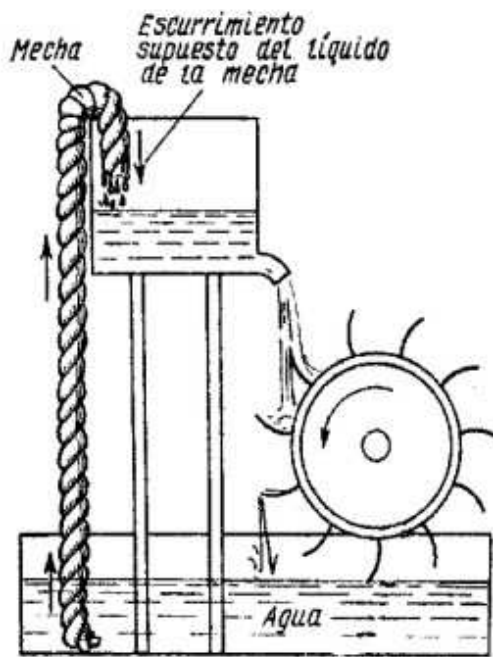


Problemas y ejercicios resueltos de Termodinámica I



Julián Moreno Mestre
Estudiante de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid

"Lo que hacemos por nosotros mismos, muere con nosotros. Lo que hacemos por los demás y por el mundo, permanece y es inmortal." **Albert Payne**

Índice:

PRÓLOGO	4
BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA	5
CAPÍTULO 1°. Principio cero de la termodinámica y temperatura. Ecuaciones de estado. Coeficientes termodinámicos importantes. Relaciones diferenciales en termodinámica.	6
CAPÍTULO 2°. Trabajo en termodinámica. Relaciones entre las derivadas parciales. Primer principio de la termodinámica. Coeficientes calorimétricos	22
CAPÍTULO 3°. Segundo principio de la termodinámica. Temperatura termodinámica y entropía. Principio de aumento de entropía. Ecuación fundamental de la termodinámica. Ecuaciones TdS	42
CAPÍTULO 4°. Potenciales termodinámicos. Relaciones de Maxwell.....	78
CAPÍTULO 5°. Transiciones de fase. Regla de las fases.	102

PRÓLOGO:

Tras muchos años cursando como alumno la asignatura de Termodinámica I en la facultad de ciencias físicas de la Universidad Complutense de Madrid, decidí hacer un recopilatorio de parte de los problemas que he estudiado y resuelto en la asignatura.

Mi experiencia positiva en las asignaturas de Mecánica y Ondas II y Electromagnetismo I, en las que contribuí a escribir librillos de problemas con la academia INTEC con Ramón Fernández Villegas, me ha llevado a hacer lo mismo con Termodinámica I. El resultado en termodinámica fue un notable y conocer mejor la termodinámica, y fruto del trabajo en la asignatura ha quedado además esta colección de problemas resueltos que espero les sirva de ayuda.

Muchos de los problemas son ejercicios de clase de la asignatura. La mayoría de los problemas provienen de libros de termodinámica. En cada uno he procurado contrastar la solución final que daban los libros o en clase. No obstante, prefiero advertir que al ser una publicación sin revisión puede ser posible encontrar no pocos errores. Si cualquiera que lea este documento encuentra un error comuníquemelo al mail para su posterior corrección y mejora de este texto.

No es un texto completo en problemas para la asignatura. La ausencia de colecciones de problemas de sistemas abiertos, así como la ausencia de problemas y numerosos casos prácticos en lo referente al equilibrio termodinámico y al tercer principio, dejan incompleto este texto. No obstante estará abierta la posibilidad de un sexto capítulo o ampliación de algunos que incluya y corrija la ausencia de estos temas que se imparten en Termodinámica I.

Ideal sería dotar a este texto de un Capítulo 0 que trate sobre los métodos matemáticos utilizados en Termodinámica I, como es la integración de ecuaciones diferenciales en una y varias variables.

Quiero expresar mi agradecimiento a la profesora del departamento de Física Aplicada I Vicenta Maria Barragán por la gran cantidad de dudas que me resolvió con los problemas. Sin duda sus orientaciones me han servido para resolver ciertos problemas que puedo presentar en el presente texto.

También mi agradecimiento al fallecido profesor José Aguilar Peris, del cual es imposible no considerarse alumno suyo cuando he aprendido mucho de su libro *Curso de Termodinámica*. No son pocos los problemas que he sacado de su libro.

Es mi deseo dedicarle este texto a todos los compañeros de la facultad de ciencias físicas de la complutense, espero que les sirva de mucha ayuda, y espero me disculpen por algún posible error que puedan encontrar.

Julián Moreno Mestre
Madrid, 25 de Marzo de 2008
julianmorenomestre@hotmail.com

BIBLIOGRAFÍA:

Para la elaboración de esta colección de problemas así de cómo los resúmenes de teoría se ha consultado varios libros.

Curso de termodinámica. José Aguilar Pérís. Ed. Alhambra Longman .

Termo I y II. Manuel Zamora Carranza. Ed. Universidad de Sevilla.

Físicoquímica I y II. Levine, Ed. Mac Graw Hil.

Problemas de Física Vol. III Termología. E. Gullón de Senespleda y M. López Rodríguez. Ed. Librería internacional de Romo SL.

100 Problemas de Termodinámica. J. A. Manzanares y J. Pellicer. Ed. Alianza.

Calor y Termodinámica. Zemansky y Dittman. Ed. Mac Graw Hill.

CAPÍTULO 1º

Principio cero de la termodinámica y temperatura. Ecuaciones de estado.
Coeficientes termodinámicos importantes. Relaciones diferenciales en termodinámica.

Resumen de teoría:

Principio cero de la termodinámica:

- Dos sistemas aislados A y B puestos en contacto prolongado alcanzan el equilibrio térmico.
- Si A y B separadamente están en equilibrio térmico con C, están también en equilibrio térmico entre si. (Propiedad transitiva)

Temperatura empírica:

$$\theta(x) = 273.16 \frac{x}{x_{PT}}$$

Ecuaciones de estado importantes:

Gas ideal:

$$pV = nRT$$

Sólido paramagnético (Ley de Curie):

$$TM = HC$$

Gas de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Coeficientes termodinámicos importantes:

Dilatación cúbica

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Compresibilidad isoterma

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Piezotérmico

$$\alpha = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Problemas:

- 1° Los sistemas A y B son sales paramagnéticas con coordenadas (H, M) y (H', M') respectivamente, mientras que el sistema C es un gas con coordenadas (p, V) . Cuando A y C están en equilibrio térmico se cumple: $nRcH - MpV = 0$, y cuando lo están B y C se cumple: $M'pV - nR(c'H' + aM') = 0$, siendo los símbolos n, R, a, c y c' constantes:
- ¿Cuáles son las funciones, del par de variables de cada sistema, iguales entre sí en el equilibrio térmico?
 - ¿Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre los sistemas A y B?

Solución:

a) Partiendo de las relaciones entre los sistemas en el equilibrio, las funciones del par de variables iguales entre sí en el equilibrio son:

$$\left. \begin{aligned} nRcH - MpV = 0 &\rightarrow pV = \frac{nRcH}{M} \\ M'pV - nR(c'H' + aM') = 0 &\rightarrow pV = \frac{nR(c'H' + aM')}{M'} \end{aligned} \right\} \boxed{pV = \frac{nRcH}{M} = \frac{nR(c'H' + aM')}{M'}}$$

b) La relación en el equilibrio entre los sistemas A y B la extraemos a partir de la relación obtenida en el apartado a):

$$\frac{nRcH}{M} = \frac{nR(c'H' + aM')}{M'} \rightarrow \boxed{\frac{RcH}{M} = \frac{R(c'H' + aM')}{M'}}$$

- 2° Los sistemas A y B son gases ideales con coordenadas (p, V) y (p', V') , respectivamente, y el sistema C es una sustancia elástica de coordenadas (F, L) . Cuando A y C están en equilibrio térmico se cumple:

$$kpV \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - FR = 0$$

Cuando están en equilibrio térmico A y B se cumple:

$$pV - p'(V' - b) = 0$$

siendo b, R, k y L_0 constantes. ¿Cuáles son las funciones del par de variables de cada sistema, iguales entre sí en el equilibrio térmico? ¿Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre los sistemas B y C?

Solución: Partiendo de las relaciones de equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} kpV \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - FR = 0 &\rightarrow pV = \frac{FR}{k \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)} \\ pV - p'(V' - b) = 0 &\rightarrow pV = p'(V' - b) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{pV = p'(V' - b) = \frac{FR}{k \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)^{-1}}}$$

Partiendo de la relación entre el par de variables de cada sistema en el equilibrio, podemos deducir la relación que expresa el equilibrio térmico entre B y C:

$$\boxed{p'(V' - b) = \frac{FR}{k \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)^{-1}}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 3º Un sólido dieléctrico tiene como variables la polarización, P , y el campo eléctrico E , una sal paramagnética la imanación, I , y el campo magnético H y un gas tiene las coordenadas presión, p , y la densidad ρ . Cuando están en equilibrio mutuo, el primero y el segundo:

$$\chi_d EH = \beta IP$$

y cuando están en equilibrio el primero y el tercero cumplen la condición:

$$\alpha pP = \rho \chi_d E$$

donde α y β son constantes y χ_d es la susceptibilidad dieléctrica del material no conductor. ¿Cuál es la ecuación que expresa el equilibrio térmico entre el segundo y el tercer sistema? Tomando como temperatura empírica la del gas ideal: $T = MpV / mR$, donde M es la masa molecular del gas, determinar las ecuaciones de estado de los tres sistemas. (Carranza)

Solución: Despejamos $\chi_d E$ en las ecuaciones del equilibrio antes citadas:

$$\left. \begin{array}{l} \chi_d EH = \beta IP \rightarrow \chi_d E = \frac{\beta IP}{H} \\ \alpha pP = \rho \chi_d E \rightarrow \chi_d E = \frac{\alpha pP}{\rho} \end{array} \right\} \rightarrow \chi_d E = \frac{\beta IP}{H} = \frac{\alpha pP}{\rho}$$

Por tanto el equilibrio entre el segundo y el tercero es:

$$\boxed{\frac{\beta I}{H} = \frac{\alpha p}{\rho}}$$

En el problema la temperatura empírica del gas es:

$$T = \frac{\alpha p}{\rho}$$

Partiendo que la temperatura empírica del gas ideal es:

$$T = \frac{MpV}{mR} = \frac{Mp}{R} \frac{V}{m} = \frac{Mp}{R\rho} = \frac{M}{R} \frac{p}{\rho}$$

Esto significa que la constante α es:

$$\alpha = \frac{M}{R}$$

Por tanto la temperatura empírica del gas es:

$$\boxed{T = \frac{M}{R} \frac{p}{\rho}}$$

Por la relación de equilibrio de la sal y el gas sabemos que la temperatura de la sal es:

$$\boxed{T = \beta \frac{I}{H}}$$

Y por ello también sabemos que la temperatura empírica del sólido dieléctrico será:

$$\chi_d E = \frac{\beta IP}{H} = PT \rightarrow \chi_d E = PT \rightarrow \boxed{T = \frac{\chi_d E}{P}}$$

- 4° Tres sistemas, que llamaremos 1, 2 y 3 y que tienen el volumen y la presión como variables mecánicas, se ponen en contacto térmico por parejas. Cuando el primero y el tercero están en equilibrio térmico se cumplen:

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = b p_1$$

y cuando lo están el segundo y el tercero:

$$V_3(p_2 V_2 - p_3 V_3) = a$$

donde a y b son constantes. ¿Cumplen estos tres gases el principio cero? Si lo hacen, ¿Cuáles son las funciones que se igualan en el equilibrio térmico? (Carranza)

Solución: Si lo cumplen, ya que existen dos ecuaciones que relacionan las variables de estado de dos sistemas con uno de ellos, y esto implicará que todos los tres sistemas van a estar ligados en el equilibrio por tres ecuaciones. Por tanto las funciones que se igualan en el equilibrio térmico son:

$$\left. \begin{array}{l} p_1 V_1 - p_2 V_2 = b p_1 \\ V_3(p_2 V_2 - p_3 V_3) = a \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} p_2 V_2 = p_1 V_1 - b p_1 \\ p_2 V_2 = \frac{a}{V_3} + p_3 V_3 \end{array} \right\} \rightarrow p_2 V_2 = p_1 V_1 - b p_1 = \frac{a}{V_3} + p_3 V_3$$

- 5° Tres gases 1, 2 y 3, cumplen las siguientes ecuaciones cuando se encuentran en equilibrio térmico mutuo entre parejas:

$$\ln V_1 = \frac{\alpha p_2 + \beta V_2}{\alpha p_1} + \ln \alpha \quad \ln p_3 = \frac{k p_2 + h V_2}{h V_3} + \ln \beta$$

donde α , β , k y h son constantes. Determinar las relaciones necesarias entre las constantes para que se cumpla el principio cero y las funciones que definen la temperatura empírica en cada sistema.

Solución: Realizamos un par de operaciones algebraicas:

$$\begin{aligned} \ln V_1 &= \frac{\alpha p_2 + \beta V_2}{\alpha p_1} + \ln \alpha & \ln p_3 &= \frac{k p_2 + h V_2}{h V_3} + \ln \beta \\ \ln \frac{V_1}{\alpha} &= \frac{\alpha p_2 + \beta V_2}{\alpha p_1} & \ln \frac{p_3}{\beta} &= \frac{k p_2 + h V_2}{h V_3} \\ \alpha p_1 \ln \frac{V_1}{\alpha} &= \alpha p_2 + \beta V_2 & h V_3 \ln \frac{p_3}{\beta} &= k p_2 + h V_2 \end{aligned}$$

Si las constantes k y h son proporcionales a α y β respectivamente, se cumplirá el principio cero:

$$k = m\alpha \quad h = m\beta$$

Donde m es una constante de proporcionalidad. Finalmente por igualación y simplificación obtenemos:

$$\alpha p_2 + \beta V_2 = \alpha p_1 \ln \frac{V_1}{\alpha} = \alpha V_3 \ln \frac{p_3}{\beta}$$

Se define la temperatura empírica como $\theta = \theta(X, Y)$, en nuestro caso $\theta = \theta(p, V)$. Por tanto las funciones que describen la temperatura empírica en los sistemas descritos son:

$$\theta_1(p_1, V_1) = \alpha p_1 \ln \frac{V_1}{\alpha}$$

$$\theta_2(p_2, V_2) = \alpha p_2 + \beta V_2$$

$$\theta_3(p_3, V_3) = \alpha V_3 \ln \frac{p_3}{\beta}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 6° Los valores límites a $p \rightarrow 0$ del producto pV en un termómetro de gas a volumen constante, en contacto térmico con dos sistemas, θ_1 y θ_2 , son 45.423 y 53.394 Pa·m³, respectivamente. Calcúlese la relación de temperaturas $T(\theta_1)/T(\theta_2)$, de los dos sistemas. Si el sistema θ_1 es una célula de punto triple del agua, ¿cuál es la temperatura $T(\theta_2)$?

Solución: Partiendo de la definición de temperatura en nuestro caso:

$$\theta = \theta(X, Y) \rightarrow \theta = \theta(p, V) = pV$$

Por tanto la relación de temperaturas:

$$\frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)} = \frac{p_1 V}{p_2 V} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{45.423}{53.394} = 0.851$$

- 7° Supóngase que se define una escala absoluta de temperaturas, T' , tal que la diferencia entre el punto triple del agua y el cero absoluto son 300 grados. ¿Cuál sería la temperatura del punto de ebullición del agua? (La temperatura del punto de ebullición del agua en la escala absoluta habitual es 373.15K).

Solución: Considerando la antigua temperatura en Kelvin, la aplicamos para conocer las temperaturas en la nueva escala absoluta. Utilizamos la siguiente expresión:

$$T(x) = 273.16 \frac{x}{x_3}$$

Colocamos la temperatura del punto triple x_3 de la nueva escala absoluta de temperaturas y consideraremos x como la temperatura de ebullición del agua en la nueva escala, y $T(x)$, resultando la ecuación:

$$373.15 = 273.16 \frac{x}{300} \rightarrow x = 300 \frac{373.15}{273.16} = \underline{409.81}$$

- 8° Un termómetro de gas, a volumen constante, se utiliza para determinar la temperatura absoluta de un sistema. Las lecturas corregidas de la presión en el bulbo cuando, lleno con diversas cantidades de gas, se pone en contacto con agua en el punto triple (p_0) y con el sistema (p) son:

p_0 (mmHg)	1000.00	800.00	500.00	200.00	100.00
p (mmHg)	1296.02	1036.86	648.11	259.30	129.66

Calcúlese la temperatura del sistema en la escala de los gases ideales.

Solución: Partiendo de la temperatura del agua en el punto triple y de la expresión:

$$T = T_0 \frac{p}{p_0} = 273.16 \frac{p}{p_0}$$

Determinamos cual es la temperatura calculada del sistema para cada muestra de gas:

p_0 (mmHg)	1000.00	800.00	500.00	200.00	100.00
p (mmHg)	1296.02	1036.86	648.11	259.30	129.66
T (K)	354.02	354.04	354.08	354.15	354.18

Haciendo una media aritmética de las temperaturas nos da como resultado aproximado de la temperatura del sistema 354.09 K.

- 9º Un termistor obedece la ley:

$$R(T) = R_0 e^{B/T}$$

donde R_0 y B son constantes. Cuando se calibra dicho termistor en el punto triple del agua se encuentra una resistencia $R_3 = 938.7 \, \Omega$ y en el punto de vapor $R_v = 1055.2 \, \Omega$. Hallar la temperatura que mide ese termistor cuando su lectura es $R = 1004.5 \, \Omega$.

Solución: Planteemos el sistema de ecuaciones exponenciales que se nos plantea para calcular la temperatura que nos piden que mediría el termistor:

$$\left. \begin{aligned} 938.7 &= R_0 e^{B/273.16} \\ 1055.2 &= R_0 e^{B/373.16} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} B &= -119.26 \, \text{K} \\ R_0 &= 1452.6 \, \Omega \end{aligned}$$

Y ahora deducimos la temperatura del termistor sustituyendo las constantes:

$$1004.5 = 1452.6 e^{-119.26/T} \rightarrow T = 324.24 \, \text{K}$$

- 10º Un termopar se calibra manteniendo una de sus dos soldaduras en el punto de hielo, $t_h = 0.00 \, ^\circ\text{C}$, y se obtiene:

$$\varepsilon(t) = \alpha t + \beta t^2$$

donde $\alpha = 0.04 \, \text{mV}/^\circ\text{C}$ y $\beta = 4.00 \cdot 10^{-6} \, \text{mV}/^\circ\text{C}^2$. Determinar la fuerza electromotriz que produce dicho termopar cuando una soldadura se encuentra en el punto de vapor, $t_v = 100.00 \, ^\circ\text{C}$ y la otra en el punto de fusión del cinc, $t_{\text{Zn}} = 419.53 \, ^\circ\text{C}$. (Carranza)

Solución: La fuerza electromotriz producida por el termopar entre las dos soldaduras será debida a la diferencia de potencial generada en las dos soldaduras a distintas temperaturas:

$$\varepsilon_T = \varepsilon(t_{\text{Zn}}) - \varepsilon(t_v) = 17.48 - 4.04 = 13.44 \, \text{mV}$$

- 11º La resistencia de un termómetro de platino es de $18.56 \, \Omega$ en el punto de fusión del estaño y de $9.83 \, \Omega$ en el punto triple del agua. En estos mismos puntos las presiones de un termómetro de H_2 a volumen constante son $17.2 \, \text{atm}$ y $6.80 \, \text{atm}$. Para otra cantidad de gas en el bulbo se obtiene $1.85 \, \text{atm}$ y $1.00 \, \text{atm}$. Además, las fuerzas electromotrices de un termómetro cobre-níquel en los mismos puntos son $9.02 \, \text{mV}$ y $2.98 \, \text{mV}$. Determínese la temperatura de fusión del estaño en las distintas escalas termométricas.

Solución: Utilizaremos en los cálculos la expresión:

$$T_{\text{Sn}} = 273.16 \frac{X_{\text{Sn}}}{X_3}$$

Calcularemos la temperatura ahora en cada termómetro:

$$\text{Termómetro de platino: } T_{\text{Sn}} = 273.16 \frac{18.56}{9.83} = \underline{515.76 \, \text{K}}$$

$$\text{Termómetro de gas } \text{H}_2: T_{\text{Sn}} = 273.16 \frac{12.7}{6.8} = \underline{510.17 \, \text{K}}$$

$$\text{Termómetro de otro gas: } T_{\text{Sn}} = 273.16 \frac{1.85}{1} = \underline{505.35 \, \text{K}}$$

$$\text{Termómetro de Cu-Ni: } T_{\text{Sn}} = 273.16 \frac{9.02}{2.98} = \underline{826.81 \, \text{K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 12°** La ecuación de estado de un gas perfecto es:

$$pV = nRT$$

Calcular el coeficiente de compresibilidad isoterma y de dilatación cúbica.

Solución: Partiendo de las expresiones diferenciales de dichos coeficientes, derivando determinaremos los mismos:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{Vp} = \frac{1}{T} \rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{T}} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{nRT}{Vp^2} = \frac{1}{p} \rightarrow \boxed{\kappa_T = \frac{1}{p}}$$

- 13°** Un mol de gas real, a presiones moderadas, cumple con la ecuación:

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

Donde R y b son constantes. Calcular el coeficiente de compresibilidad isoterma y de dilatación cúbica.

Solución: Partiendo de las expresiones diferenciales de dichos coeficientes, derivando determinaremos los mismos:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{Vp} \rightarrow \boxed{\beta = \frac{R}{Vp}} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{Vp^2} \rightarrow \boxed{\kappa_T = \frac{RT}{Vp^2}}$$

- 14°** Hallar el volumen final de 200 g de agua que sufre una compresión isoterma a 0 °C desde 1 bar hasta 300 bar.

Datos: $\rho(0^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = 999.84 \text{ kg/m}^3 \quad \kappa_T = 0.50885 \text{ Gpas}^{-1}$

Solución: Sabiendo que:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \frac{dV}{V} = -\kappa_T dp \rightarrow \ln V = -\kappa_T p + f(T)$$

Como es a temperatura constante, entonces $f(T) \equiv \text{cte}$:

$$\ln V = -\kappa_T p + k$$

Partiendo de los datos del problema, determinamos el volumen inicial ocupado por los 200 g de agua:

$$V_i = \frac{m}{\rho} = \frac{200}{999.84} = 0.200032 \text{ L}$$

Y conocido el volumen inicial, convirtiendo las presiones y el coeficiente de compresibilidad a pascuales, obtendremos el volumen final:

$$\left. \begin{array}{l} \ln V_i = -\kappa_T p_i + k \\ \ln V_f = -\kappa_T p_f + k \end{array} \right\} \ln V_f - \ln V_i = -\kappa_T (p_f - p_i) \rightarrow V_f = \exp(\ln V_i - \kappa_T (p_f - p_i))$$

$$V_f = \underline{0.197012 \text{ L}}$$

- 15°** Una vasija contiene 8.450 g de agua a 0°C y el resto de la misma se llena con parafina. Cuando el agua se congela a 0°C, se expulsan 0.620g de parafina. La densidad de la parafina a 20°C es 0.800 g/cm³ y su coeficiente de dilatación $9.0 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$. Calcúlese la densidad del hielo. Considérese la densidad del agua igual a 1g/cm³.

Solución: Integramos la ecuación diferencial del coeficiente de dilatación lineal de la parafina:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta \rightarrow \frac{\partial V}{V} = \beta \partial T \rightarrow \ln V = \beta T + f(p) \rightarrow V(T) = f(p) \cdot e^{\beta T}$$

A partir de la expresión de la densidad:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{f(p)} e^{-\beta T}$$

pensemos que al ser un proceso isobárico entonces $f(p) \equiv cte$, y que la masa de la parafina es también constante, por tanto la expresión de la densidad de la parafina es:

$$\rho(T) = k e^{-\beta T}$$

Conociendo a 20 °C = 293 K la densidad de la parafina, averiguamos el valor de la constante k :

$$\rho(293) = k e^{-9.10^{-4} \cdot 293} = 0.8 \rightarrow k = 1.041 \text{ kg/L}$$

La densidad de la parafina a 273 K es:

$$\rho(273) = 1.041 e^{-9.10^{-4} \cdot 273} = 0.814 \text{ g/cm}^3$$

El volumen de parafina desalojado es:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0.620}{0.814} = 0.763 \text{ cm}^3$$

La vasija a 0 °C tenía inicialmente agua líquida y parafina, pero a 0 °C el agua se congela y cambia su densidad cambiando por tanto su volumen, el volumen de parafina expulsado de la vasija es equivalente a la ganancia de volumen del agua al convertirse en hielo. Por tanto el volumen del hielo será:

$$V_{\text{H}_2\text{O(s)}} = V_{\text{H}_2\text{O(l)}} + V = 8.450 + 0.763 = 9.212 \text{ cm}^3$$

Teniendo en cuenta que toda la masa de agua líquida se convierte en hielo, la densidad del hielo es por tanto:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O(s)}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O(s)}}} = \frac{8.450}{9.212} = 0.917 \text{ g/cm}^3$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

16° Un hilo metálico de 0.0085 cm^2 de sección, sometido a una fuerza de 20 N y a la temperatura de 20°C , está situado entre dos soportes rígidos separados 1.2 m.

- a) ¿Cuál es la fuerza recuperadora final si la temperatura se reduce a 8°C ?
- b) Si además de la anterior disminución de temperatura los soportes se acercan 0.012 cm, ¿cuál será la fuerza recuperadora final?

Supóngase que en todo momento el hilo se mantiene rectilíneo y que el coeficiente de dilatación lineal y el módulo de Young isoterma tienen valores constantes e iguales a $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y $2 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$, respectivamente.

