

FUNDAMENTOS DE TERMODINÁMICA

Problemas de dificultad media

- 1.- Clasifique cada propiedad como extensiva o intensiva: a) temperatura, b) masa, c) densidad, d) intensidad del campo eléctrico, e) coeficiente de dilatación térmica, f) índice de refracción ($\eta=c/v$).

$$Sol. \quad a) = i \quad b) = e \quad c) = i \quad d) = i \quad e) = i \quad f) = i$$

- 2.- Para un gas que sigue la ecuación de estado $P(V-b) = RT$, siendo b una constante, se pide representar una isoterma, una isobara y una isocora.

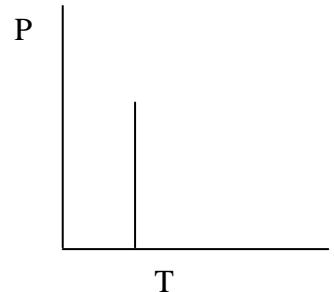
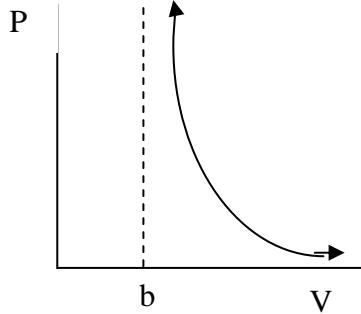
$$P(V-b) = RT$$

$$b = \text{cte.}$$

Sol.
isoterma $\Rightarrow T \equiv \text{cte}$

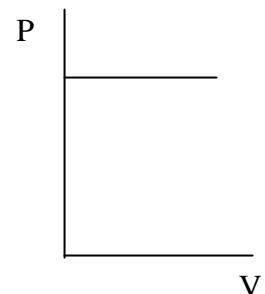
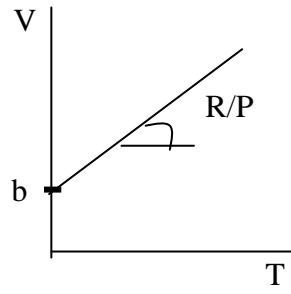
$$P = \frac{RT}{V-b}$$

$$\begin{array}{ll} V \rightarrow b & P \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty & P \rightarrow 0 \end{array}$$



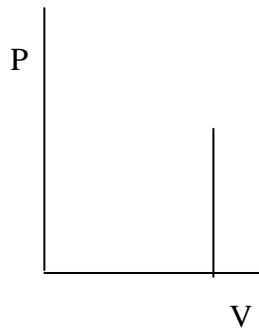
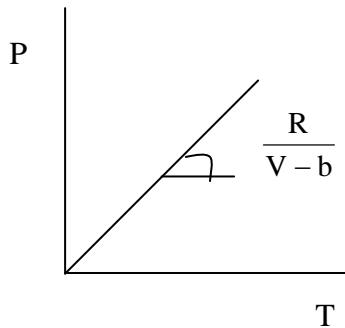
Isobara $\Rightarrow P \equiv \text{cte}$

$$V = \frac{RT}{P} + b$$



Isocora $\Rightarrow V \equiv \text{cte}$

$$P = \frac{R}{V-b} T$$



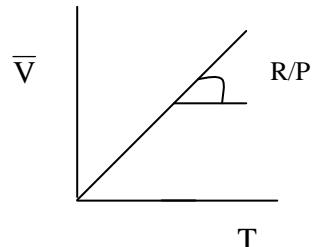
3.- Certo gas obedece la ecuación de estado de los gases ideales. Encontrar como varía el volumen molar con la temperatura si la presión se mantiene constante.

