$C_p = C_v + R$

$\gamma = C_p/C_v = \begin{cases} 5/3 \text{ mono}, & C_v = \frac{3}{2}R \\ 7/5 \text{ dia}, & C_v = \frac{5}{2}R \end{cases}$

$R = 0{,}08206 \frac{ATML}{MOL\,K}$

GUIA 10: PRIMERA LEY

1. Definir sistemas termodinámicos, medio ambiente y pared adiabática.

- Sistema termodinámico: cantidad de materia definida y limitada a una superficie cerrada
- Medio ambiente: Región externa al sistema que interactúa con este
- Pared adiabática: contorno por el cual no hay transferencia de calor.

2. **a)** ¿Cuál será la expresión de W para el caso de un trabajo de volumen?
b) ¿Cuáles de estas variables son intensivas y cuáles extensivas?
c) ¿Qué es una variable de estado?
d) Dar ejemplos de variables intensivas y extensivas.

a) $W = \int_{V_i}^{V_F} p\,dV$; b) Intensiva: presión, Extensiva: volumen y trabajo.

c) Magnitud que define el estado de un sistema. (p, V, T)

d) Intensivas: presión, temperatura, densidad, calor específico.

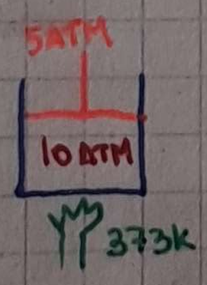
Extensivas: trabajo, volumen, masa, entropía

3. Expresar kWh en erg. y Joule.

$1W = 1\frac{J}{s} = 1\frac{Nm}{s} = 10^7 erg\frac{m}{s}$, $1kwh = 1000\frac{J}{s} \times 60min = 1000\frac{J}{s} \times 3600s = 3{,}6MJ = 3{,}6 \times 10^6 \times 10^7 erg$

$\rightarrow \boxed{1kwh = 3{,}6 \times 10^{13} erg = 3{,}6\,MJ}$

4. Un mol de gas ideal se expande irreversiblemente en contacto con una fuente de calor a T = 373°K contra una presión exterior constante de 5 atm, partiendo del estado en que la presión termodinámica es de 10 atm., hasta llegar al volumen de equilibrio.
a) Calcule el trabajo realizado por el gas.
b) Calcule ahora ese trabajo, en el caso en que el gas se expanda reversiblemente.
c) Calcule el calor recibido por el gas, de la fuente, en cada caso.
d) Calcule ΔU y ΔH, y compare ΔH con el calor, en cada caso.



a) $W_{gas} = -W_{ENT} = -p_{ext}(V_{ext}^F - V_{EXT}^i) = -p_{ext}[-\Delta V_{gas}] \rightarrow W_{gas} = p_{ext}[V_{gas}^F - V_{gas}^i]$

$\rightarrow W_{GAS} = 5ATM \times \left[\frac{nRT}{P_F} - \frac{nRT}{P_i}\right] = 5ATM \times 1 \times 0{,}08206 \times 373 \left[\frac{1}{5} - \frac{1}{10}\right]$

$\rightarrow W_{gas} = 15{,}30\ ATM\,L = 15{,}30 \times 101325 \frac{N}{m^2} \times 10^{-3} m^3 \rightarrow \boxed{W_{gas} = 1550\,J}$

NOTA

b) $W = \int_{V_i}^{V_F} p\,dV = \int_{V_i}^{V_F} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = 1\,MOL \times 0{,}08206 \times 373 \times \ln\left(\frac{10}{5}\right)$

$\frac{V_F}{V_i} = \frac{P_i}{P_F}$

$\rightarrow W = 21{,}21\ ATM\,L = 21{,}21 \times 101325 \times 10^{-3}\ J \rightarrow \boxed{W = 2150\ J}$

c) En ambos casos $T_i = T_F \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = W$

d) $\Delta U = 0$

5. Se tiene un cilindro con un pistón sin rozamiento que contiene $1m^3$ de un gas monoatómico ($\gamma = 5/3$) a presión atmosférica ($1{,}01.10^5\ Nt.m^{-2}$). Se comprime el gas hasta que el volumen sea $0{,}4\ m^3$. ¿Cuánto trabajo se realizó para comprimir este gas?

a) Si el proceso es isotérmico reversible.
b) Si el proceso es a p = cte = P_{ext}
c) Si el proceso es adiabático reversible.

