



Termodinámica

Profesor: J. R. Villanueva II Semestre 2022

Nombre: Solución RUT: _____

Prueba 3: P1: _____ P2: _____ P3: _____ P4: _____ NF: _____

1. Una sustancia tiene las siguientes propiedades:

(i) A una temperatura constante T_0 , el trabajo hecho por ésta en una expansión desde V_0 hasta V es

$$W = RT_0 \log \frac{V}{V_0},$$

(ii) La ecuación de estado es

$$P = \frac{RT_0}{V} \left\{ 1 + \frac{1}{1+a} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+a} - 1 \right] \right\},$$

donde V_0 , T_0 , y a son constantes fijas.

- Calcule la energía libre de Helmholtz.
 - Encuentre la entropía del sistema.
 - Encuentre el trabajo realizado por el sistema para cualquier temperatura constante T .
2. Para temperaturas comprendidas entre 0 y 150 °C, el calor latente de vaporización puede calcularse mediante la expresión: $\ell_v = \ell_0 + \ell_1 T$, donde T es la temperatura absoluta, $\ell_0 = 736.9$ cal/g, y $\ell_1 = -0.6$ cal/g K.
- Determine la expresión de la presión de vapor del agua líquida en función de T en el intervalo de temperatura 0 y 150 °C.
 - La presión a la que hervirá el agua a 67 °C, y la presión en el punto triple.
3. (a) Calcular las variaciones de entalpía, energía interna, entropía, energía libre de Helmholtz y Gibbs de un kilogramo de agua líquida a 100 °C, que se vaporiza a la presión atmosférica $P = 1$ atm. Suponga que el vapor de agua se comporta como gas ideal.
- (b) Determine la cantidad de calor que es necesario suministrar a un litro de agua a 25 °C para transformarlo en vapor a 100 °C y 1 atm en un recipiente a volumen constante.
4. Entre dos esferas concéntricas de radios R_1 y R_2 , con $R_2 = 2R_1$, mantenidas a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente ($T_1 > T_2$), se coloca cierto material cuya conductividad térmica es dada por

$$\kappa(r) = \frac{\kappa_0}{2 + r/R_1}.$$

En el estado estacionario, determine la temperatura en cualquier punto del material.

Calor latente de vaporización del agua a 100 °C: $\ell = 540$ cal/g; Masa molar del agua: 18 g/mol; Volumen molar a 100 °C y 1 atm: 30,6 lt/mol; Calor específico del agua líquida: $c = 1$ cal/g K

Problema 1 : a) $P = \frac{RT_0}{V} \left\{ 1 + \frac{1}{1+a} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+a} - 1 \right] \right\}$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P \Rightarrow A(T, V) = RT_0 \int \frac{dV}{V} + \frac{RT_0}{(1+a)V_0} \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+a} - 1 \right] \int dV + f(T)$$

$$\Rightarrow A(T, V) = -RT_0 \ln V - \frac{RT_0}{1+a} \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+a} - 1 \right] \left(\frac{V}{V_0} \right) + f(T)$$

En un proceso isotérmico, $T = T_0$, $A(T_0, V) = -W$
 La ELH es igual al trabajo realizado sobre el sistema o menos el trabajo realizado por el sistema.

$$A(T_0, V) = -RT_0 \ln V + f(T) = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0}$$

$$f(T) = RT_0 \ln V_0$$

$$\Rightarrow A(T, V) = -RT_0 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) - \frac{RT_0}{1+a} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+a} - 1 \right]$$

$$(b) \quad \beta = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = R \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^a$$

$$(c) \quad W = \int_{V_0}^V P dV = RT_0 \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} + \frac{RT_0}{(1+a)V_0} \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+a} - 1 \right] \int_{V_0}^V dV$$

$$W = RT_0 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + \frac{RT_0}{1+a} \left[\frac{V}{V_0} - 1 \right] \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+a} - 1 \right]$$

* Para $T = T_0 \Rightarrow W = RT_0 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$ //

Problema 2: Para $273,15 \text{ K} \leq T \leq 423,15 \text{ K}$

$$h_v = h_o + h_1 T ; \quad h_o = 736,9 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) \\ h_1 = -0,6 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right)$$

De la Ec de Clausius-Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{h_v}{T \Delta v}$

con $\Delta v = v_g - v_l \approx v_g \approx \frac{RT}{MP} \equiv r \frac{T}{P} ; \quad r \equiv \frac{R}{M} \Rightarrow \frac{dP}{dT} \approx \frac{h_v P}{r T^2}$

$$\therefore \frac{dP}{P} = d(\ln P) = \frac{h_o}{r} \frac{dT}{T^2} + \frac{h_1}{r} \frac{dT}{T} = d \left(-\frac{h_o}{r T} + \frac{h_1}{r} \ln T + C \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln P = C - \frac{h_o/r}{T} + \frac{h_1}{r} \ln T} \quad \begin{array}{l} P \text{ en atm, } T \text{ en K.} \\ C: \text{ de integración} \end{array}$$