Sol. Lo que tengo que calcular es $\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = ?$

$$\begin{array}{ll} \text{Si el gas es ideal} & PV = nRT \\ & P\bar{V} = RT \end{array}$$

$$\text{por tanto } \bar{V} = \frac{RT}{P}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = cte}$$



$$\left. \begin{array}{l} \text{Como } R > 0 \\ \text{y } P > 0 \end{array} \right\} \implies \begin{array}{ll} \text{cuando } T \uparrow & \Rightarrow \uparrow \bar{V} \\ T \downarrow & \Rightarrow \downarrow \bar{V} \end{array}$$

Si me hubieran pedido como varía el volumen molar con la presión a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2} < 0 \quad \leftarrow \begin{cases} R, T > 0 \\ P \downarrow \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P \uparrow & \bar{V} \downarrow \\ P \downarrow & \bar{V} \uparrow \end{cases}$$

En general $\bar{V} \equiv f(P, T)$, luego su variación dependerá también de la variación de P y T

$$d\bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_T dP$$

para un gas ideal

$$d\bar{V} = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP$$

4.- La ecuación de estado de cierto gas está dada por: $P = \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{(a+bT)}{\bar{V}^2}$ donde a y b son constantes. Encontrar la variación del volumen con la temperatura si la P se mantiene constante.

Sol. $\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = ?$ Como no es sencillo escribir $\bar{V} \equiv f(T, P)$, pero sé

que: $\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\bar{V}} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = -1$

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = - \frac{(\partial P / \partial T)_{\bar{V}}}{(\partial P / \partial \bar{V})_T}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V}} + \frac{b}{\bar{V}^2} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = -\frac{RT}{\bar{V}^2} - \frac{2(a+bT)}{\bar{V}^3}$$

Con lo que:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\frac{R}{\bar{V}} + \frac{b}{\bar{V}^2}}{-\frac{RT}{\bar{V}^2} - \frac{2(a+bT)}{\bar{V}^3}} = \frac{R + \frac{b}{\bar{V}}}{\frac{RT}{\bar{V}} + \frac{2(a+bT)}{\bar{V}^2}}$$

Como la ecuación de estado es $\frac{a+bT}{\bar{V}^2} = P - \frac{RT}{\bar{V}}$ es posible simplificar

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R + \frac{b}{\bar{V}}}{\frac{RT}{\bar{V}} + 2P - \frac{2RT}{\bar{V}}} = \frac{R + \frac{b}{\bar{V}}}{2P - \frac{RT}{\bar{V}}} \quad \boxed{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R + \frac{b}{\bar{V}}}{2P - \frac{RT}{\bar{V}}}}$$

5.- Sabiendo que el coeficiente de dilatación térmica se define como: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ **y que el coeficiente de compresibilidad isotérmica es:** $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

Se han determinado experimentalmente que para cierto fluido, estos coeficientes vienen dados por las siguientes relaciones: $\alpha = \frac{n}{P} \frac{R}{V}$ y $\beta = \frac{1}{P} + \frac{a}{V}$; siendo R, n y a constantes. Calcular la ecuación de estado de dicho gas.

Sol. La ecuación de estado relaciona P, T y V. Así, por ejemplo $V \equiv f(T, P)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

y como de las definiciones: $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$ y $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\beta V$

tendré : $dV = \alpha V dT - \beta V dP$

$$dV = \frac{n}{P} \frac{R}{V} V dT - \left(\frac{1}{P} + \frac{a}{V} \right) V dP ; \quad dV = \frac{nR}{P} dT - \frac{V}{P} dP - adP$$

$$P dV = nR dT - V dP - aP dP$$

no puedo integrar directamente por que $P \equiv f(V)$ y $V \equiv f(P)$, pero reagrupando términos

$$P dV + V dP = nR dT - aP dP$$

y como: $d(PV) = P dV + V dP$, puedo integrar

$$\int d(PV) = \int nR dT - \int aP dP \Rightarrow \boxed{PV = nRT - \frac{a}{2} P^2 + cte}$$

La constante se determina experimentalmente a partir de valores de P, T, V para ese fluido en un estado determinado.

6.- Determinar la función que relaciona el V con la T de un sistema de composición fija cuyo coeficiente de dilatación térmica es constante.

$$Sol: \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = cte \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$$

$$\int \frac{dV}{V} = \int \alpha dT \quad \Rightarrow \quad \boxed{\ln \frac{V_2}{V_1} = \alpha(T_2 - T_1)}$$

7.- La constante de los gases R es $0,082 \text{ atm}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Hallar su valor en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ teniendo en cuenta que 1 atm es la P ejercida por una columna de Hg de 76 cm de altura por unidad de superficie, y que la densidad del Hg es 13,6 kg/L.

