times 8,314 \times 1942,2 \times \ln \frac{48,052}{15,926} = -53496,4 \text{ J}$$

Proceso **D → A** es isocórico $V_D = V_A = 48,052 \text{ L}$

$$\Delta V = 0 \Rightarrow w_{da} = P \Delta V = 0$$

$$\Delta U_{da} = q_{da} = nC_v \Delta T = nC_v (T_A - T_D) =$$

$$\Delta U_{da} = q_{da} = (3 \times 1,5 \times 8,314)(293 - 1942,2) \text{ J}$$

$$\Delta U_{da} = q_{da} = -61704,1 \text{ J}$$

$$w_{total} = \sum w_i = w_{ab} + w_{bc} + w_{cd} + w_{da}$$

$$w_{total} = 25371,1 + (-24222,0) + (-53496,4) + 0 =$$

$$w_{total} = -52347,4 \text{ J}$$

$$q_{abs} = q_{bc} + q_{cd} = 60555,1 + 53496,4 = 114051,6 \text{ J}$$

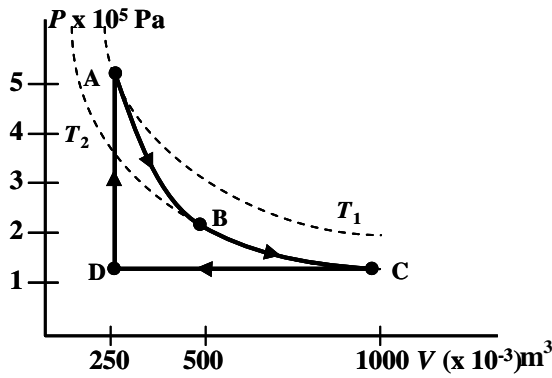
$$q_{ced} = q_{da} = -61704,1 \text{ J}$$

$$\eta = |w_{total}| / q_{abs} = | -52320,6 | / 114049,3 = 0,459$$

7) 10 moles de un gas diatómico ($C_v = R \cdot 5/2$) se encuentran inicialmente a una presión de $P_A = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ y ocupando un volumen de $V_A = 249 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Se expande adiabáticamente (proceso AB) hasta ocupar un volumen $V_B = 479 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. A continuación el gas experimenta una transformación isoterma (proceso BC) hasta una presión $P_C = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Posteriormente se comprime isobáricamente (proceso CD) hasta un volumen $V_D = V_A = 249 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Por último, experimenta una transformación a volumen constante (proceso DA) que le devuelve al estado inicial.

- Representar gráficamente este ciclo en un diagrama P-V.
- Calcular el valor de las variables termodinámicas desconocidas en los vértices A, B, C y D.
- Hallar el calor, el trabajo, la variación de energía interna, en Joules, de forma directa y/o empleando el Primer Principio, en cada etapa del ciclo.
- Calcular el rendimiento.

$$R = 0,082 \text{ atm l/(mol K)} = 8,314 \text{ J/(mol K)} = 1,987 \text{ cal; } 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$



$$C_v = R \cdot 5/2 \quad C_p = C_v + R = R \cdot 7/2$$

$$\gamma = C_p/C_v = 7/5$$

$$\text{Vértice A. } P_A V_A = nRT_A \Rightarrow T_A = 1497,5 \text{ K}$$

$$\text{Proceso A} \rightarrow \text{B. Adiabático. } P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow$$

$$P_A = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{Vértice B. } P_B V_B = nRT_B \Rightarrow T_B = 1152,7 \text{ K}$$

$$\text{Proceso B} \rightarrow \text{C. Isotérmico } P_B V_B = P_C V_C \Rightarrow$$

$$V_C = 958,3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{Vértice D. } P_D V_D = nRT_D \Rightarrow T_D = 299,5 \text{ K}$$

$$\text{Proceso C} \rightarrow \text{D. Isobárico } P_D = P_C = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Cuadro del proceso

	P (Pa) x 10 ⁵	V (m ³) x 10 ⁻³	T (K)
A	5	249	1497,5
B	2	479	1152,7
C	1	958,3	1152,7
D	1	249	299,5

