

CAPÍTULO 2º

Trabajo en termodinámica. Relaciones entre las derivadas parciales. Primer principio de la termodinámica. Coeficientes calorimétricos.

Resumen de teoría:

Trabajo:

Cambio de volumen: $\delta W = pdV$

Alambre metálico: $\delta W = -fdl$

Torsión de un alambre: $\delta W = -\mu d\theta$

Pila eléctrica reversible: $\delta W = -\varepsilon dq$

Polarización dieléctrico: $\delta W = -EdP$

Lámina superficial de un líquido: $\delta W = -\sigma \cdot dA$

Sistema magnético: $\delta W = -\mu_0 VHdH - \mu_0 VHdm$

$-\mu_0 VHdm$ Aumento del campo en el vacío.

$-\mu_0 VHdH$ Aumento del momento magnético del material.

Relaciones entre las derivadas parciales:

Dada una función implícita $f(x, y, z) = 0$ entre tres variables termodinámicas, de las cuales dos pueden seleccionarse como independientes, pudiéndose escribir esto de tres formas alternativas:

$$x = x(y, z)$$

$$y = y(x, z)$$

$$z = z(x, y)$$

Según el teorema fundamental de la diferenciación:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx$$

De estas tres ecuaciones, despejando, es posible deducir expresiones diferenciales del tipo:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

Imaginemos que dividimos por dw las tres relaciones diferenciales:

$$\frac{dx}{dw} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \frac{dz}{dw} \quad \frac{dy}{dw} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \frac{dx}{dw} + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \frac{dz}{dw}$$

$$\frac{dz}{dw} = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dw}$$

Y considerásemos como constante una de variables x, y, z , entonces obtendríamos relaciones del tipo:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

Primer principio de la termodinámica:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Capacidades caloríficas en sistemas hidrostáticos y sus valores:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- Monoatómicos: $C_V = 1.5nR$ y $C_p = 2.5nR$
- Biatómicos: $C_V = 2.5nR$ y $C_p = 3.5nR$

Relación de Mayer:

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} = nR$$

Coefficiente adiabático y trabajo adiabático, transformaciones adiabáticas:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$W_{ad} = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$pV^\gamma = \text{cte}$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$$

Coefficientes calorimétricos de un sistema p, V, T :

$$\delta Q = C_p dT + h dp$$

$$\delta Q = C_V dT + l dV$$

$$\delta Q = \lambda dV + \mu dp$$

$$\lambda = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{\beta V}$$

$$l = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p - C_V}{\beta V}$$

$$\mu = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V}{\alpha p} = C_V \frac{\kappa_T}{\beta}$$

$$h = (C_V - C_p) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V - C_p}{\alpha p} = (C_V - C_p) \frac{\kappa_T}{\beta} = l \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \mu$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Problemas:

- 1° Determine el trabajo realizado en la expansión isoterma de un mol de gas ideal a la temperatura de 300 K cuando:
- El gas se expande en una etapa, desde 10 atm a 1 atm, contra una presión exterior constante de 1 atm.
 - La expansión se realiza en dos etapas. En la primera el gas se expande desde 10 a 5 atm, contra una presión exterior constante de 5 atm. En la segunda el gas se expande desde 5 a 1 atm, contra una presión exterior constante de 5 atm. En la segunda el gas se expande desde 5 atm a 1 atm, contra una presión exterior constante de 1 atm.
 - La expansión se realiza en tres etapas: 1) desde 10 a 5 atm a presión exterior constante de 5 atm, 2) desde 5 a 2 atm a presión exterior constante de 2 atm, 3) desde 2 a 1 atm a presión exterior constante de 1 atm.
 - La expansión se realiza en 9 etapas, desde 10 a 1 atm, reduciendo progresivamente presión exterior en incrementos de 1 atm.
 - La expansión se realiza en un número infinito de etapas, haciendo que la presión externa sea un infinitésimo inferior de la presión interna en cada etapa sucesiva.
- Compárese entre sí los resultados obtenidos en cada uno de los apartados anteriores.

Solución: Dado que trabajamos con un solo mol de gas ideal. Resumimos la ecuación de estado en:

$$pV = RT$$

Así calcularemos los volúmenes finales e iniciales en las etapas sugeridas por los apartados según:

$$V = \frac{RT}{p}$$

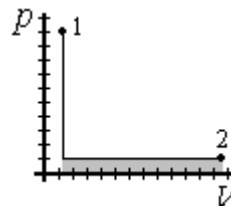
Siendo los volúmenes ocupados por el gas en función de la presión:

$p(\text{atm})$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
$V(\text{L})$	2.46	2.73	3.07	3.51	4.1	4.92	6.15	8.20	12.3	24.6

Ahora realizaremos fácilmente los cálculos para los cuatro primeros apartados del problema, observando como tomando diferentes caminos para llegar desde el estado inicial al estado final los trabajos son distintos, lo cual es conforme con la teoría que el trabajo en termodinámica no es función de estado.

- a) Expansión en una etapa a presión exterior constante de 1 atm:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = p_2(V_2 - V_1) = 22.14 \text{ atm}\cdot\text{L} = \underline{2243.7 \text{ J}}$$

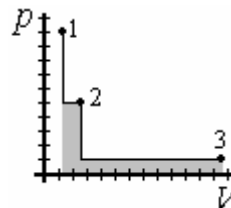


- b) Expansión en dos etapas:

$$\text{Etapas 1: } W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = p_2(V_2 - V_1) = 1246.5 \text{ J}$$

$$\text{Etapas 2: } W_2 = \int_{V_2}^{V_3} p_3 dV = p_3(V_3 - V_2) = 1994.4 \text{ J}$$

$$\text{El trabajo total es: } W = W_1 + W_2 = \underline{3240.9 \text{ J}}$$



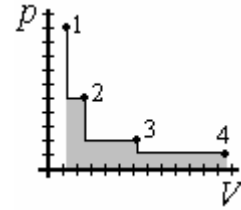
c) Expansión en tres etapas:

$$\text{Etapa 1: } W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = p_2(V_2 - V_1) = 1246.5 \text{ J}$$

$$\text{Etapa 2: } W_2 = \int_{V_2}^{V_3} p_3 dV = p_3(V_3 - V_2) = 1495.8 \text{ J}$$