$$Sol. \quad R = 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg.}$$

$$1 \text{ J} \equiv 1 \text{ N.m} \quad \text{y} \quad 1 \text{ N} \equiv 1 \text{ kg.m/s}^2$$

Para calcular el valor de 1 atm en el S.I.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m.g}{A} = \frac{V \rho_{Hg} g}{A} = h \rho_{Hg} g$$

$$1 \text{ atm} = 0,76 \text{ m} \cdot 13,6 \text{ kg/L} \cdot 9,8 \text{ m/s}^2 = 101,3 \text{ J/L}$$

$$\boxed{R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{Kmol}} \cdot 101,3 \frac{\text{J}}{\text{atm.L}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} ; \quad R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}}$$

8.- Sabiendo que los puntos fijos para definir la escala de Fahrenheit de T son: 0°F el punto de congelación de una disolución acuosa saturada de NaCl, que congela a $-17,8^\circ\text{C}$, y 212°F para el punto de ebullición del H_2O pura. Deducir la ecuación que relacione la escala Celsius y Fahrenheit.

$$Sol. \quad 0^\circ\text{F} = -17,8^\circ\text{C} \quad 212^\circ\text{F} = 100^\circ\text{C}$$

$$\text{El tamaño relativo de los grados en ambas escalas vendrá dado por:} \quad 212^\circ\text{F} - 0^\circ\text{F} = 100^\circ\text{C} - (-17,8^\circ\text{C})$$

$$\text{luego } 212^\circ\text{F} = 117,8^\circ\text{C.} \quad \text{y por tanto: } 1^\circ\text{C} = 1,799^\circ\text{F}$$

$$\text{luego } T(\text{°F}) = 1,799 t (\text{°C}) + \text{cte.}$$

$$\text{La constante corrige la diferencia de cero en ambas escalas} \quad 212^\circ\text{F} = 1,799 \frac{\text{°F}}{\text{°C}} \cdot 100^\circ\text{C} + \text{cte}$$

$$\text{cte} = 32,0^\circ\text{F.}$$

$$\text{luego la ecuación buscada es:} \quad \boxed{T(\text{°F}) = 1,799 t (\text{°C}) + 32,0^\circ\text{F}}$$

9.- Un sistema cerrado inicialmente en reposo sobre la tierra es sometido a un proceso en el que recibe una transferencia neta de energía por trabajo igual a 200 kJ. Durante este proceso hay una transferencia neta de energía por calor desde el sistema al entorno de 30kJ. Al final del proceso el sistema tiene una velocidad de 60m/s y una altura de 60m. La masa del sistema es 25kg, y la aceleración local de la gravedad es $g=9,8\text{m/s}^2$. Determinar el cambio de energía interna del sistema para el proceso.

$$Sol. \Delta U = 110,3 \text{ kJ}$$

10.- Un mol de un G.I. se expande isotérmicamente desde (P_1, V_1, T) hasta (P_2, V_2, T) en una etapa, frente a una P de oposición constante e igual a P_2 . Si $P_1 = 10 \text{ atm}$, $P_2 = 5 \text{ atm}$ y $T = 300\text{K}$, ¿Cuál es el trabajo realizado por el sistema?

$$Sol. W = 297 \text{ cal}$$

11.- Si se lleva a cabo la misma expansión isotérmica, pero en 2 etapas, $(P_1, V_1, T) \rightarrow (P', V', T) \rightarrow (P_2, V_2, T)$, formular la expresión para el trabajo producido en términos de T, P_1 , P_2 y P' . ¿Para qué valor de P' es máximo el trabajo de expansión que se puede obtener en estas dos etapas?. Si el estado inicial y final del sistema es el mismo que en el problema anterior, ¿Cuál es el trabajo máximo producido?

$$Sol. W = 348 \text{ cal}$$

12.- Se lleva a cabo la misma expansión isotérmica, pero de forma reversible (infinitas etapas). ¿Cuál es ahora el trabajo producido por el sistema?

$$Sol. W = 412 \text{ cal}$$

13.- Calcular el trabajo producido por el medio sobre el sistema si el gas de los tres casos anteriores se comprime desde (P_2, V_2, T) a (P_1, V_1, T) , en una etapa, en dos etapas y de forma reversible.