Solución: A partir de las correspondientes relaciones diferenciales:

$$\beta_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F \quad \varphi = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$$

Procedemos a integrar las ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} \beta_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F &\rightarrow \beta_L \partial T = \frac{\partial L}{L} & \varphi = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T &\rightarrow \frac{\partial L}{L} = \frac{\partial F}{A\varphi} \\ \beta_L T = \ln L + g(F) & & \ln L = \frac{F}{A\varphi} + f(T) &\rightarrow f(T) = \ln L - \frac{F}{A\varphi} \end{aligned}$$

Tras este proceso podemos distinguir la ecuación de estado más un término constante:

$$\beta_L T = \ln L - \frac{F}{A\varphi} + cte$$

Con un valor inicial, determinamos el valor del término constante.

$$1.5 \cdot 10^{-5} \cdot 293 = \ln 1.2 - \frac{20}{0.85 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{11}} + cte \rightarrow cte = -30227.1$$

Por tanto:

$$\beta_L T = \ln L - \frac{F}{A\varphi} - 0.177808$$

Ahora respondemos a los apartados del ejercicio:

a) Tenemos que calcular la fuerza cuando la temperatura es 8°C .

$$1.5 \cdot 10^{-5} \cdot 281 = \ln 1.2 - \frac{F}{0.85 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{11}} - 0.177808 \rightarrow F = 50.6 \text{ N}$$

b) No solo la temperatura es de 8°C , sino que además cambia la longitud:

$$1.5 \cdot 10^{-5} \cdot 281 = \ln(1.19988) - \frac{F}{0.85 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{11}} - 0.177808 \rightarrow F = 33.8 \text{ N}$$

- 17º Los coeficientes térmicos de dilatación isobárica β y compresibilidad isoterma κ_T de cierto gas real vienen dados por las expresiones:

$$\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \quad \kappa_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

siendo a y b dos constantes características del gas y v el volumen molar.

- Hállese la ecuación de estado de dicho gas, teniendo en cuenta que para volúmenes molares altos el gas se comporta idealmente.
- ¿Qué volumen ocupará un mol de gas ideal a 300 K y 14 atm suponiendo que $a = 3.61 \text{ atm}\cdot\text{L}^2/\text{mol}^2$ y $b = 0.0428 \text{ L/mol}$.

Solución: a) Integramos el coeficiente de compresibilidad isoterma:

$$\kappa_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{v^3(v-b)^2}$$

$$dp = -\left(\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} \right) dv \rightarrow p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + f(T)$$

Pero el coeficiente de dilatación isobárica presenta dificultades:

$$\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{Rv^3(v-b)}$$

Hay problemas ya que no es una ecuación de variables separadas, buscaremos con la relaciones diferenciales un recurso que nos permita su integración:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = -\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{R} \frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{v^3(v-b)} \cdot \frac{v-b}{v-b} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{v-b}{R}$$

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{v-b}{R} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{v-b}{R} \rightarrow dp = \frac{R}{v-b} dT = \frac{RT}{v-b} + g(v)$$

Por tanto la función de estado es:

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + k$$

Según las condiciones del problema, si el volumen molar es muy grande, entonces la ecuación de estado debe desembocar en la de un gas ideal, eso significa que:

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + k \rightarrow \begin{cases} v-b \approx v \\ a/v^2 \approx 0 \end{cases} \Rightarrow p = \frac{RT}{v} + k \xrightarrow[k=0]{\text{gas ideal}} p = \frac{RT}{v}$$

$v \equiv \text{grande}$

Por tanto la ecuación de estado buscada es esta:

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}$$

- Si $n = 1$ entonces $v = V$, por tanto la ecuación de estado:

$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$$

Sustituyendo llegamos a la ecuación (que desemboca en ecuación de tercer grado):

$$14 = \frac{0.082 \cdot 300}{V - 0.0428} + \frac{3.61}{V^2} \rightarrow V = 1.65 \text{ L.}$$

Para resolver la ecuación anterior necesitamos ayuda informática o métodos numéricos.

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 18º** Los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma de cierta sustancia vienen dados por:

$$\beta = \frac{3aT^3}{V} \quad \kappa_T = \frac{b}{V}$$

siendo a y b constantes. Determinése la ecuación de estado que relaciona p , V y T .

Solución: Procedemos a integrar las ecuaciones diferenciales de los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma:

$$\begin{aligned} \beta = \frac{3aT^3}{V} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & \kappa_T = \frac{b}{V} &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ 3aT^3 &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & b &= - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ 3aT^3 \partial T &= \partial V & b \partial p &= -\partial V \\ \frac{3aT^4}{4} &= V + f(p) & bp &= -V + g(T) \\ V &= \frac{3aT^4}{4} + f(p) & V &= g(T) - bp \end{aligned}$$

Tras este proceso de integración, es ahora fácil determinar la ecuación de estado resultante más un término constante fruto del proceso de integración:

$$V = \frac{3aT^4}{4} - bp + \text{cte}$$

- 19º** El coeficiente de dilatación de un gas vale:

$$\beta = \frac{4T^3}{T^4 - \theta^4}$$

donde θ es una constante, y el coeficiente de compresibilidad $\kappa_T = p^{-1}$. Hallar la ecuación de estado del gas.

Solución: Procedemos a integrar las ecuaciones diferenciales de los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma:

$$\begin{aligned} \beta = \frac{4T^3}{T^4 - \theta^4} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & \kappa_T = \frac{1}{p} &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ \frac{4T^3}{T^4 - \theta^4} \partial T &= \frac{\partial V}{V} & \frac{\partial p}{p} &= -\frac{\partial V}{V} \\ \ln(T^4 - \theta^4) &= \ln V + f(p) & \ln p &= -\ln V + g(T) \\ \ln V &= \ln(T^4 - \theta^4) + f(p) & \ln V &= -\ln p + g(T) \end{aligned}$$

Tras este proceso de integración, es ahora fácil determinar la ecuación de estado resultante más un término constante fruto del proceso de integración:

$$\ln V = \ln(T^4 - \theta^4) - \ln p + \text{cte}$$

Para simplificarla, reagrupamos los logaritmos en un lado de la igualdad y nos valdremos de sus propiedades:

$$\ln V - \ln(T^4 - \theta^4) + \ln p = \text{cte} \rightarrow \ln \left(\frac{Vp}{T^4 - \theta^4} \right) = \text{cte} \rightarrow \boxed{\frac{Vp}{T^4 - \theta^4} = \text{cte}}$$

20° La ecuación de estado de una sustancia elástica ideal es:

$$F = KT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)$$

donde F es la fuerza recuperadora, K es una constante y L_0 (valor de la longitud a fuerza recuperadora nula) es función solo de la temperatura. Determinése:

- El coeficiente de dilatación lineal.
- El módulo de Young de la sustancia, así como el valor de este último a fuerza recuperadora nula.

Solución: a) Transformamos la ecuación de estado para facilitarnos la labor del cálculo del coeficiente de dilatación lineal.

$$F = KT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) = KT \left(\frac{L^3 - L_0^3}{L_0 L^2} \right) \rightarrow FL_0 L^2 = KT (L^3 - L_0^3)$$

Procedemos a derivar considerando F como constante:

$$\frac{\partial}{\partial T} (FL_0 L^2) = \frac{\partial}{\partial T} (KT (L^3 - L_0^3)) \rightarrow 2FL_0 L \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = K (L^3 - L_0^3) + 3L^2 KT \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$$

Y sabiendo que el coeficiente de dilatación lineal es:

$$\beta_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$$

lo sacaremos de la ecuación:

$$\begin{aligned} 2FL_0 L^2 \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F &= K (L^3 - L_0^3) + 3L^2 KT \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F \\ 2FL_0 L^2 \beta_L &= K (L^3 - L_0^3) + 3L^3 KT \beta_L \rightarrow \beta_L L^2 (2FL_0 - 3LKT) = K (L^3 - L_0^3) \\ \beta_L &= \frac{K (L^3 - L_0^3)}{2FL_0 L^2 - 3L^3 KT} \end{aligned}$$

Mediante la ecuación de estado, eliminamos F :

$$\beta_L = \frac{K (L^3 - L_0^3)}{2KT \left(\frac{L^3 - L_0^3}{L_0 L^2} \right) L_0 L^2 - 3L^3 KT} \rightarrow \boxed{\beta_L = \frac{(L^3 - L_0^3)}{2TL_0^3 - L^3 T}}$$

b) Derivamos la ecuación inicial de nuestro problema:

$$\varphi = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \frac{L}{A} KT \left(\frac{2L_0^2}{L^3} + \frac{1}{L_0} \right)$$

Y ahora para fuerza recuperadora nula $L = L_0$:

$$\varphi = \frac{L_0}{A} KT \left(\frac{2L_0^2}{L_0^3} + \frac{1}{L_0} \right) \rightarrow \boxed{\varphi = \frac{3KT}{A}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 21°** El coeficiente de dilatación térmica del mercurio a 273 K es $1.8 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$. El coeficiente de compresibilidad isoterma es $5.3 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$. Si una ampolla completamente llena de mercurio, sellada y sin espacio vapor, se calienta desde 273 a 274 K, ¿cuál sería el aumento de presión desarrollado en el interior de la ampolla?

Solución: Partiendo de las relaciones diferenciales de los coeficientes:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\begin{aligned} \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &\rightarrow \beta \partial T = \frac{\partial V}{V} & \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T &\rightarrow -\kappa_T \partial p = \frac{\partial V}{V} \\ \ln V = \beta T + f(p) & & \ln V = -\kappa_T p + g(T) & \end{aligned}$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln V = \beta T - \kappa_T p + k$$

Para calcular el incremento de presión despejamos la presión en la ecuación de estado:

$$p = \frac{k + \beta T - \ln V}{\kappa_T}$$

El incremento de presión es:

$$\Delta p = p_f - p_i = \frac{k + \beta T_f - \ln V}{\kappa_T} - \frac{k + \beta T_i - \ln V}{\kappa_T} = \frac{\beta(T_f - T_i)}{\kappa_T} = \underline{33.96 \text{ bar}}$$

- 22°** Demuestre que la ecuación:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -1$$

se cumple en un gas ideal y en un gas de Clausius de ecuación $p(V - b) = RT$.

Solución: Sea la ecuación de estado del gas ideal:

$$pV = nRT$$

Sean sus derivadas parciales de la ecuación de arriba:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{V^2} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V}{nR} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

Por tanto, sustituyendo, simplificando y teniendo en cuenta la ecuación del gas ideal:

$$\left(-\frac{nRT}{V^2} \right) \left(\frac{V}{nR} \right) \left(\frac{nR}{p} \right) = -\frac{nRT}{pV} = -1$$

Demostrado

En el caso de la ecuación de un gas de Clausius:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V-b}{R} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

Ahora sustituyendo, simplificando y considerando la ecuación del gas de Clausius:

$$\left(-\frac{RT}{(V-b)^2} \right) \left(\frac{V-b}{R} \right) \left(\frac{R}{p} \right) = -\frac{RT}{p(V-b)} = -1$$

Demostrado.

- 23° Un metal, cuyos coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isotérmica son $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y $1.2 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ respectivamente, está a una presión de 10^5 Pa y a una temperatura de 20°C . Si se le recubre con una capa gruesa y muy ajustada de una sustancia de dilatación y compresibilidad despreciables:

- ¿Cuál será su presión final al elevar su temperatura hasta 32°C ?
- ¿Cuál es la máxima temperatura que puede alcanzar el sistema si la presión más alta que puede resistir la envoltura es $1.2 \cdot 10^{18} \text{ Pa}$?

Solución: Partiendo de las relaciones diferenciales de los coeficientes:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \beta \partial T = \frac{\partial V}{V} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow -\kappa_T \partial p = \frac{\partial V}{V}$$

$$\ln V = \beta T + f(p) \quad \ln V = -\kappa_T p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln V = \beta T - \kappa_T p + k$$

Al recubrirse de una capa gruesa que le impide dilatarse, esto supone que V es constante y por tanto describimos la ecuación de estado como:

$$k = \beta T - \kappa_T p$$

Determinamos ahora el valor de la constante considerando los valores iniciales del problema:

$$k = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 293 - 1.2 \cdot 10^{-11} \cdot 10^5 = 1.465 \cdot 10^{-2}$$

- a) Su presión final al subir la temperatura hasta $32^\circ \text{C} = 305 \text{ K}$ será:

$$1.465 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 305 - 1.2 \cdot 10^{-11} p \rightarrow p = 5.01 \cdot 10^7 \text{ Pas}$$

- b) La máxima temperatura que puede alcanzar el sistema con la presión más alta soportable será:

$$1.465 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1.2 \cdot 10^{-11} \cdot 1.2 \cdot 10^{18} \rightarrow T = 321.8 \text{ K}$$

- 24° La constante dieléctrica relativa del agua varía con la temperatura de la forma:

$$\epsilon_r = a - bT$$

donde a y b son constantes. Sabiendo que:

$$\chi_e = \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)$$

Establecer una ecuación de estado para el agua líquida sometida al campo eléctrico.

Solución: A partir de la ecuación diferencial que cumple la susceptibilidad dieléctrica:

$$\chi_e = \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)$$

Buscaremos integrando la ecuación de estado que nos piden para el agua líquida:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \epsilon_0 (a - bT - 1) \rightarrow \partial P = \epsilon_0 (a - bT - 1) \partial E \rightarrow P = \epsilon_0 (a - bT - 1) E + \text{cte}$$

Tengamos presente que si el campo es cero, entonces también es nula la polarización, luego el término cte es nulo.

$$P = \epsilon_0 (a - bT - 1) E + \text{cte}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 25º Un paramagnético ideal cumple la ley de Curie con la susceptibilidad dependiente solo de la temperatura:

$$\chi_m = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{C}{T}$$

donde C es una constante. Suponiendo que se conoce su coeficiente de dilatación, α , que es una función exclusiva de la temperatura, determinar la influencia del campo magnético sobre el coeficiente magnetotérmico que se define como:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

Solución: Nos valdremos para obtener la relación de las segundas derivadas parciales cruzadas, y nos valdremos además que el momento magnético del material M es una variable de estado:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \right)_H = \left(\frac{\partial}{\partial T} (\chi_m V) \right)_H = \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_H V + \chi_m \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_H \\ \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right)_T &= \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_H V + V \chi_m \beta = -\frac{\chi_m}{T} V + V \chi_m \beta = V \chi_m \left(\beta - \frac{1}{T} \right) \end{aligned}$$

Integramos una vez con respecto a H :

$$\int \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right)_T dH = \int_0^H \left(V \chi_m \left(\beta - \frac{1}{T} \right) \right) dH$$

Ningún elemento del integrando del segundo miembro depende del campo magnético, luego:

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H=0} + V \chi_m \left(\beta - \frac{1}{T} \right)}$$

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:

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

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1} & \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z &= 1 \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x &= -1 \end{aligned}$$

Imaginemos que dividimos por dw las tres relaciones diferenciales:

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

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

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

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:

- 1º 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:

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

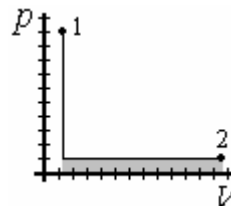
Siendo los volúmenes ocupados por el gas en función de la presión:

$p(\text{atm})$	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:

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

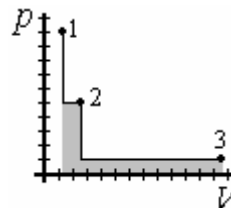


- b) Expansión en dos etapas:

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

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

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



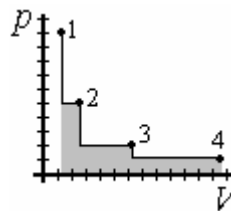
c) Expansión en tres etapas:

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

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

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

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



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

$$W_1 = p_2(V_2 - V_1) = 246.2 \text{ J} \quad W_2 = p_3(V_3 - V_2) = 275.5 \text{ J}$$

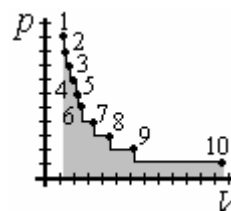
$$W_3 = p_4(V_4 - V_3) = 312.0 \text{ J} \quad W_4 = p_5(V_5 - V_4) = 358.6 \text{ J}$$

$$W_5 = p_6(V_6 - V_5) = 415.3 \text{ J} \quad W_6 = p_7(V_7 - V_6) = 498.4 \text{ J}$$

$$W_7 = p_8(V_8 - V_7) = 623.0 \text{ J} \quad W_8 = p_9(V_9 - V_8) = 830.7 \text{ J}$$

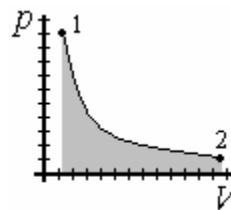
$$W_9 = p_{10}(V_{10} - V_9) = 1246.0 \text{ J}$$

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



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: $W = W_1 + W_2 = 3073.4 \text{ J}$

- 3º 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 :

- arco de circunferencia, con centro en C, que une A con B.
- línea recta uniendo A con B.
- 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:

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

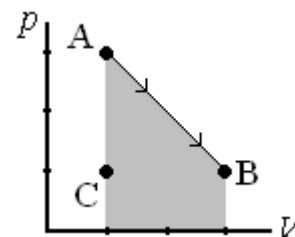
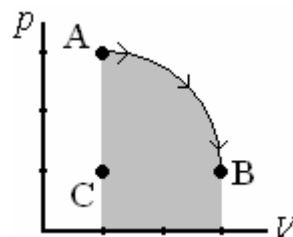
y así realizar el cálculo. O bien recurrimos a Derive planteándole la integral:

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

- 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 :



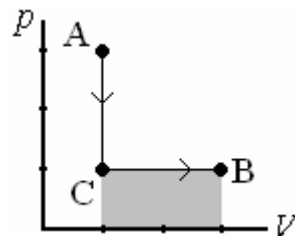
$$\frac{V - V_A}{V_B - V_A} = \frac{p - p_A}{p_B - p_A} \rightarrow p = \frac{V - V_A}{V_B - V_A} (p_B - p_A) + p_A = \frac{V - 1}{3 - 1} (1 - 3) + 3 = -V + 4$$

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:

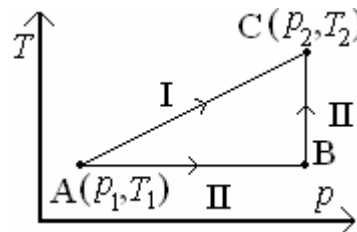
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT [\ln(V)]_{V_1}^{V_2} \rightarrow \boxed{W = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

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

- 5º 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:

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

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

- 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:

$$K = 1.80324 \cdot 10^{-2} \cdot e^{45.3 \cdot 10^{-6}} = V_f \cdot e^{45.3 \cdot 10^{-4}} \rightarrow V_f = 1.79517 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

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 nitrobenzén 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:

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

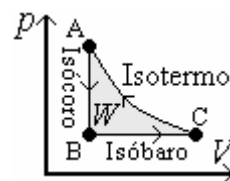
- 11° Un mol de gas ideal está en equilibrio a 6 atm de presión y volumen 10 L. Se le enfría isócoramente hasta alcanzar una presión igual a la mitad de su presión inicial. A continuación se calienta a presión constante hasta que alcanza un volumen, V_f , tal que en una compresión isoterma final regresa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

- Dibuje el proceso en un diagrama de Clapeyron (p, V)
- 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:

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

- 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:

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

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:

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

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 isoterma 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:

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

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

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

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

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

- 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. Represéntese 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:

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

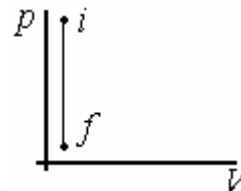
- a) Como es a $V = \text{cte}$, determinaremos la temperatura final:

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

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:

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



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:

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

El trabajo adiabático obedece a la expresión:

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

Como es un proceso adiabático, el calor es cero.



- 17º 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:

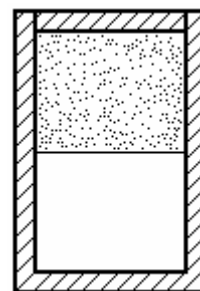
$$T_1 = 300 \text{ K} \quad p_1 = 1 \text{ atm} \quad V_1 = \frac{RT_1}{p_1} = 24.6 \text{ L}$$

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:

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

- 18º** 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:

- El cambio de energía interna experimentado por el gas.
- El trabajo eléctrico suministrado a la resistencia.
- 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:

$$pV_1 = nRT_1 \quad pV_2 = nRT_2$$

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:

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

- 19º** 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:

$$dU = \delta Q - p dV$$

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:

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

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

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:

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

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

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

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:

$$\Delta U = -W = -\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{12.1 - 15.9}{0.4} = -15.25 \text{ atm}\cdot\text{L} = -1544.8 \text{ J}$$

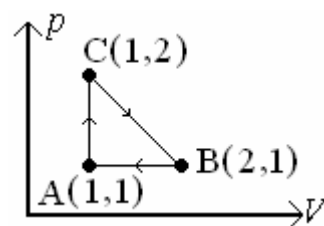
El cambio en la entalpía es:

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

- 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. Determine el 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:

$$\Delta H = H_1 - H_0 = U_1 - U_0 + p_1 V_1 - p_0 V_0 = \Delta U + p_1 V_1 - p_0 V_0$$

- 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:

$$\begin{aligned} p_i V_i &= nRT_i & p_f V_f &= nRT_f & V_f &= \frac{2}{3} V_i \\ T_i &= \frac{p_i V_i}{nR} & T_f &= \frac{p_f V_f}{nR} = \frac{2}{3} \frac{p_f V_i}{nR} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} nC_v(T_f - T_i) &= -p_f(V_f - V_i) \rightarrow C_v = \frac{-p_f(V_f - V_i)}{n(T_f - T_i)} = \frac{-p_f\left(\frac{2}{3}V_i - V_i\right)}{n\left(\frac{2}{3}\frac{p_f V_i}{nR} - \frac{p_i V_i}{nR}\right)} \\ C_v &= R \frac{p_f}{(2p_f - 3p_i)} = 2.38R \end{aligned}$$

- 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:

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

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:

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

CAPÍTULO 3º

Segundo principio de la termodinámica. Temperatura termodinámica y entropía.
Principio de aumento de entropía. Ecuación fundamental de la termodinámica.
Ecuaciones TdS .

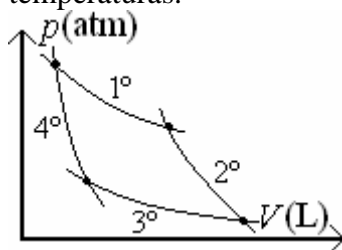
Resumen de Teoría:

Rendimiento de cualquier máquina térmica:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Segundo principio de la termodinámica:

Teorema de Carnot: Ninguna máquina operando entre dos temperaturas dadas posee un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que funcione entre las mismas temperaturas.



Ciclo de Carnot: ($T_1 > T_2$)

1º Expansión isoterma a T_1 , $Q_1 > 0$

2º Expansión adiabática. $Q = 0$

3º Compresión isoterma a T_2 , $Q_2 < 0$

4º Compresión adiabática $Q = 0$.

Rendimiento de un ciclo de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Enunciado de Kelvin-Planck: No es posible ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la producción de una cantidad equivalente de trabajo.

Enunciado de Clausius: No es posible ningún proceso espontáneo cuyo único resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura.

Teorema de Clausius (Entropía): Sea un sistema que verifica una transformación cíclica durante la cual intercambia calor con una serie de recintos a las temperaturas T_1, \dots, T_n . Llamemos Q_1, \dots, Q_n las cantidades respectivas de calor intercambiadas por el sistema, se verifica entonces que:

$$\Delta S = \sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} \qquad \Delta S = \oint \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

Principio de Caratheodory: Si un sistema se encuentra en un estado equilibrio térmico, siempre existen otros estados próximos a aquel que no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos.

Entropía de mezcla:

$$\Delta S^M = -nR \sum x_i \ln x_i$$

Ecuaciones de estado de la termodinámica:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p}$$

$$dH = TdS + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V}$$

Ecuaciones $T \cdot dS$:

$$\boxed{TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp} \rightarrow TdS = C_p dT - T \beta V dp$$

$$\boxed{TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV} \rightarrow TdS = C_v dT - \frac{T \beta}{\kappa_T} dV$$

$$\boxed{TdS = \lambda dV + \mu dp} \rightarrow TdS = \frac{C_p}{\beta V} dV + \frac{C_v \cdot \kappa_T}{\beta} dp$$

Aplicación a los gases ideales:

$$\boxed{dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}} \quad \boxed{dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Problemas:

- 1° Para mantener un edificio la temperatura media de 18 °C, su sistema frigorífico se ve obligado a extraer de su interior 600.0 cal·s⁻¹, mientras consume un trabajo eléctrico de 1.00 kW. Determinar el incremento de entropía por segundo que sufre el universo debido al acondicionamiento del edificio sabiendo que el ambiente externo se encuentra a 35 °C.

Solución: Consideraremos el edificio y el medio como dos focos cuyas temperaturas permanecen inalterables todo el tiempo, y que sobre ellos trabaja una máquina frigorífica. Llamemos \dot{Q}_1 al calor por unidad de tiempo extraído por la máquina del edificio, \dot{W} al trabajo consumido por unidad de tiempo, y \dot{Q}_2 al calor total producido por unidad de tiempo. Por tanto:

$$\dot{Q}_2 = \dot{Q}_1 + \dot{W} = 600 \text{ cal/s} + 1000 \text{ J/s} = 839.2 \text{ cal/s}$$

La entropía por unidad de tiempo perdida por el edificio y cedida al medio es:

$$\Delta \dot{S}_1 = \frac{\dot{Q}_1}{T_1} = \frac{-600}{291} = -2.06 \text{ cal/K} \cdot \text{s} \quad \Delta \dot{S}_2 = \frac{\dot{Q}_2}{T_2} = \frac{839.2}{308} = 2.72 \text{ cal/K} \cdot \text{s}$$

La producción total de entropía por unidad de tiempo es:

$$\Delta \dot{S} = \Delta \dot{S}_1 + \Delta \dot{S}_2 = \underline{0.66 \text{ cal/K} \cdot \text{s}}$$

- 2° En un calorímetro adiabático se mezclan 100.0 g de mercurio a 100.0 °C con 50.0 g de hielo a 0.0 °C. Determinar el incremento de entropía del mercurio, del agua, y del universo sabiendo que ambos líquidos son perfectamente inmiscibles.