$$\text{Etapa 3: } W_3 = \int_{V_3}^{V_4} p_4 dV = p_4(V_4 - V_3) = 1246.5 \text{ J}$$

$$\text{El trabajo total es: } W = W_1 + W_2 + W_3 = \underline{3988.8 \text{ J}}$$



d) Expansión en 9 etapas, calculamos los trabajos como en los procedimientos anteriores:

$$W_1 = p_2(V_2 - V_1) = 246.2 \text{ J}$$

$$W_2 = p_3(V_3 - V_2) = 275.5 \text{ J}$$

$$W_3 = p_4(V_4 - V_3) = 312.0 \text{ J}$$

$$W_4 = p_5(V_5 - V_4) = 358.6 \text{ J}$$

$$W_5 = p_6(V_6 - V_5) = 415.3 \text{ J}$$

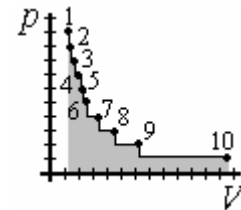
$$W_6 = p_7(V_7 - V_6) = 498.4 \text{ J}$$

$$W_7 = p_8(V_8 - V_7) = 623.0 \text{ J}$$

$$W_8 = p_9(V_9 - V_8) = 830.7 \text{ J}$$

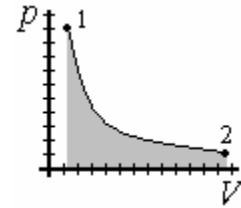
$$W_9 = p_{10}(V_{10} - V_9) = 1246.0 \text{ J}$$

$$\text{El trabajo total es por tanto: } W = \sum_{i=1}^9 W_i = \underline{4805.7 \text{ J}}$$



e) En este caso se van a ir produciendo cambios infinitesimales de volumen y de presión. Hay que hacer por tanto el cálculo del trabajo como un proceso isoterma y reversible:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right] = \underline{5738.0 \text{ J}}$$



- 2º Un mol de gas perfecto se expande isotérmica e irreversiblemente desde la presión inicial de 10 atm contra una presión exterior de 6 atm, y una vez alcanzado el equilibrio vuelve a expandirse bruscamente de modo isotérmico contra la presión exterior constante de 3 atm hasta alcanzar de nuevo el equilibrio. Calcúlese en julios el trabajo total realizado por el gas si la temperatura es en todo momento de 300 K.

Solución: Se trata de un proceso en dos etapas. Comenzamos aplicando la ecuación de estado del gas ideal (para $n = 1$):

$$pV = RT$$

Para determinar los volúmenes de los estados inicial, intermedio y final

$p(\text{atm})$	10	6	1
$V(\text{L})$	2.46	4.1	24.6

Calculamos los trabajos para cada etapa:

$$\text{Etapa 1: } W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = p_2(V_2 - V_1) = 996.8 \text{ J}$$

$$\text{Etapa 2: } W_2 = \int_{V_2}^{V_3} p_3 dV = p_3(V_3 - V_2) = 2076.6 \text{ J}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

El trabajo total es: $W = W_1 + W_2 = 3073.4 \text{ J}$

3° Considérense tres estados de equilibrio; A(3 bar, 1 L), B(1 bar, 3 L) y C(1 bar, 1 L), de cierto sistema hidrostático. Calcule el trabajo realizado por el sistema cuando pasa del estado A al B a través de cada una de las siguientes trayectorias del plano pV :

- a) arco de circunferencia, con centro en C, que une A con B.
- b) línea recta uniendo A con B.
- c) Proceso isócoro (AC), seguido de un proceso isóbaro (CB).

Solución: En los tres apartados emplearemos la expresión integral del trabajo:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

imponiendo los respectivos caminos de cada apartado:

a) Se trata de un camino de arco de circunferencia, en especial medio arco de una circunferencia tal y como podemos observar en el diagrama pV . El trabajo es el área sombreada.

Para calcular la relación entre la presión y el volumen siguiendo el arco de circunferencia utilizamos la expresión matemática de la circunferencia de radio R centrada en un punto de coordenadas (x_c, y_c) :

$$(x - x_c)^2 + (y - y_c)^2 = R^2$$

Sustituimos las variables x e y por p y V , y además podemos comprobar que se trata de una circunferencia de $R = 2$. Consideraremos además que esta ecuación que describe la trayectoria pV de arco de circunferencia es además adimensional.

$$(V - V_c)^2 + (p - p_c)^2 = R^2$$

Despejando la presión p hasta describir un semiarco del primer cuadrante:

$$p = \sqrt{R^2 - (V - V_c)^2} + p_c$$

y sustituyendo en la integral:

$$W = \int_{V_A}^{V_B} \left(\sqrt{R^2 - (V - V_c)^2} + p_c \right) dV$$

El cálculo de esta integral requiere de utilizar bastantes herramientas de cálculo, por ello recurriendo a un libro de tablas de integrales podemos ver que las integrales del tipo:

$$\int \sqrt{R^2 - x^2} dx = \frac{x\sqrt{R^2 - x^2}}{2} + \frac{R^2}{2} \arcsin\left(\frac{x}{R}\right)$$

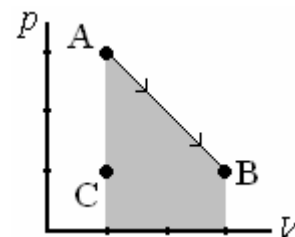
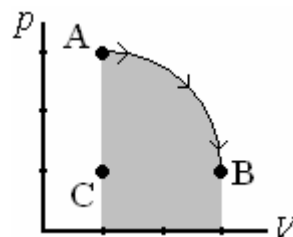
y así realizar el cálculo. O bien recurrimos a Derive planteándole la integral:

$$W = \int_1^3 \left(\sqrt{2^2 - (V - 1)^2} + 1 \right) dV = \pi + 2 \text{ bar}\cdot\text{L} = \underline{520.2 \text{ J}}$$

b) La trayectoria la determinamos con la expresión de la ecuación de la recta que pasa por dos puntos:

$$\frac{x - x_0}{x_1 - x_0} = \frac{y - y_0}{y_1 - y_0}$$

Sustituyendo por nuestras variables x e y por nuestras variables p y V :