Proceso A → **B**. Adiabático ⇒ $q = 0$ y por el primer principio de la termodinámica: $\Delta U = q + w$

$$\Delta U = w$$

$$w = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{Cte}{V^\gamma} dV$$

$$\text{Como } P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma = Cte$$

$$w = - Cte \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \Big|_{V_A}^{V_B} = \frac{-Cte}{-\gamma+1} [V_B^{-\gamma+1} - V_A^{-\gamma+1}]$$

$$w = \frac{-1}{-\gamma+1} [P_B V_B^\gamma \cdot V_B^{-\gamma+1} - P_A V_A^\gamma \cdot V_A^{-\gamma+1}]$$

$$w = \frac{-1}{-\gamma+1} [P_B V_B - P_A V_A]$$

$$w = \frac{-1}{-\frac{7}{5}+1} [2 \cdot 10^5 \cdot 479 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^5 \cdot 249 \cdot 10^{-3}]$$

$$w = -71750 \text{ J} = \Delta U$$

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot (T_B - T_A) = 10,2,5,8,314 \cdot (1152,7 - 1497,5)$$

$$\Delta U = -71666,7 \text{ J promedio } 71708,4$$

Proceso B → **C**. Isotérmico $\Delta U = 0, \Delta T = 0$.

$$w = - \int_{V_B}^{V_C} P dV = - \int_{V_B}^{V_C} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right)$$

$$w = -nR 1152,7 \ln \frac{958,3 \cdot 10^{-3}}{479 \cdot 10^{-3}} = -66458,1 \text{ J}$$

$$-w = q = 66458,1 \text{ J}$$

Proceso C → **D**. Isobárico, $\Delta P = 0$.

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot (T_D - T_C) = 10,2,5,8,314 \cdot (299,5 - 1152,7)$$

$$\Delta U = -177342,6 \text{ J}$$

$$q = n \cdot C_p \cdot (T_D - T_C) = 10,3,5,8,314 \cdot (299,5 - 1152,7)$$

$$q = -248272,7 \text{ J}$$

$$w = -P (V_D - V_C) = 10^5 \cdot (249 \cdot 10^{-3} - 958,3 \cdot 10^{-3})$$

$$w = 70930 \text{ J}$$

Comprobación $\Delta U = q + w$

$$\Delta U = (-248272,7 + 70930) \text{ J} = -177342,7 \text{ J}$$

Proceso D → **A**. Isocórico, $\Delta V = 0 \Rightarrow w = 0$

$$\Delta U = q = n \cdot C_v \cdot (T_A - T_D)$$

$$\Delta U = q = 10,2,5,8,314 \cdot (1497,5 - 299,5) = 249004,3 \text{ J}$$

Proceso	ΔU (J)	q (J)	w (J)
A → B		0	
B → C	0		
C → D			
D → A			0
	0		

En el ciclo completo $\Delta U = 0$

$$w_{total} = 67278,1 \text{ J}$$

$$q_{abs} = 315468,4 \text{ J (signo +)}$$

$$q_{ced} = -248272,7 \text{ J (signo -)}$$

$$q_{abs} + q_{ced} = w_{total}$$

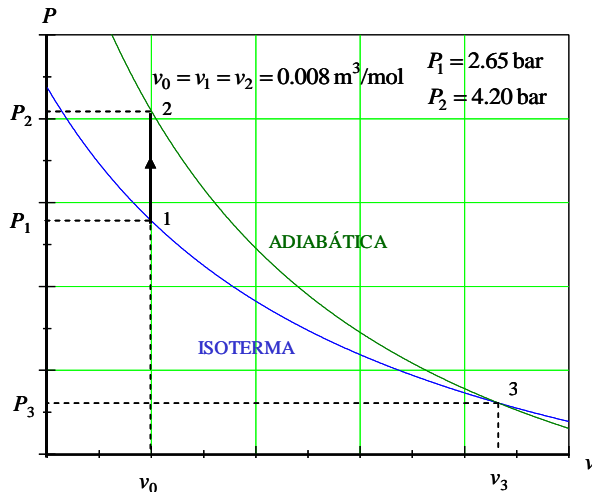
$$\eta = w_{total}/q_{abs} = 0,21 \text{ (21 \%)}$$

8) Un gas ideal de coeficiente adiabático $\gamma = 1.4$ con un volumen específico inicial de $0,008 \text{ m}^3/\text{mol}$ se somete a un calentamiento isocórico que hace variar su presión entre $2,65 \text{ bar}$ y $4,20 \text{ bar}$. Seguidamente el gas sufre una expansión adiabática hasta un volumen adecuado, y por último se somete a una compresión isoterma hasta que recupera su volumen específico inicial. Se pide:

- Dibuje esquemáticamente en forma cualitativa los procesos sufridos por este gas en un diagrama $p - v$.
- Determine presión, volumen y temperatura del punto común del proceso adiabático y del proceso isoterma sufrido por el gas.
- Determine el rendimiento del ciclo termodinámico que ha descrito el gas.