a) $T_i = T_F \rightarrow W = \int_{V_i}^{V_F} p\,dV = \int_{V_i}^{V_F} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = p_i V_i \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right)$

entonces, $W = 1\,ATM \times 1m^3 \times \ln\left(\frac{0{,}4}{1}\right) = -0{,}916\ ATM\,m^3 = \boxed{-92{,}8\ kJ = W} \leftarrow$ gas

b) $W = p_{ext}(V_F^{(s)} - V_i^{(s)}) = 101325 \frac{N}{m^2} \times (0{,}4 - 1) \times m^3 \rightarrow \boxed{W = -60{,}8\ kJ} \leftarrow$ gas

c) $W = \int_{V_i}^{V_F} p\,dV = \int_{V_i}^{V_F} c\frac{dV}{V^\gamma} = c\int_{V_i}^{V_F} V^{-\gamma} dV = c\,\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}\Big|_{V_i}^{V_F} = \frac{cV}{-\gamma+1}\,\frac{1}{V^\gamma}\Big|_{V_i}^{V_F} = \frac{c}{1-\gamma}\left[\frac{V_F}{V_F^\gamma} - \frac{V_i}{V_i^\gamma}\right]$

$pV^\gamma = cte$

pero $p = \frac{c}{V^\gamma} \rightarrow \boxed{W = \frac{1}{1-\gamma}\left[p_F V_F - p_i V_i\right]}$

$p_F V_F^\gamma = p_i V_i^\gamma \rightarrow p_F = p_i \left(\frac{V_i}{V_F}\right)^\gamma$

$\rightarrow p_F = 4{,}58\ ATM$

Entonces, $W = \frac{1}{1-1{,}66}\left[4{,}58 \times 0{,}4 - 1 \times 1\right] \times 101325\ J \rightarrow \boxed{W = -128\ kJ} \leftarrow$ gas.

RESPUESTAS

Entonces, sobre el gas se realizaron
a) 92,8 kJ
b) 60,8 kJ
c) 128 kJ

6. Diez moles de un gas ideal ($\gamma = 5/3$) que se encuentra inicialmente a 27°C y 760 mm. de Hg, se comprimen en forma reversible a la mitad del volumen inicial.

a) Calcule Q, W, ΔU y ΔH del sistema cuando el proceso se realiza isotérmicamente.
b) Calcule Q, W, ΔU y ΔH del sistema cuando el proceso se realiza adiabáticamente.

a) $\boxed{\Delta U = 0} \rightarrow Q = W = nRT \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) \rightarrow W = 10 \times 0{,}08206 \times 300 \times \ln\left(\frac{V_i}{2V_i}\right) = -170\ ATM\,L$

$\rightarrow \boxed{Q = W = -17{,}3\ kJ}$

NOTA

HOJA N°

FECHA

$$p_F = p_i\left(\frac{V_i}{V_F}\right)^{\gamma}$$

b) $\boxed{Q=0}$, $\Delta U = -W = -\frac{1}{1-\gamma}\left[p_F V_F - p_i V_i\right] = \frac{1}{\gamma-1}\left[V_F p_i\left(\frac{V_i}{V_F}\right)^{\gamma} - p_i V_i\right] = \frac{p_i}{\gamma-1}\left[\frac{V_i}{2}\left(\frac{V_i}{(V_i/2)}\right)^{\gamma} - V_i\right]$

$= \frac{p_i V_i}{\gamma-1}\left[\frac{2^{\gamma}}{2} - 1\right] = \frac{mRT_i}{\gamma-1}\left[2^{\gamma-1}-1\right] \rightarrow \Delta U = \frac{10 \times 0{,}08206 \times 300}{1{,}66-1}\left[2^{0{,}66}-1\right] = 216{,}4 \text{ ATM L}$

$\rightarrow \boxed{\Delta U = 21{,}9 \text{ kJ}} \rightarrow \boxed{W = -21{,}9 \text{ kJ}}$

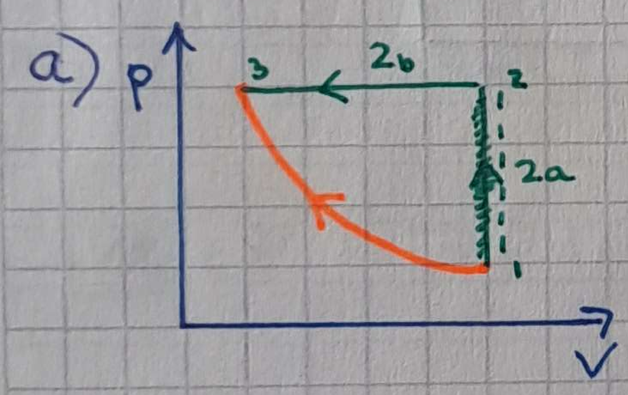
7. Calcular el trabajo realizado y el calor absorbido (o entregado) por 1 m^3 de gas ideal a presión atmosférica cuando se lo somete a los siguientes procesos:

a) Desde las condiciones iniciales se comprime el gas isotérmica y reversiblemente hasta 20 veces la presión inicial.