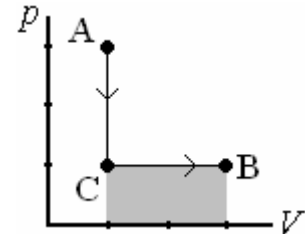
$$\frac{V - V_A}{V_B - V_A} = \frac{p - p_A}{p_B - p_A} \rightarrow p = \frac{V - V_A}{V_B - V_A} (p_B - p_A) + p_A = \frac{V - 1}{3 - 1} (1 - 3) + 3 = -V + 4$$

Integrando ahora:

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_1^3 -V + 4 dV = 4 \text{ bar}\cdot\text{L} = \underline{400 \text{ J}}$$

c) Viendo la gráfica pV planteada, obviamente solo hay que calcular el trabajo en el proceso isóbaro (CB) y olvidarse de calcularlo en el isócoro (AC), ya que en el es evidente que no se produce trabajo.

$$W = \int_{V_C}^{V_B} p dV = p(V_B - V_C) = 1(3 - 1) = 2 \text{ bar}\cdot\text{L} = \underline{200 \text{ J}}$$



4º Calcular el trabajo efectuado por un mol de gas que obedece a la ecuación de Van der Waals al expandirse desde el volumen V_1 al volumen V_2 en los siguientes casos:

- Por vía reversible e isoterma.
- Por vía irreversible a presión constante.

Determinése las expresiones del trabajo en ambos casos si el gas fuese ideal.

Solución: La ecuación de Van der Waals es:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \rightarrow p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

a) Expansión isoterma reversible, es decir, que no es brusca, luego:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\right) dV = RT [\ln(V - b)]_{V_1}^{V_2} + \left[\frac{a}{V}\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\boxed{W = RT \ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right) + \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}}$$

b) Se trata de una expansión a presión exterior constante:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \rightarrow \boxed{W = p(V_2 - V_1)}$$

Si el gas hubiese sido ideal, entonces la ecuación de estado sería:

$$pV = RT \rightarrow V = \frac{RT}{p}$$

y ambos trabajos serían (recontestando a los apartados):

a) Expansión isoterma reversible:

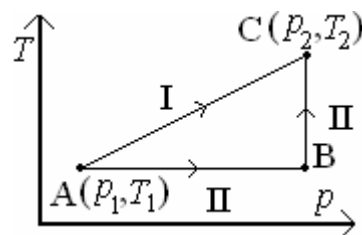
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT [\ln(V)]_{V_1}^{V_2} \rightarrow \boxed{W = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

b) Expansión isobara:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \rightarrow \boxed{W = p(V_2 - V_1)}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 5° Un mol de gas ideal evoluciona cuasiestáticamente desde el estado A hasta el estado C. Determinése el trabajo realizado cuando la evolución tiene lugar a lo largo de los caminos I y II indicados en el diagrama pT de la figura.



Solución: Empezaremos por el camino I. En este camino determinaremos la ecuación de la recta que pasa por los puntos que marca A y C:

$$\frac{p - p_1}{p_2 - p_1} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} \rightarrow T = (p - p_1) \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} + T_1$$

Sustituimos en la ecuación de estado del gas ideal (para $n = 1$):

$$pV = RT \rightarrow pV = R(p - p_1) \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} + RT_1 \rightarrow V = \frac{R}{p} (p - p_1) \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} + \frac{RT_1}{p}$$

Determinamos el diferencial de volumen:

$$dV = \left[Rp_1 \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} - RT_1 \right] \frac{dp}{p^2}$$

y procedemos a calcular ahora el trabajo realizado por el camino I:

$$W_I = \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = \int_{p_1}^{p_2} p \left[Rp_1 \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} - RT_1 \right] \frac{dp}{p^2} = \left[Rp_1 \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} - RT_1 \right] \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$W_I = \left[Rp_1 \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} - RT_1 \right] \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Por el camino 2 el trabajo pasa por un proceso isoterma primero y por un proceso isóbaro después. El trabajo realizado en el proceso isoterma (de A a B) es:

$$W_{II}^{\text{isoterma}} = - \int_{V_1}^{V_B} p dV = -RT_1 \int_{V_1}^{V_B} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_B} \right)$$

En el proceso isóbaro es:

$$W_{II}^{\text{isóbaro}} = - \int_{V_B}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_B)$$

El trabajo total en el camino 2 es:

$$W_{II} = W_{II}^{\text{isoterma}} + W_{II}^{\text{isóbaro}} = RT_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_B} \right) - p(V_2 - V_B)$$

Cambiando los volúmenes por los datos dados por el problema:

$$V_1 = \frac{RT_1}{p_1} \qquad V_B = \frac{RT_1}{p_2} \qquad V_2 = \frac{RT_2}{p_2}$$

$$W_{II} = RT_1 \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) - R(T_2 - T_1)$$

- 6° La presión de un gas en un cilindro dotado de un pistón desplazable varia con el volumen según la expresión $p = C/V^2$. Donde C es una constante. Si la presión inicial es 500 kPa, el volumen inicial es 0.05 m^3 , y la presión final, 200 kPa, determínese el trabajo realizado en el sistema.

Solución: Pasamos a atmósferas las presiones y los volúmenes a litros:

$$p_i = 4.936 \text{ atm} \quad p_f = 1.974 \text{ atm} \quad V_i = 50 \text{ L}$$

A partir de la ecuación de estado determinamos el volumen final:

$$p = \frac{C}{V^2} \rightarrow C = p_i V_i^2 = p_f V_f^2 \rightarrow V_f = 79.057 \text{ L}$$

Siendo la constante de la ecuación de estado:

$$C = p_i V_i^2 = 12339.6 \text{ atm}\cdot\text{L}^2$$

Calculamos ahora el trabajo:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{C}{V^2} dV = - \left[\frac{C}{V} \right]_{V_i}^{V_f} = \underline{9188.6 \text{ J}}$$

- 7° Un mol de agua se comprime reversiblemente en una prensa hidráulica, a la temperatura constante de 20°C , desde la presión inicial de una atmósfera hasta la presión final de cien atmósferas. Calcúlese el trabajo realizado en el proceso sabiendo que, a esta temperatura, el coeficiente de compresibilidad isoterma y la densidad valen $45.30 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ y $0.9982 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente.