Sabemos que $P = 1 \text{ atm} = P_e \Rightarrow T = T_e = 373,15 \text{ K} \rightarrow T_e(\text{K}) = 373,15$

$$\Rightarrow \ln 1 = 0 = C - \frac{h_o/r}{T_e} + h_1/r \ln T_e(\text{K})$$

$$C = \frac{h_o}{r T_e} + \frac{h_1}{r} \ln(373,15) ; \quad r = \frac{1,987 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)}{18 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 0,11 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right)$$

$$* \frac{h_o}{r} = \frac{736,9 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right)}{0,11 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right)} = 6699,1 \text{ K} ; \quad \frac{h_o}{r T_e} = \frac{6699,1 \text{ K}}{373,15 \text{ K}} = 17,95$$

$$* \frac{h_1}{r} = \frac{-0,6 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right)}{0,11 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right)} = -5,46 ; \quad \frac{h_1}{r} \ln(373,15) = -5,46 \cdot 5,92 = -32,32$$

$$\therefore C = 17,95 + 32,32 = 50,27$$

$$\rightarrow \boxed{\ln P = 50,25 - \frac{6699,1}{T} - 5,46 \ln T}$$

(b) Para $T_1 = 340,15 \rightarrow \ln P_1 = 50,25 - 19,7 - 31,86 = -1,31$
 $\Rightarrow \boxed{P_1 = 0,27 \text{ atm}}$

• Para $T_3 = 273,16 \quad \ln P_3 = 50,25 - 24,53 - 30,63 = -4,91$

$$\Rightarrow \boxed{P_3 = 0,007 \text{ atm}}$$

Problema 3 (a) Ya que la vaporización es un proceso reversible, la variación de entalpía es la medida del calor recibido por el agua

$$Q = \Delta H = m l = 1000(\text{g}) \times 540 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right)$$

$$\boxed{\Delta H = 540 \text{ (kcal)}}$$

• Energía interna: $\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P \Delta V$

$$\rightarrow \Delta U = \Delta H - P \Delta V$$

$$* \Delta V = V_g - V_l \approx V_g = m \times \frac{V_g}{M} = 1000(\text{g}) \times \frac{30,6(\text{H/mol})}{18(\text{g/mol})}$$

$$\Delta V \approx 1700(\text{H})$$

$$* P \Delta V = 1(\text{atm}) \times 1700(\text{H}) = 1700(\text{atm} \cdot \text{H}) \approx 41,1(\text{kcal})$$

$$\rightarrow \Delta U = (540 - 41,1)(\text{kcal})$$

$$\boxed{\Delta U = 498,9(\text{kcal})}$$

• Entropía: $T \Delta S = \Delta H \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{540}{373,15} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{K}} \right)$

$$\boxed{\Delta S = 1,45 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{K}} \right)}$$

• Energía libre Helmholtz: $A = U - TS = -PV$

$$\Delta A = \Delta(-PV) = -P \Delta V \rightarrow \boxed{\Delta A = -41,1(\text{kcal})}$$

• Energía libre de Gibbs: $\boxed{\Delta G = 0}$ (P, T des)

(b) Para vaporizar agua 1H: Q_1 : calor para calentar hasta T_v
 Q_2 : calor para vaporizar
 $Q_T = Q_1 + Q_2$

$$* Q_1 = m c \Delta T \quad ; \quad m = 1000(\text{g}) \rightarrow \text{masa de 1H}$$

$$\Delta T = 100 - 25 = 75 \text{ K}$$

$$Q_1 = 1000(\text{g}) \cdot 1 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right) \cdot 75(\text{K}) = 75(\text{kcal})$$

$$* Q_2 = m l_v = 1000(\text{g}) \cdot 540 \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) = 540(\text{kcal})$$

$$Q_T = 75(\text{kcal}) + 540(\text{kcal})$$

$$\boxed{Q_T = 615(\text{kcal})}$$

Problema 4: Entre $R_1 \leq r \leq R_2 = 2R_1$

$$\kappa(r) = \frac{\kappa_0}{2 + r/R_1} = \frac{\kappa_0 R_1}{R_2 + r}$$

Ley de Fourier: $\vec{q} = -\kappa(r) \vec{\nabla} T$

Por la simetría del problema $\vec{q} = q \hat{r}$; $T = T(r)$

$$\vec{A} = 4\pi r^2 \hat{r} \quad \wedge \quad \dot{Q} = \vec{q} \cdot \vec{A} = q \cdot 4\pi r^2$$

$$\therefore \frac{\dot{Q}}{4\pi r^2} = - \frac{\kappa_0 R_1}{R_2 + r} \cdot \frac{dT}{dr} \Rightarrow \frac{\dot{Q}}{4\pi R_1 \kappa_0 r^2} (R_2 + r) = -dT$$

$$- \int_{T_1}^T dT = \alpha_0 \int_{R_1}^r \left(\frac{R_2}{r^2} + \frac{1}{r} \right) dr' \quad ; \quad \alpha_0 \equiv \frac{\dot{Q}}{4\pi R_1 \kappa_0}$$

$$-T + T_1 = \alpha_0 \left\{ \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_2}{r} + \ln \left(\frac{r}{R_1} \right) \right\}$$

$$\Rightarrow T(r) = T_1 - \alpha_0 \left[2 - \frac{R_2}{r} + \ln \left(\frac{r}{R_1} \right) \right]$$

Ahora, en $T(R_2) = T_2$

$$T_2 = T_1 - \alpha_0 \left[2 - 1 + \ln \left(\frac{2R_1}{R_1} \right) \right] = T_1 - \alpha_0 [1 + \ln 2]$$

$$\Rightarrow \alpha_0 = \frac{T_1 - T_2}{1 + \ln 2}$$

$$\Rightarrow T(r) = T_1 - \frac{(T_1 - T_2)}{1 + \ln 2} \left[2 - \frac{R_2}{r} + \ln \left(\frac{r}{R_1} \right) \right]$$