b) Desde las condiciones iniciales se calienta el gas a volumen constante hasta 20 veces la presión inicial. Luego se lo lleva reversiblemente, a presión constante, hasta el volumen final del caso anterior.

c) dibuje el diagrama P-V.

a)



$W = mRT \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = p_i V_i \ln\left(\frac{p_i}{p_F}\right) = 1\text{ATM} \times 1\text{m}^3 \times \ln\left(\frac{1}{20}\right)$

$\rightarrow W = -3 \text{ ATM m}^3 \rightarrow \boxed{W = -303{,}5 \text{ kJ} = Q}$

b) $W_{2a} = 0$, $Q_{2a} = mC_V(T_F - T_i) = mC_V\left[\frac{p_F V_F}{mR} - \frac{p_i V_i}{mR}\right] = \frac{C_V V_i}{R}(p_F - p_i) = \frac{3}{2}V_i(20p_i - p_i)$

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

$= \frac{3}{2}V_i\, 19 p_i = \frac{3}{2} \times 1\text{m}^3 \times 19 \times 1\text{ATM} = 28{,}5 \text{ ATM m}^3 \rightarrow Q_{2a} = 2{,}88 \text{ MJ}$

$Q_{2b} = mC_p(T_F - T_i) = C_p\left(\frac{p_F V_F}{R} - \frac{p_i V_i}{R}\right) = \frac{C_p}{R}p_F^{(3)}(V_F - V_i) = \frac{5}{2} \times 20\text{ATM}\left(\frac{V_i}{20} - V_i\right) = -4{,}81 \text{ MJ}$

$W_{2b} = p\,(V_F^{(3)} - V_i^{(2)}) = 20\text{ATM}\left(\frac{V_i}{20} - V_i\right) = -19\text{m}^3\text{ATM} = -1{,}92 \text{ MJ}$

$\rightarrow \boxed{Q_{2a} + Q_{2b} = -1{,}92 \text{ MJ} = W_{2b}}$ porque $\Delta U = 0 \rightarrow Q = W$

8. La temperatura de 5kg. de N_2 gaseoso se eleva desde 10°C a 130°C.

a) Si se realiza el proceso a presión constante, halle la cantidad de calor necesaria para ello, el incremento de energía interna y el trabajo exterior realizado sobre el gas.

b) Calcule la cantidad de calor necesaria si el proceso se lleva a cabo a volumen constante.

Los calores específicos del gas N_2 son:

$C_p = 0{,}248\ {}^{kcal}/_{kg°K}$

$C_v = 0{,}177\ {}^{kcal}/_{kg°K}$

a) 5kg de N_2 → $\frac{5000g}{28g/mol} = 178{,}6$ moles ; $Q = mC_p(T_F - T_i) = 178{,}6 \text{ moles} \cdot \frac{7}{2} R \times 120K$

diatómico

→ $Q = 6155{,}5$ ATM L $= 623{,}7$ KJ $= \boxed{149{,}2 \text{ Kcal} = Q}$

1CAL _ 4,18 J

$\Delta U = mC_v \Delta T = 178{,}6 \text{ moles} \times \frac{5}{2} R \times 120K = 4396{,}78$ ATML $= \boxed{106{,}6 \text{ KCAL}}$ $= \Delta U$

→ $W = Q - \Delta U$ → $\boxed{W_{GAS} = +42{,}6 \text{ kcal}}$ → $\boxed{W_{EXT} = -42{,}6 \text{ KCAL}}$

b) $Q = C_v m \Delta T = \Delta U = \boxed{106{,}6 \text{ kcal} = Q}$

9. Un gas tiene una ecuación de estado:

$$P = \frac{RT}{V}\left(1 - a\frac{T}{V}\right)$$

con a=cte., siendo su energía interna de la forma:

$$U(V,T) = U_o(T) - R.a.\frac{T^2}{V}$$

a) Halle el trabajo entregado por el gas durante una expansión isotérmica reversible desde V_o a $3V_o$.

b) Idem, durante una expansión isotérmica contra una presión exterior constante P_{ext} menor que $P(3V_o,T)$, desde V_o hasta $3V_o$.

c) Halle la variación de energía interna del gas y los calores absorbidos en los casos a) y b).