Datos: Calor específico de mercurio $c_{e,\text{Hg}} = 0.033 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Calor específico del agua $c_1 = 1.00 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Calor latente de fusión del hielo $L_{\text{fus}} = 80.0 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$.

Solución: Antes de empezar, verificaremos o descartaremos que la temperatura de equilibrio no sea de 0 °C (=273 K) dado que el calor latente de fusión del hielo es bastante más elevado que el calor específico del mercurio. El calor necesario para fundir todo el hielo y para cambiar 100 grados la temperatura del mercurio es:

$$Q_{\text{fus}} = L_{\text{fus}} \cdot m_{\text{hielo}} = 80 \cdot 50 = 4000 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{Hg}, 100^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}} = c_{e,\text{Hg}} \cdot m_{\text{Hg}} \cdot \Delta T = 0.033 \cdot 100 \cdot 100 = -330 \text{ cal}$$

Dado que el calor necesario para fundir el hielo es demasiado elevado y no es superado por el de pasar mercurio de 100 °C (=373 K) a 0 °C (=273 K), esto implica que la temperatura final es de 0 °C (=273 K).

La masa de hielo y agua (dado que parte del hielo se derretirá calentando el mercurio) permanece a temperatura constante, la entropía perdida es:

$$\Delta S_{\text{hielo+agua}} = \frac{-Q_{\text{Hg}, 100^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}}}{T} = \frac{330}{273} = \underline{1.21 \text{ cal/K}}$$

El cambio de entropía del mercurio viene dado por:

$$\Delta S_{\text{Hg}} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{Hg}, 100^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}}}{T} = \int_{373}^{273} \frac{c_{e,\text{Hg}} m_{\text{Hg}} dT}{T} = 0.033 \cdot 100 \ln \left(\frac{273}{373} \right) = \underline{-1.03 \text{ cal/K}}$$

La entropía total es:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{hielo+agua}} + \Delta S_{\text{Hg}} = \underline{0.18 \text{ cal/K}}$$

- 3º Una viga metálica de 125 kg se encuentra en un ambiente a 12°C y dispuesta para ser colocada en un edificio en construcción. Por un descuido, la viga cae al suelo desde una altura de 24 m sin sufrir daños. Posteriormente la viga se pone en su lugar, a 24 m de altura, usando un motor que consume una potencia de 0.5 kW durante minuto y medio. Calcular el incremento de entropía que ha experimentado el universo.

Solución: Dado que es constante la temperatura, el incremento de entropía es proporcional a la energía perdida en el problema. La energía que se pierde es la potencial que tiene la viga y aquella del motor que no es íntegramente empleada en subir la viga. Procedemos a calcularlas comenzando por la potencial.

$$E_p = mgh = 29400 \text{ J}$$

Esta es la energía potencial que perderá la viga. El trabajo que produce el motor para subir la viga es:

$$W = P \cdot t = 45000 \text{ J}$$

Teniendo en cuenta que de ese trabajo solo 29400 J se usarán para subir otra vez la viga, quedando en forma de energía reutilizable (mientras no se vuelva a caer otra vez), el resto (15600 J) se perderá seguramente en forma de calor. Por tanto la energía total perdida tras la caída de la viga y su posterior colocación es:

$$E = 29400 + 15600 = 45000 \text{ J}$$

La entropía generada (incrementada en el universo) es por tanto:

$$\Delta S = \frac{E}{T} = \frac{45000}{285} = 157.9 \text{ J/K}$$

- 4º Una máquina térmica funciona entre un depósito que contiene $1 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ de agua y un río a temperatura constante de 10 °C. Si la temperatura inicial del depósito es 100 °C, ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que puede realizar la máquina térmica?

Solución: Consideraremos el río como un foco térmico cuya temperatura no cambiará en todo el proceso. En cambio el depósito de agua va a descender su temperatura hasta igualarla con la temperatura del río. Dado que se nos pide calcular el trabajo máximo que puede realizar la máquina térmica que acoplaríamos entre el río y el depósito, esto significa que la máquina realizaría ciclos de Carnot para obtener el máximo trabajo posible, lo cual implica que el incremento de entropía del universo es nulo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{río}} + \Delta S_{\text{deposito}} = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{río}} = -\Delta S_{\text{deposito}}$$

La entropía generada por el depósito es:

$$\Delta S_{\text{deposito}} = \int_{T_{\text{depo}}}^{T_{\text{río}}} \frac{\delta Q_{\text{deposito}}}{T} = \int_{T_{\text{depo}}}^{T_{\text{río}}} \frac{c_e m dT}{T} = 4.18 \cdot 10^9 \int_{373}^{283} \frac{dT}{T} = 4.18 \cdot 10^9 \ln \left(\frac{283}{373} \right) = -1.154 \cdot 10^9 \text{ J/K}$$

El calor desprendido por el depósito es igual al cambio de energía interna experimentado por este:

$$Q_{\text{deposito}} = \Delta U_{\text{deposito}} = mc_e \Delta T = -10^6 \cdot 4180 \cdot 90 = -3.76 \cdot 10^6 \text{ J}$$

La entropía recibida por el río, y por tanto el calor recibido, es:

$$\Delta S_{\text{río}} = -\Delta S_{\text{deposito}} = 1.154 \cdot 10^9 \text{ J/K} \rightarrow Q_{\text{río}} = T_{\text{río}} \cdot \Delta S_{\text{río}} = 3.27 \cdot 10^{11} \text{ J}$$

El trabajo máximo que puede realizar la máquina térmica es:

$$W_{\text{max}} = |Q_{\text{deposito}}| - |Q_{\text{río}}| = 4.92 \cdot 10^{10} \text{ J}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 5° Una masa de 10 g de hielo a 0 °C se ponen en contacto con una fuente térmica a 350.0 K, hasta que alcanza un nuevo estado de equilibrio. Determinar la variación de entropía del agua y del universo sabiendo el calor específico del agua líquida a presión constante $1.00 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y su calor latente de fusión de $80.0 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$.

Solución: El estado de equilibrio es agua líquida a 350 K. El cambio de entropía del agua hasta ese nuevo estado de equilibrio lo determinaremos en dos etapas:

Primera etapa: El hielo se funde a temperatura constante recibiendo calor de la fuente térmica. El cambio de entropía y el calor cedido por la fuente es:

$$Q_{\text{fus}} = L_{\text{fus}} \cdot m = 10 \cdot 80 = 800 \text{ cal} \quad \Delta S_1 = \frac{Q_{\text{fus}}}{T} = \frac{L_{\text{fus}} \cdot m}{T} = \frac{10 \cdot 80}{273} = 2.9 \text{ cal/K}$$

Segunda etapa: El agua líquida sube su temperatura desde los 273 K hasta los 350 K recibiendo calor de la fuente de calor. El cambio de entropía y el calor cedido por la fuente es:

$$Q_{273 \text{ K} \rightarrow 350 \text{ K}} = m \cdot c_e \Delta T = 10 \cdot 1.77 = 770 \text{ cal}$$

$$\Delta S_2 = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{273}^{350} \frac{m \cdot c_e dT}{T} = 10 \cdot 1.77 \ln \left(\frac{350}{273} \right) = 2.48 \text{ cal/K}$$

El cambio total de entropía del agua es:

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \underline{5.38 \text{ cal/K}}$$

El calor total perdido por la fuente es equivalente al ganado por el agua, luego:

$$Q_{\text{fuente}} = -Q_{\text{H}_2\text{O}} = -(Q_{\text{fus}} + Q_{273 \text{ K} \rightarrow 350 \text{ K}}) = -1570 \text{ cal}$$

y su cambio de entropía (recordando que su temperatura es constante) es:

$$\Delta S_{\text{fuente}} = \frac{Q_{\text{fuente}}}{T_{\text{fuente}}} = \frac{-1570}{350} = -4.48 \text{ cal/K}$$

El cambio de entropía del universo es:

$$\Delta S_{\text{Universe}} = \Delta S_{\text{fuente}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{0.9 \text{ cal/K}}$$

- 6° Hallar el cambio de entropía del universo al transferirse 500 J de energía desde un foco de 400 K hasta un foco de 300 K.
Si hay una máquina térmica reversible entre los focos que recibe los 500 J del foco de temperatura 400 K, hallar el trabajo producido.

Solución: En el primer apartado se transfieren 500 J desde el foco a 400 K al foco a 300 K. La entropía generada en cada foco es:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{-500}{400} = -1.25 \text{ J/K} \quad \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{500}{300} = 1.6 \text{ J/K}$$

El cambio de entropía del universo es:

$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \underline{0.416 \text{ J/K}}$$

En el segundo apartado se instala una máquina térmica reversible. Al ser reversible el cambio de entropía total del universo será cero, por tanto:

$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Sabemos que se transfieren 500 J a la máquina desde el foco a 400 K, por tanto el calor transferido por la máquina al foco a 300 K será:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-500}{400} + \frac{Q_2}{300} = 0 \rightarrow Q_2 = 375 \text{ J}$$

El trabajo realizado por la máquina es igual a la diferencia de los valores absolutos de los calores cedido o ganado por los focos:

$$W = |Q_1| - |Q_2| = \underline{125 \text{ J}}$$

- 7º Un mol de gas ideal se comprime isotérmicamente aplicándole una presión constante de 15 atm, desde un volumen de 18.2 L hasta un volumen de 9.85 L a la temperatura de 13.2 °C. Determinar el incremento de entropía que experimenta el gas.

Solución: Es un proceso isoterma. Eso significa según el primer principio que:

$$\delta Q = -\delta W = p dV \rightarrow Q = p(V_2 - V_1) = 125.25 \text{ atm} \cdot \text{L} = 12693 \text{ J}$$

Por tanto el incremento de entropía del sistema es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{12693}{286.36} = \underline{44.3 \text{ J/K}}$$

- 8º Una máquina térmica funciona reversiblemente (ideal) entre 2 focos térmicos, uno de ellos formado por 10^3 Kg de vapor de agua a 100°C, y otro, por 10^3 Kg de hielo a 0°C a la presión de una atmósfera. ¿Cuál es el rendimiento total de la máquina? ¿Qué trabajo podrá producir hasta que se funda todo el hielo? ¿Cuál es el incremento de entropía del universo y de los focos?

Datos: Calor latente de fusión del hielo: $L_{\text{fus}} = 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$.

Calor latente de vaporización del agua: $L_{\text{vap}} = 540 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$.

Solución: La máquina funcionará hasta que se haya producido un equilibrio de temperatura entre los dos focos. Dado que la las masas de agua son iguales es de esperar por el elevado calor latente de vaporización/licuación (L_{vap}) del agua a 100 °C, mucho mas que el de fusión/solidificación (L_{fus}) del agua a 0 °C, todo el hielo se derrita y la masa de agua suba hasta los 100 °C que sería la temperatura de equilibrio, licuándose en ese proceso parte del gas. Hagamos unos cálculos para verificar esta posibilidad:

$$Q_{\text{fus}} = L_{\text{fus}} \cdot m = 8 \cdot 10^7 \text{ cal} \quad Q_{0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}} = mc_e \Delta T = 10 \cdot 10^7 \text{ cal} \quad Q_{\text{vap}} = L_{\text{vap}} \cdot m = 54 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

Siendo tan elevado el calor de vaporización, superior a la suma de los otros dos, es pues deducible que la temperatura de equilibrio es de 100 °C. El calor transferido a la máquina por el foco helado es por tanto:

$$Q_1 = Q_{\text{fus}} + Q_{0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}} = 18 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

Al saber que la maquina es reversible o ideal, es fácil suponer que el incremento de entropía del universo es nulo. Esto supone que la entropía ganada por un foco es igual a la entropía perdida por el otro. El incremento de entropía del foco 1 (el del hielo) lo calcularemos en dos etapas:

1ª etapa: Es un proceso isoterma ya que el hielo se está fundiendo mientras se le suministra calor, su incremento de entropía es:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_{\text{fus}}}{T_1} = \frac{8 \cdot 10^7}{273} = 2.93 \cdot 10^5 \text{ cal/K}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

2ª etapa: Proceso a temperatura variable, desde 0 °C (= 273 K) hasta los 100 °C (= 373 K).

$$\Delta S_{II} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = mc_e \int_{273}^{373} \frac{dT}{T} = 10^6 \cdot 1 \cdot \ln\left(\frac{373}{273}\right) = 3.12 \cdot 10^5 \text{ cal/K}$$

La entropía total del foco 1 y del foco 2 es por tanto:

$$\Delta S_I = \Delta S_1 + \Delta S_{II} = \underline{6.05 \cdot 10^5 \text{ cal/K}} \quad \Delta S_2 = -\Delta S_1 = \underline{-6.05 \cdot 10^5 \text{ cal/K}}$$

Dado que el foco 2 permanece en todo momento a temperatura constante, es posible conocer el calor total que se le transfirió:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} \rightarrow Q_2 = \Delta S_2 \cdot T_2 = (-6.05 \cdot 10^5) \cdot 373 = -22.56 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

Por tanto el trabajo realizado por la maquina es:

$$W = |Q_2| - |Q_1| = \underline{4.57 \cdot 10^7 \text{ cal}}$$

El rendimiento de la máquina es por tanto:

$$\eta = \frac{W}{|Q_2|} = \frac{4.57 \cdot 10^7}{22.56 \cdot 10^7} = \underline{0.203}$$

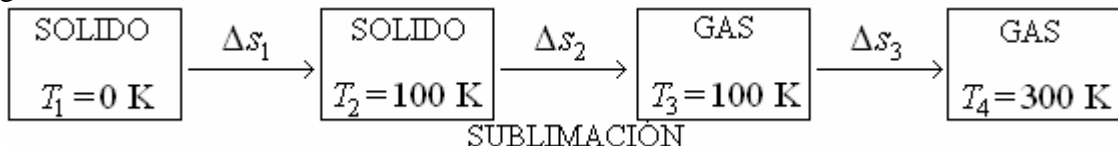
Rendimiento del 20.3 %.

- 9º Calcular la entropía molar de un gas B a 300K y una atmósfera de presión, sabiendo que ese compuesto es sólido por debajo de 100 K, y que sublima a esa temperatura cuando la presión es de 1 bar, con una entalpía de sublimación de 2000 cal/mol.

Datos: $c_p(s) = 2.5 \cdot 10^{-4} T^3 - 2.4 \cdot 10^{-10} T^6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$

$$c_p(g) = 6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Solución: Dado que conocemos como crece su calor específico (a presión constante) en estado sólido. Para calcular su entropía lo describiremos tres etapas tal y como indica la figura:



La entropía molar es por tanto:

$$s = s_0 + \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3$$

Calculemos la producción de cada etapa:

Primera etapa: Evolución del sólido desde 0 K hasta 100 K.

$$\begin{aligned} \Delta s_1 &= \int_i^f \frac{\delta q}{T} = \int_0^{100} \frac{c_p(s) dT}{T} = \int_0^{100} \frac{(2.5 \cdot 10^{-4} T^3 - 2.4 \cdot 10^{-10} T^6) dT}{T} = \dots \\ &= \left[\frac{2.5 \cdot 10^{-4} T^3}{3} - \frac{2.4 \cdot 10^{-10} T^6}{6} \right]_0^{100} = \frac{2.5 \cdot 10^{-4} \cdot 100^3}{3} - \frac{2.4 \cdot 10^{-10} \cdot 100^6}{6} = 43.3 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Segunda etapa: Proceso isoterma, el sólido sublima y se convierte en el gas B.

$$\Delta s_2 = \frac{q}{T_2} = \frac{2000}{100} = 20 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Tercera etapa: Evolución del sólido desde 100 K hasta 200 K.

$$\Delta s_1 = \int_i^f \frac{\delta q}{T} = \int_{100}^{300} \frac{c_p(g) dT}{T} = \int_{100}^{300} \frac{6 \cdot dT}{T} = 6 \ln\left(\frac{300}{100}\right) = 6.6 \text{ cal/k} \cdot \text{mol}$$

Por tanto:

$$s = s_0 + \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3 = s_0 + 69.9$$

Dado que el gas convertido en sólido es puro, y tal vez forme sólidos cristalinos perfectos, entonces el valor de s_0 es con seguridad cero, por esto la entropía molar del gas a 300 K es:

$$s = \underline{69.9 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}}$$

- 10°** Un mol de gas ideal monoatómico a la temperatura de 399 K y 4 bar de presión, se encuentra encerrado en un cilindro de paredes adiabáticas provisto de un pistón no conductor del calor. Determinar la variación de entropía del gas al expandirse bruscamente contra una presión exterior de 1 bar.

Solución: Convertimos en atmósferas las presiones.

$$p_i = 3.949 \text{ atm}$$

$$p_f = 0.987 \text{ atm}$$

Como es una expansión brusca, es una expansión irreversible, y además cambian las tres variables p, V y T . Para poder determinar el nuevo estado de equilibrio, recurrimos al primer principio de la termodinámica y a la ecuación del gas ideal (con $n = 1$ moles):

$$dU = \delta Q + \delta W \quad pV = RT$$

Sabiendo que no es posible el intercambio de calor con el exterior, y que es una expansión a presión constante p_f :

$$dU = \delta W \rightarrow C_v \Delta T = -p_f (V_f - V_i) \rightarrow C_v (T_f - T_i) = -p_f (V_f - V_i)$$

$$\frac{3}{2} R (T_f - T_i) = -p_f (V_f - V_i) = -RT_f + p_f \frac{RT_i}{p_i} \rightarrow \frac{3}{2} (T_f - T_i) = -T_f + p_f \frac{T_i}{p_i}$$

$$5T_f - 3T_i = 2 \frac{p_f}{p_i} T_i \rightarrow T_f = \frac{2}{5} \frac{p_f}{p_i} T_i + \frac{3}{5} T_i = \frac{2 \cdot 0.987}{5 \cdot 3.949} \cdot 399 + \frac{3}{5} \cdot 399 = 279.29 \text{ K}$$

Una vez conocida la temperatura final del gas, determinamos el valor del volumen final e inicial:

$$V_i = \frac{RT_i}{p_i} = \frac{0.082 \cdot 399}{3.949} = 8.285 \text{ L}$$

$$V_f = \frac{RT_f}{p_f} = \frac{0.082 \cdot 279.29}{0.987} = 23.203 \text{ L}$$

Ahora ya podemos conocer el cambio de entropía del sistema:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = C_v \frac{dT}{T} - \frac{pdV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = C_v \int_{399}^{279.29} \frac{dT}{T} + R \int_{8.285}^{23.203} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \frac{3}{2} 8.31 \cdot \ln \left(\frac{279.29}{399} \right) + 8.31 \cdot \ln \left(\frac{23.203}{8.285} \right) = -4.446 + 8.558 = \underline{4.112 \text{ J/K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 11°** Un número n de moles de un gas ideal experimentan una expansión libre y adiabática en el vacío (experimento de Joule). Expresar en términos de la temperatura y volumen inicial y final el incremento de entropía del sistema. Calcular cuanto vale la entropía molar si el volumen final es doble que el volumen inicial.

Solución: Al ser una expansión en vacío no se produce ningún cambio en la energía interna del gas, luego es un proceso a temperatura constante. El primer principio de la termodinámica nos establece entonces que:

$$\delta Q = -\delta W = pdV$$

Y por tanto:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} pdV = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

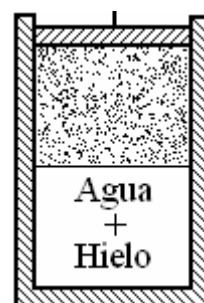
Si el volumen final es doble que el inicial, entonces la entropía molar es:

$$\Delta s = \frac{\Delta S}{n} = R \ln \left(\frac{2V_i}{V_i} \right) = 8.31 \cdot \ln 2 = \underline{5.76 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}$$

- 12°** Un cilindro vertical de paredes adiabáticas y provisto de un pistón no conductor del calor, está dividido por una pared fija y diatérmica. La parte superior contiene 10 moles de un gas ideal y la inferior una mezcla en equilibrio a 1.013 bar de 100 g de agua y 100 g de hielo. Se introduce lentamente el pistón hacia dentro hasta que la presión del gas se duplica. ¿Cuál es la variación de entropía del gas, de la mezcla y del universo en este proceso?

Solución: La situación de equilibrio inicial nos indica que la temperatura inicial es de 0 °C ya que una mezcla de agua + hielo solo coexiste a esa temperatura a la presión de 1.013 bar = (1 atm). Antes de abordar la resolución del problema, comprobaremos si el calor necesario para fundir el hielo es mayor que el proceso isoterma (con $T = 273 \text{ K}$) de comprimir el gas de la parte de arriba:

$$W = - \int_V^{V/2} pdV = -nRT \int_V^{V/2} \frac{dV}{V} = nRT \ln 2 = 15725 \text{ J}$$



El calor necesario para fundir el hielo es igual a:

$$Q_f = L_f \cdot m = 33440 \text{ J}$$

Esto significa que todo el proceso es isoterma. La entropía perdida por el gas por el traspaso en forma de calor a la masa de agua + hielo proveniente del trabajo suministrado por el exterior es:

$$\Delta S_{\text{gas}} = \frac{-Q}{T} = \frac{-W}{T} = -\frac{15725}{273} = \underline{-57.6 \text{ J/K}}$$

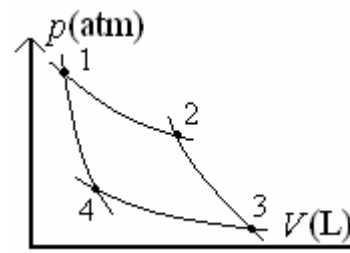
La entropía ganada por el agua + hielo es:

$$\Delta S_{\text{agua+hielo}} = \frac{Q}{T} = \frac{15725}{273} = \underline{57.6 \text{ J/K}}$$

La entropía del universo es:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{agua+hielo}} = \underline{0}$$

- 13º Un mol de gas ideal monoatómico recorre un ciclo de Carnot reversible, como el indicado en la figura, con $V_1 = 20 \text{ L}$, $V_2 = 40 \text{ L}$, $T_1 = 300 \text{ K}$ y $T_3 = 200 \text{ K}$.
Calcúlense Δp , ΔV , ΔT , ΔU , ΔH y ΔS en cada etapa del ciclo.



Solución: Mediante la ecuación de estado del gas ideal y de las adiabáticas, determinamos los valores de las variables p , V y T :

$$pV = RT \quad VT^{\gamma-1} = cte$$

Al ser gas monoatómico $\gamma = 1.67$.

El estado 1 es el estado inicial, luego los valores p , V y T son:

$$T_1 = 300 \text{ K} \quad V_1 = 20 \text{ L} \quad p_1 = \frac{RT_1}{V_1} = 1.23 \text{ atm}$$

Al estado 2 se llega mediante un proceso isoterma desde el estado 1:

$$T_1 = T_2 = 300 \text{ K} \quad V_2 = 40 \text{ L} \quad p_2 = \frac{RT_2}{V_2} = 0.615 \text{ atm}$$

Al estado 3 se llega mediante un proceso adiabático desde el estado 2:

$$T_3 = 200 \text{ K} \quad V_2 T_2^{\gamma-1} = V_3 T_3^{\gamma-1} \rightarrow V_3 = 52.49 \text{ L} \quad p_3 = \frac{RT_3}{V_3} = 0.312 \text{ atm}$$

Al estado 4 se llega mediante un proceso isoterma desde el estado 3 y está conectado con el 1 mediante un proceso adiabático:

$$T_4 = 200 \text{ K} \quad V_4 T_4^{\gamma-1} = V_1 T_1^{\gamma-1} \rightarrow V_4 = 26.24 \text{ L} \quad p_4 = \frac{RT_4}{V_4} = 0.625 \text{ atm}$$

Tras estos cálculos podemos calcular los cambios de cada una de las variables en las respectivas etapas.