$$Sol. \quad . \quad 1 \text{ etapa } W = 594 \text{ cal} \quad 2 \text{ etapas } W = 493 \text{ cal} \quad \text{reversible } W = 412 \text{ cal}$$

14.- Un gas ideal se comprime isotérmica y reversiblemente desde 10 l hasta 1.5 l a 25°C. El trabajo ejecutado por el recipiente térmico es de 2250 cal. ¿Cuántos moles de gas se hayan presentes en el sistema? Calcular también Q, ΔU e ΔH en dicho proceso.

$$Sol: n = 2$$

15.- Calcular el trabajo efectuado cuando 50g de Fe se disuelven en ácido HCl en:

a) un recipiente cerrado

b) en un vaso de precipitados abierto a la atmósfera a 25°C.

$$Sol. a) W = 0 \text{ J} \quad b) W = 2,2 \text{ kJ}$$

16.- Calcular el W realizado para evaporar 1 mol de H_2O a 100°C, suponiendo la idealidad del vapor de agua a esa temperatura. El volumen molar del agua líquida a 100°C es 0,018 L/mol.

$$Sol. W = 3,10 \text{ kJ}$$

Problemas de dificultad superior

17.- Calcúlese el trabajo desarrollado por 1 mol de gas que tiene la ecuación de estado:

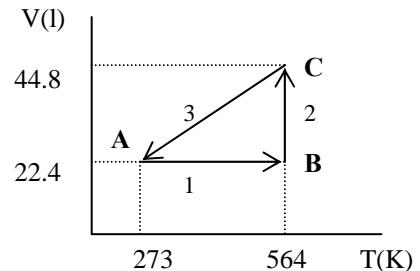
$$\bar{PV} = RT + APT - BP$$

cuando se expande según un proceso isotérmico reversible, desde el volumen molar, \bar{V}_1 al volumen molar \bar{V}_2 . A y B son constantes características del gas.

$$Sol. \quad W = RT \ln \left(\frac{\bar{V}_2 - AT + B}{\bar{V}_1 - AT + B} \right)$$

18.- Un mol de un gas ideal monoatómico recorre el ciclo indicado en la figura según las etapas 1, 2 y 3 e implicando los estados A, B y C. Suponiendo que todas las etapas son reversibles. $C_V = 3/2R$
Calcular q, W y ΔU para cada proceso y para el ciclo.

Sol. G.I $\Rightarrow P V = n R T$



$$P_A = \frac{1\text{mol} \cdot 0,082 \text{atm} \cdot \text{L} / \text{Kmol} \cdot 273\text{K}}{22,4\text{L}} = 1 \text{atm} \quad P_B = \frac{1\text{mol} \cdot 0,082 \text{atm} \cdot \text{L} / \text{Kmol} \cdot 546\text{K}}{22,4\text{L}} = 2 \text{atm.}$$

$$P_C = \frac{1\text{mol} \cdot 0,08 \text{atm} \cdot \text{L} / \text{Kmol} \cdot 546\text{K}}{44,8\text{L}} = 1 \text{atm}$$

Proceso 1 \rightarrow Estado inicial A, estado final B, $V=\text{constante}$, proceso isócoro

Proceso 2 \rightarrow Estado inicial B, estado final C, $T=\text{constante}$, proceso isotérmico

Proceso 3 \rightarrow Estado inicial C, estado final A, $P=\text{constante}$, proceso isobárico.

Etapa 1

$$W = \int P_{ext} dV \quad \text{como } dV=0 \quad W=0 \text{ J}$$

Por el Primer Principio $\Delta U=Q-W$ $Q=\Delta U$ y como $dU=C_V dT$

$$\int_A^B dU = \int_A^B C_V dT = C_V \int_A^B dT \Rightarrow U_B - U_A = C_V (T_B - T_A) \Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T$$

$$\Delta U = 3R (273\text{K}) \quad \boxed{\Delta U = 810,8 \text{ cal} = Q}$$

Etapa 2 $T=\text{constante}$

$$W = \int P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \quad W = 1\text{mol} \frac{1,98 \text{cal}}{\text{Kmol}} \times 546\text{K} \ln \frac{44,8}{22,4} \quad \boxed{W=749,3 \text{ cal}}$$

$$dU=C_V dT \quad \text{como } dT=0 \quad \boxed{\Delta U=0} \quad \text{Por otra parte } \Delta U=Q-W \quad \Rightarrow \quad Q=W \quad \boxed{Q=749,3 \text{ cal}}$$