Soluciones: Lo primero es determinar la ecuación de estado que rige este proceso:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \kappa_T \partial p = -\frac{\partial V}{V} \rightarrow \kappa_T p = -\ln V + K \rightarrow V = K e^{-\kappa_T p} \rightarrow K = V e^{\kappa_T p}$$

Determinamos el volumen de agua a 1 atm de presión, con la densidad y partiendo del número de moles y la masa molar del agua (18 g/mol):

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{18 \cdot n}{\rho} = 1.80324 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

Determinamos ahora el volumen final con la ecuación de estado:

$$K = 1.80324 \cdot 10^{-2} \cdot e^{45.3 \cdot 10^{-6}} = V_f \cdot e^{45.3 \cdot 10^{-6}} \rightarrow V_f = 1.79517 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

Determinamos también el valor de la constante de la ecuación de estado:

$$K = 1.80324 \cdot 10^{-2} \cdot e^{45.3 \cdot 10^{-6}} = 1.80332 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

Diferenciamos la ecuación de estado:

$$K = V e^{\kappa_T p} \rightarrow 0 = e^{\kappa_T p} dV + V \kappa_T e^{\kappa_T p} dp \rightarrow dV = -V \kappa_T dp = \frac{K}{e^{\kappa_T p}} \kappa_T dp$$

Y con la expresión del trabajo:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_1^{100} p \frac{K}{e^{\kappa_T p}} \kappa_T dp = -K \kappa_T \int_1^{100} \frac{p}{e^{\kappa_T p}} dp = -K \kappa_T \left[-\frac{e^{-\kappa_T p} (\kappa_T p + 1)}{\kappa_T^2} \right]_1^{100} = \underline{0.412 \text{ J}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 8º El nitrógeno líquido es un material dieléctrico. En un cierto intervalo de temperaturas, la polarización eléctrica o momento bipolar por unidad de volumen, P , está relacionado con el campo E por:

$$P = \varepsilon_0(23.8 - 4.16 \cdot 10^{-4} E)E$$

donde P está expresado $C \cdot m^{-2}$, E en $V \cdot m^{-1}$ y ε_0 es la permitividad del vacío igual a $8.85 \cdot 10^{-12} C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$. Calcúlese el trabajo realizado por cm^3 de nitrobenzono cuando el campo eléctrico aumenta de 0 a $10^4 V \cdot m^{-1}$ e indíquese si se da o se recibe trabajo del sistema.

Solución: A partir de la expresión del trabajo para este tipo de sistemas dieléctricos:

$$W = - \int_{P_1}^{P_2} E dP$$

Determinamos el diferencial de polarización con la expresión del ejercicio:

$$P = \varepsilon_0(23.8 - 4.16 \cdot 10^{-4} E)E \rightarrow P = \varepsilon_0(23.8 - 8.32 \cdot 10^{-4} E)dE$$

Por tanto el trabajo:

$$W = - \int_0^{10^4} E \varepsilon_0 (23.8 - 8.32 \cdot 10^{-4} E) dE = \varepsilon_0 \left(-23.8 \frac{10^8}{2} + 8.32 \cdot 10^{-4} \frac{10^{12}}{2} \right) = \underline{8.08 \cdot 10^{-9} J}$$

- 9º Una muestra de bismuto de masa 27.3 g, cuya susceptibilidad magnética a la temperatura ambiente es $\chi_m = -1.32 \cdot 10^{-5}$, se introduce en un solenoide que crea un campo de inducción magnética uniforme de diez teslas. Determinar la imanación final de la muestra y el trabajo que realiza.

Datos: $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} T \cdot m \cdot A^{-1}$; densidad del bismuto $\rho = 9.80 g \cdot cm^{-3}$.

Solución: Sabiendo que la susceptibilidad magnética se define como:

$$\chi_m = \frac{M}{H}$$

Donde M es la imanación, y H el campo magnético en el material. Sabiendo que:

$$H = \frac{B}{\mu} = \frac{B}{\mu_0(1 + \chi_m)}$$

Determinamos la imanación final:

$$M = \frac{\chi_m B}{\mu_0(1 + \chi_m)} = \underline{-105.04 A \cdot m^{-1}}$$

El volumen de bismuto que tenemos es:

$$V = \frac{m}{\rho} = 2.78 \cdot 10^{-6} m^3$$

La expresión del trabajo es:

$$W = - \int_{M_1}^{M_2} \mu_0 H V dM = -V \int_{M_1}^{M_2} \mu_0 \frac{M}{\chi_m} dM = \frac{V \mu_0}{\chi_m} \left[\frac{M^2}{2} \right]_{M_1}^{M_2} = \underline{1.46 \cdot 10^{-3} J}$$

- 10°** Un sólido paramagnético ideal de volumen V adquiere, cuasiestáticamente, una imanación m en presencia de un campo magnético externo variable. La temperatura del sólido varía durante la imanación según la ley:

$$T = T_0 e^{Km^2}$$

siendo K una constante. Hállese el trabajo realizado en la imanación del sólido en función de la temperatura.

Solución: En sistemas magnéticos la expresión del trabajo es:

$$W = - \int_{m_1}^{m_2} \mu_0 V H dm$$

A partir de la ecuación dada por el problema, determinamos el dm :

$$T = T_0 e^{Km^2} \rightarrow \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = Km^2 \rightarrow 2Kmdm = \frac{dT}{T} \rightarrow 2mdm = \frac{1}{K} \frac{dT}{T}$$

Y con la ley de Curie:

$$m = C \frac{H}{T}$$

Procedemos a aplicarla a nuestro diferencial:

$$2mdm = \frac{1}{K} \frac{dT}{T} \rightarrow 2C \frac{H}{T} dm = \frac{1}{K} \frac{dT}{T} \rightarrow dm = \frac{dT}{2CKH}$$

Sustituimos en la expresión del trabajo:

$$W = - \int_{m_1}^{m_2} \mu_0 V H dm = - \int_{T_0}^T \mu_0 V H \frac{dT}{2CKH} = - \frac{\mu_0 V}{2CK} \int_{T_0}^T dT \rightarrow \boxed{W = - \frac{\mu_0 V}{2CK} (T - T_0)}$$

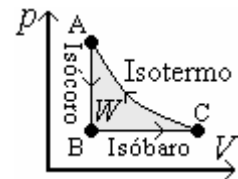
- 11°** Un mol de gas ideal está en equilibrio a 6 atm de presión y volumen 10 L. Se le enfría isócoramente hasta alcanzar una presión igual a la mitad de su presión inicial. A continuación se calienta a presión constante hasta que alcanza un volumen, V_f , tal que en una compresión isoterma final regresa a su estado inicial.