Etapas 1 a 2:

$$\begin{aligned} \Delta T_{1 \rightarrow 2} &= 0 & \Delta V_{1 \rightarrow 2} &= 20 \text{ L} & \Delta p_{1 \rightarrow 2} &= -0.615 \text{ atm} \\ \Delta U_{1 \rightarrow 2} &= C_v \Delta T_{1 \rightarrow 2} = \frac{3}{2} R \Delta T_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ J} & \Delta H_{1 \rightarrow 2} &= C_p \Delta T_{1 \rightarrow 2} = \frac{5}{2} R \Delta T_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ J} \\ \Delta S_{1 \rightarrow 2} &= \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{W_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 5.76 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Etapas 2 a 3:

$$\begin{aligned} \Delta T_{2 \rightarrow 3} &= -100 \text{ K} & \Delta V_{2 \rightarrow 3} &= 12.49 \text{ L} & \Delta p_{2 \rightarrow 3} &= -0.303 \text{ atm} \\ \Delta U_{2 \rightarrow 3} &= C_v \Delta T_{2 \rightarrow 3} = \frac{3}{2} R \Delta T_{2 \rightarrow 3} = -1246.5 \text{ J} \\ \Delta H_{2 \rightarrow 3} &= C_p \Delta T_{2 \rightarrow 3} = \frac{5}{2} R \Delta T_{2 \rightarrow 3} = -2077.5 \text{ J} \end{aligned}$$

Por ser un proceso adiabático reversible $\Delta S_{2 \rightarrow 3} = 0$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Etapas 3 a 4:

$$\begin{aligned}\Delta T_{3 \rightarrow 4} &= 0 & \Delta V_{3 \rightarrow 4} &= -26.25 \text{ L} & \Delta p_{3 \rightarrow 4} &= 0.313 \text{ atm} \\ \Delta U_{3 \rightarrow 4} &= C_v \Delta T_{3 \rightarrow 4} = \frac{3}{2} R \Delta T_{3 \rightarrow 4} = 0 \text{ J} & \Delta H_{3 \rightarrow 4} &= C_p \Delta T_{3 \rightarrow 4} = \frac{5}{2} R \Delta T_{3 \rightarrow 4} = 0 \text{ J} \\ \Delta S_{3 \rightarrow 4} &= \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{T} = \frac{W_{3 \rightarrow 4}}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_4}^{V_3} p dV = \frac{1}{T} \int_{V_4}^{V_3} \frac{RT}{V} dV = R \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) = -5.76 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Etapas 4 a 1:

$$\begin{aligned}\Delta T_{4 \rightarrow 1} &= 100 \text{ K} & \Delta V_{4 \rightarrow 1} &= 12.49 \text{ L} & \Delta p_{4 \rightarrow 1} &= -0.303 \text{ atm} \\ \Delta U_{4 \rightarrow 1} &= C_v \Delta T_{4 \rightarrow 1} = \frac{3}{2} R \Delta T_{4 \rightarrow 1} = 1246.5 \text{ J} \\ \Delta H_{4 \rightarrow 1} &= C_p \Delta T_{4 \rightarrow 1} = \frac{5}{2} R \Delta T_{4 \rightarrow 1} = 2077.5 \text{ J} \\ \text{Por ser un proceso adiabático reversible } \Delta S_{4 \rightarrow 1} &= 0\end{aligned}$$

14° Un mol de gas ideal se expande isotérmicamente, a 27 °C, desde 20 a 40 litros en tres procesos diferentes:

- El primero se efectúa, de forma reversible, reduciendo lentamente la presión sobre el pistón hasta que se alcanza el valor final p_{ext} .
- En el segundo, la presión disminuye bruscamente hasta su valor final p_{ext} .
- En el tercero, el gas ocupa inicialmente un volumen de 20 litros; repentinamente y por rotura de una fina membrana, se deja que se expanda en el vacío hasta los 40 litros restantes.

Calcúlense en cada proceso Q , W , ΔU y ΔS del gas, del foco y del sistema total aislado adiabáticamente (gas+foco).

Solución: Primero determinamos las presiones de los estados inicial y final de equilibrio:

$$p_i = \frac{RT}{V_i} = 1.23 \text{ atm} \quad p_f = \frac{RT}{V_f} = 0.615 \text{ atm}$$

a) Reducción lenta de la presión (isoterma reversible). El trabajo es:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 1728 \text{ J}$$

Al ser expansión isoterma de un gas ideal, esto significa que el incremento de energía interna es cero. Por el primer principio estableceremos por tanto:

$$Q = W = 1728 \text{ J}$$

El cambio de entropía de este proceso es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = 5.76 \text{ J/K}$$

b) El gas se expande en este caso a presión exterior constante, el trabajo es por tanto:

$$W = p_f (V_f - V_i) = 0.615 \cdot (40 - 20) = 1240 \text{ J}$$

El cambio de energía interna vuelve a ser cero ya que las temperaturas iniciales y finales son idénticas. Por tanto el calor es:

$$Q = W = 1240 \text{ J}$$

La entropía es:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = - \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \underline{5.76 \text{ J/K}}$$

c) El gas se expande 20 L en vacío. Aquí el trabajo es nulo, nulo también es el cambio de energía interna al ser constante la temperatura, y el calor también es cero por el primer principio. Pero el cambio de entropía es:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = - \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \underline{5.76 \text{ J/K}}$$

Aunque Q y W sean cero, los δQ y δW no son diferenciales exactas y pueden no ser nulos.

- 15° Cierta sistema hidrostático tiene isothermas dadas por $pV^2 = \text{cte}$ y una energía interna dada por $U = pV/2$. Dicho sistema describe un ciclo $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ en tres etapas, siendo el proceso $A \rightarrow B$ adiabático reversible, el proceso $B \rightarrow C$ adiabático irreversible y el proceso $C \rightarrow A$ isoterma reversible. Calcúlese el calor intercambiado por el sistema y el cambio de entropía de este en cada uno de los procesos, en función de las coordenadas de cada punto.

Solución: En la etapa de $A \rightarrow B$ al ser adiabática reversible no existe intercambio de calor y el incremento de entropía es nulo. En la segunda etapa $B \rightarrow C$, que es adiabática irreversible tampoco se intercambia calor con los alrededores, pero la entropía es distinta de cero. No tenemos forma exacta de calcularla con los datos de la etapa $B \rightarrow C$. En la última etapa $C \rightarrow A$ estamos ante un proceso isoterma reversible, que devuelve al punto de partida al sistema hidrostático. En este proceso:

$$Q_{C \rightarrow A} = \Delta U_{C \rightarrow A} - W_{C \rightarrow A}$$

Donde:

$$\Delta U_{C \rightarrow A} = U_A - U_C = \frac{p_A V_A}{2} - \frac{p_C V_C}{2}$$

Teniendo en cuenta la ecuación que describe las isothermas:

$$pV^2 = p_A V_A^2 = p_C V_C^2 = \text{cte}$$

Determinamos el trabajo en la etapa $C \rightarrow A$:

$$\begin{aligned} W_{C \rightarrow A} &= \int_{V_C}^{V_A} p dV = p_C V_C^2 \int_{V_C}^{V_A} \frac{dV}{V^2} = p_C V_C^2 \left[\frac{-1}{V} \right]_{V_C}^{V_A} = p_C V_C^2 \left(\frac{1}{V_C} - \frac{1}{V_A} \right) = \frac{p_C V_C^2}{V_C} - \frac{p_C V_C^2}{V_A} = \dots \\ &\dots = p_C V_C - \frac{p_C V_C^2}{V_A} = p_C V_C - \frac{p_A V_A^2}{V_A} \rightarrow \boxed{W_{C \rightarrow A} = p_C V_C - p_A V_A} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$Q_{C \rightarrow A} = \Delta U_{C \rightarrow A} + W_{C \rightarrow A} = \frac{p_A V_A}{2} - \frac{p_C V_C}{2} + p_C V_C - p_A V_A = \frac{p_C V_C}{2} - \frac{p_A V_A}{2} = \frac{p_C V_C - p_A V_A}{2}$$

La entropía de este proceso (isoterma $C \rightarrow A$) es:

$$\Delta S_{C \rightarrow A} = \frac{Q_{C \rightarrow A}}{T_A} \rightarrow \boxed{\Delta S_{C \rightarrow A} = \frac{p_C V_C - p_A V_A}{2T_A}}$$

Dado que el proceso total $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ es reversible, el balance total de entropía es nulo para el sistema hidrostático, y que la entropía perdida en el proceso $C \rightarrow A$ es equivalente a la entropía ganada por $B \rightarrow C$, por tanto:

$$\boxed{\Delta S_{B \rightarrow C} = -\Delta S_{C \rightarrow A} = \frac{p_A V_A - p_C V_C}{2T_A}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

16° Un sistema tiene una capacidad calorífica a volumen constante dada por:

$$C_V = AT^2$$

donde $A = 0.0418 \text{ J}\cdot\text{K}^{-3}$. El sistema se encuentra inicialmente a 200°C y puede ser enfriado a 0°C mediante uno u otro de los siguientes procesos:

- a) Por contacto directo con un foco térmico a esa temperatura.
- b) Haciendo funcionar una máquina térmica reversible entre el sistema y el foco térmico.

Determinése, en cada caso, el trabajo obtenido y los cambios de entropía del sistema, del foco y del universo.

Solución: En el primer proceso tenemos que por contacto directo el cambio de energía interna experimentado por el sistema es igual al calor transferido. No se convierte nada en trabajo, ya que no experimenta un cambio de volumen ni existe una máquina térmica que convierta calor en trabajo. Luego:

$$\Delta U = Q = \int_{473}^{273} AT^2 dT = A \left[\frac{T^3}{3} \right]_{473}^{273} = 0.0418 \left[\frac{273^3}{3} - \frac{473^3}{3} \right] = -1.191 \cdot 10^6 \text{ J}$$

El cambio de entropía experimentado por el sistema, el foco y el universo es por tanto:

$$\Delta S_S = \int_{473}^{273} \frac{\delta Q}{T} = \int_{473}^{273} \frac{AT^2}{T} dT = A \int_{473}^{273} T dT = A \left[\frac{T^2}{2} - \frac{T^2}{2} \right]_{473}^{273} = -3118 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F} = \frac{-Q_S}{T_F} = \frac{1.191 \cdot 10^6}{273} = 4362 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_U = \Delta S_F + \Delta S_S = -2079 + 4369 = 1244 \text{ J/K}$$

En el segundo proceso nos encontramos con que parte del calor transferido a la máquina térmica es convertido en trabajo y el resto cedido en forma de calor. Por tanto el calor cedido por el sistema menos el calor cedido al foco es igual al trabajo:

$$|Q_S| - |Q_F| = W$$

Dado que es una máquina reversible la entropía del universo es cero, por tanto la entropía ganada al absorber calor del sistema es igual a la entropía perdida al desprender el calor al foco (de igual magnitud pero signo contrario según los convenios de signos):

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_F = 0 \rightarrow \Delta S_F = -\Delta S_S \rightarrow \Delta S_F = - \int_{473}^{273} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{473}^{273} \frac{AT^2}{T} dT = 3118 \text{ J/K}$$

Por tanto el calor cedido al foco es:

$$Q_F = T \cdot \Delta S_F = 8.51 \cdot 10^5 \text{ J}$$

El trabajo es por tanto:

$$W = |Q_S| - |Q_F| = 1.191 \cdot 10^6 - 8.51 \cdot 10^5 = 3.4 \cdot 10^5 \text{ J}$$

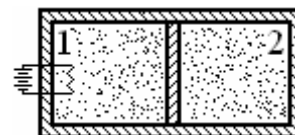
- 17º Un recipiente cilíndrico cerrado, de paredes adiabáticas y 10 litros de volumen, está dividido en dos partes por un pistón interno, también adiabático, que se puede mover sin rozamiento. En cada parte hay la misma cantidad de gas ideal diatómico, estando inicialmente ambos gases a la misma temperatura (27 °C) y presión (71 cm de Hg). La parte izquierda tiene un dispositivo calefactor que permite calentar lentamente su contenido. Se pone éste en funcionamiento, durante un cierto tiempo, y se observa que, como consecuencia de ello, el valor de la presión en el sistema se triplica. Calcúlense:
- La temperatura y el volumen, en el estado final de cada uno de los gases.
 - La cantidad de calor absorbida por el gas de la izquierda.
 - El cambio de entropía total del sistema.

Solución: En primer lugar pasaremos a atmósferas las presiones, a kelvin las temperaturas y determinaremos el número de moles de gas que tenemos encerrado en cada parte del cilindro:

$$p_i = 71 \text{ cm de Hg} = 0.934 \text{ atm} \quad T_i = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K} \quad V_i = V_{i,1} = V_{i,2} = 5 \text{ L}$$

$$n = \frac{p_i V_i}{RT_i} = 0.19 \text{ moles (en cada parte del cilindro)}$$

Consideraremos que la parte de la izquierda con el dispositivo calefactor es la región 1 y la otra la región 2, tal como indica el dibujo. Como podemos ver, el gas de la región 2 se comprimirá adiabáticamente.



- a) Sabiendo que la presión final se triplica, Calcularemos el volumen final de la parte 2:

$$p_i V_{i,2}^\gamma = p_f V_{f,2}^\gamma = \text{cte} \rightarrow V_{f,2} = \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{1/\gamma} V_{i,2} = \left(\frac{1}{3} \right)^{1/1.4} \cdot 5 = 2.28 \text{ L}$$

Luego el volumen y la temperatura final de cada parte del cilindro es:

$$V_{f,1} = 10 - V_{f,2} = 7.72 \text{ L} \quad T_{f,1} = \frac{p_f V_{f,1}}{nR} = 1388 \text{ K} \quad T_{f,2} = \frac{p_f V_{f,2}}{nR} = 410 \text{ K}$$

- b) La cantidad de calor absorbida por el gas de la izquierda es igual a la diferencia entre la energía interna ganada por el gas de la parte 1 del cilindro menos el incremento de energía interna ganada por el gas de la parte 2 del cilindro. O sea:

$$Q = \Delta U_1 - \Delta U_2 = C_V \Delta T_1 - C_V \Delta T_2 = \frac{5}{2} nR (T_{f,1} - T_i) - \frac{5}{2} nR (T_{f,2} - T_i) = 3860 \text{ J}$$

- c) El gas de la parte 2 experimenta una expansión adiabática reversible, esto significa que no incrementa su entropía. En cambio el gas de la parte 1 recibe una cantidad de calor, y a medida que lo va recibiendo lo va convirtiendo en energía interna y trabajo al mismo tiempo que sube su temperatura. Luego:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{i,1}^{f,1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{i,1}^{f,1} \frac{dU}{T} - \int_{V_{i,1}}^{V_{f,1}} \frac{\delta W}{T} = \frac{5}{2} nR \int_{T_i}^{T_{f,1}} \frac{dT}{T} - nR \int_{V_{i,1}}^{V_{f,1}} \frac{pdV}{V} = \\ &\dots = nR \left[\frac{5}{2} \ln \left(\frac{T_{f,1}}{T_{i,1}} \right) - \ln \left(\frac{V_{f,1}}{V_{i,1}} \right) \right] = 5.36 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 18°** Un cilindro de paredes adiabáticas, provisto de un pistón también adiabático, está dividido en dos compartimentos, I y II, por una pared fija y diatérmica, conteniendo cada uno de ellos un mol de gas ideal monoatómico. Inicialmente el pistón se fija en una posición tal que $V_I = V_{II}$, siendo $p_I = 5 \text{ atm}$ y $T_I = 300 \text{ K}$. Se suelta el pistón, expansionándose el gas I contra una presión exterior constante de 1 atm. Determinar los cambios de energía interna, entalpía, entropía de cada uno de los gases de los compartimentos y la entropía del universo.

Solución: Por los datos del problema sabemos que la presión final para el compartimento I va a ser de una atmósfera. Del compartimento II sabemos que su volumen no va a cambiar. Antes de continuar calcularemos los volúmenes iniciales de los dos compartimentos.

$$V_{II} = V_I = \frac{nRT_I}{p_I} = 4.92 \text{ L}$$

Sabemos por el primer principio de la termodinámica, que cada compartimento experimenta una variación de energía interna igual a:

$$I \rightarrow \Delta U_I = -Q + W \quad \quad \quad II \rightarrow \Delta U_{II} = Q$$

Esto significa que:

$$\Delta U_I = -\Delta U_{II} + W \rightarrow W = \Delta U_I + \Delta U_{II}$$

Dado que ambos gases tendrán temperaturas iniciales y finales iguales, entonces tendrán incrementos de energía interna también iguales:

$$W = \Delta U_I + \Delta U_{II} = \Delta U_I + \Delta U_I = 2\Delta U_I = 3nR(T_f - 300)$$

Dado que el gas del compartimento I se va a expandir a presión exterior constante:

$$W = p_{I,f}(V_{I,f} - V_{I,i}) = p_{I,f}(V_{I,f} - 4.92) = 3nR(T_f - 300)$$

Y según la ecuación de estado del gas ideal:

$$p_{I,f}V_{I,f} = nRT_f$$

Por tanto:

$$-nRT_f + 4.92 \cdot p_{I,f} = 3nR(T_f - 300) \rightarrow -T_f + \frac{4.92}{0.082} = 3(T_f - 300) \rightarrow T_f = 240 \text{ K}$$

El volumen final del compartimento I es:

$$V_{I,f} = \frac{nRT_f}{p_{I,f}} = 19.68 \text{ L}$$

El incremento de la entalpía y la energía interna es:

$$\Delta U_I = \Delta U_{II} = C_V \Delta T = 1.5nR(T_f - T_i) = 748 \text{ J}$$

$$\Delta H_I = \Delta H_{II} = C_p \Delta T = 2.5nR(T_f - T_i) = 1246 \text{ J}$$

El cambio de entropía de cada compartimento es:

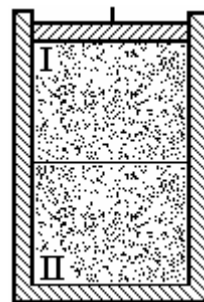
$$\Delta S_I = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU}{T} + \int_{V_{I,i}}^{V_{I,f}} \frac{pdV}{T} = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_{I,i}}^{V_{I,f}} \frac{dV}{V} = nR \left(1.5 \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + \ln \left(\frac{V_{I,f}}{V_{I,i}} \right) \right) = 8.74 \text{ J/K}$$

El cambio de entropía del compartimento II es:

$$\Delta S_{II} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU}{T} = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = 1.5nR \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -2.78 \text{ J/K}$$

El cambio de entropía del universo es:

$$\Delta S_u = \Delta S_I + \Delta S_{II} = 5.96 \text{ J/K}$$



- 19° Determinar la diferencia de entropía que existe entre 1.00 g de agua líquida a 15 °C y a 1 atm de presión, y la misma masa pero de vapor de agua a 150 °C a 1 atm de presión.

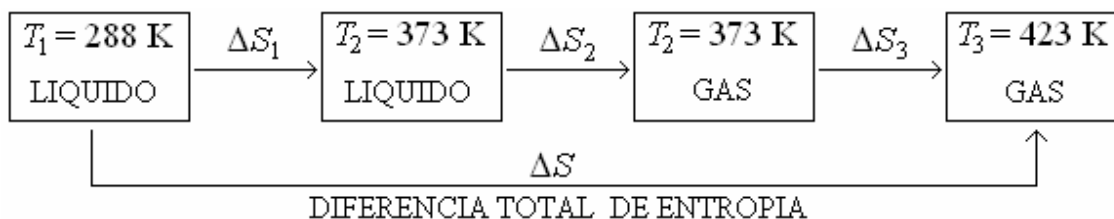
Datos: Calor específico del agua: $c_1 = 0.998 + 1.16 \cdot 10^{-4}(T - 30.8) \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Calor específico del vapor: $c_2 = 0.480 - 2.25 \cdot 10^{-4}(T - 373) \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Calor latente de vaporización: $L = 540 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$.

Temperatura normal de ebullición del agua: 100.0 °C

Solución: Pensaremos que este proceso se realiza en tres etapas isóbaras, una de ellas isotermia por ser transición de fase. El siguiente dibujo esquemático muestra



El cambio de entropía del primer proceso es:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_1 dT}{T} = \int_{288}^{373} \left(\frac{0.998 + 1.16 \cdot 10^{-4}(T - 30.8)}{T} \right) dt = \dots$$

$$\dots = 0.998 \ln \left(\frac{373}{288} \right) + 1.16 \cdot 10^{-4} \cdot 75 - 30.8 \cdot 1.16 \cdot 10^{-4} \ln \left(\frac{373}{288} \right) = 0.267 \text{ cal/K}$$

El segundo proceso es isoterma (transición de fase), el cambio de entropía es:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{L \cdot m}{T_2} = \frac{540}{373} = 1.447 \text{ cal/K}$$

Y el cambio de entropía del último proceso es:

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{\delta Q_2}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{mc_2 dT}{T} = \int_{373}^{423} \left(\frac{0.480 - 2.25 \cdot 10^{-4}(T - 373)}{T} \right) dt = \dots$$

$$\dots = 0.480 \ln \left(\frac{423}{373} \right) - 2.25 \cdot 10^{-4} \cdot 50 + 373 \cdot 2.25 \cdot 10^{-4} \ln \left(\frac{423}{373} \right) = 0.060 \text{ cal/K}$$

La diferencia de entropía total es:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \underline{1.774 \text{ cal/K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

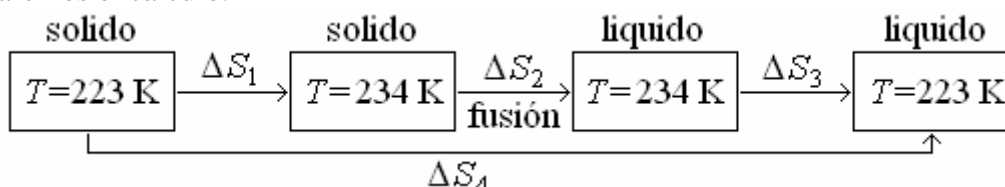
- 20° Calcúlese la diferencia entre las entropías molares del mercurio líquido subenfriado y el mercurio sólido, ambos a -50 °C y 1.013 bar de presión. El punto de fusión del mercurio es de -39 °C y su calor de fusión a esta temperatura es de $2340.8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Datos: Calores molares a presión constante del mercurio:

Sólido es $c_p(s) = 26.75\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Mercurio líquido $c_p(l) = 29.68 - 6.69\cdot 10^{-3}\cdot T\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Solución: Siguiendo el siguiente esquema gráfico nos haremos una idea de cómo realizaremos el cálculo:



Como podemos deducir, la entropía total del proceso directo de ir de mercurio sólido a $223\text{ K} = -50\text{ °C}$ a mercurio líquido subenfriado a la misma temperatura va a ser ΔS_4 .

Como la entropía es función de estado, esto significa que:

$$\Delta S_4 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Por tanto debemos calcular las entropías de cada uno de los procesos termodinámicos que tendrían lugar desde mercurio sólido a 223 K hasta mercurio líquido subenfriado a idéntica temperatura:

$$\Delta S_1 = \int_{223}^{234} \frac{\delta Q}{T} = \int_{223}^{234} \frac{c_p dT}{T} = 26.75 \cdot \ln\left(\frac{234}{223}\right) = 1.288\text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T} = \frac{2340.8}{234} = 10.003\text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= \int_{234}^{223} \frac{\delta Q}{T} = \int_{234}^{223} \frac{c_p dT}{T} = \int_{234}^{223} \frac{29.68 - 6.69\cdot 10^{-3} T}{T} dT = \left[29.68 \cdot \ln T - 6.69\cdot 10^{-3} \cdot T \right]_{234}^{223} = \dots \\ &\dots = 29.68 \cdot \ln\left(\frac{223}{234}\right) - 6.69\cdot 10^{-3} \cdot (223 - 234) = -1.355\text{ J/mol}\cdot\text{K} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\Delta S_4 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 1.288 + 10.003 - 1.355 = \underline{\underline{9.94\text{ J/mol}\cdot\text{K}}}$$

- 21° Una máquina térmica reversible funciona entre tres focos térmicos de temperaturas $T_1 = 500\text{ K}$, $T_2 = 400\text{ K}$ y $T_3 = 300\text{ K}$ (tomando calor de los dos primeros y desprendiendo calor al tercero). Si en un ciclo realiza un trabajo de 3616 kJ y del primer foco absorbe la cantidad de calor $Q_1 = 2926\text{ kJ}$, calcule:

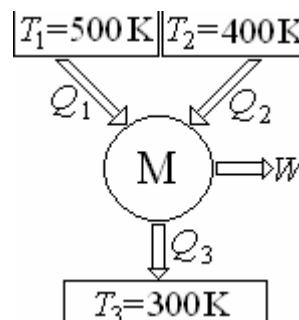
- las cantidades de calor intercambiadas con los otros dos focos.
- El rendimiento del ciclo.

Solución: El dibujo de la derecha nos muestra esquemáticamente el funcionamiento de la máquina térmica. Del mismo es posible deducir que:

$$Q_1 + Q_2 - Q_3 = W$$

Se van a considerar que todos los calores son positivos, tanto los desprendidos como los absorbidos.

Dado que es una máquina reversible, el balance total de la producción de entropía en la máquina tras un ciclo es cero.



$$\Delta S_{\text{máquina}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0$$

Consideraremos que ΔS_3 va a ser negativa, ya que es la entropía perdida por la máquina.

- Teniendo presente los datos del problema y las ecuaciones energéticas y de entropía determinadas anteriormente, calculamos ahora el calor cedido a la máquina por el primer foco y el ganado por el segundo foco:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 + Q_2 - Q_3 &= W \\ \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} Q_1 + Q_2 - Q_3 &= W \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_3}{T_3} &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} 2926 + Q_2 - Q_3 &= 3616 \\ \frac{2926}{500} + \frac{Q_2}{400} - \frac{Q_3}{300} &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} Q_2 &= \underline{9782.4\text{ kJ}} \\ Q_3 &= \underline{9092.4\text{ kJ}} \end{aligned}$$

- El rendimiento del ciclo es igual al trabajo dividido por el calor desprendido por los focos:

$$\eta = \frac{W}{Q_1 + Q_2} = \underline{0.284}$$

- 22° Calcular ΔS cuando se mezcla 1 mol de N_2 con 3 moles de O_2 a 25°C y una atmósfera de presión, siendo la presión final de una atmósfera.

Solución: El cambio de entropía es básicamente debido a una entropía de mezcla, que responde a la expresión:

$$\Delta S_M = -n_{\text{total}} R (x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2})$$

Donde x_{O_2} y x_{Ar} son las fracciones molares de cada gas, cuyos valores son:

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} = 0.75 \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} = 0.25$$

Por tanto:

$$\Delta S_M = -n_{\text{total}} R (x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2}) = \underline{18.70\text{ J/K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

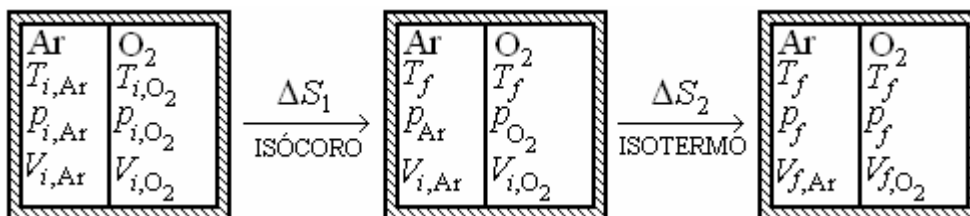
- 23°** Un recipiente cilíndrico de paredes rígidas y adiabáticas se halla dividido en dos partes por medio de un tabique adiabático y fijo. El recinto de la izquierda contiene 2 moles de de argón ($c_V = 1.5R$) a 1 atm y 300 K y el de la derecha 3 moles de O_2 ($c_V = 2.5R$) a 0.5 atm y 350 K. Se supone que tanto los gases por separado como mezclados se comportan idealmente.