a) $W = \int_{V_0}^{3V_0} p\,dV = \int_{V_0}^{3V_0} \frac{RT}{V} dV - \int_{V_0}^{3V_0} \frac{aRT^2}{V^2} dV = RT\ln(3) + aRT^2\left(\frac{1}{3V_0} - \frac{1}{V_0}\right)$

→ $\boxed{W = RT\ln(3) - \frac{2}{3}\frac{aRT^2}{V_0}}$

b) $W = p_{ext}\Delta V = \boxed{2V_0 p_{ext} = W}$

c) $\Delta U = -RaT^2\left(\frac{1}{3V_0} - \frac{1}{V_0}\right) \rightarrow \boxed{\Delta U = \frac{2}{3}\frac{aRT^2}{V_0}}$, $Q = \Delta U + W \rightarrow \boxed{Q_a = RT\ln(3)}$

$\boxed{Q_b = \frac{2}{3}\frac{aRT^2}{V_0} + 2V_0 p_{ext}}$

NOTA

11. Un mol de gas se halla encerrado en un cilindro provisto de un pistón. El cilindro y el pistón son adiabáticos. En el estado inicial el pistón se halla trabado, el volumen es V_A=2 litros, la temperatura T_A= 300 °K y la presión P_A= 5,5 atm. El gas se expande contra una presión nula. Cuando el volumen llega a $V_B = 2V_A$, se traba nuevamente el pistón. La ecuación de estado del gas es:

$$P(V,T) = n\,R\,T\,V^{-1} - a\,V^{-2}$$

La energía interna está dada por: $U(T,V) = 2{,}5\,n\,R\,T - a\,V^{-1}$

a) ¿Es reversible el camino entre A y B?. Justifique su respuesta.
b) ¿Cuánto vale ΔU?. ¿Por qué?
c) Calcule T_B y P_B.
d) Calcule ΔH_{AB}. ¿Coincide este valor con el calor intercambiado?.
e) Calcule C_V.

a) No, porque $\Delta p \gg 0$.

b) $Q = 0 \rightarrow \Delta U = -W$ pero $p_{ext} = 0 \rightarrow \boxed{\Delta U = 0}$

c) $p_i = \frac{mRT_i}{V_i} - \frac{a}{V_i^2} \rightarrow \frac{a}{V_i^2} = \frac{mRT_i}{V_i} - p_i \rightarrow a = V_i^2\left(\frac{mRT_i}{V_i} - p_i\right) \Rightarrow a = 27{,}236$ ATML^2

$\Delta U = 0 \rightarrow 2{,}5mRT_B - \frac{a}{V_B} = 2{,}5mRT_A - \frac{a}{V_A} \rightarrow T_B = \frac{1}{2{,}5mR}\left[2{,}5mRT_A + a\left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A}\right)\right]$

$\rightarrow T_B = T_A + \frac{a}{2{,}5mR}\left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A}\right) \rightarrow \boxed{T_B = 266{,}7\text{K}}$

$p_B = \frac{mRT_B}{2V_A} - \frac{a}{4V_A^2} \rightarrow \boxed{p_B = 3{,}77 \text{ ATM}}$

e) $C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = \boxed{2{,}5mR = C_V}$

12. Se tiene 3 moles de un gas ideal que se expande reversible e isotérmicamente desde P_i = 5atm. hasta P_f = 3atm. a t=0 C
a) ¿Cuántas calorías absorbe el gas?
b) ¿Cuánto vale °H?

a) $\Delta U = 0 \rightarrow Q = W = mRT\ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = mRT\ln\left(\frac{p_i}{p_F}\right) = 3 \times 0{,}08206 \times 273 \times \ln\left(\frac{5}{3}\right)$

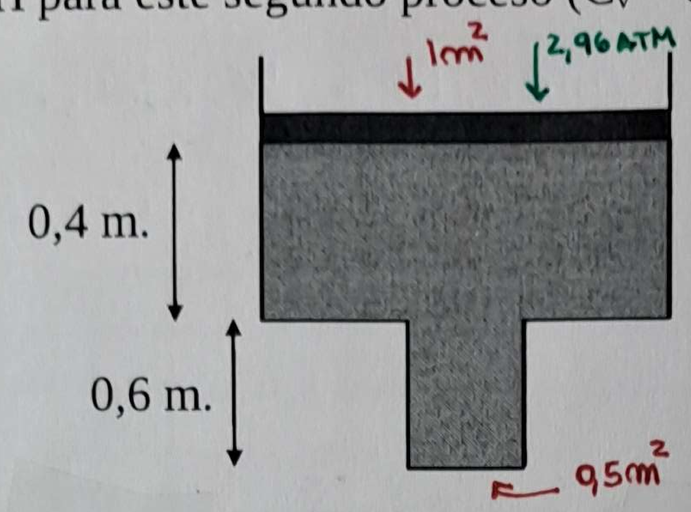
$\rightarrow Q = 34{,}33$ ATML $= 3478{,}59$ J $\rightarrow \boxed{Q = 832{,}2 \text{ CAL}}$