- a) Dibuje el proceso en un diagrama de Clapeyron (p, V)
- b) Calcule el trabajo neto realizado en el ciclo.

Solución: Exponemos la información que tenemos en el problema:

$$p_A = 6 \text{ atm} \quad V_A = V_B = 10 \text{ L} \quad T_A = T_C = \frac{pV}{R} = 731.7 \text{ K}$$

$$p_B = p_C = 3 \text{ atm} \quad V_C = \frac{RT_C}{p_C} = 20 \text{ L} \quad T_B = \frac{p_B V_B}{R} = 365.85 \text{ K}$$



Solo realizan trabajo la etapa isoterma y la etapa isóbara. Por tanto:

$$W = W_{isóbara} + W_{isócora} = p_B (V_C - V_B) + \int_{V_C}^{V_A} p dV = p_B (V_C - V_B) + RT_C \int_{V_C}^{V_A} \frac{dV}{V}$$

$$W = p_B (V_C - V_B) + RT_C \ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right) = -11.59 \text{ atm/L} = \underline{\underline{-1174 \text{ J}}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 12° Para comprimir adiabáticamente 2 moles de un gas ideal biatómico cuya temperatura inicial es de 300 K, ha sido necesario suministrarle 800 J en forma de trabajo. ¿Cuál es la temperatura final del gas?

Solución: En un proceso adiabático el incremento de energía interna es igual al trabajo suministrado. Por tanto la temperatura final la determinamos mediante el primer principio:

$$\Delta U = -W \rightarrow nC_v(T_f - T_i) = 2 \frac{5}{2} 8.31(T_f - 300) = 800 \rightarrow T_f = \underline{319.25 \text{ K}}$$

- 13° Un mol de gas ideal monoatómico se encuentra en un cilindro provisto de un pistón móvil. Si la presión externa sobre el pistón se mantiene constante en 1 atm, ¿Qué cantidad de calor debe aportarse al gas para aumentar su volumen de 20 a 50 litros?

Solución: El gas realiza una expansión isobara. La temperatura inicial y final será de:

$$T_i = \frac{pV_i}{nR} = 243.9 \text{ K} \qquad T_f = \frac{pV_f}{nR} = 609.8 \text{ K}$$

Determinamos el calor que es necesario aportarle mediante el primer principio:

$$Q = \Delta U + W = C_v \Delta T + p \Delta V = \frac{3}{2} R \Delta T + p \Delta V = \underline{7600 \text{ J}}$$

- 14° Un recipiente de 15 m^3 contiene radiación electromagnética en equilibrio con sus paredes a la temperatura de 300 K. Dicha radiación se comporta como un sistema (gas de fotones) con ecuaciones térmica de estado y energética dadas por las expresiones:

$$p = \frac{aT^4}{3} \qquad U = aVT^4$$

donde $a = 7.56 \cdot 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}$.

- Calcúlese el calor absorbido por el sistema de radiación en un proceso isotermo reversible en el que su volumen se duplica.
- Obténgase, por otra parte, la ecuación que rige, en coordenadas (p, V) , los procesos adiabáticos reversibles experimentados por dicho sistema.

Solución: a) Partiendo del primer principio de la termodinámica:

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

Determinamos ahora el calor transferido a partir del cambio de energía interna y el trabajo. Comenzamos por el trabajo, el cual es realizado por el sistema sobre los alrededores, luego es positivo:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{4aT^4}{3} dV = \frac{4aT^4}{3} (V_f - V_i) = \frac{4aT^4}{3} (2V_i - V_i) = \frac{4aT^4}{3} V_i$$

El cambio de energía interna depende en este caso del volumen:

$$\Delta U = U_f - U_i = aV_f T^4 - aV_i T^4 = 2aV_i T^4 - aV_i T^4 = aV_i T^4$$

Por tanto el calor:

$$Q = \Delta U + W = aV_i T^4 + \frac{4aV_i T^4}{3} = \frac{7aV_i T^4}{3} = \underline{1.225 \cdot 10^{-4} \text{ J}}$$

- b) Partiendo del primer principio con $Q = 0$ y diferenciando:

$$dU = -dW \rightarrow aT^4 dV + 4aVT^3 dT = -pdV \rightarrow aT^4 dV + 4aVT^3 dT = -\frac{aT^4}{3} dV$$

$$TdV + 4VdT = -\frac{T}{3}dV \rightarrow 4VdT = -\frac{4T}{3}dV \rightarrow 4\frac{dT}{T} = -\frac{4dV}{3V} \rightarrow 4\int\frac{dT}{T} = -\frac{4}{3}\int\frac{dV}{V}$$

$$4\ln T = -\frac{4}{3}\ln V + cte \rightarrow cte = \ln(T^4V^{4/3}) \rightarrow cte = T^4V^{4/3}$$

Y ahora a partir de la ecuación de estado que relaciona presión y temperatura:

$$p = \frac{aT^4}{3} \rightarrow T^4 = \frac{3p}{a} \quad cte = T^4V^{4/3} \rightarrow cte = \frac{3p}{a}V^{4/3} \rightarrow \boxed{cte = pV^{4/3}}$$

- 15° Un mol de agua a 24 °C y 1.013 bar se calienta a presión constante hasta 100 °C. El coeficiente de dilatación cúbica del agua vale $4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Calcúlese el cambio de energía interna experimentado por el agua, considerando que la densidad media del líquido en dicho intervalo de temperaturas es de $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y el calor específico medio a presión constante vale $4.18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución: En el presente problema tenemos un exceso de datos para calcular el cambio de energía interna. Nos basta con conocer el calor específico del agua, el incremento de temperatura y la masa de agua (1 mol de agua = 18 g de agua) que tenemos:

$$\Delta U = mc_e \Delta T = \underline{5718.24 \text{ J}}$$

- 16° Un mol de gas biatómico experimenta cambios reversibles desde $p_i = 10 \text{ atm}$ y $V_i = 10 \text{ L}$ a $p_f = 1 \text{ atm}$, de acuerdo con los siguientes procesos:
- $V = \text{cte}$
 - $T = \text{cte}$,
 - Adiabáticamente

Calcúlense W , Q , ΔU y ΔH en cada proceso. Representétese los procesos en un diagrama pV .