Etapa 3 $P=\text{constante}$

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = 1 \text{ atm} (22,4 - 44,8)\text{L}$$

$$W = -22,4 \text{ atm L} \frac{1}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{Kmol}}} \times 1,98 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}} = -540,8 \text{ cal} \quad \boxed{W=-540,8 \text{ cal}}$$

$$dH = q_p = C_p dT \Rightarrow Q_p = \int_C^A C_p dT = (C_V + R)(T_A - T_C) \Rightarrow Q = \left(\frac{3}{2} R + R \right) \Delta T = -1351,3 \text{ cal}$$

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow \boxed{\Delta U = -1351,3 \text{ cal} + 540,8 \text{ cal} = -810,55 \text{ cal}}$$

Para el ciclo

$$W = \sum W_i = 749,3 - 540,8 = 208,5 \text{ cal}$$

$$Q = \sum Q_i = 810,8 + 749,3 - 1351,3 = 208,8 \text{ cal.}$$

$$\Delta U = \sum \Delta U_i = 810,55 - 810,55 = 0 \text{ cal}$$

$$U \equiv \text{Función de Estado} \Rightarrow \Delta U_{\text{ciclo}} = 0$$

- 19.-** A temperatura constante, el efecto de la presión en el volumen de un líquido se describe por la ecuación:

$$V = V_o [1 - \beta (P - P_0)]$$

Para el sistema el factor de compresibilidad es $\beta = 0.69 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$. Determinar el cambio de volumen y el trabajo que se realiza cuando el sistema de 0.28 m^3 se somete a un cambio de presión desde 1 a 50 bar de manera reversible. Dar el resultado en Julios.

$$\text{Sol. } W = 2.689 \text{ KJ.}$$

- 20.-** Un cilindro al que va ajustado un pistón sin rozamiento contiene 3 moles de He gaseoso a $P=1 \text{ atm}$; está introducido en un baño grande a la T constante de 400 K . Si la P aumenta reversiblemente a 5 atm. Calcular el Q , W y ΔU para el proceso.

$$\text{Sol. } \Delta U = 0 \text{ J. } W = 16 \text{ KJ } Q = -16 \text{ KJ}$$

- 21.-** Medidas de $(\partial \bar{U} / \partial V)_T$ para el NH_3 dan el valor de $840 \text{ J m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ a 300 K . El valor de \bar{C}_v es $27,32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. ¿Cuál es el cambio en la energía interna molar del amoniaco cuando se calienta 2 grados y se comprime 100 cc?

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial V} \right)_T = 840 \text{ J/m}^3 \text{ mol} \quad T = 300 \text{ K} \quad \bar{C}_v = 27,32 \text{ J/Kmol} \quad \Delta T = 2^\circ \quad \Delta V = -100 \text{ cc.}$$

$$d\bar{U} = \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V}_{\bar{C}_v} dT + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{luego integrando} \quad \Delta \bar{U} = \bar{C}_v \Delta T + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

$$\Delta \bar{U} = 27,30 \frac{J}{Kmol} (2K) - 840 \frac{J}{m^3 mol} \times 100 \text{ cm}^3 \times 10^{-6} \frac{m^3}{cm^3}; \quad \Rightarrow \quad \Delta \bar{U} = 54,64 \text{ J/mol} - 0,084 \text{ J/mol}$$

$$\boxed{\Delta \bar{U} = 54,55 \text{ J/mol}}$$

- 22.-** ¿Qué cantidad de calor se necesita para elevar la temperatura de 1 mol de O_2 gaseoso desde 27°C hasta 127°C a la presión de 1 atm.? Considérese que:

$$\bar{C}_{p(\text{O}_2)} = 6,095 + 3,253 \cdot 10^{-3} T - 1,017 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (cal/K mol)}$$

$$\text{Sol. } Q_p = \Delta H = 710 \text{ cal}$$

- 23.-** Supóngase que 0,1 moles de un gas perfecto con $\bar{C}_v = 1,50 \text{ R}$, independiente de la temperatura, sufre el proceso cíclico $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ que muestra la figura. Calcular el Q , W y ΔU en cada etapa y para el ciclo completo.