- Se sustituye el tabique que separa los dos gases por otro diatermo y móvil y el sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio. Determinése la temperatura y presión finales, así como la variación de entropía.
- Si, partiendo del estado inicial, se suprime el tabique, los gases se mezclan hasta conseguir un nuevo estado de equilibrio. Calcúlese la temperatura y presión finales, así como la variación de entropía.

Solución: Determinamos primero los volúmenes de cada gas que tenemos al principio:

$$V_{i,Ar} = \frac{n_{Ar}RT_{i,Ar}}{P_{i,Ar}} = 49.2 \text{ L} \quad V_{i,O_2} = \frac{n_{O_2}RT_{i,O_2}}{P_{i,O_2}} = 172.2 \text{ L}$$

- a) Para calcular el estado final de equilibrio y el cambio total de entropía, supondremos que transcurre el proceso en dos etapas, una primera etapa isócara y después una segunda etapa isoterma.



Primera etapa: Es isócara, por tanto hay un intercambio de energía interna entre los dos medios que nos lleva a deducir la temperatura final de equilibrio.

$$\Delta U_{O_2} = -\Delta U_{Ar} \rightarrow C_{V,O_2} \cdot \Delta T_{i,O_2} = -C_{V,Ar} \cdot \Delta T_{i,Ar} \rightarrow \frac{5}{2} n_{O_2} R (T_f - T_{i,O_2}) = -\frac{3}{2} n_{Ar} R (T_f - T_{i,Ar})$$

$$T_f = 335.7 \text{ K}$$

Dado que no hay trabajo intercambiado en esta etapa entre los gases, la energía interna se intercambia en forma de calor y por tanto el cambio de entropía de cada gas es:

$$\Delta S_{1,O_2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU_{O_2}}{T} = C_{V,O_2} \int_{T_{i,O_2}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{5}{2} n_{O_2} R \ln \left(\frac{T_f}{T_{i,O_2}} \right) = -2.60 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{1,Ar} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU_{Ar}}{T} = C_{V,Ar} \int_{T_{i,Ar}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} n_{Ar} R \ln \left(\frac{T_f}{T_{i,Ar}} \right) = 2.80 \text{ J/K}$$

La entropía total de este proceso es:

$$\Delta S_1 = \Delta S_{1,O_2} + \Delta S_{1,Ar} = 0.20 \text{ J/K}$$

Segunda etapa: Es isoterma, un gas se expande contra el otro, pero sin cambiar la energía interna de ambos gases ya que es constante la temperatura. La expansión se detiene cuando se equilibran las presiones, la presión final de cada gas es:

$$p_f = \frac{n_{total}RT_f}{V_{total}} = \frac{(n_{O_2} + n_{Ar})RT_f}{V_{i,O_2} + V_{i,Ar}} = 0.622 \text{ L}$$

Los volúmenes de cada uno de los gases en el equilibrio es:

$$V_{f,O_2} = \frac{n_{O_2} RT_f}{p_f} = 132.8 \text{ L}$$

$$V_{f,Ar} = \frac{n_{Ar} RT_f}{p_f} = 88.6 \text{ L}$$

Dado que los gases se expanden en un proceso isoterma (sin cambio de energía interna) entonces por el primer principio:

$$Q = W$$

Por tanto el cambio de entropía de cada gas es:

$$\Delta S_{2,O_2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_{i,O_2}}^{V_{f,O_2}} \frac{pdV}{T} = n_{O_2} R \int_{V_{i,O_2}}^{V_{f,O_2}} \frac{dV}{V} = n_{O_2} R \ln \left(\frac{V_{f,O_2}}{V_{i,O_2}} \right) = -6.48 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{2,Ar} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_{i,Ar}}^{V_{f,Ar}} \frac{pdV}{T} = n_{Ar} R \int_{V_{i,Ar}}^{V_{f,Ar}} \frac{dV}{V} = n_{Ar} R \ln \left(\frac{V_{f,Ar}}{V_{i,Ar}} \right) = 9.78 \text{ J/K}$$

La entropía total de este proceso es:

$$\Delta S_2 = \Delta S_{2,O_2} + \Delta S_{2,Ar} = \underline{3.30 \text{ J/K}}$$

Tras estas etapas, ya tenemos conocidas las presiones y temperaturas finales de los gases:

$$T_f = \underline{335.7 \text{ K}} \quad p_f = \underline{0.622 \text{ L}}$$

Y la entropía total de este apartado es la suma de las entropías de las dos etapas:

$$\Delta S_a) = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \underline{3.50 \text{ J/K}}$$

b) Dado que la entropía es función de estado, la entropía de realizar las etapas del apartado anterior más la entropía de mezcla de gases con idéntica presión y temperatura es por tanto la entropía total que nos piden calcular en este apartado. La presión y la temperatura es la misma que la que calculamos en el apartado anterior. Luego:

$$\Delta S_b) = \Delta S_a) + \Delta S_M$$

Siendo ΔS_M la entropía de mezcla, que para nuestros dos gases es:

$$\Delta S_M = -n_{\text{total}} R (x_{O_2} \ln x_{O_2} + x_{Ar} \ln x_{Ar})$$

Donde x_{O_2} y x_{Ar} son las fracciones molares de cada gas, cuyos valores son:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{Ar}} = 0.6 \quad x_{Ar} = \frac{n_{Ar}}{n_{O_2} + n_{Ar}} = 0.4$$

Por tanto:

$$\Delta S_M = -n_{\text{total}} R (x_{O_2} \ln x_{O_2} + x_{Ar} \ln x_{Ar}) = 27.96 \text{ J/K}$$

La entropía total del proceso en este apartado es por tanto:

$$\Delta S_b) = \Delta S_a) + \Delta S_M = \underline{31.46 \text{ J/K}}$$

- 24º** A partir del ejercicio anterior, deducir una expresión que calcule el cambio de entropía al mezclar N gases (en un recinto aislado) con diferentes temperaturas y presiones iniciales cada uno si conocemos cuales serán las variables en el estado final e inicial de la mezcla.

Solución: Dicha expresión es:

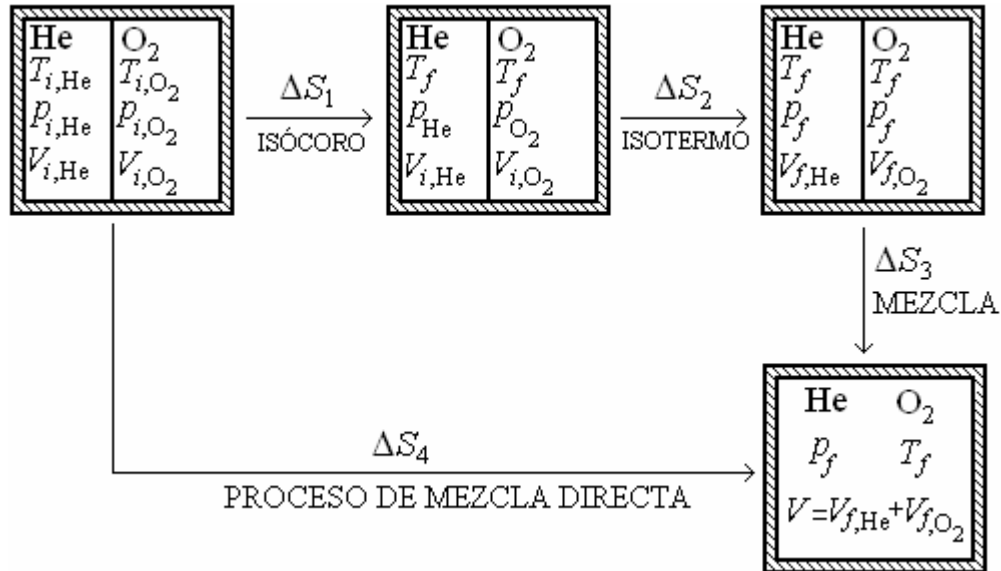
$$\Delta S = \sum_{j=1}^N n_j c_{V,j} \ln \left(\frac{T}{T_{0,j}} \right) + R \sum_{j=1}^N n_j \ln \left(\frac{V_j^*}{V_{0,j}^*} \right) - nR \sum_{j=1}^N x_j \ln x_j$$

Donde $V_{0,j}^*$ es el volumen inicial de cada gas antes de la mezcla y V_j^* es el volumen final ocupado por los gases, estos volúmenes son medidos a idéntica presión y temperatura.

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 25° En un recinto aislado, se mezclan 2 litros de oxígeno a 1 bar y 0 °C y 1 litro de helio a 4 bar y -5 °C. El volumen final es de 3 litros. Calcule el cambio de entropía en el proceso.

Solución: Al tratarse de una mezcla de gases, prácticamente ideales, aprovecharemos que la entropía total del proceso es equivalente a hacer el proceso en tres etapas, una isócara seguido después de una isoterma y acabando en la mezcla de gases con idénticas variables intensivas. En todo momento pensaremos que los gases están en un recinto adiabático.



En primer lugar determinamos el número de moles de cada uno de los componentes gaseosos que mezclaremos así como su presión en atmósferas:

$$p_{i,O_2} = 0.987 \text{ atm} \quad p_{i,He} = 3.949 \text{ atm}$$

$$n_{O_2} = \frac{p_{O_2} V_{O_2}}{RT_{O_2}} = 0.088 \text{ moles} \quad n_{He} = \frac{p_{He} V_{He}}{RT_{He}} = 0.180 \text{ moles}$$

Etapla 1 (Isócara): Hay un intercambio de energía interna entre los dos medios que nos lleva a deducir la temperatura final de equilibrio.

$$\Delta U_{O_2} = -\Delta U_{He} \rightarrow C_{V,O_2} \cdot \Delta T_{i,O_2} = -C_{V,He} \cdot \Delta T_{i,He} \rightarrow \frac{5}{2} n_{O_2} R \cdot (T_f - T_{i,O_2}) = -\frac{3}{2} n_{He} R \cdot (T_f - T_{i,He})$$

$$T_f = 270.24 \text{ K}$$

Partiendo del primer principio de la termodinámica (con trabajo nulo):

$$dU = \delta Q$$

podemos por tanto ver que el calor en este caso es equivalente al cambio de energía interna. Las entropías de cada gas son por tanto:

$$\Delta S_{i,O_2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU_{O_2}}{T} = C_{V,O_2} \int_{T_{i,O_2}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{5}{2} n_{O_2} R \ln \left(\frac{T_f}{T_{i,O_2}} \right) = -1.86 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{i,He} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU_{Ar}}{T} = C_{V,Ar} \int_{T_{i,He}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} n_{He} R \ln \left(\frac{T_f}{T_{i,He}} \right) = 1.87 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

La entropía total de este proceso es:

$$\Delta S_1 = \Delta S_{i,O_2} + \Delta S_{i,Ar} = 0.01 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

Es muy pequeña, prácticamente va a ser despreciable en el cálculo final de la entropía del proceso directo de mezclar los gases.

Etapla 2 (Isoterma): El gas se expansiona contra el otro, pero sin cambiar la energía interna

de ambos gases. La expansión se detiene cuando se equilibran las presiones, la presión final de cada gas es deducible mediante:

$$p_f = \frac{n_{\text{total}} RT_f}{V_{\text{total}}} = \frac{(n_{\text{O}_2} + n_{\text{He}}) RT_f}{V_{i,\text{O}_2} + V_{i,\text{He}}} = 1.98 \text{ atm}$$

Los volúmenes de cada uno de los gases en el equilibrio es:

$$V_{f,\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT_f}{p_f} = 0.987 \text{ L} \quad V_{f,\text{He}} = \frac{n_{\text{He}} RT_f}{p_f} = 2.012 \text{ L}$$

En este proceso hay expansiones y contracciones isothermas (sin cambio de energía interna), entonces por el primer principio:

$$\delta Q = -\delta W = p dV$$

El cambio de entropía experimentado por cada gas es:

$$\Delta S_{2,\text{O}_2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_{i,\text{O}_2}}^{V_{f,\text{O}_2}} \frac{-\delta W}{T} = \int_i^f p \frac{pdV}{T} = n_{\text{O}_2} R \int_{V_{i,\text{O}_2}}^{V_{f,\text{O}_2}} \frac{dV}{V} = n_{\text{O}_2} R \ln \left(\frac{V_{f,\text{O}_2}}{V_{i,\text{O}_2}} \right) = -0.71 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{2,\text{He}} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = - \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_{i,\text{He}}}^{V_{f,\text{He}}} \frac{pdV}{T} = n_{\text{He}} R \int_{V_{i,\text{He}}}^{V_{f,\text{He}}} \frac{dV}{V} = n_{\text{He}} R \ln \left(\frac{V_{f,\text{He}}}{V_{i,\text{He}}} \right) = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

La entropía total de este proceso es:

$$\Delta S_2 = \Delta S_{2,\text{O}_2} + \Delta S_{2,\text{He}} = 0.34 \text{ J/K}$$

Etapla 3 (mezcla de los gases): Se procede a retirar o romper la pared y los gases se mezclan. La entropía de este proceso viene dada por la expresión de entropía de mezcla siguiente:

$$\Delta S_M = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

El número de moles de cada componente, y el total de moles, es:

$$n = n_{\text{O}_2} + n_{\text{He}} = 0.268 \text{ moles}$$

Las fracciones molares correspondientes son:

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n} = 0.328 \quad x_{\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}}{n} = 0.672$$

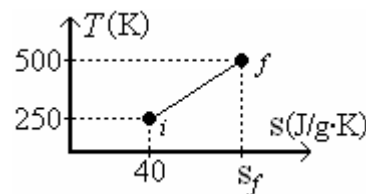
Y por tanto la entropía de mezcla es:

$$\Delta S_M = -nR (x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2} + x_{\text{He}} \ln x_{\text{He}}) = 1.41 \text{ J/K}$$

La entropía total es:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \underline{1.75 \text{ J/K}}$$

- 26° Se suministra reversiblemente 1200 J/g a una sustancia pura que realiza el proceso ($i \rightarrow f$) indicado en la figura. ¿Cuál es el valor de la entropía en el estado de equilibrio final?



Solución: Sabemos que se le ha suministrado 1200 J/g y que la sustancia no ha devuelto parte de esa energía al medio exterior. Suponemos que ha asumido por completo los 1200 J/g. Viendo el diagrama, el área bajo la recta es de 1200 g/J. Con esta idea podemos determinar el valor de S_f :

$$1200 = (s_f - 40) 250 + \frac{(s_f - 40)(500 - 250)}{2} \rightarrow s_f = \underline{43.2 \text{ J/g}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

27º Un sistema experimenta las siguientes transformaciones reversibles:

- de A a B, isotérmica a 600 K con absorción 1254 kJ.
- de B a C, adiabática hasta 100 K.
- de C a D, isotérmica a 100 K con absorción de 2090 kJ.
- de D a E, adiabática hasta 400 K.
- de E a F, isotérmica a 400 K con cesión de 3344 kJ.

Se trata de volver al estado inicial cediendo calor solamente por vía isotérmica a 350 K.
¿Cuál es esta cantidad de calor?

Solución: Visualizamos con el dibujo de la derecha todo el proceso cíclico. Dado que es un proceso reversible, la variación de entropía para el sistema tiene que ser forzosamente nula, por tanto:

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DE} + \Delta S_{EF} + \Delta S_{FG} + \Delta S_{GH} + \Delta S_{HA} = 0$$

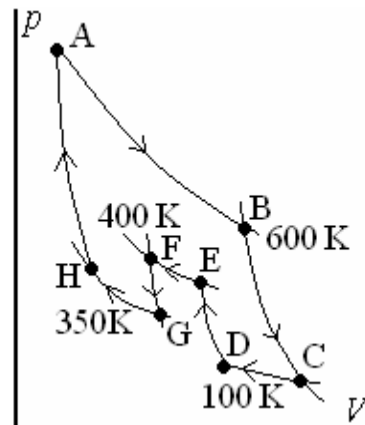
Retiramos aquellos que son procesos adiabáticos reversibles, ya que no producen entropía:

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{EF} + \Delta S_{GH} = 0$$

Por tanto:

$$\frac{Q_{AB}}{T_{AB}} + \frac{Q_{CD}}{T_{CD}} + \frac{Q_{EF}}{T_{EF}} + \frac{Q_{GH}}{T_{GH}} = 0$$

$$\frac{1254}{600} + \frac{2090}{100} - \frac{3344}{400} + \frac{Q_{GH}}{350} = 0 \rightarrow Q_{GH} = -5120.5 \text{ J}$$



28º En cierto experimento, 5 g de helio líquido con temperatura de 0.5 K se ponen en contacto, en un recinto adiabático, con 100 g de sal paramagnética de temperatura T_s , observándose que en el equilibrio la temperatura final común es de 0.04 K. Sabiendo que el calor específico del helio líquido puede expresarse como $c_{\text{He}} = 0.02 \cdot T^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y el de la sal como $c_s = 10^{-4} \cdot T^{-2} \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, calcúlense la temperatura inicial de la sal (T_s) y el cambio de entropía del universo.

Solución: El calor perdido por el helio es igual al calor ganado por la sal paramagnética. Calculamos el calor perdido por el helio:

$$Q_{\text{Sal}} = -Q_{\text{He}} = - \int_{0.5}^{0.04} m_{\text{He}} c_{\text{He}} dT = - \int_{0.5}^{0.04} 5 \cdot 0.02 \cdot T^3 dT = -0.1 \left(\frac{0.04^4}{4} - \frac{0.5^4}{4} \right) = 1.56 \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

Ahora determinamos la temperatura desconocida de la sal paramagnética:

$$Q_{\text{Sal}} = -Q_{\text{He}} = - \int_{T_s}^{0.04} m_{\text{sal}} c_{\text{sal}} dT = - \int_{T_s}^{0.04} 100 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2} dT = -10^{-2} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{0.04} \right) = 1.56 \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

$$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{0.04} = 0.156 \text{ J} \rightarrow \frac{1}{T_s} - \frac{1}{0.04} = 0.156 \rightarrow T_s \approx 0.04 \text{ K}$$

La sal prácticamente ni cambia su temperatura. El cambio de entropía del helio, de la sal y del universo es:

$$\Delta S_{\text{He}} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{He}}}{T} = \int_{0.5}^{0.04} \frac{m_{\text{He}} c_{\text{He}} dT}{T} = \int_{0.5}^{0.04} \frac{5 \cdot 0.02 \cdot T^3}{T} dT = 0.1 \left(\frac{0.04^3}{3} - \frac{0.5^3}{3} \right) = -4.2 \cdot 10^{-3} \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{sal}} = \frac{Q_{\text{sal}}}{T_{\text{sal}}} = \frac{1.56 \cdot 10^{-3}}{0.04} = 0.039 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sal}} + \Delta S_{\text{He}} = 0.0348 \text{ J/K}$$

- 29º Determine la ecuación fundamental, en la representación entrópica, de un gas ideal monoatómico.

Solución: Partiendo de la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$dU = TdS - pdV$$

Despejando el dS e integrando:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

Al tratarse de un gas ideal monoatómico podemos recordar que:

$$dU = C_v dT \rightarrow dU = \frac{3}{2} nR dT \quad pV = nRT \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

Por tanto:

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = \frac{3}{2} nR \ln T + nR \ln V \rightarrow S - S_0 = \frac{3}{2} nR \ln T + nR \ln V$$

$$S = S_0 + \frac{3}{2} nR \ln T + nR \ln V$$

Que es la relación fundamental. También se puede expresar en función de la energía interna sabiendo que para un gas ideal:

$$dU = C_v dT \rightarrow U = \frac{3}{2} nRT \rightarrow T = \frac{2U}{3nR}$$

Aprovechando ciertas propiedades de los logaritmos:

$$S = S_0 + \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{2U}{3nR} \right) + nR \ln V = S_0 + \underbrace{\frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{2}{3nR} \right)}_{cte} + \frac{3}{2} nR \ln U + nR \ln V$$

Agrupando en S_0^* los términos constantes llegamos a:

$$S = S_0^* + \frac{3}{2} nR \ln U + nR \ln V$$

- 30º Un cilindro cerrado tiene un pistón interior sin rozamiento que define dos cámaras, en cada una de las cuales existe un mol del mismo gas ideal. El cilindro y el pistón son buenos conductores del calor y se mantienen sumergidos en una fuente térmica de 0° C. Si los volúmenes iniciales de los gases son de 1 y 10 L, y se lleva el sistema a unos nuevos volúmenes de 5 L y 6 L, respectivamente. ¿Cuánto vale el trabajo máximo?

Solución: Partiendo de la expresión de trabajo máximo:

$$dW_{\max} = T_0 dS - p_0 dV - dU$$

En el momento que se suelta el pistón, es un proceso a presión constante (isóbaro) idéntica para los dos compartimentos. Se trata además de un proceso isoterma ya que la fuente térmica mantiene la temperatura en 0 °C = 273.15 K. Por ello no existirá cambio en la energía interna.

$$dW_{\max} = T_0 dS - p_0 dV$$

Y dado que el diferencial de entropía es:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \rightarrow dS = R \frac{dV}{V}$$

$$dW_{\max} = T_0 R \frac{dV}{V} - p_0 dV$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Integrando:

$$W_{\max} = T_0 R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} - p_0 \int_{V_i}^{V_f} dV = T_0 R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) - p_0 (V_f - V_i)$$

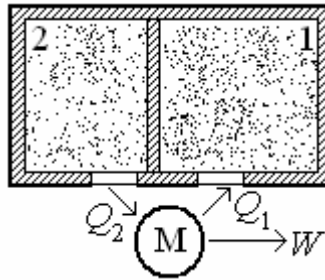
El trabajo máximo total es igual a la suma de los trabajos máximos de los dos compartimentos.

$$W_{\max, \text{total}} = W_{\max, 1} + W_{\max, 2} = T_0 R \ln \left(\frac{V_{f,1}}{V_{i,1}} \right) - p_0 (V_{f,1} - V_{i,1}) + T_0 R \ln \left(\frac{V_{f,2}}{V_{i,2}} \right) - p_0 (V_{f,2} - V_{i,2})$$

$$W_{\max, \text{total}} = T_0 R \ln \left(\frac{V_{f,1}}{V_{i,1}} \cdot \frac{V_{f,2}}{V_{i,2}} \right) - p_0 (V_{f,1} - V_{i,1} - V_{f,2} + V_{i,2}) = 273.15 \cdot 0.082 \ln \left(\frac{5}{1} \cdot \frac{6}{10} \right) - p_0$$

$$W_{\max, \text{total}} = 273.15 \cdot 0.082 \ln \left(\frac{5}{1} \cdot \frac{6}{10} \right) - p_0 (1 - 5 + 10 - 6) = 24.61 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{2492.7 \text{ J}}$$

- 31° Sea un recinto cerrado de un 1 m^3 de volumen y de paredes adiabáticas, separado por una pared móvil también adiabática. El recinto 1 tiene una temperatura de 600 K y el recinto 2 una temperatura de 300 K. Ambos recintos contienen 10 moles de un gas biatómico y se encuentran inicialmente en equilibrio mecánico entre sí. Una máquina térmica reversible entra en contacto con ambos recintos, tal y como indica el dibujo, y comienza a producir trabajo. Determinar:



- Temperatura final de los dos recintos.
- Trabajo máximo obtenido.
- Presión final y volumen final de cada recinto así como el incremento de entropía de cada recinto.