Solución: Determinamos primero la temperatura inicial con la ecuación de estado del gas ideal:

$$pV = RT \rightarrow T = \frac{pV}{R} = 1219.5 \text{ K}$$

Como se trata de un proceso de expansión o contracción de un gas ideal biatómico, entonces las funciones de estado entalpía y energía interna obedecerán a las expresiones (con $n = 1$):

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad \Delta H = C_p \Delta T$$

Donde:

$$C_v = \frac{5}{2}R \quad C_p = \frac{7}{2}R$$

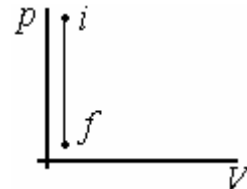
- a) Como es a $V = \text{cte}$, determinaremos la temperatura final:

$$p_f V_f = RT_i = p_i V_i \rightarrow V_f = \frac{p_i V_i}{p_f} = 100 \text{ L}$$

como es un proceso isócoro, el trabajo es nulo. La entalpía y la energía interna es:

$$\Delta U = C_v \Delta T = \underline{-22792.3 \text{ J}} \quad \Delta H = C_p \Delta T = \underline{-31909.5 \text{ J}}$$

El calor es igual al incremento de energía interna según el primer principio.



Ejercicios y problemas de Termodinámica I

b) Se trata de un proceso isoterma. Dado que no existen transiciones de fase en el gas, el cambio de energía interna y el de entalpía son nulos. Por el primer principio, el calor es igual al trabajo. Determinaremos primero el volumen final:

$$pV = RT \rightarrow T = \frac{p_f V_i}{R} = 121.95 \text{ K}$$

y ahora ya podemos calcular el calor y el trabajo:

$$Q = W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \underline{-23325.0 \text{ J}}$$



c) Al tratarse de un proceso adiabático, el gas se va regir (en el proceso) por la ecuación de estado siguiente:

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = cte$$

al tratarse de un gas ideal biatómico (cumple con la ecuación de estado del gas ideal), el coeficiente adiabático $\gamma = 1.4$.

Por tanto determinamos la temperatura final y el volumen final del gas:

$$cte = p_i^{1-\gamma} T_i^{1-\gamma} = p_f^{1-\gamma} T_f^{1-\gamma} \rightarrow T_f = 631.6 \text{ K} \quad p_f V_f = RT_f \rightarrow V_f = 51.79 \text{ L}$$

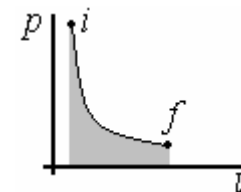
Determinamos ahora el cambio de energía interna y la entalpía del proceso:

$$\Delta U = C_v \Delta T = \underline{-12208.6 \text{ J}} \quad \Delta H = C_p \Delta T = \underline{-17092.1 \text{ J}}$$

El trabajo adiabático obedece a la expresión:

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = \underline{-12209.2 \text{ J}}$$

Como es un proceso adiabático, el calor es cero.



- 17° Un cilindro vertical de paredes adiabáticas y 100 cm de altura está dividido en dos partes por una membrana impermeable que se encuentra a 50 cm de la base. La parte superior del cilindro está cerrada por un pistón adiabático sobre el que se ejerce una presión exterior constante. Inicialmente la parte inferior está vacía, mientras que la parte superior contiene un mol de gas ideal monoatómico a 300 K, encontrándose el pistón a 100 cm de altura. En un momento determinado se rompe la membrana y, consecuencia, el pistón desciende. Determinése la altura a la que se detiene el pistón una vez que se ha alcanzado el equilibrio y el trabajo realizado sobre el gas.

Solución: Antes de la rotura de la membrana, las variables de estado del sistema valen:

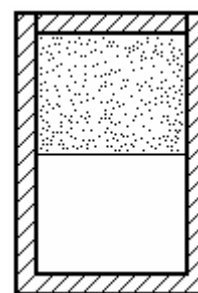
$$T_1 = 300 \text{ K} \quad p_1 = 1 \text{ atm} \quad V_1 = \frac{RT_1}{p_1} = 24.6 \text{ L}$$

Después de la rotura de la membrana, la energía interna no cambia, la temperatura es la misma, el volumen se duplica y la presión es por tanto la mitad:

$$T_2 = 300 \text{ K} \quad p_2 = 0.5 \text{ atm} \quad V_2 = 29.2 \text{ L}$$

Pero al poco de romperse la membrana el pistón comienza a contraer el gas, y lo hace de forma adiabática. Dado que es un gas monoatómico, el coeficiente adiabático del gas es $\gamma = 1.67$. El gas va a tener una presión final igual a la atmosférica ($p_3 = 1 \text{ atm}$). Siguiendo las relaciones entre dos estados unidos por una adiabática determinaremos el volumen final del gas:

$$p_3 V_3^\gamma = p_2 V_2^\gamma \rightarrow V_3 = 32.5 \text{ L}$$



La altura que adquiere el pistón la calculamos mediante una regla de tres:

$$\frac{V_1}{V_3} = \frac{h_1}{h_3} \rightarrow \frac{24.6 \text{ L}}{32.5 \text{ L}} = \frac{60 \text{ cm}}{h_3} \rightarrow h_3 = \underline{66 \text{ cm}}$$

El trabajo (adiabático) realizado sobre el gas es:

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_3 V_3}{1 - \gamma} = -11.77 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{-1192.9 \text{ J}}$$

18° Un gas ideal biatómico, encerrado en un cilindro de paredes adiabáticas, se calienta a la presión constante de 2 bar mediante una resistencia de capacidad calorífica despreciable. El volumen ocupado por el gas aumenta de 25 a 42 L en 6 minutos. Calcúlese:

- a) El cambio de energía interna experimentado por el gas.
- b) El trabajo eléctrico suministrado a la resistencia.
- c) La intensidad que circula por la resistencia de valor 100 Ω .