Dato: $R = 8,314 \text{ kJ}/(\text{K}\cdot\text{kmol})$

a) El gas describe un ciclo de potencia (sentido horario) cuyos puntos notables son 1, 2 y 3.



b) (Determinación coordenadas punto 3)

Las temperaturas de los puntos notables se determinan inmediatamente a partir de la ecuación de estado del gas:

$$PV = nRT \Rightarrow P \frac{V}{n} = RT \Rightarrow Pv = RT$$

$$T_1 = \frac{P_1 v_1}{R} = 255 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{P_2 v_2}{R} = 404 \text{ K}$$

Las temperaturas T_3 y T_1 son iguales, están sobre la misma isoterma. $T_3 = T_1 = 255 \text{ K}$

Para obtener el volumen del punto 3:

Ecuación de la adiabática:

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$$

Ecuación de la isoterma:

$$P_1 V_1 = P_3 V_3$$

En términos de volúmenes molares:

$$P_2 n^\gamma v_2^\gamma = P_3 n^\gamma v_3^\gamma$$

$$P_1 v_1 = P_3 v_3$$

Dividiendo miembro a miembro:

$$\frac{P_2 n^\gamma v_2^\gamma}{P_1 v_1} = n^\gamma v_3^{\gamma-1}$$

$$v_3 = \left(\frac{P_2 v_2^\gamma}{P_1 v_1} \right)^{1/(\gamma-1)} = 0,025 \text{ m}^3/\text{mol}$$

Presión del punto 3:

$$P_3 = \frac{RT_3}{v_3} = 83799 \text{ Pa} = 0,838 \text{ bar}$$

c) Veamos cualitativamente trabajo y calor en cada etapa del ciclo

$$w_{ad} = \frac{P_2 v_2 - P_3 v_3}{\gamma - 1} = 3100 \text{ J/mol}$$

$$w_{isot} = - \int_{V_3}^{V_1} P dV = - \int_{V_3}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV = -nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_3}$$

$$w_{isot} = -RT_1 \ln \frac{v_1}{v_3} = -2441 \text{ J/mol}$$

$$Q_v = nc_v \Delta T = nc_v (T_2 - T_1)$$

$$q_v = \frac{Q_v}{n} = c_v (T_2 - T_1)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ y } C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = \frac{R}{(\gamma - 1)}$$

$$q_V = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = 3100 \text{ J/mol}$$

Pregunta: ¿Es casual que el resultado numérico para q_V coincida con w_{ad} ?

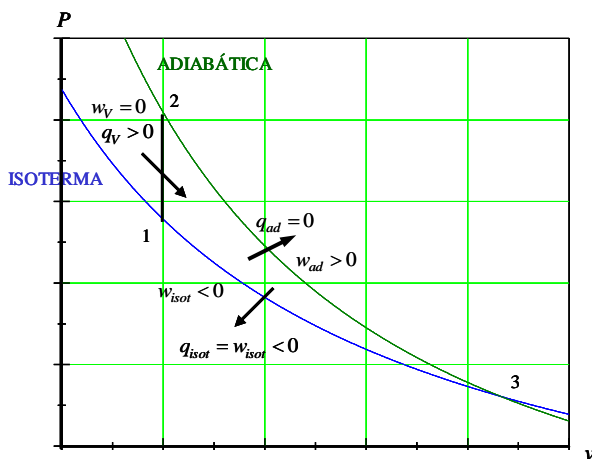
Rendimiento:

$$\eta = \frac{w_{neto}}{q_V} = \frac{w_{ad} + w_{isot}}{q_V}$$

$$\eta = \frac{w_{neto}}{q_V} = \frac{w_{ad} + w_{isot}}{q_V}$$

$$\eta = \frac{3100 - 2441}{3100} = 0.21 \quad (21\%)$$

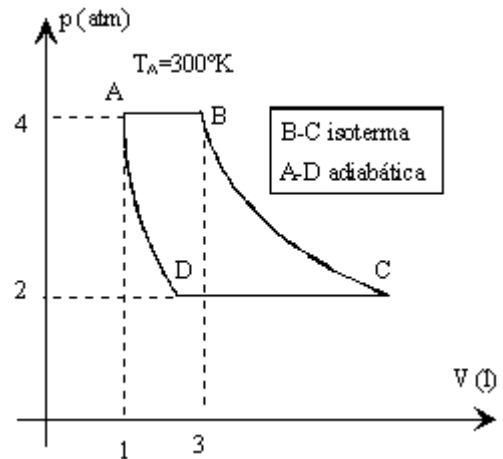
	P (Pa)	V (m ³ /mol)	T (K)
1	26500	0,008	255
2	42000	0,008	404
3	83799	0,025	255



9) En el ciclo de la figura que describe un gas ideal monoatómico

- Calcular el valor de las variables termodinámicas desconocidas en los vértices A, B, C y D.
- Hallar de forma directa el trabajo en cada etapa.
- El calor, la variación de energía interna y la variación de entropía en cada etapa del ciclo. (Expresar los resultados en Joules).
- Hallar el rendimiento del ciclo.

$R = 0,082 \text{ atm l}/(^{\circ}\text{K mol})$ $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$. $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$



	P (atm.)	V (L)	T (K)
A	4	1	300
B	4	3	900
C	2	6	900
D	2	1,52	228

Vértice A: con los datos del gráfico.

Vértice B: Utilizando $P_A V_A T_B = P_B V_B T_A$

$$T_B = \frac{P_B V_B T_A}{P_A V_A} = \frac{4 \times 3 \times 300}{4 \times 1} = 900 \text{ K}$$

Vértice C: por ser el proceso $B \rightarrow C$ isotérmico

$$T_C = T_B = 900 \text{ K}$$

Utilizando $P_C V_C T_B = P_B V_B T_C$

$$V_C = \frac{P_B V_B}{P_C} = \frac{4 \times 3}{2} = 6 \text{ L}$$

Vértice D: Proceso $A \rightarrow D$ adiabático $P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma$

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

$$V_D = \left(\frac{P_A V_A^{5/3}}{P_D} \right)^{3/5} = \left(\frac{4 \times 1^{5/3}}{2} \right)^{0,6} = 1,52 \text{ L}$$

Utilizando $P_A V_A T_D = P_D V_D T_A$

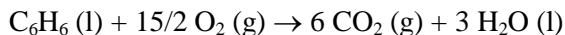
$$T_D = \frac{P_D V_D T_A}{P_A V_A} = \frac{2 \times 1,52 \times 300}{4 \times 1} = 228 \text{ K}$$

Calcular w , q y ΔU de cada etapa y total.

10) Calcular el calor que se libera en la combustión de 100 gramos de benceno (condiciones estándar).

DATO: Entalpía de combustión del benceno (C_6H_6) = -783,4 Kcal/mol.

Solución



$$78 \text{ g.} \quad 7,5 \cdot 32 \text{ g.} \quad 6 \cdot 44 \text{ g.} \quad 3 \cdot 18 \text{ g.}$$

$$q = m \Delta H/Pm$$

$$q = 100 \text{ g } C_6H_6(l) \cdot (-783,4 \text{ Kcal.}) / 78 \text{ g } C_6H_6(l) \approx -1000 \text{ Kcal.}$$

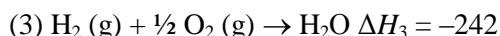
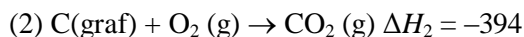
11) La entalpía de combustión de un compuesto orgánico de fórmula $C_6H_{12}O_2$ es -2540 kJ/mol Sabiendo que la entalpía estándar de formación estándar del CO_2 es -394 kJ/mol y del agua es -242 kJ/mol. Calcular: La entalpía de formación del compuesto orgánico. El volumen de oxígeno medido a 722 mmHg y 37°C, que consumirá al quemar 58 g. del compuesto. DATOS: masas atómicas H = 1; C = 12 y O = 16