Solución: Determinamos el volumen inicial de cada compartimento mediante la ecuación de estado del gas ideal, la restricción del volumen y teniendo en cuenta que las presiones iniciales son idénticas al existir un equilibrio mecánico:

$$pV = nRT \rightarrow \begin{cases} p_i V_{i1} = nRT_{i1} \\ p_i V_{i2} = nRT_{i2} \end{cases} \rightarrow \frac{p_i V_{i1}}{p_i V_{i2}} = \frac{nRT_{i1}}{nRT_{i2}} \rightarrow \frac{V_{i1}}{V_{i2}} = \frac{T_{i1}}{T_{i2}} \rightarrow \frac{V_{i1}}{V_{i2}} = \frac{600}{300} = 2 \rightarrow V_{i1} = 2V_{i2}$$

$$1000 = V_{i1} + V_{i2} \rightarrow 3V_{i2} = 1000 \rightarrow V_{i2} = 333.3 \text{ L} \rightarrow V_{i1} = 666.6 \text{ L}$$

La presión inicial es por tanto:

$$p_i = \frac{nRT_{i1}}{V_{i1}} = 0.738 \text{ atm}$$

- La máquina térmica dejará de producir trabajo cuando la temperatura de ambos recintos se iguale

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_M = 0$$

La máquina es reversible, luego no produce entropía:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

Considerando la expresión e integrándola:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \rightarrow dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Usaremos esta expresión final para los cambios de entropía experimentados en los dos compartimentos.

$$\Delta S_1 = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_{f1}}{T_{i1}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_{f1}}{V_{i1}} \right) \quad \Delta S_2 = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_{f2}}{T_{i2}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_{f2}}{V_{i2}} \right)$$

$$\Delta S_T = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_{f1}}{T_{i1}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_{f1}}{V_{i1}} \right) + \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_{f2}}{T_{i2}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_{f2}}{V_{i2}} \right) = 0$$

Tendremos en cuenta que la temperatura final de ambos compartimientos será igual, esto se debe a que la máquina funcionará hasta que se igualen las dos temperaturas. Si las presiones, las temperaturas finales son iguales y el número de moles de cada compartimento igual, esto implica que el volumen final de los dos compartimentos serán también iguales, por tanto:

$$T_{f1} = T_{f2} = T_f \quad V_{f1} = V_{f2} = V_f = 500 \text{ L}$$

$$\Delta S_T = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_{i1}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_{i1}} \right) + \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_{i2}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_{i2}} \right) = 0$$

$$5 \ln(T_f) + 2 \ln(500) - \frac{5}{2} \ln(600 \cdot 300) - \ln(666.6 \cdot 333.3) = 0 \rightarrow T_f = \underline{414.05 \text{ K}}$$

c) Resolvemos antes este apartado al ser el cambio de entropía necesario para el apartado siguiente. Ya conocemos el volumen final de cada compartimento que es de 500 L. La presión final es:

$$p_f = \frac{nRT_f}{V_f} = 0.679 \text{ atm}$$

El cambio de entropía en cada compartimento es:

$$-\Delta S_1 = \Delta S_2 = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_{i2}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_{i2}} \right) = \underline{100.62 \text{ J/K}}$$

b) El sistema ha perdido de alguna forma una energía, esa pérdida de energía es debida a la conversión de calor en trabajo por parte de la máquina térmica. El trabajo total será lógicamente igual al cambio de energía interna total del sistema.

$$W = -\Delta U_T = -(\Delta U_1 + \Delta U_2) = -(C_v (T_f - T_{i1}) + C_v (T_f - T_{i2})) = \underline{14937 \text{ J}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

32° Sea un mol de un gas ideal de calor a volumen constante:

$$C_v = 24 + 2.2 \cdot 10^{-2} T \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

se calienta el gas de 0 °C hasta 100 °C. Se pide:

- a) Hallar el incremento de energía interna.
- b) Hallar el incremento de entropía si el proceso se realizase a volumen constante.

Solución: Para calcular el incremento de energía interna y el incremento de entropía partimos de las siguientes expresiones:

$$dU = TdS - pdV \qquad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

Como es un gas ideal, derivamos la ecuación de estado del gas ideal y sustituimos en la ecuación TdS :

$$pV = RT \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V} \rightarrow TdS = C_v dT + T \frac{R}{V} dV = C_v dT + pdV$$

a) Sustituimos el término TdS en la expresión del diferencial de energía interna:

$$dU = C_v dT + pdV - pdV = C_v dT$$

Integrando ahora entre 0 °C (= 273.15 K) y 100 °C (= 373.15 K) y sustituyendo C_v :

$$\Delta U = \int_{273.15}^{373.15} (24 + 2.2 \cdot 10^{-2} T) dT = \left[24T + 2.2 \cdot 10^{-2} \frac{T^2}{2} \right]_{273.15}^{373.15} = \underline{3110.93 \text{ J}}$$

b) Partiendo de la ecuación TdS :

$$TdS = C_v dT + T \frac{R}{V} dV \rightarrow dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

Recordando que es un proceso a volumen constante:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT$$

E integrando entre las 0 °C (= 273.15 K) y 100 °C (= 373.15 K) calculamos el incremento de entropía:

$$\Delta S = \int_{273.15}^{373.15} \frac{C_v}{T} dT = \int_{273.15}^{373.15} \frac{(24 + 2.2 \cdot 10^{-2} T)}{T} dT = \int_{273.15}^{373.15} \left(\frac{24}{T} + 2.2 \cdot 10^{-2} \right) dT$$

$$\Delta S = \left[24 \ln T + 2.2 \cdot 10^{-2} T \right]_{273.15}^{373.15} = \underline{9.69 \text{ J/K}}$$

- 33° Un mol de CO₂ inicialmente a 500 K y 10 bar, se expande adiabáticamente y reversiblemente hasta que su temperatura es de 400 K. Supóngase que el CO₂ se comporta como un gas ideal cuya capacidad molar a presión constante viene dada por:

$$C_p(T) = 6.85 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (cal/mol} \cdot \text{K)}$$

Determinese:

- La expresión de $C_V(T)$.
- La presión y el volumen del gas en el estado final.
- El trabajo realizado en el proceso.

Si el proceso se hubiese realizado en vez de adiabáticamente, por una trayectoria primero isóbara y luego isócara hasta alcanzar reversiblemente el mismo estado final, ¿Cuál habría sido el calor intercambiado?

Solución: a) Partiendo de la fórmula generalizada de Mayer:

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

Al ser un mol de gas ideal, cada derivada vale:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

Sustituyendo:

$$6.85 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2 - C_v = T \frac{R}{V} \frac{R}{p} = R$$

$$\boxed{C_v(T) = 4.86 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2}$$

b) Calculamos primero el volumen inicial:

$$V_i = \frac{RT_i}{p_i} = 4.15 \text{ L}$$

Partiendo de:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \rightarrow dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

Como el gas se expande adiabáticamente y reversiblemente, el dS es cero:

$$0 = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV \rightarrow \int_{500}^{400} \left(\frac{4.86}{T} + 8.53 \cdot 10^{-3} - 2.47 \cdot 10^{-6} T \right) dT + R \int_{4.15}^{V_f} \frac{dV}{V} = 0$$

$$4.86 \ln \left(\frac{400}{500} \right) + 8.53 \cdot 10^{-3} (400 - 500) - \frac{2.47 \cdot 10^{-6}}{2} (400^2 - 500^2) + \frac{8.31}{4.18} \ln \left(\frac{V_f}{4.15} \right) = 0$$

$$\ln \left(\frac{V_f}{4.15} \right) = 0.9187 \rightarrow V_f = 10.39 \text{ L}$$

Determinamos la presión final con la ecuación de estado del gas ideal:

$$p_f = \frac{RT_f}{V_f} = 3.16 \text{ atm}$$

c) Partiendo del primer principio y teniendo en cuenta que es un proceso adiabático:

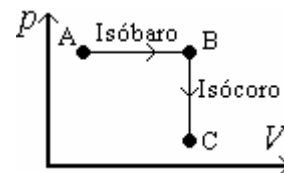
$$dU = \delta Q - \delta W \rightarrow dU = -\delta W \rightarrow W = - \int_{T_i}^{T_f} C_v dT$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

$$W = - \int_{500}^{400} (4.86 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$W = - \left[4.86T + 8.53 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} - 2.47 \cdot 10^{-6} \frac{T^3}{3} \right]_{500}^{400} = \underline{819.6 \text{ cal}}$$

Se nos pide calcular ahora el calor tras dos etapas como indica el dibujo. Conocemos el estado inicial y el final, y podemos conocer las coordenadas de los tres puntos unidos por las dos trayectorias, bien mediante las trayectorias unos o usando la ecuación de estado del gas ideal en otros. En el punto inicial A:



$$p_A = 9.87 \text{ atm} \quad V_A = 4.15 \text{ L} \quad T_A = 500 \text{ K}$$

En el punto B:

$$p_B = p_A = 9.87 \text{ atm} \quad V_B = V_C = 10.39 \text{ L} \quad T_B = \frac{p_B V_B}{R} = 1251 \text{ K}$$

En el punto C:

$$p_C = 3.16 \text{ atm} \quad V_C = 10.39 \text{ L} \quad T_C = 400 \text{ K}$$

La primera trayectoria es isóbara, el calor es igual a:

$$\delta Q = dU + \delta W \rightarrow Q = \Delta U + W = \int_{500}^{1251} C_V dT + \int_{4.15}^{10.39} p dV$$

$$Q = \int_{500}^{1251} (4.86 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2) dT + p \int_{4.15}^{10.39} dV$$

$$Q_{A \rightarrow B} = \left[4.86T + 8.53 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} - 2.47 \cdot 10^{-6} \frac{T^3}{3} \right]_{500}^{1251} + 9.87(10.39 - 4.15) = 9241.83 \text{ cal}$$

La segunda es isócora, con lo cual el trabajo es nulo:

$$\delta Q = dU \rightarrow Q = \Delta U = \int_{1251}^{400} (4.86 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$Q_{B \rightarrow C} = \left[4.86T + 8.53 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} - 2.47 \cdot 10^{-6} \frac{T^3}{3} \right]_{1251}^{400} = -8568.95 \text{ cal}$$

El calor intercambiado es:

$$Q = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} = \underline{672.88 \text{ cal}}$$

34° Se incrementa reversiblemente e isotérmicamente la presión de 200 g de agua inicialmente a 0 °C y 1 bar hasta un valor de 3000 bar. Calcule:

- El calor y el trabajo intercambiados.
- Los cambios de energía interna y entropía del agua.

Considérese que no son despreciables los cambios de volumen de agua.

Datos del agua: $\beta = -67.89 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\kappa_T = 50.88 \cdot 10^{-11} \text{ Pas}^{-1}$

$$\rho(0^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = 999.84 \text{ Kg/m}^3$$

Solución: En el problema sabemos que al incrementar la presión sobre el agua esta no se convertirá en hielo en el intervalo presiones en el que trabajamos. Determinamos lo primero una ecuación de estado para el agua:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \beta \partial T = \frac{\partial V}{V} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow -\kappa_T \partial p = \frac{\partial V}{V}$$

$$\ln V = \beta T + f(p) \quad \ln V = -\kappa_T p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln V = \beta T - \kappa_T p + k$$

O bien expresado como:

$$V = ke^{\beta T - \kappa_T p}$$

A la temperatura de 0 °C (= 273.15 K) y a la presión de 1 bar (= 0.9869 atm) determinamos el valor de la constante k partiendo que los 200 g de agua ocupan en esas condiciones:

$$V_i = \frac{m}{\rho} = 999.84 \cdot 0.2 = 199.968 \text{ L}$$

Por tanto el valor de k es:

$$199.968 = ke^{-67.89 \cdot 10^{-6} \cdot 273.15 - 50.88 \cdot 10^{-11} \cdot 0.9869 \cdot 10^5} \rightarrow k = 237.3 \text{ L}$$

Al ser un proceso isoterma la temperatura final es la misma que la inicial, la presión final es de 3000 bar (= 2961 atm). Con estos datos, determinamos lo que nos piden los apartados del problema que son el trabajo, el calor, la energía interna y el cambio de entropía del agua.

Para el trabajo isoterma utilizamos la expresión:

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

Teniendo en cuenta que:

$$V = ke^{\beta T - \kappa_T p} \rightarrow dV = -\kappa_T ke^{\beta T - \kappa_T p} dp$$

Reemplazando y calculando:

$$W = -\kappa_T k \int_{p_i}^{p_f} p e^{\beta T - \kappa_T p} dp = -4.821 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Para el cambio de entropía nos valdremos de:

$$TdS = C_V dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT - \beta ke^{\beta T - \kappa_T p} dp$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Integramos para un proceso isoterma:

$$dS = -\beta k e^{\beta T - \kappa_i p} dp \rightarrow \Delta S = -\beta k \int_{p_i}^{p_f} e^{\beta T - \kappa_i p} dp = 4398 \text{ J/K}$$

Como es un proceso isoterma, el calor es:

$$Q = T \Delta S = 1.043 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Y el cambio de la energía interna lo determinamos a partir del primer principio:

$$\Delta U = Q - W = 5.864 \cdot 10^6 \text{ J}$$

35° La energía interna molar de una sustancia pura viene dada por:

$$u = \frac{3}{2} pv$$

y su ecuación térmica de estado es:

$$p = AvT^4$$

siendo A una constante. Determine la ecuación fundamental en la representación entrópica, $s = s(u, v)$, salvo una constante aditiva.

Solución: Partiendo de:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv$$

y que:

$$\left. \begin{aligned} u = \frac{3}{2} pv &\leftrightarrow p = \frac{2u}{3v} \\ p = AvT^4 \end{aligned} \right\} \Rightarrow u = \frac{3}{2} Av^2 T^4 \rightarrow T = \sqrt[4]{\frac{2u}{3Av^2}}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{du}{\sqrt[4]{\frac{2u}{3Av^2}}} + \frac{\frac{2u}{3v}}{\sqrt[4]{\frac{2u}{3Av^2}}} dv = \sqrt[4]{\frac{3Av^2}{2u}} du + \frac{2u}{3v} \sqrt[4]{\frac{3Av^2}{2u}} dv \\ s &= \int \sqrt[4]{\frac{3Av^2}{2u}} du + \int \frac{2u}{3v} \sqrt[4]{\frac{3Av^2}{2u}} dv \rightarrow \boxed{s = 2 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{3/4} A^{1/4} u^{3/4} v^{1/2} + cte} \end{aligned}$$

36° Determinéense los valores de los coeficientes l y h , así como la diferencia $C_p - C_v$ para un mol de un gas que cumpla la ecuación:

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

Solución: Partiendo de las definiciones de los coeficientes calorimétricos y derivamos la ecuación de estado en cada caso según corresponda:

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{TR}{V - b} = p \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{TR}{p} = V - b$$

Para la diferencia entre los dos calores, utilizamos la formula generalizada de Mayer y derivamos la ecuación de estado:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \frac{R}{V - b} \frac{R}{p} = R$$

37º Un mol de cierto gas real cuya ecuación de estado es:

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

y para el que:

$$C_v = a + cT$$

donde a , b y c son constantes, se comprime reversiblemente y adiabáticamente desde el estado inicial (T_1, V_1) hasta un estado final de volumen (T_2, V_2) . Hállese:

- la ecuación que permite determinar la temperatura final.
- la variación de energía interna del gas.
- La variación de entalpía del mismo.

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

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

y que se trata de un proceso adiabático:

$$dU = -\delta W \rightarrow C_v dT = -pdV$$

valiéndonos de la ecuación de estado y de la dependencia del calor específico a volumen constante:

$$(a + cT)dT = -\frac{RT}{V-b}dV \rightarrow \frac{a + cT}{RT}dT = -\frac{dV}{V-b}$$

Integramos desde el estado inicial con (T_1, V_1) hasta el estado final con (T_2, V_2) :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{a + cT}{RT} dT = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V-b} \rightarrow \boxed{\frac{a}{R} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{c}{R}(T_2 - T_1) = \ln\left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b}\right)}$$

b) Al no tratarse de un gas ideal, ignoramos si la energía interna depende única y exclusivamente de la temperatura. Por ello utilizaremos:

$$dU = TdS - pdV$$

Para el termino TdS utilizaremos:

$$TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

Sustituyendo:

$$dU = C_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV - pdV$$

Derivando parcialmente y sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V-b} \rightarrow dU = C_v dT + T \frac{R}{V-b} dV - pdV = C_v dT + pdV - pdV = C_v dT$$

Depende única y exclusivamente de la temperatura. El cambio de energía interna es:

$$dU = C_v dT = (a + cT)dT \rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} (a + cT) dT \rightarrow \boxed{\Delta U = a(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_1^2 - T_2^2)}$$

d) Con la entalpía pasa igual. Por tanto:

$$dH = TdS + Vdp$$

Para el termino TdS utilizaremos:

$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Sustituyendo:

$$dH = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + V dp$$

Derivando parcialmente y sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \rightarrow dH = C_p dT - T \frac{R}{p} dp + V dp = C_p dT - (V - b) dp + V dp = C_p dT + b dp$$

Nos queda por estimar C_p , determinamos dicho coeficiente mediante la fórmula generalizada de Mayer:

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$C_p = T \frac{R}{V - b} \cdot \frac{R}{p} + a + cT = R + a + cT$$

El cambio de entalpía es por tanto:

$$dH = C_p dT + b dp = (R + a + cT) dT + b dp$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (R + a + cT) dT + \int_{p_1}^{p_2} b dp \rightarrow \boxed{\Delta H = (R + a)(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + b(p_2 - p_1)}$$

38° Demuestre la relación:

$$\frac{C_p}{C_v} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

Solución: Partiendo de:

$$TdS = C_p dT - T\beta V dp \rightarrow C_p dT = TdS + T\beta V dp$$

$$TdS = C_v dT + \frac{T\beta}{\kappa_T} dV \rightarrow C_v dT = TdS - \frac{T\beta}{\kappa_T} dV$$

Dividiendo una ecuación entre la otra:

$$\frac{C_p dT}{C_v dT} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{TdS + T\beta V dp}{TdS - \frac{T\beta}{\kappa_T} dV}$$

Tomando constante la entropía:

$$\frac{C_p}{C_v} = - \frac{T\beta V dp}{\frac{T\beta}{\kappa_T} dV} = -\kappa_T V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

Y como a partir del coeficiente de compresibilidad isoterma demostramos la igualdad:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \frac{C_p}{C_v} = - \left(- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right) V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

Demostrado.

39° Demuéstrese que para un gas ideal:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \gamma \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

Solución: Partiendo de las relaciones diferenciales:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

De las mismas considerando en una como constante el volumen y en la otra como constante la presión:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}$$

Dividiendo ahora entre sí:

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v} = \frac{\frac{C_p}{T}}{\frac{C_v}{T}} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \gamma \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

Demostrado.

40° Hallar la expresión de la energía interna para un gas que obedezca a la ecuación de Van der Waals (con C_v y C_p constantes) para un mol:

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

Solución: Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

Sustituyendo:

$$dU = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV - pdV$$

Derivando la ecuación de estado:

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

Sustituyendo:

$$dU = C_v dT + \frac{RT}{V - b} dV - pdV = C_v dT + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) dV - pdV = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$U = \int C_v dT + \int \frac{a}{V^2} dV \rightarrow \boxed{U = C_v T - \frac{a}{V} + k}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

41° Demuestre, a partir de que:

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

es una diferencial exacta, la ecuación:

$$\frac{1}{T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}$$

para un sistema hidrostático.

Solución: En procesos reversibles ocurre que:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Que es la función de estado entropía. Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow TdS = dU + pdV \rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

Y que:

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

Sustituyendo:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right) + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right) dV$$

Partimos que es diferencial exacta, y eso debe significar que las derivadas parciales cruzadas deben ser iguales, con esto demostraremos la igualdad propuesta por el ejercicio:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right) &= \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right) \\ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T U &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T U - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ 0 &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0 = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p} \end{aligned}$$

Demostrado.

CAPÍTULO 4º

Potenciales termodinámicos. Relaciones de Maxwell.

Resumen de teoría:

Funciones termodinámicas:

Energía interna:

$$U$$

$$dU = TdS - pdV$$

Entalpía:

$$H = U + pV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

Función de Helmholtz:

$$F = U - TS$$

$$dF = -SdT - pdV$$

Función de Gibbs:

$$G = U - TS + pV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Relaciones de orden cero:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Condición de Schwartz (Solo sirve para ecuaciones diferenciales exactas):

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

Relaciones de primer orden (relaciones de Maxwell):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Problemas:

1º Demuestre para un gas ideal las siguientes igualdades:

$$\text{a) } \left(\frac{\partial U}{\partial F} \right)_S = \frac{C_V}{C_V - S} \quad \text{b) } \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_U = -\infty \quad \text{c) } \left(\frac{\partial G}{\partial F} \right)_H = 1 \quad \text{d) } \left(\frac{\partial H}{\partial U} \right)_S = \gamma$$

Solución: a) Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad dF = -SdT - pdV$$

y dividiendo entre si las dos ecuaciones:

$$\frac{dU}{dF} = \frac{TdS - pdV}{-SdT - pdV}$$

y considerando que es a entropía constante, esto implica que el dS es cero:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial F} \right)_S = \frac{-pdV}{-SdT - pdV} = \frac{-pdV}{-SdT - pdV} \cdot \frac{\frac{1}{dT}}{\frac{1}{dT}} = \frac{-p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S}{-S - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S}$$

Partiendo de la siguiente relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V$$

y de la siguiente ecuación a V constante:

$$TdS = \lambda dV + \mu dp \rightarrow TdS = \mu dp \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \frac{\mu}{T}$$

y sabiendo que el coeficiente calorimétrico μ es:

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

Derivando parcialmente ahora la ecuación de estado del gas ideal llegamos a la conclusión que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V}{nR} \rightarrow \mu = C_V \frac{V}{nR} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \frac{1}{T} C_V \frac{V}{nR} = \frac{C_V}{p} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \frac{C_V}{p}$$

y por tanto con esto demostramos que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial F} \right)_S = \frac{-p \left(-\frac{C_V}{p} \right)}{-S - p \left(-\frac{C_V}{p} \right)} = \frac{C_V}{C_V - S}$$

b) Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad dF = -SdT - pdV \quad dH = TdS + Vdp$$

Nos basaremos en un procedimiento parecido al apartado anterior. Pero antes:

$$\begin{aligned} dF - dU &= -SdT - pdV - TdS + pdV & dH - dU &= TdS + Vdp - TdS + pdV \\ dF &= dU - TdS - SdT & dH &= dU + Vdp + pdV \end{aligned}$$

Dividiendo entre si:

$$\frac{dF}{dH} = \frac{dU - TdS - SdT}{dU + Vdp + pdV}$$

Si tomamos como constante la energía interna, implica además que es constante la

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

temperatura ya que los gases ideales su energía interna depende exclusivamente del cambio de su temperatura.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_U = \frac{-TdS}{Vdp + pdV}$$

Dividiendo ahora por dS numerador y denominador:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_U = \frac{-TdS}{Vdp + pdV} \cdot \frac{1}{\frac{dS}{dS}} = \frac{-T}{V \frac{dp}{dS} + p \frac{dV}{dS}} = \frac{-T}{V \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}$$

Utilizando las relaciones de Maxwell y derivando después la ecuación de estado del gas ideal:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{p}{nR} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{nR}$$

Sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_U = \frac{-T}{V \left(-\frac{p}{nR}\right) + p \left(\frac{V}{nR}\right)} = \frac{-T}{-T + T} = \frac{-1}{0} = -\infty$$

c) Partiendo de:

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

y restando entre si:

$$dG - dH = -SdT + Vdp - TdS - Vdp \rightarrow dG = dH - SdT + Vdp - TdS - Vdp$$

dividiendo ahora:

$$\frac{dG}{dF} = \frac{dH - SdT + Vdp - TdS - Vdp}{-SdT - pdV} = \frac{dH - SdT - TdS}{-SdT - pdV}$$

Considerando que la entalpía es constante esto implica que también será constante la temperatura ya que para un gas ideal sabemos que esta depende únicamente de la temperatura, esto implicará que $dS = 0$ y $dT = 0$, por tanto:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial F}\right)_H = \frac{-TdS}{-pdV} = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Partiendo de la relación de Maxwell y derivando:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

Sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial F}\right)_H = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{p} \frac{nR}{V} = 1$$

d) Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

Dividiendo entre si:

$$\frac{dH}{dU} = \frac{TdS + Vdp}{TdS - pdV}$$

Considerando la entropía constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_s = \frac{Vdp}{-pdV} = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s$$

Partiendo de la relación de la Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$$

Partiendo de:

$$TdS = \frac{C_p}{\beta V} dV + \frac{C_v \kappa_T}{\beta} dp$$

Dado que es diferencial exacta, de la misma podemos deducir las relaciones:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{\beta} \frac{1}{TV} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \frac{C_v \kappa_T}{\beta T} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = \frac{\beta T}{C_v \kappa_T}$$

Sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_s = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = -\frac{V}{p} \frac{\beta T}{C_v \kappa_T} \frac{C_p}{\beta} \frac{1}{TV} = -\frac{1}{p} \frac{1}{\kappa_T} \frac{C_p}{C_v}$$

Y partiendo de la definición del coeficiente de compresibilidad isoterma y derivando a partir de la ecuación de estado del gas ideal:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}$$

Y sustituyendo conseguimos demostrar la igualdad:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_s = -\frac{1}{p} \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

2º Demuéstrese que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_p = -\frac{C_p}{TS} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_v = -\frac{C_v}{TS}$$

Solución: Partiendo de:

$$dG = -SdT + Vdp \rightarrow p \equiv cte \rightarrow dG = -SdT \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$dF = -SdT - pdV \rightarrow V \equiv cte \rightarrow dF = -SdT \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S$$

Operando ahora en los diferenciales:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -S \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \frac{1}{S} = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \frac{1}{S}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -S \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_v = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \frac{1}{S} = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \frac{1}{S}$$

Recordando la definición de los calores a presión y volumen constante:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

y las relaciones de Maxwell de orden cero:

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p = \frac{1}{T}$$

Conseguimos demostrar las igualdades del ejercicio:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \frac{1}{S} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_p = -\frac{C_p}{TS}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \frac{1}{S} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_V = -\frac{C_v}{TS}$$

- 3º La ecuación fundamental, en la representación entrópica, de cierto sistema hidrostático viene dada por:

$$S = 3(anVU)^{1/3}$$

donde a es una constante. Halle la ecuación térmica de estado así como C_v , C_p , β y κ_T del sistema.