Sol.

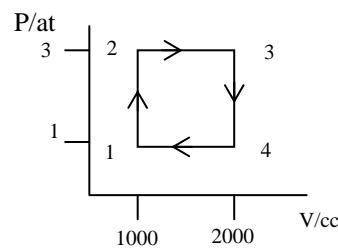
Etapa $1 \rightarrow 2$ $W = 0 \text{ J}$
 $Q_v = \Delta U = 304 \text{ J.}$

Etapa $2 \rightarrow 3$ $W = 304 \text{ J.}$
 $Q_p = 761 \text{ J.}$
 $\Delta U = 457 \text{ J.}$

Etapa $3 \rightarrow 4$ $W = 0 \text{ J}$
 $Q_v = \Delta U = -608,5 \text{ J.}$

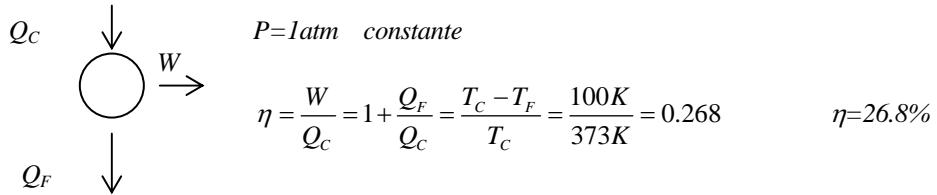
Etapa $4 \rightarrow 1$ $W = -101 \text{ J}$
 $Q_p = -253,5 \text{ J.}$
 $\Delta U = -152,5 \text{ J.}$

Ciclo completo $W = 203 \text{ J}$ $Q = 203 \text{ J}$ $\Delta U = 0 \text{ J}$



- 24.- Una máquina térmica funciona reversiblemente entre 2 focos térmicos, uno de ellos formado por 10^3 kg de $H_2O_{(v)}$ a $100^\circ C$, y otro, por 10^3 kg de $H_2O_{(s)}$ a $0^\circ C$ a la $P=1atm$. ¿Cuál es el rendimiento máximo de la máquina?. ¿Qué trabajo podrá producir hasta que se funda todo el hielo?. $\Delta H_f = 80 \text{ cal g}^{-1}$

$$10^3 \text{ kg } H_2O_{(g)} \quad T_c = 100^\circ C$$

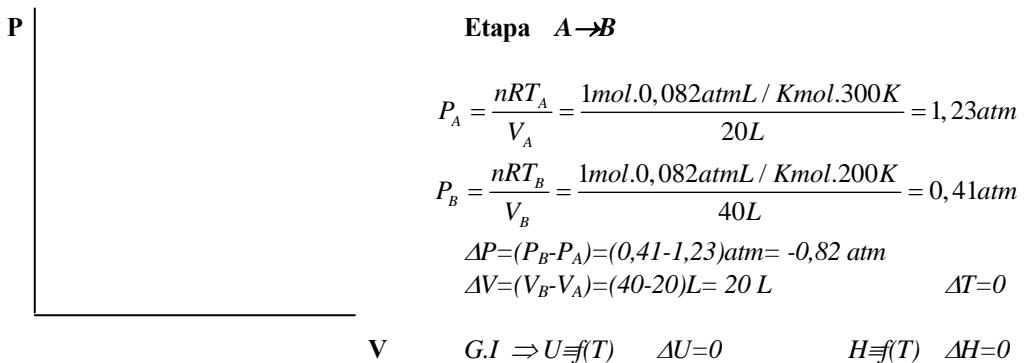


Para fundir el hielo: $Q_F = \Delta H_F = m \Delta H_F = 10^6 \text{ g } 80 \text{ cal/g} = 8 \cdot 10^7 \text{ cal} < 0$
 $10^3 \text{ kg } H_2O_{(s)} \quad T_c = 0^\circ C$

$$\text{La máquina funciona cíclica y reversiblemente} \quad \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

$$Q_C = \frac{8 \cdot 10^7 \text{ cal}}{273K} \cdot 373K = 109,3 \cdot 10^3 \text{ kcal} \Rightarrow W = Q_F - Q_C = 8 \cdot 10^7 \text{ cal} - 109,3 \cdot 10^6 \text{ cal} = 29,3 \text{ kcal}$$