Solución

a) Para cualquier compuesto orgánico la reacción de combustión es (las unidades son en kJ/mol):



La entalpía de formación del CO_2 y del H_2O es:

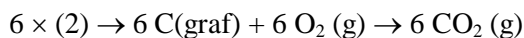


La formación del compuesto orgánico que se pretende hallar es:

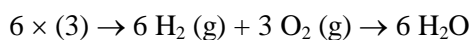


La ecuación número 4 se puede obtener combinando linealmente las otras tres del siguiente modo, siguiendo la ley de Hess:

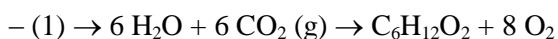
$$6 \times (2) + 6 \times (3) - (1)$$



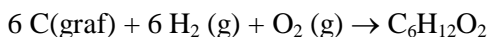
$$\Delta H_2 = 6 \times (-394) = -2364$$



$$\Delta H_3 = 6 \times (-242) = -1452$$



$$\Delta H_1 = 2540$$



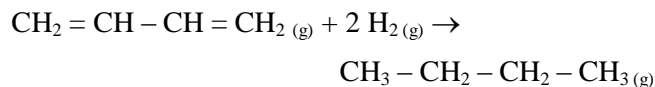
$$\Delta H_4 = -1276 \text{ KJ}$$

12) Calcule la energía de hidrogenación del 1,3 - butadieno a butano, conociendo las siguientes

entalpías de enlace: $\Delta H_{C=C} = 612,90 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{C-C} = 348,15 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{C-H} = 415,32 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_{H-H} = 436,4 \text{ kJ/mol}$

Solución

La reacción pedida es:



Cálculo de enlaces rotos

2 enlaces C = C \Rightarrow

$$2 \times 612,90 \text{ kJ/mol} = 1225,80 \text{ kJ/mol}$$

2 enlaces H - H \Rightarrow

$$2 \times 436,40 \text{ kJ/mol} = 872,80 \text{ kJ/mol}$$

Total de enlaces rotos: 2098,60 kJ/mol

Cálculo de enlaces formados

2 enlaces C - C \Rightarrow

$$2 \times (348,15 \text{ kJ/mol}) = 696,30 \text{ kJ/mol}$$

4 enlaces C - H \Rightarrow

$$4 \times (415,32 \text{ kJ/mol}) = 1661,28 \text{ kJ/mol}$$

Total de enlaces formados: 2357,58 kJ/mol

ΔH de la reacción será:

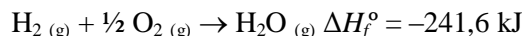
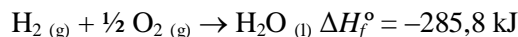
$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H (\text{enlaces rotos}) - \Sigma \Delta H (\text{enlaces formados})$$

$$\Delta H_r = (2098,60 - 2357,58) \text{ kJ/mol} = 258,98 \text{ kJ/mol}$$

13) Las entalpías de formación del agua en estado líquido y en estado gaseoso son respectivamente: - 285,8 kJ/mol y -241,6 kJ/mol- Determine con estos datos el calor latente de vaporización del agua y la energía necesaria para evaporar 1 kg de agua líquida a 100°C.

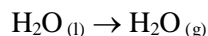
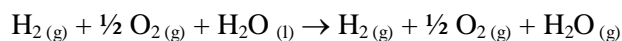
Solución:

Las reacciones cuyos calores se conocen son:



Se nos pide: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

Si aplicamos la ley de Hess se observa que si a la segunda ecuación se le resta la primera se obtiene la ecuación pedida:



Aplicando la misma combinación a los calores:

$$-241,6 - (-285,8) = 44,2 \text{ kJ/mol}$$

La energía necesaria para vaporizar 1 kg de agua es:

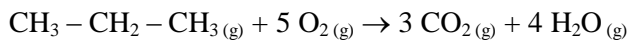
$$q = n \cdot \Delta H_v^\circ = (1000 \text{ g} / 18 \text{ g/mol}) \cdot 42 \text{ (kJ/mol)}$$

$$q = 2333,3 \text{ kJ.}$$

14) En la combustión de un mol de propano a la temperatura de 125°C y presión de $0,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ se desprenden 1621 kJ de energía en forma de calor.