Solución: Sabiendo que es un sistema hidrostático, el cual depende de sus variables:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - pdV$$

De la cual sabemos enseguida que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Y por tanto:

$$S = 3(anVU)^{1/3} \rightarrow S^3 = 27anVU \rightarrow U = \frac{S^3}{27anV}$$

Y derivando siguiendo las relaciones de Maxwell de orden cero:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{3S^2}{27anV} = T \rightarrow S = \sqrt{9TanV} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{-S^3}{27anV^2} = -p \rightarrow S = \sqrt[3]{27panV^2}$$

$$S = \sqrt[3]{27panV^2} = \sqrt{9TanV} \rightarrow (27panV^2)^2 = (9TanV)^3 \rightarrow 27^2 p^2 a^2 n^2 V^4 = 9^3 T^3 a^3 n^3 V^3$$

$$p^2 V = anT^3$$

Partiremos de la definición de los coeficientes o de expresiones útiles para deducirlos:
Calor a volumen constante:

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

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{S^3}{27anV} \\ S &= \sqrt{9TanV} \end{aligned} \right\} \Rightarrow U = \frac{(\sqrt{9TanV})^3}{27anV} = \sqrt{T^3 anV}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} \sqrt{TanV} \rightarrow \boxed{C_v = \frac{S}{2}}$$

Calor a presión constante:

$$C_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_v$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{anT}{V}} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{3anT^2}{p^2}$$

$$C_p = T \frac{3}{2} \sqrt{\frac{anT}{V}} \frac{3anT^2}{p^2} + \frac{S}{2} = T \frac{3}{2} \frac{\sqrt{anTV}}{V} \frac{3anT^2}{p^2} + \frac{S}{2} = \frac{S}{2} \frac{3anT^3}{p^2V} + \frac{S}{2} = \frac{3S}{2} + \frac{S}{2}$$

$$\boxed{C_p = 2S}$$

Coefficiente de dilatación isobárico:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{3anT^2}{Vp^2} = \frac{3anT^3}{Vp^2} \frac{1}{T} = \frac{3}{T}$$

$$S = \sqrt{9TanV} \rightarrow T = \frac{S^2}{9anV}$$

$$\boxed{\beta = \frac{27anV}{S^2}}$$

Coefficiente de compresibilidad isoterma:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{-2anT^3}{p^3} \quad S = \sqrt[3]{27panV^2} \rightarrow p = \frac{S^3}{27anV^2}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{-2anT^3}{p^3} = \frac{2anT^3}{Vp^3} = \frac{anT^3}{Vp^2} \frac{2}{p}$$

$$\boxed{\kappa_T = \frac{54anV^2}{S^3}}$$

- 4º Un mol de gas ideal realiza un proceso isoterma desde un estado inicial caracterizado por la temperatura 27 °C y la presión 10 atmósferas, hasta un estado final en el que ocupa un volumen doble del inicial. Hallar los incrementos de energía libre de Helmholtz y de entalpía libre de Gibbs que experimenta el gas en este proceso.

Solución: Partiendo de:

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Al ser un proceso isoterma esto implica que:

$$dF = -pdV$$

$$dG = Vdp$$

Dado que es un mol de gas ideal que obedece a la ecuación de estado:

$$pV = RT$$

los estados final e inicial son:

$$p_i = 10 \text{ atm} \quad V_i = 2.46 \text{ L}$$

$$p_f = 5 \text{ atm} \quad V_f = 4.92 \text{ L}$$

Por tanto la energía libre de Helmholtz y la entalpía libre de Gibbs es:

$$\Delta F = -\int_{V_0}^{V_f} pdV = -\int_{V_0}^{V_f} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln 2 = \underline{-1727.3 \text{ J}}$$

$$\Delta G = \int_{p_0}^{p_f} Vdp = \int_{p_0}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \ln 2 = \underline{1727.3 \text{ J}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 5° Un gas perfecto se comprime isotérmicamente a 300 K desde 2 a 500 atmósferas. Calcular la variación de la entalpía libre G y de la energía libre F para un mol de gas.

Solución: Partiendo de:

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

Al ser un proceso a temperatura constante $dT = 0$:

$$p_i = 2 \text{ atm} \rightarrow V_i = \frac{RT}{p_i} = 12.3 \text{ L}$$

$$p_f = 500 \text{ atm} \rightarrow V_f = \frac{RT}{p_f} = 4.92 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

$$dG = Vdp \rightarrow \Delta G = \int_{p_i}^{p_f} Vdp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) = 135.83 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{13.76 \text{ KJ}}$$

$$dF = pdV \rightarrow \Delta F = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 135.83 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{13.76 \text{ KJ}}$$

- 6° Determinar el incremento de energía libre de Helmholtz que experimenta un mol de gas ideal con c_v cuando se lleva desde una situación de equilibrio inicial caracterizado por las variables T_0 y V_0 hasta otro estado de equilibrio final a T_f y V_f .

Solución: Partiendo que:

$$dF = -SdT - pdV$$

Para un mol gas ideal, la ecuación de la entropía es:

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Dado que es un proceso a volumen constante:

$$dS = c_v \frac{dT}{T}$$

Integrando desde la temperatura inicial hasta una temperatura final T :

$$\Delta S = \int_{T_0}^T nc_v \frac{dT}{T} = nc_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \rightarrow S - S_0 = nc_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$S = S_0 + nc_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

Con esta ecuación de la entropía, ya estamos en condiciones de calcular el cambio de energía libre de Helmholtz:

$$\Delta F = - \int_{T_0}^{T_f} \left(S_0 + nc_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) dT - \int_{V_0}^{V_f} \frac{RT}{V} dV$$

$$\Delta F = - (T_f - T_0) (S_0 - nc_v \ln T_0 + nc_v) + nc_v T_0 \ln T_0 - nc_v T_f \ln T_f - RT \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right)$$

- 7º El punto de ebullición del mercurio bajo la presión normal es 357 °C y el calor latente de vaporización 72.78 cal/g. Se hace hervir 1 Kg de mercurio bajo la presión atmosférica. Determinar:

- El calor absorbido.
- Trabajo realizado por el mercurio contra la presión atmosférica suponiendo que es un gas perfecto.
- Incremento de energía interna.
- Incremento de entalpía.
- Incremento de entropía.
- Incremento de energía libre de Helmholtz.
- Incremento de entalpía libre de Gibbs.

Dato: $\rho_{\text{Hg}} = 13.55 \text{ kg/L}$

Solución: Vayamos por apartados.

- a) El calor absorbido es:

$$Q = L_{\text{vap}} \cdot m = \underline{72780 \text{ cal}}$$

- b) Determinamos el volumen inicial y final del mercurio:

$$V_i = \frac{m}{\rho_{\text{Hg}}} = 7.38 \cdot 10^{-2} \text{ L} \quad V_f = \frac{nRT}{p} = \frac{1000}{200.6} \frac{0.082 \cdot 630}{1} = 257.5 \text{ L}$$

El trabajo realizado por el mercurio contra la presión atmosférica es:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p(V_f - V_i) = \underline{6239 \text{ cal}}$$

- c) El cambio de energía interna es:

$$\Delta U = Q - W = \underline{66541 \text{ cal}}$$

- d) Para calcular el incremento de entalpía, partiremos de:

$$dH = TdS + Vdp$$

Dado que es un proceso a presión constante:

$$dH = TdS$$

Sabiendo que además:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Por tanto:

$$dH = T \frac{\delta Q}{T} = \delta Q \rightarrow \Delta H = Q = \underline{72780 \text{ cal}}$$

- e) El incremento de entropía es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{72780}{630} = \underline{115.5 \text{ cal/K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

f) Calcularemos el incremento de energía libre de Helmholtz:

$$dF = -SdT - pdV$$

Dado que es un proceso a isoterma hervir el mercurio:

$$dF = -pdV \rightarrow \Delta F = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -p(V_f - V_i) = \underline{-6239 \text{ cal}}$$

g) Calcularemos el incremento de entalpía libre de Gibbs mediante:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Dado que es un proceso isoterma hervir el mercurio y transcurre a presión constante, el cambio de entalpía libre de Gibbs es nulo ya que $dT = 0$ y $dp = 0$.

8º El potencial de Gibbs molar de cierto sistema termodinámico cerrado está dado por la expresión

$$g(T, p) = g_0 + aT - bT \ln T - cT \ln \left(\frac{cT}{p} \right)$$

donde g_0 , a , b y c son constantes. Derivando la expresión anterior con respecto a las variables adecuadas, las veces que sean necesarias, hállese:

- la ecuación de estado.
- la expresión de la entropía en función de T y v .
- el coeficiente de compresibilidad isoterma.
- el calor específico a presión constante.

Solución: a) Partiendo de la relación de Maxwell de orden cero:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \rightarrow \frac{cT}{p} = v \rightarrow \boxed{cT = vp}$$

b) Partiendo de la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \rightarrow -s = a - b \ln T - b - c \ln \left(\frac{cT}{p} \right) - c \rightarrow \boxed{s = c + b - a + b \ln T + c \ln v}$$

c) Partiendo de la expresión que define el coeficiente de dilatación isoterma:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{v} \frac{cT}{p^2} = \frac{1}{p} \rightarrow \boxed{\kappa_T = \frac{1}{p}}$$

d) Partiendo de:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{b}{T} + \frac{c}{T} \right) = b + c \rightarrow \boxed{C_p = b + c}$$

- 9º Determinar las relaciones de orden cero y de primer orden (relaciones de Maxwell) de un hilo metálico que cumple:

$$dU = TdS + ZdL$$

Donde Z es la fuerza de contracción o estiramiento, L su longitud y T su temperatura.

Solución: Determinamos las expresiones correspondientes a la entalpía, entalpía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz.

$$dH = TdS - LdZ$$

$$dG = -SdT - LdZ$$

$$dF = -SdT + LdZ$$

De aquí se deducen las relaciones de orden cero:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_Z = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_S = -L$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S = Z$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_Z = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial Z}\right)_T = -L$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -S$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = Z$$

Las correspondientes relaciones de Maxwell son:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Z}\right)_S = -\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_L$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_T = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

- 10º La ecuación térmica de estado de un hilo metálico ideal es $Z = T \cdot \phi(L)$ y la energía interna del sistema es solamente función de la temperatura. Demuéstrese que:

a) $C_Z - C_L = \frac{Z^2}{T} \left(\frac{\partial L}{\partial Z}\right)_T$

b) es un proceso reversible y adiabático $\frac{C_L}{T} dT = \phi(L) dL$

Solución: Para resolver este problema nos basaremos en las relaciones de Maxwell determinadas en el problema anterior. Y partiremos además que:

$$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L$$

$$C_Z = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_Z$$

a) Partiendo de la expresión de la entalpía:

$$H = U - ZL$$

Determinando sus relaciones diferenciales a Z y L constantes:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_Z = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z - Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = C_Z$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = C_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L \rightarrow C_L = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L + L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

Restando las relaciones diferenciales entre si:

$$C_Z - C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z - Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

Y desarrollando las derivadas parciales con la entalpías y la energía interna:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_Z \right] \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_Z \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_L \right] \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Con las relaciones de Maxwell del ejercicio anterior:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z = \left[Z + T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_Z \right] \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z + T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L = \left[-L + T \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_L \right] \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

Sustituyendo:

$$C_Z - C_L = Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z - Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L + L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

$$C_Z - C_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L \right]$$

Y partiendo que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

$$C_Z - C_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

Nuevamente recurriendo a las relaciones de Maxwell del ejercicio anterior:

$$C_Z - C_L = -T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

Donde:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = \phi(L) = \frac{Z}{T}$$

Por tanto:

$$C_Z - C_L = -Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = - \left(\frac{\partial L}{\partial Z}\right)_T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = - \left(\frac{\partial L}{\partial Z}\right)_T \frac{Z}{T}$$

$$C_Z - C_L = \frac{Z^2}{T} \left(\frac{\partial L}{\partial Z}\right)_T$$

Demostrado.

b) Partiendo de:

$$dU = TdS + ZdL$$

Y que tratamos un proceso reversible, en cuyo caso $dS = 0$.

$$dU = ZdL$$

La energía interna obedecerá a una expresión del tipo:

$$dU = C_L dT$$

Por tanto:

$$C_L dT = T \phi(L) dL$$

$$\frac{C_L}{T} dT = \phi(L) dL$$

Demostrado.

- 11º Un cilindro contiene 100 g de agua a 15 °C. Mediante un pistón se aumenta la presión sobre el agua isotérmica y reversiblemente desde 1 a 100 bar. Calcúlense ΔU , ΔH , ΔF y ΔG en dicho proceso.

Datos: $\beta = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T = 0.47 \cdot 10^{-9} \text{ pas}^{-1}$

Solución: Partiendo de las relaciones diferenciales de los coeficientes:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \beta \partial T = \frac{\partial V}{V} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow -\kappa_T \partial p = \frac{\partial V}{V}$$

$$\ln V = \beta T + f(p) \quad \ln V = -\kappa_T p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln V = \beta T - \kappa_T p + k$$

O bien expresado como:

$$V = k e^{\beta T - \kappa_T p}$$

Suponiendo que 100 g de agua a 1 atm = $101.3 \cdot 10^3$ pas y a la temperatura de 273.15 K ocupase un volumen de 1 L, establecemos esto como condición inicial, valiendo por ello la constante:

$$0.1 = k e^{273.15 \cdot 1.5 \cdot 10^{-4} - 101.3 \cdot 10^3 \cdot 0.47 \cdot 10^{-9}} \rightarrow k = 0.10067 \text{ L} = 0.10067 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Procedemos ahora a calcular la energía interna mediante:

$$dU = TdS - pdV$$

Valiéndonos de:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

Y sustituyendo:

$$dU = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - pdV$$

Al ser expansión isoterma, y derivando la ecuación de estado:

$$dU = T \frac{\beta}{\kappa_T} dV - pdV = \left(\frac{T\beta}{\kappa_T} - p \right) dV$$

Derivando a temperatura constante la ecuación de estado:

$$dV = -k \kappa_T e^{\beta T - \kappa_T p} dp$$

Sustituyendo e integrando:

$$dU = - \left(\frac{T\beta}{\kappa_T} - p \right) k \kappa_T e^{\beta T - \kappa_T p} dp = k (\kappa_T p - T\beta) e^{\beta T - \kappa_T p} dp$$

$$\Delta U = k \int_{10^5}^{10^7} (\kappa_T p - T\beta) e^{\beta T - \kappa_T p} dp = \underline{\underline{-41.35 \text{ J}}}$$

Calculamos el incremento de la entalpía con:

$$dH = TdS + Vdp$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Usamos la ecuación:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Por tanto el diferencial de entalpía es:

$$dH = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + V dp$$

Dado que es a temperatura constante, y derivando la ecuación de estado:

$$dH = -Tk\beta e^{\beta T - \kappa_r p} dp + k e^{\beta T - \kappa_r p} dp = k(1 - \beta T) e^{\beta T - \kappa_r p} dp$$

Integrando:

$$\Delta H = k(1 - \beta T) \int_{10^5}^{10^7} e^{\beta T - \kappa_r p} dp = \underline{993.31 \text{ J}}$$

Calculamos el cambio de energía libre de Helmholtz:

$$dF = -SdT - pdV$$

Al ser un proceso isoterma, eliminamos el término dT , sustituimos el dV por un dp siguiendo la ecuación de estado tal y como hicimos anteriormente e integramos:

$$dF = -pdV = k\kappa_T p e^{\beta T - \kappa_r p} dp \rightarrow \Delta F = k\kappa_T \int_{10^5}^{10^7} p e^{\beta T - \kappa_r p} dp = \underline{2.46 \text{ J}}$$

Calculamos el cambio de la entalpía libre de Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Al ser un proceso isoterma, eliminamos el término dT , sustituimos el V siguiendo la ecuación de estado e integramos:

$$dG = Vdp = k e^{\beta T - \kappa_r p} dp \rightarrow \Delta G = k \int_{10^5}^{10^7} e^{\beta T - \kappa_r p} dp = \underline{1038.18 \text{ J}}$$

- 12°** El coeficiente de dilatación térmica y el de compresibilidad isoterma de cierto gas real vienen dados por las expresiones

$$\beta = \frac{V-b}{TV} \quad \kappa_T = \frac{V-b}{pV}$$

siendo $b = 3.64 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol}$. Calcúlese los valores de ΔU , ΔH , ΔF y ΔG , cuando manteniendo la temperatura constante en 300 K, se comprime 1 mol de dicho gas desde 1 a 2 bar.

Solución: Partiendo de las relaciones diferenciales de los coeficientes:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V-b}{TV} \rightarrow \frac{\partial V}{V-b} = \frac{\partial T}{T} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{V-b}{pV} \rightarrow \frac{\partial V}{V-b} = -\frac{\partial p}{p}$$

$$\ln(V-b) = \ln T + f(p) \quad \ln(V-b) = -\ln p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln(V-b) = \ln T - \ln p + k$$

O bien expresado como:

$$p(V - b) = kT$$

Podemos darnos cuenta que la constante en realidad es R , constante del gas ideal.

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

Determinamos ahora el cambio de energía interna partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

$$dU = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - pdV$$

Y como es un proceso a temperatura constante:

$$dU = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - pdV$$

Y derivando la ecuación de estado, integramos para calcular el cambio de energía interna:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V - b} \rightarrow dU = T \frac{R}{V - b} dV - pdV = pdV - pdV = 0 \rightarrow \Delta U = 0$$

Calculamos el valor de la entalpía con:

$$dH = TdS + Vdp \quad TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$dH = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + Vdp$$

Y como es a T constante:

$$dH = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + Vdp$$

Derivando ahora la ecuación de estado, e integrando:

$$dH = -T \frac{R}{p} dp + Vdp = -(V - b)dp + Vdp = bdp \rightarrow \Delta H = \int_{10^5}^{2 \cdot 10^5} bdp = 3640 \text{ pas} \cdot \text{L/mol} = \underline{3.64 \text{ J}}$$

Calculamos el valor de la energía libre de Helmholtz y de la entalpía libre de Gibbs con:

$$dF = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp$$

A temperatura constante:

$$dF = -pdV \quad dG = Vdp$$

Despejando y derivando la ecuación de estado:

$$V = \frac{RT}{p} + b \quad dV = -\frac{TR}{p^2} dp$$

Sustituyendo e integrando:

$$dF = -pdV = -p \frac{TR}{p^2} dp = -\frac{TR}{p} dp \rightarrow \Delta F = -TR \int_{1 \cdot 10^5}^{2 \cdot 10^5} \frac{dp}{p} = \underline{-1728.8 \text{ J}}$$

$$dG = \left(\frac{RT}{p} + b \right) dp \rightarrow \Delta G = \int_{10^5}^{2 \cdot 10^5} \left(\frac{RT}{p} + b \right) dp = \underline{1732.4 \text{ J}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

13º Sea un gas real de coeficientes de dilatación cúbica y el de compresibilidad isoterma:

$$\beta = \frac{3aT^3}{V} \qquad \kappa_T = \frac{b}{V}$$

donde $b = 1.97 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{pas}^{-1}$ y a es una constante. Sea realiza con el gas una compresión isoterma a la temperatura de 300 K, con un volumen inicial de 10 L y variándose la presión desde 1 bar hasta 2 bar.

- a) Calcular ΔG y ΔF .
- b) ¿Puede tener lugar el proceso anterior a energía interna constante?

Solución: Partiendo de las ecuaciones:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & dF &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp & TdS &= C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV \end{aligned}$$

Y sabiendo que es un proceso a temperatura constante:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & dF &= -pdV \\ dG &= Vdp & TdS &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV \end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión diferencial de la energía interna el término TdS :

$$dU = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - pdV = \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right) dV$$

Deducimos ahora la expresión de la ecuación de estado con los coeficientes elásticos:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{3aT^3}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 3aT^3 \rightarrow V = \frac{3aT^4}{4} + f(p) \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{b}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -b \rightarrow V = -bp + g(T) \\ V &= \frac{3aT^4}{4} - bp + k \end{aligned}$$

Deducimos el valor de k usando las condición inicial:

$$\begin{aligned} V_i &= 10 \text{ L} = 0.01 \text{ m}^3 & p_i &= 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pas} & T_i &= 300 \text{ K} \\ 0.01 &= \frac{3 \cdot a \cdot 300^4}{4} - 1.67 \cdot 10^{-8} \cdot 10^5 + k \rightarrow k = 0.01167 - \frac{3 \cdot a \cdot 300^4}{4} \end{aligned}$$

Las ecuaciones quedan finalmente así para responder uno por uno los apartados:

$$dU = \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right) dV \qquad dF = -pdV \qquad dG = Vdp$$

a) Calcularemos la energía libre de Helmholtz integrando la expresión dF y sustituyendo el dV por un dp mediante:

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{b}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -b \rightarrow dV = -b dp \\ dF &= -pdV = b p dp \rightarrow \Delta F = b \int_{10^5}^{2 \cdot 10^5} p dp = b \left[\frac{p^2}{2} \right]_{10^5}^{2 \cdot 10^5} = \underline{\underline{295.5 \text{ J}}} \end{aligned}$$

Calculamos la entalpía libre de Gibbs utilizando la ecuación de estado:

$$dG = Vdp = \left(\frac{3aT^4}{4} - bp + 0.01167 - \frac{3 \cdot a \cdot 300^4}{4} \right) dp$$

Como es a temperatura constante y de valor 300 K:

$$dG = \left(\frac{3a \cdot 300^4}{4} - bp + 0.01167 - \frac{3 \cdot a \cdot 300^4}{4} \right) dp = (0.01167 - bp) dp$$

$$\Delta G = \int_{10^5}^{2 \cdot 10^5} (0.01167 - bp) dp = \left[0.01167 p - b \frac{p^2}{2} \right]_{10^5}^{2 \cdot 10^5} = \underline{871.5 \text{ J}}$$

b) Buscaremos en este apartado si el $dU = 0$. Partiendo de:

$$dU = \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right) dV$$

Calculando la derivada:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{3aT^3}{b}$$

Reemplazando:

$$dU = \left(T \frac{3aT^3}{b} - p \right) dV = \frac{1}{b} (3aT^4 - bp) dV$$

$$dU = \frac{1}{b} \left(3aT^4 + V - \frac{3aT^4}{4} - 0.01167 + \frac{3a \cdot 300^4}{4} \right) dV$$

Como la temperatura es constante e igual a 300 K:

$$dU = \frac{1}{b} \left(3a \cdot 300^4 + V - \frac{3a \cdot 300^4}{4} - 0.01167 + \frac{3a \cdot 300^4}{4} \right) dV$$

$$dU = \frac{1}{b} (3a \cdot 300^4 + V - 0.01167) dV$$

El dU no se anula, luego este gas real su energía interna cambia en procesos isotermos. No es posible tener el proceso isoterma del ejercicio a energía interna constante.

- 14° Determine ΔU , ΔH , ΔF y ΔG en la compresión isoterma reversible, a 25 °C, de 0.9 Kg de agua desde 1 a 100 atm, sabiendo que en este intervalo de presiones el volumen molar, a 25 °C, viene dado por:

$$v = 18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2 \quad (\text{cm}^3/\text{mol})$$

y que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p \quad (\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K})$$

donde p se mide en atmósferas.

Solución: Con las relaciones diferenciales:

$$du = Tds - pdv \quad dh = Tds + vdp \quad df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp \quad Tds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Y sabiendo que es en todo momento un proceso isoterma:

$$du = Tds - pdv \quad dh = Tds + vdp \quad df = -pdv \quad dg = vdp \quad Tds = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

Remplazando los términos Tds :

$$du = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp - pdv \quad dh = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + vdp \quad df = -pdv \quad dg = vdp$$

Diferenciando:

$$dv = (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p) dp$$

Integrando ahora una por una:

$$du = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp - pdv = -298.15 (4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p) dp - p (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p) dp$$

$$\Delta u = - \int_1^{100} (298.15 (4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p) + p (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p)) dp = -138.79 \text{ atm}\cdot\text{mL/mol}$$

$$dh = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + vdp$$

$$dh = -298.15 (4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p) dp + (18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2) dp$$

$$\Delta h = - \int_1^{100} (298.15 (4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p) - (18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2)) dp =$$

$$\Delta h = 1643.7 \text{ atm}\cdot\text{mL/mol}$$

$$df = -pdv = -p (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p) dp$$

$$\Delta f = - \int_1^{100} p (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p) dp = -3.88 \text{ atm}\cdot\text{mL/mol}$$

$$dg = vdp = (18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2) dp$$

$$\Delta g = \int_1^{100} (18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2) dp = 1778.6 \text{ atm}\cdot\text{mL/mol}$$

Teniendo en cuenta que un mol de agua pesa 18 g, y que tenemos 900 g de agua, tendremos $900/18 = 50$ moles de agua. Multiplicando las energías molares por el número de moles, y pasando a julios obtendremos:

$$\Delta u = \underline{-703.53 \text{ J}} \quad \Delta h = \underline{8325.3 \text{ J}} \quad \Delta f = \underline{-19.65 \text{ J}} \quad \Delta g = \underline{9008.6 \text{ J}}$$

15º Cierta gas cumple la ecuación de estado:

$$pV = n(RT - ap)$$

con $a = 0.523 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Inicialmente, el gas se encuentra en equilibrio a presión una atmósfera ocupando un volumen de $22.11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ y se lleva a la presión de 3 atm donde el volumen de equilibrio vale $7.02 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Determinar el incremento específico de energía libre de Helmholtz que acompaña a ese proceso.

Solución: Reescribimos la ecuación de estado en una forma más sencilla y que mejor permita despejar variables, y además convirtiendo el volumen en volumen molar:

$$pV = n(RT - ap) \rightarrow p(v + a) = RT$$

Determinamos las temperaturas de equilibrio final e inicial:

$$T_i = \frac{p_i(v_i + a)}{R} = 276 \text{ K} \quad T_f = \frac{p_f(v_f + a)}{R} = 276 \text{ K}$$

Es un proceso isoterma. Partiendo de la relación diferencial y considerando que es isoterma:

$$dF = -SdT - pdV \rightarrow dF = -pdV$$

Sustituyendo la presión e integrando:

$$\Delta F = - \int_{22.11}^{7.02} \frac{RT}{(v + a)} dV = -0.082 \cdot 276 \ln \left(\frac{7.02 + 0.523}{22.11 + 0.523} \right) = \underline{2520 \text{ J/mol}}$$

16º Entre 250 K y 300 K un material tiene un valor de la entropía específica dado por:

$$s = a + bT$$

donde $a = 4.76 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y $b = 3.02 \cdot 10^{-3} \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, y una ecuación constitutiva:

$$\kappa_T \cdot v = C$$

siendo v el volumen molar, κ_T el coeficiente de compresibilidad isoterma y siendo $C = 0.28 \text{ L}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sabiendo que a 1 atm el volumen molar del material vale $1.72 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, hallar la diferencia de entalpía libre de Gibbs entre el estado $T_1 = 300 \text{ K}$ y $p_1 = 10 \text{ atm}$ y el estado $T_2 = 250 \text{ K}$ y $p_2 = 1 \text{ atm}$.