- 25.- Un mol de un gas ideal recorre un ciclo de Carnot reversible ABCD con $V_A = 20L$, $V_B = 40L$, $t_{AB} = 27^\circ C$ y $t_{CD} = -73^\circ C$. Dibujar las etapas del ciclo en un diagrama de presión frente a volumen. Calcular ΔP , ΔV , ΔT , ΔU , ΔH y ΔS en cada etapa del ciclo. $C_V = 3/2R$



$$dU = \delta q_{rev} - \delta w = \delta q_{rev} - PdV = \delta q_{rev} - nRT \frac{dV}{V} = 0$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{nRT \frac{dV}{V}}{T} \quad \Delta S = nR \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = 1,98 \text{ cal} / \text{Kmol} \cdot 1\text{mol} \cdot \ln \frac{40}{20} = 1,37 \text{ cal} / \text{K}$$

Etapa B → C

$$Q_{rev} = 0 \quad \Delta S = 0 ; \quad \Delta T = (T_C - T_B) = 200K - 300K = -100K$$

$$dU = q - w = -PdV = -nRTdV = C_V dT \Rightarrow C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \Rightarrow C_V \ln \frac{T_C}{T_B} = -nR \ln \frac{V_C}{V_B}$$

$$\frac{3}{2} R \cdot \ln \frac{200}{300} = -R \cdot \ln \frac{V_C}{40} \Rightarrow V_C = 72,88 \text{ L} \Rightarrow \Delta V = V_C - V_B = 72,88 - 40 = 32,88 \text{ L}$$

$$P_B = 0,41 \text{ atm} \quad P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{1\text{mol.}0,082\text{atmL/Kmol.}200\text{K}}{72,88\text{L}} = 0,225\text{atm} \quad \Rightarrow \quad \Delta P = (P_C - P_B) = -0,186$$

$$dU = C_V dT \quad \stackrel{\text{atm}}{=} \quad dH = C_P dT$$

$$\Delta U = C_V(T_C - T_B) = 3/2R(200-300)\text{K} = -297\text{cal}$$

$$\Delta H = C_P(T_C - T_B) = 5/2R(200-300)\text{K} = -495\text{cal}$$

Etapa D → A

$$Q_{rev} = 0 \quad \Delta S = 0 ;$$

$$dU = q - w = -PdV = -nRTdV = C_V dT \quad \Rightarrow \quad C_V \ln \frac{T_A}{T_D} = -nR \ln \frac{V_D}{V_A} \quad \Rightarrow \quad V_D = 36,2 \text{ l} \quad \Rightarrow \quad \Delta V = (V_A - V_D) = -16,2 \text{ l}$$

$$P_D = \frac{nRT_D}{V_D} = \frac{1\text{mol.}0,082\text{atmL/Kmol.}200\text{K}}{36,2\text{L}} = 0,45\text{atm} \quad \Rightarrow \quad \Delta P = (P_A - P_D) = 0,77 \text{ atm}$$

$$\Delta U = C_V(T_A - T_D) = 3/2R(300-200)\text{K} = 297\text{cal}$$

$$\Delta H = C_P(T_A - T_D) = 5/2R(300-200)\text{K} = 495\text{cal}$$

Etapa C → D

$$\Delta T = 0 \quad G.I \Rightarrow U \not\equiv f(T) \quad \Delta U = 0 \quad H \not\equiv f(T) \quad \Delta H = 0$$

$$\Delta V = V_D - V_C = -36,6 \text{ l} \quad \Delta P = P_D - P_C = 0,2 \text{ atm}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_D}{V_C} = 1,98\text{cal/Kmol.1mol.Ln} \frac{36,2}{72,88} = -1,37\text{cal/K}$$

Observar que en el ciclo completo $\Delta U = \Delta H = \Delta S = \Delta P = \Delta T = \Delta V = 0$, el estado inicial y final es el mismo, A