Solución: No es posible calcular ni el número de moles ni la temperatura de los diferentes de estados. No obstante como es un proceso isóbaro:

$$pV_1 = nRT_1 \qquad pV_2 = nRT_2$$

Pasamos a atmósferas los 2 bares de presión, por tanto la presión es de 1.9738 atm. Ahora respondemos a los apartados:

a) Utilizaremos en este apartado las relaciones anteriores de las variables de estado para calcular el cambio de energía interna:

$$\Delta U = C_v \Delta T = \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} nRT_2 - \frac{5}{2} nRT_1 = \underline{8498 \text{ J}}$$

b) El trabajo realizado es:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \underline{3399 \text{ J}}$$

c) Calculamos el trabajo eléctrico realizado sobre el sistema por la resistencia:

$$\Delta U = W_e - W \rightarrow W_e = \Delta U + W = 11897 \text{ J}$$

Por la Ley de Joule del calentamiento eléctrico de las resistencias:

$$W_e = I^2 R t \rightarrow I = \sqrt{\frac{W_e}{R t}} = \underline{0.575 \text{ A}}$$

19° Partiendo de la ecuación calorimétrica $\delta Q = C_p dT + h dp$ demuéstrese que en un proceso adiabático se cumple:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Solución: Al ser un proceso adiabático $\delta Q = 0$, luego:

$$0 = C_p dT + h dp \rightarrow C_p dT = -h dp \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_Q = \frac{C_p}{-h}$$

Dado que el coeficiente calorimétrico es:

$$h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

por tanto:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_Q = \frac{C_p}{(C_p - C_v)} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_Q = \frac{C_p}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_Q = \frac{\frac{C_p}{C_v}}{\frac{C_p}{C_v} - \frac{C_v}{C_v}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Demostrado

- 20°** Demuéstrese que entre las capacidades a presión y volumen constante se cumple, para todos los sistemas pVT :

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Solución: Partiendo del primer principio de la termodinámica:

$$dU = \delta Q - pdV$$

y de las relaciones diferenciales:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Sustituyendo en el primer principio:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \delta Q - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} - p \frac{dV}{dT}$$

Si ahora consideramos constante la presión:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p - p \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = C_p - C_v$$

Demostrado.

- 21°** Dos moles de un gas ideal ($c_v = 2.5R$) realizan un proceso adiabático y cuasiestático desde las condiciones $p_1 = 12 \text{ atm}$ y $V_1 = 1 \text{ L}$ hasta que su presión se reduce al valor ambiental $p_2 = 1 \text{ atm}$. Hallar el trabajo intercambiado y los incrementos de energía interna y de entalpía experimentados.

Solución: Al ser $c_v = 2.5R$, esto implica que $c_p = 3.5R$ y $\gamma = 1.4$. El volumen final, temperatura inicial y final es:

$$pV^\gamma = cte \rightarrow p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \rightarrow V_2 = \sqrt[\gamma]{\frac{p_1}{p_2}} V_1 = 5.9 \text{ L}$$

Julián Moreno Mestre

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = 73.17 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = 35.98 \text{ K}$$

Como es adiabático, esto implica que el calor es nulo, y por tanto el trabajo es igual al cambio de la energía interna. El trabajo y la energía interna es:

$$\Delta U = -W = -\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{12 \cdot 1 - 1 \cdot 5.9}{0.4} = -15.25 \text{ atm} \cdot \text{L} = -1544.8 \text{ J}$$

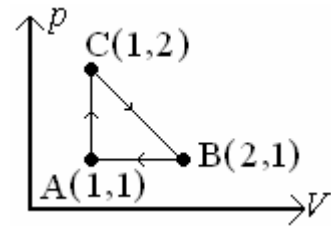
El cambio en la entalpía es:

$$\Delta H = C_p \Delta T = -2163.34 \text{ J}$$

- 22° Una máquina realiza un ciclo triangular cuyos vértices en el plano (V, p) son A(1,1), B(2,1) y C(1,2), expresándose la presión en atmósferas y el volumen en litros. Determínese en rendimiento de este ciclo, admitiendo que la sustancia que lo recorre es un gas ideal diatómico.

Solución: Representando gráficamente en un diagrama, podemos ver que el trabajo total realizado equivale a menos el área del triángulo.

$$W = \frac{1 \cdot 1}{2} = 0.5 \text{ atm} \cdot \text{L} = 50.65 \text{ J}$$



Se trata de un gas ideal diatómico, esto implica que:

$$\gamma = 1.4$$

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

Por el gráfico se puede fácilmente deducir que:

$$T_C = T_B = 2T_A$$

En la etapa BA (isobara) del ciclo el calor liberado es igual al incremento de entalpía:

$$Q_{BA} = \Delta H = nC_p \Delta T = \frac{7}{2} nR(T_A - T_B) = -\frac{7}{2} nRT_A = -\frac{7}{2} p_A V_A = -3.5 \text{ atm} \cdot \text{L} = -354.55 \text{ J}$$

En la etapa CB, las temperaturas final e inicial son iguales, el cambio de energía interna es nulo, por el primer principio de la termodinámica establecemos que el calor es igual al trabajo realizado en esta etapa. La trayectoria seguida es una línea recta:

$$\frac{p-1}{2-1} = \frac{V-2}{1-2} \rightarrow p-1 = 2-V \rightarrow p = 3-V$$

El trabajo, y por tanto el calor, realizado en la trayectoria es:

$$Q = W = \int_{V_C}^{V_B} p dV = \int_1^2 (3-V) dV = \left[3V - \frac{V^2}{2} \right]_1^2 = 1.5 \text{ atm} \cdot \text{L} = 151.95 \text{ J}$$

En la etapa AC, el trabajo es cero al no haber incremento de volumen. El calor es igual al cambio de energía interna:

$$Q_{AC} = \Delta U_{AC} = nC_v \Delta T = \frac{5}{2} nR(T_C - T_A) = \frac{5}{2} nRT_A = \frac{5}{2} p_A V_A = 2.5 \text{ atm} \cdot \text{L} = 253.25 \text{ J}$$

El calor absorbido o recibido por el ciclo es la suma de los calores positivos, siendo el calor liberado el negativo. La diferencia entre el recibido y el desprendido como se observa es igual al trabajo total. El rendimiento del ciclo es:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{absorbido}}} = \frac{50.65}{151.95 + 253.25} = 0.125$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 23° Un litro de aire se calienta a la presión atmosférica isobáricamente hasta duplicar su volumen. Dedúzcase la variación de energía interna y el rendimiento de la transformación. Se supone que el gas es perfecto y $\gamma = 1.4$.