- Escribir la ecuación termoquímica correspondiente al proceso indicado.
- Calcular la variación de energía interna para dicha reacción a 125,0°C.

Solución a)



$$\Delta H = -1621 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{Exotérmica}$$

$$b) \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \Rightarrow \Delta U = \Delta H - P \cdot \Delta V$$

Si P y T son constantes podemos decir que:

$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$, por lo que sustituyendo en la ecuación anterior: $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$

Buscamos el valor de cada uno de los términos de la ecuación:

$$\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 7 - 6 = 1 \text{ mol de gas.}$$

$$R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$$

$$T = 273 + 125 = 398 \text{ K}$$

$$\Delta H = -1621 \text{ kJ}$$

Sustituimos en la ecuación los diferentes valores obteniendo:

$$\Delta U = -1621 \text{ kJ} - (1 \text{ mol} \times 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol K} \times 398 \text{ K})$$

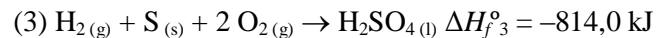
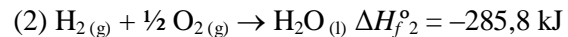
$$\Delta U = -1624 \text{ kJ}$$

15) Calcular el cambio de entalpía a 125°C que se produce en la reacción de 66,4 gr de trióxido de azufre con una cantidad estequiométrica de agua según: $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})$ con los datos:

	ΔH_f° (kJ/mol)	C_p (J/mol K)
$\text{SO}_3 (\text{g})$	-395,6	64,9
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-285,8	75,2
$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})$	-814,0	139

Solución

Las reacciones que dan lugar a la reacción principal son:



$$\Delta H_{(25^\circ\text{C})} = \Delta H_{f3}^\circ - \Delta H_{f2}^\circ - \Delta H_{f1}^\circ$$

$$\Delta H_{(25^\circ\text{C})} = (-814,0) - (-285,8) - (-395,6)$$

$$\Delta H_{(25^\circ\text{C})} = -232,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{A } 125^\circ\text{C} \text{ se tiene } \Delta H_{(125^\circ\text{C})} = \Delta H_{(25^\circ\text{C})} + \Delta C_p \Delta T$$

$$\Delta T = (T_f - T_{(25^\circ\text{C})}) = (125 - 25) = 100 \text{ K}$$

$$\Delta C_p = \Sigma C_p (\text{Productos}) - \Sigma C_p (\text{reactivos})$$

$$\Delta C_p = C_p (\text{H}_2\text{SO}_4) - [C_p (\text{SO}_3) + C_p (\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta C_p = 139 - (64,9 + 75) = -1,1 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta H_{(125^\circ\text{C})} = -232,6 \text{ kJ/mol} + (-1,1 \text{ J/mol K} \times 10^{-3} (100)\text{K})$$

$$\Delta H_{(125^\circ\text{C})} = -232,71 \text{ kJ/mol}$$

16) Define los conceptos y explica razonadamente

- Calor, trabajo termodinámico y energía interna.
- ¿Qué relación existe entre el trabajo que realiza el exterior sobre el sistema y el trabajo realizado por el sistema sobre el exterior?. ¿Son distintos?
- Calcula este último en el caso de la expansión de un gas a presión constante

Solución

a) **CALOR:** transferencia de energía desde un sistema de mayor temperatura a otro sistema con una temperatura inferior. También se puede dar entre el sistema y el entorno.

TRABAJO TERMODINÁMICO: flujo de energía entre el sistema y el entorno debido a un cambio de volumen.

ENERGÍA INTERNA: es la suma de las energías (cinética, potencial, etc.) de todas las partículas del sistema. Como es imposible de medir, se calcula ΔU es decir, la suma del calor y trabajo intercambiados con el sistema: $\Delta U = q + w$

b) La expresión matemática que cuantifica ambos trabajos es la misma, lo único que varía es el signo. Según el criterio adoptado, se considerará el trabajo hecho por el sistema como negativo y el hecho sobre el sistema como positivo

c) Trabajo de expansión de un gas:

$$w = -P \cdot \Delta V \Rightarrow w = -P (V_f - V_i)$$