13. Se tienen 200g. de un gas ideal que se encuentran confinados en un cilindro como el de la figura, provisto de un émbolo de peso despreciable que se desplaza sin rozamiento. El área mayor del cilindro es de 1m^2 y el área menor es de 0,5m^2. La presión externa es constante e igual a 3.10^5 Nt/m^2. La temperatura inicial de todo el sistema es de 700°K. El gas se deja enfriar por transmisión de calor al medio.

NOTA

a) Halle la temperatura del gas cuando el émbolo llega al escalón, suponiendo que en ese punto la presión del gas coincide con la presión exterior. Calcule el trabajo para esta parte del proceso.

b) Luego del proceso descripto en a), se coloca el recipiente en contacto con una fuente de 223°K, y se deja que alcance el nuevo estado de equilibrio. Calcule ahora W, ΔU y ΔH para este segundo proceso ($C_v = 0{,}3\ ^{cal}/_{g°C}$).



a) $p_F V_F = nRT_F \rightarrow T_F = \frac{p_F V_F}{nR}$ pero no conozco n. $n_i = n_F \rightarrow \frac{p_i V_i}{RT_i} = n_i$

$\rightarrow n_i = \frac{2{,}96\,ATM \times (0{,}4\times 1 + 0{,}6\times 0{,}5)\times 1000\,L}{0{,}08206\,\frac{ATML}{mol\,K} \times 700K} \rightarrow n = 36{,}07$ mols $\rightarrow T_F = \frac{2{,}96\,ATM \times 0{,}6\times 0{,}5\times 1000L}{36{,}07\,mol \times 0{,}08206\,\frac{ATML}{mol\,K}}$

$\rightarrow \boxed{T_F = 300k}$

$W = p_{ext}(V_F - V_i) = 2{,}96\,ATM\,(-0{,}4\times 1)\times 1000L = -1184\,ATML = \boxed{-120kJ = W}$

b) $\Delta U = mC_v(T_F - T_i) = 200g \times 0{,}3\frac{CAL}{g°C} \times (223-300) \rightarrow \boxed{\Delta U = -4{,}62\,kCAL}$

$\boxed{W \overset{V_{FIJO}}{=} 0}$

14. Suponga un mol de gas ideal encerrado en un cilindro provisto de un pistón, inicialmente trabado en un volumen V_1 = 2 lts. El cilindro se halla en contacto térmico con una mezcla de 2kg. de agua y 2kg. de hielo. Se sabe que cada vez que la fuente entrega 80 cal. al gas, congela 1 g. de agua.

a) ¿A qué temperatura se halla inicialmente el gas? ¿Tomará ésta el mismo valor luego de que el gas realice una expansión? ¿Por qué?

b) Halle el estado final de la fuente de calor, (es decir, la masa de hielo presente) luego de que el gas se haya expandido reversiblemente hasta V_2 = 10 lts.

c) Idem, si el gas se expande desde el mismo estado inicial del gas, y la fuente hasta el mismo estado final para el gas, pero esta vez en forma irreversible, contra una presión exterior constante de 1atm.

a) $\boxed{T_i = 273K = 0°C}$. Sí porque está en equilibrio

b) $T = cte \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = W = nRT\ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) = 1\times 0{,}08206\times 273\times \ln\left(\frac{10}{2}\right) \rightarrow Q = 874\,CAL$

$L_{H\to A} = 80\frac{CAL}{g} \rightarrow$ congelo $\frac{874}{80} = 10{,}925g$ de agua $\rightarrow$ tengo 2,011 kg de hielo y 1,989 kg de agua líquida

NOTA

c) $\Delta U = 0 \rightarrow Q = W = p_{ext}(V_F - V_i) = 1\,ATM\,(10-2)L = 8\,ATML \Rightarrow Q = 194\,CAL$

$\rightarrow$ congela $\frac{194}{80} = 2{,}425\,g \rightarrow$ $\boxed{\text{hay } 2{,}002\,kg \text{ de hielo y } 1{,}997\,kg \text{ de agua líquida}}$