Solución: El trabajo realizado es:

$$W = p\Delta V = p(V_2 - V_1) = 1 \text{ atm}\cdot\text{L} = 101.3 \text{ J}$$

El incremento de energía interna y de entalpía es:

$$\Delta U = C_v \Delta T \qquad \Delta H = C_p \Delta T$$

Por tanto y dado que:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \qquad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.4$$

$$nC_p \Delta T = nC_v \Delta T + p\Delta V \rightarrow 1.4nC_v \Delta T = nC_v \Delta T + p\Delta V \rightarrow 0.4nC_v \Delta T = p\Delta V$$

$$0.4\Delta U = p\Delta V \rightarrow \Delta U = \frac{p\Delta V}{0.4} = 253.25 \text{ J}$$

El calor es igual al incremento de entalpía:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \rightarrow nC_p \Delta T = \frac{nC_p}{1.4} \Delta T + p\Delta V \rightarrow \left(1 - \frac{1}{1.4}\right) nC_p \Delta T = p\Delta V$$

$$\Delta H = Q = \frac{p\Delta V}{1 - \frac{1}{1.4}} = 354.55 \text{ J}$$

El rendimiento es:

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{101.3}{354.55} = 0.286$$

- 24° Dos litros de un líquido que cumple la ecuación de estado:

$$V = V_0(1 - k(p - p_0))$$

con $k = 1.82 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ se comprime desde un estado de equilibrio con $p_0 = 1 \text{ atm}$ y $T_0 = 273.2 \text{ K}$ aplicándole adiabáticamente la presión constante $p_1 = 570.0 \text{ atm}$, hasta que se iguala a la presión del líquido en el estado de equilibrio final. Determinar el trabajo realizado y los incrementos de energía interna y de entalpía. (Carranza)

Solución: Partiendo de la expresión del trabajo para un proceso isobárico:

$$W = p_1(V_0 - V_1)$$

De la ecuación de estado:

$$V_1 = V_0(1 - k(p_1 - p_0)) = 1.99793 \text{ L}$$

Por tanto el trabajo:

$$W = 570(2 - 1.99793) = 1.18 \text{ atm}\cdot\text{L} = 119.6 \text{ J}$$

Y al ser adiabático, el cambio de energía interna es:

$$\Delta U = -W = -119.6 \text{ J}$$

La entalpía es:

$$H = U + pV$$

El cambio de la entalpía es:

$$\Delta H = H_1 - H_0 = U_1 - U_0 + p_1V_1 - p_0V_0 = \Delta U + p_1V_1 - p_0V_0$$

25° Dos moles de un gas ideal se encuentran en un cilindro adiabático cerrado por un pistón libre, sin masa, también adiabático, que soporta inicialmente la presión atmosférica y que tiene una superficie de 5.10 cm^2 . Una vez alcanzado el equilibrio en esas condiciones, se deposita sobre el pistón un cuerpo de masa 10 kg, y se comprueba que en el estado final de equilibrio el volumen del gas se reduce a las dos terceras partes del inicial. Determinar el calor a volumen constante del gas.

Solución: Al depositarse una masa de 10 kg, esta contribuye a generar una presión adicional de:

$$p_m = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = 1.923 \cdot 10^4 \text{ pas} = 1.899 \text{ atm}$$

La presión total es la suma de la atmosférica y la ejercida por la masa, ósea 190.9 atm. Partiendo de la expresión del trabajo (a presión constante) será igual al cambio de energía interna:

$$\Delta U = nC_v(T_f - T_i) = -W = -p_f(V_f - V_i)$$

Para la temperatura final e inicial, despejamos:

$$p_i V_i = nRT_i \quad p_f V_f = nRT_f \quad V_f = \frac{2}{3} V_i$$

$$T_i = \frac{p_i V_i}{nR} \quad T_f = \frac{p_f V_f}{nR} = \frac{2}{3} \frac{p_f V_i}{nR}$$

Por tanto:

$$nC_v(T_f - T_i) = -p_f(V_f - V_i) \rightarrow C_v = \frac{-p_f(V_f - V_i)}{n(T_f - T_i)} = \frac{-p_f\left(\frac{2}{3}V_i - V_i\right)}{n\left(\frac{2}{3}\frac{p_f V_i}{nR} - \frac{p_i V_i}{nR}\right)}$$

$$C_v = R \frac{p_f}{(2p_f - 3p_i)} = 2.38R$$

26° Demuestre que en un proceso adiabático de un gas perfecto se cumple:

$$H_2 - H_1 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right]$$

siendo T_1 y p_1 las coordenadas iniciales y T_2 y p_2 las finales.

Solución: Partiendo de la expresión del cambio de la entalpía con la temperatura:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$$

Y que:

$$\left. \begin{array}{l} C_p - C_v = R \\ \frac{C_p}{C_v} = \gamma \end{array} \right\} \Rightarrow C_p = \gamma C_v = \gamma C_v \frac{R}{R} = \gamma R \frac{C_v}{C_p - C_v} = \frac{\gamma R}{\frac{C_p}{C_v} - 1} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Conseguimos:

$$H_2 - H_1 = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Y siguiendo la adiabática:

$$p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cte} \rightarrow p_1^{1-\gamma}T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma}T_2^\gamma \rightarrow T_2 = \sqrt[\gamma]{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1-\gamma}} T_1^\gamma = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1$$

Sustituyendo conseguimos demostrar la igualdad:

$$H_2 - H_1 = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 - T_1 \right) \rightarrow H_2 - H_1 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT_1 \left[\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right]$$