Solución: Partiendo de:

$$dg = -sdT + vdp$$

Y sabiendo que:

$$\kappa_T \cdot v = C \rightarrow \kappa_T = \frac{C}{v} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \rightarrow C = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \rightarrow C \partial p = -\partial v \rightarrow Cp = -v + k$$

Aplicando la condición inicial que a 1 atm el volumen molar es de 1.72 L/mol :

$$0.28 \cdot 1 = -1.72 + k \rightarrow k = 2 \text{ L/mol}$$

Sustituyendo e integrando ahora:

$$dg = -(a + bT)dT + (k - Cp)dp$$

$$\Delta g = - \int_{300}^{250} (a + bT) dT + \int_{10}^1 (k - Cp) dp = - \left[aT + b \frac{T^2}{2} \right]_{300}^{250} + \left[kp - C \frac{p^2}{2} \right]_{10}^1 = \underline{179 \text{ cal/mol}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 17º** Determine el cambio experimentado en los potenciales termodinámicos de 1 Kg de agua en el proceso de ebullición de la misma a la presión atmosférica normal. Considérese el vapor como gas ideal y que $V_l \ll V_g$ ($\Delta H_{\text{ebullición}} = 536 \text{ cal/g}$).

Solución: Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad dH = TdS + Vdp \quad dF = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp$$

Al ser una transición de fase, el proceso es isoterma, y además se realiza a la presión exterior constante, lo que implica un proceso isóbaro, por tanto:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V \quad \Delta H = T\Delta S \quad \Delta F = -p\Delta V \quad \Delta G = 0$$

Ya sabemos tras este primer paso la variación de la entalpía libre de Gibbs. El enunciado nos facilita el cambio experimentado por la entalpía. Por tanto:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V \quad \Delta H = T\Delta S = 536000 \text{ cal} \quad \Delta F = -p\Delta V$$

El agua ebulle a 100°C ($= 373.15 \text{ K}$) a 1 atmósfera de presión. Un kilogramo de agua tiene cerca de $1000/18 = 55.5$ moles de agua. El volumen en fase vapor será de:

$$V_g = \frac{nRT}{p} = 1699 \text{ L}$$

Dado que el volumen final es mucho mayor que el inicial, el incremento de volumen es prácticamente de 1699 L. Por tanto:

$$\Delta U = 536000 - 41174 = \underline{494826 \text{ cal}} \quad \Delta F = \underline{-41174 \text{ cal}}$$

- 18º** Cierta sustancia gaseosa posee un coeficiente de compresibilidad isoterma que vale $2.81 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$ a 300 K. Determina los incrementos de energía libre de Helmholtz y de entalpía libre de Gibbs que experimenta un mol de ese gas cuando partiendo de un estado de equilibrio a una 1 atm y 29.8 L duplica su volumen a temperatura constante de 300 K.

Solución: Partiendo de:

$$dF = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp$$

Y que es un proceso isoterma:

$$dF = -pdV \quad dG = Vdp$$

A partir del coeficiente de compresibilidad isoterma:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \frac{dV}{\kappa_T} = -Vdp \rightarrow \frac{dV}{V} = -\kappa_T dp \rightarrow \ln V = -\kappa_T p + k$$

Utilizando las condiciones iniciales de 1 atm y 29.8 L:

$$\ln 29.8 = -2.81 \cdot 10^{-2} \cdot 1 + k \rightarrow k = 3.4226$$

Por tanto:

$$\ln V = -\kappa_T p + 3.4226 \rightarrow p = \frac{3.4226 - \ln V}{\kappa_T}$$

Enseguida podemos calcular el incremento de la entalpía y energía libre:

$$dG = Vdp = -\frac{dV}{\kappa_T} \rightarrow \Delta G = - \int_{29.8}^{59.6} \frac{dV}{\kappa_T} = 1060 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{107.4 \text{ kJ}}$$

$$dF = -pdV = \frac{\ln V - 3.4226}{\kappa_T} dV \rightarrow \Delta F = \int_{29.8}^{59.6} \frac{\ln V - 3.4226}{\kappa_T} dV = 384.6 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{38.96 \text{ kJ}}$$

19° Teniendo en cuenta las relaciones de Maxwell, demostrar que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Solución: Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV$$

Dividiendo entre dp :

$$\frac{dU}{dp} = T \frac{dS}{dp} - p \frac{dV}{dp}$$

Tomando como constante la temperatura llegamos a:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Y por la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Queda pues demostrado:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

20° La tensión superficial de una lámina de agua líquida es una función exclusiva de a temperatura:

$$\sigma(T) = a - bT$$

con $a = 0.145 \text{ J/m}^3$ y $b = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$.

- Determine la variación de energía interna de la lámina cuando a temperatura constante de 300 K su superficie A aumenta en 100 cm^2 .
- Suponiendo constante la capacidad calorífica, $C_A = 4.25 \text{ J/K}$, calcula la variación de temperatura de la lámina, si el aumento de superficie es isoentrópico.
- ¿Cuál hubiera sido la variación de energía interna en el proceso isoterma a) si la tensión superficial variase en la forma:

$$\sigma(T, A) = c \frac{T}{A}$$

siendo c constante?

Solución: a) Partiendo de las relaciones diferenciales:

$$dU = TdS + \sigma dA \quad TdS = C_A dT - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A dA$$

Sustituyendo:

$$dU = C_A dT - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A dA + \sigma dA$$

Retirando $C_A dT$ ya que es un proceso a temperatura constante:

$$dU = -T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A dA + \sigma dA$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Y sustituyendo en la expresión, e integrando, calculamos el cambio de energía interna:

$$dU = -T(-b)dA + (a - bT)dA = adA \rightarrow \Delta U = \int_0^{10^{-2}} adA = aA = \underline{1.45 \cdot 10^{-3} \text{ J}}$$

b) Partiendo únicamente de:

$$TdS = C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA$$

Al ser isoentrópico significa que $TdS = 0$:

$$0 = C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA \rightarrow \frac{C_A}{T} dT = -bdA$$

Integrando ahora:

$$\int_{300}^{T_f} \frac{C_A}{T} dT = - \int_0^{10^{-2}} bdA \rightarrow \ln \left(\frac{T_f}{300} \right) = -2.5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} \rightarrow T_f = 299.9998235$$

$$\Delta T = \underline{-1.76 \cdot 10^{-4} \text{ K}}$$

c) Procediendo como en el apartado a):

$$dU = C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA + \sigma dA \xrightarrow{\text{Isotermo}} dU = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA + \sigma dA$$

Sustituyendo:

$$dU = -T \frac{c}{A} dA + c \frac{T}{A} dA = 0 \rightarrow \Delta U = \underline{0}$$

- 21º** La fuerza recuperadora de una varilla elástica estirada está relacionada con su longitud y temperatura por la expresión:

$$F = aT^2 (L - L_0)$$

donde a y L_0 son constantes positivas (L_0 es la longitud de la varilla sin estirar). Para $L = L_0$, la capacidad calorífica de la varilla, medida a longitud constante, es $C_L(L_0, T) = bT$, siendo b una constante. Determine:

- La expresión general de la capacidad calorífica $C_L(L, T)$.
- El cambio de entropía de la varilla cuando se aumenta su longitud, reversible e isotérmicamente, desde L_0 a $3L_0/2$.
- La entropía $S(L, T)$, a cualquier longitud y temperatura, supuesta conocida $S(L_0, T_0)$.
- La temperatura final T_f , cuando, estando la varilla adiabáticamente aislada y partiendo del estado (L_i, T_i) , se ejerce una tracción reversible hasta que la varilla alcanza una longitud L_f .

Solución: Recordemos que en el problema, F no significará energía de Helmholtz

a) Partiendo de:

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial L} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_L = -T 2a (L - L_0) \rightarrow dC_L = -T 2a (L - L_0) dL$$

Integrando, a T constante:

$$C_L = \int T 2a (L - L_0) dL = T 2a \left(\frac{L^2}{2} - L_0 L \right) + f(T)$$

Aprovechando que $C_L(L_0, T) = bT$ llegamos a la conclusión que:

$$C_L = bT - T2a\left(\frac{L^2}{2} - L_0L\right) + g(T)$$

Siendo el parámetro k :

$$C_L(L_0, T) = bT - T2a\left(\frac{L_0^2}{2} - L_0^2\right) + g(T) = bT \rightarrow -T2a\left(\frac{L_0^2}{2} - L_0^2\right) + g(T) = 0$$

$$g(T) = Ta(L_0^2 - 2L_0^2) = -TaL_0^2$$

Por tanto:

$$C_L(L, T) = bT - T2a\left(\frac{L^2}{2} - L_0L\right) - TaL_0^2 = bT - Ta(L^2 - 2L_0L + L_0^2)$$

$$C_L(L, T) = bT - Ta(L - L_0)^2$$

b) Partiendo de:

$$TdS = C_L dT + T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dF \rightarrow dS = \frac{C_L}{T} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dF$$

Como es isoterma el proceso, y conociendo la derivada:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F = -\frac{2F}{aT^3} \quad dS = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dF = -\frac{2F}{aT^3} dF$$

Sabiendo que:

$$dF = aT^2 dL$$

Sustituyendo e integrando entre L_0 hasta $3L_0/2$:

$$dS = -\frac{2aT^2(L - L_0)}{aT^3} aT^2 dL = -2aT(L - L_0) dL \rightarrow \Delta S = -2 \int_{L_0}^{3L_0/2} aT(L - L_0) dL$$

$$\Delta S = -\frac{a^2 T^2 L_0^2}{4}$$

c) Utilizando expresiones usadas o determinadas en el apartado anterior como:

$$dS = \frac{C_L}{T} dT - \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dF \quad \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F = -\frac{2F}{aT^3} \quad dF = aT^2 dL$$

Sustituyendo:

$$dS = \frac{bT - Ta(L - L_0)^2}{T} dT - \frac{2F}{aT^3} aT^2 dL = \left(b - a(L - L_0)^2\right) dT - \frac{2aT^2(L - L_0)}{T} dL$$

$$dS = \left(b - a(L - L_0)^2\right) dT - 2aT(L - L_0) dL$$

Integrando entre T_0 y T , y entre L_0 y L :

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \left(b - a(L - L_0)^2\right) dT - \int_{L_0}^L 2aT(L - L_0) dL = b(T - T_0) - a(L - L_0)^2(2T - T_0)$$

Tomando:

$$\Delta S = S(L, T) - S(L_0, T_0)$$

Llegamos a la conclusión que:

$$\boxed{S(L, T) = S(L_0, T_0) + b(T - T_0) - a(L - L_0)^2(2T - T_0)}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

d) Partiendo de:

$$dS = \frac{C_L}{T} dT - \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF$$

Dado que es adiabático reversible, el $dS = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{C_L}{T} dT &= \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \rightarrow \frac{bT - Ta(L - L_0)^2}{T} dT = \frac{2aT^2(L - L_0)}{aT^3} aT^2 dL \\ (b - a(L - L_0)^2) dT &= 2aT(L - L_0) dL \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{2a(L - L_0)}{b - a(L - L_0)^2} dL \end{aligned}$$

E integrando desde (L_i, T_i) hasta (L_f, T_f) :

$$\begin{aligned} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} &= \int_{L_i}^{L_f} \frac{2a(L - L_0)}{b - a(L - L_0)^2} dL \rightarrow \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -\ln \left(\frac{b - a(L_f - L_0)^2}{b - a(L_i - L_0)^2} \right) = \ln \left(\frac{b - a(L_i - L_0)^2}{b - a(L_f - L_0)^2} \right) \\ \frac{T_f}{T_i} &= \frac{b - a(L_i - L_0)^2}{b - a(L_f - L_0)^2} \rightarrow \boxed{T_f = T_i \frac{b - a(L_i - L_0)^2}{b - a(L_f - L_0)^2}} \end{aligned}$$

- 22°** Una película delgada de área A_0 se encuentra a temperatura T_0 . La película se estira de forma isoterma hasta duplicar su área inicial. Durante el proceso el cambio de tensión superficial viene dado por:

$$\frac{d\sigma}{dA} = -\frac{aT^2}{A^2}$$

a es una constante. Si el coeficiente de dilatación superficial de la lámina es $\beta_A = 2T$, determinar ΔS y ΔG .

Solución: La derivada del enunciado es en un proceso isoterma:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_T = -\frac{aT^2}{A^2} \rightarrow d\sigma = -\frac{aT^2}{A^2} dA$$

Sabemos que el coeficiente de dilatación lineal es:

$$\beta_A = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma = 2T \rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma = 2TA$$

Calcularemos el cambio de entropía mediante:

$$\begin{aligned} TdS &= C_\sigma dT - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \rightarrow dS = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma = 2TA \frac{aT^2}{A^2} dA = \frac{2aT^3}{A} dA \\ \Delta S &= \int_{A_0}^{2A_0} \frac{2aT^3}{A} dA = 2aT^3 \ln 2 \rightarrow \boxed{\Delta S = 2aT^3 \ln 2} \end{aligned}$$

El cambio de energía libre de Gibbs es:

$$\begin{aligned} dG &= -SdT - Ad\sigma \rightarrow dG = -Ad\sigma \rightarrow dG = A \frac{aT^2}{A^2} dA = \frac{aT^2}{A} dA \\ \Delta G &= \int_{A_0}^{2A_0} \frac{aT^2}{A} dA \rightarrow \boxed{\Delta G = aT^2 \ln 2} \end{aligned}$$

CAPÍTULO 5º

Transiciones de fase. Regla de las fases.

Resumen de teoría:Regla de las fases:

$$\boxed{\varphi + l = c - r - \rho + 2}$$

$\varphi \equiv$ Número de fases.

$r \equiv$ Número de reacciones químicas.

$l \equiv$ Grados de libertad.

$\rho \equiv$ Restricciones de neutralidad.

$c \equiv$ Número de componentes.

Transiciones de fase:

Condiciones de equilibrio en los cambios de fase: $T_1 = T_2$; $p_1 = p_2$; $g_1 = g_2$.

Transición de primer orden:

$$v_1 \neq v_2$$

$$s_1 \neq s_2$$

$$C_p = \infty$$

Fórmula de Clapeyron:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T\Delta V}}$$

Transición de segundo orden:

$$v_1 = v_2$$

$$s_1 = s_2$$

$$C_{p,1} \neq C_{p,2}$$

$$\beta_1 \neq \beta_2$$

$$\kappa_{T,1} \neq \kappa_{T,2}$$

Ecuación de Ehrenfest:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} = \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{vT(\beta_2 - \beta_1)}}$$

Transición λ :

$$v_1 = v_2$$

$$s_1 = s_2$$

$$C_p \rightarrow \infty$$

$$\beta \rightarrow \infty$$

$$\kappa_T \rightarrow \infty$$

Problemas:

- 1º La presión de vapor del agua a 25 °C es de 23.76 torr. A) Si se ponen, en un recipiente de 10 L, 0.360 gr de agua a 25 °C, determine las fases que están presentes en el equilibrio y la masa de H₂O en cada una de ellas. b) Haga lo mismo que en el apartado anterior suponiendo que 20 L.

Solución: Tenemos un total de $0.36/18 = 0.02$ moles de agua.

a) Para un recipiente de 10 L de volumen, el número de moles que pasan a fase gaseosa es:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{23.76}{760} \cdot 10}{0.082 \cdot 298.15} = 0.0128 \text{ mol}$$

Por tanto $0.0128 \cdot 18 = 0.23$ g están en fase gaseosa y 0.13 g están en fase líquida.

b) Para las condiciones dadas anteriormente duplicando el volumen, se requerirá ocupar ese espacio con un número de moles doble que en el apartado a). Esto significará que toda el agua deberá pasar a un estado gaseoso, ósea 0 g en fase líquida y 0.36 g en fase vapor.

- 2º ¿A que presión en atmósferas hay que someter el hielo a 0 °C para que funda a -1 °C?

Datos: Volumen específico del hielo: $1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Volumen específico del agua a 1 °C: $1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Calor de fusión del hielo a 0 °C: $L = 80 \text{ cal/g}$.

Solución: Dado que cambia poco el volumen específico del agua de 1 °C a -1 °C, esto significa que ambas tienen prácticamente el mismo volumen específico. El volumen específico disminuye $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$. Usando la ecuación de Clapeyron e integrando:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} \rightarrow dp = \frac{L}{T \Delta v} dT \rightarrow dp = \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta p = \int_{273.15}^{272.15} \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{80}{-0.09} \ln \left(\frac{272.15}{273.15} \right) = 3.26 \text{ cal/cm}^3 = 134.53 \text{ atm}$$

Una vez conocido el incremento de presión, la presión final es de 135.53 atm.

- 3º El mercurio funde a -38.9 °C cuando la presión vale 1 atm. Aceptando como constantes su calor latente de fusión $L = 2.94 \text{ cal/g}$ y el cambio de volumen específico debido al paso de sólido a líquido, $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, determinar la presión a la que es preciso someter el mercurio sólido para que funda a 0 °C.

Solución: Partiendo de la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

Integramos:

$$dp = \frac{L}{T \Delta v} dT \rightarrow dp = \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta p = \int_{234.25}^{273.15} \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{2.94}{2.5 \cdot 10^{-3}} \ln \left(\frac{273.15}{234.25} \right) = 180.67 \text{ cal/cm}^3 = 7.455 \cdot 10^3 \text{ atm}$$

Conocido el cambio de presión que se producirá, la presión final es 7456 atm.

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 4° El volumen de 1 kg de agua a 0 °C es de 1000.22 cm³, y el de 1 Kg de hielo a 0 °C, 1090.82 cm³. Por cada atmósfera que aumenta la presión la temperatura de fusión del hielo desciende 0.0075 °C. Calcúlese con estos datos el calor de fusión del hielo.

Solución: Dividiendo los volúmenes por las masas obtenemos los volúmenes específicos que son 1.00022 cm³/g y 1.09082 cm³/g. Según sabemos por el enunciado, por cada atmósfera que incrementa la presión la temperatura desciende 0.0075 °C, por tanto para calcular el calor latente de fusión del hielo, pensaremos que la presión sube de una atmósfera a 2 atmósferas y la temperatura de fusión del hielo desciende a - 0.0075 °C Recurriendo a la Ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} \rightarrow dp = \frac{L}{T \Delta v} dT \rightarrow dp = \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta p = \int_{273.15}^{273.1425} \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{L}{-0.0906} \ln \left(\frac{273.1425}{273.15} \right) = 1 \text{ atm}$$

$$\frac{L}{-0.0906} \ln \left(\frac{273.1425}{273.15} \right) = 1 \rightarrow L = 3299.6 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{g} = \underline{79.96 \text{ cal/g}}$$

- 5° El ácido fórmico hierve a 100.5 °C cuando soporta la presión de 1 atm. A la presión de 0.35 atm la temperatura de ebullición desciende hasta 83.22 °C. Aceptando que el calor latente es constante y vale 106.4 cal/g, calcular el cambio de volumen específico que experimenta el ácido fórmico cuando pasa de líquido a vapor, suponiéndolo constante.

Solución: Partiendo de la ecuación de Clapeyron e integrando:

$$dp = \frac{L}{T \Delta v} dT \rightarrow dp = \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta p = p_f - p_0 = 0.65 = \int_{T_0}^{T_f} \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{106.4}{\Delta v} \ln \left(\frac{373.65}{356.37} \right)$$

$$0.65 = \frac{106.4}{\Delta v} \ln \left(\frac{373.65}{356.37} \right) \rightarrow \Delta v = 7.75 \text{ cal/atm} \cdot \text{g} = \underline{319.8 \text{ cm}^3/\text{g}}$$

- 6° El calor de vaporización del agua entre 0 y 100 °C, expresado en J/g, varía con la temperatura según la expresión:

$$L(T) = 3068.12 - 2.17T$$

Calcúlese la presión de vapor del agua a 25 °C.

Solución: Partiendo de la siguiente ecuación e integrándola:

$$L = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln p)}{dT} \rightarrow \frac{M}{RT^2} L dT = d(\ln p)$$

$$\int_{373.15}^{298.15} \frac{18}{8.31T^2} (3068.12 - 2.17T) dT = \int_1^{p_v} d(\ln p)$$

$$\ln(p_v) = -6645.3 \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{373.15} \right) - 4.717 \ln \left(\frac{298.15}{373.15} \right) \rightarrow p_v = \underline{0.0327 \text{ atm}}$$

7º El valor de L de vaporización del agua es 539.4 cal/g en el punto de ebullición normal (1 atm y 100 °C).

- Muchas bacterias pueden sobrevivir a 100 °C formando esporas. La mayor parte de las bacterias mueren a 120 °C. Por lo tanto, en los autoclaves empleados para esterilizar instrumentos médicos y de laboratorio, se aumenta la presión para alcanzar el punto de ebullición del agua a 120 °C ¿A que presión hierve el agua a 120 °C?
- ¿Cual es el punto de ebullición del agua en lo alto de una montaña donde la presión atmosférica es de 446 torr?

Solución: Realizaremos los cálculos partiendo de la ecuación integrada de Clapeyron:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{LM}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Tomaremos la presión $p_1 = 1$ atm y temperatura inicial $T_1 = 100$ °C = 373.15 K que es a las condiciones donde la entalpía de vaporización vale 539.4 cal/g.

a) La presión final p_2 a la cual ebulle el agua con temperatura $T_2 = 393.15$ K es:

$$\ln\left(\frac{p_2}{1}\right) = -\frac{539.4 \cdot 4.1818}{8.31} \left(\frac{1}{393.15} - \frac{1}{373.15}\right) \rightarrow p_2 = \underline{1.946 \text{ atm}}$$

b) Volvemos a usar la misma ecuación para determinar la temperatura de ebullición, pero esta vez en lo alto de una montaña:

$$\ln\left(\frac{446}{760}\right) = -\frac{539.4 \cdot 4.1818}{8.31} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373.15}\right) \rightarrow T_2 = \underline{358.5 \text{ K}}$$

8º Calcúlese el punto de ebullición del agua a 2000 m de altura sobre el nivel del mar sabiendo que el calor latente de vaporización del agua es de 2257.2 J/g y suponiendo una temperatura media del aire de 17 °C. Considérese que el aire es un gas ideal de masa molecular media 29 g/mol.

Solución: Determinaremos la presión en atmósferas a 2000 m de altura utilizando la expresión siguiente:

$$p(y) = p_0 \exp\left(-\frac{Mm_p g y}{kT}\right)$$

Donde $k = 1.66 \cdot 10^{-24}$ mol⁻¹ es la inversa del número de Avogadro, $p_0 = 1$ atm, $M = 29$ g/mol masa molecular o molar del aire, $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$ Kg masa del protón, $g = 9.81$ m/s² gravedad en la superficie, y T la temperatura media del aire. Haciendo cálculos:

$$p(2000) = \exp\left(-\frac{29 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \cdot 9.81 \cdot 2000}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 290.15}\right) = 0.789 \text{ atm}$$

Utilizando la ecuación integrada de Clapeyron, hallaremos la temperatura final:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{LM}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Con p_1 a nivel del mar, ósea igual a 1 atm con por tanto T_1 igual 100 °C = 373.15 K.

Procedemos a calcular T_2 que es la temperatura a la presión de 0.789 atm.

$$\ln\left(\frac{0.789}{1}\right) = -\frac{2257.2 \cdot 29}{8.31} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{290.15}\right) \rightarrow T_2 = 366.52 \text{ K} = \underline{93.37 \text{ °C}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 9º La presión de vapor de los hexafluoruros de uranio (UF_6) sólido y líquido, en milímetros de mercurio, está dada por:

$$\log_{10} p_s = 10.648 - \frac{2559}{T} \qquad \log_{10} p_l = 7.540 - \frac{1511}{T}$$

- ¿Bajo que condiciones pueden estar en equilibrio UF_6 sólido, líquido y gaseoso?
- ¿A que temperatura puede estar el UF_6 en equilibrio con su vapor a 1 atm? ¿Es sólido o líquido bajo estas condiciones?
- Determine las entalpías de sublimación, vaporización y fusión para el UF_6 .

Solución: a) Cada una de las ecuaciones anteriores representa una curva de frontera entre dos fases. El punto triple es aquel donde las dos curvas se cruzan, y eso implica que en dicho punto tendrán idéntica temperatura y presión. Por tanto:

$$\log_{10} p_s = 10.648 - \frac{2559}{T} = \log_{10} p_l = 7.540 - \frac{1511}{T} \rightarrow 10.648 - \frac{2559}{T} = 7.540 - \frac{1511}{T}$$

$$T = \underline{337.19 \text{ K}} \qquad p = \underline{1145.25 \text{ mm de Hg}}$$

- b) Sustituimos la presión (1 atm = 760 mm de Hg) en las ecuaciones de transiciones de fase.

Para transición de fase sólido a vapor: $\log_{10} 760 = 10.648 - \frac{2559}{T_s} \rightarrow T_s = 329.5 \text{ K}$

Para transición de fase líquido a vapor: $\log_{10} 760 = 7.540 - \frac{1511}{T_l} \rightarrow T_l = 324.3 \text{ K}$

Sustituimos la temperatura T_s en la ecuación de transición de fase de líquido a vapor y la de T_l en la ecuación de transición de fase de sólido a vapor.

$$\log_{10} p_l = 7.540 - \frac{1511}{329.5} \rightarrow p_l = 900.04 \text{ mm de Hg}$$

$$\log_{10} p_s = 10.648 - \frac{2559}{324.3} \rightarrow p_s = 571.7 \text{ mm de Hg}$$

Introduciendo la temperatura de la transición sólido vapor a 1 atm en la ecuación de la transición líquido vapor, la presión nos da superior a 760 mm de Hg. Al contrario obtenemos que nos da inferior a 760 mm de Hg. Esto significa que desde el punto triple la curva de transición de sólido a vapor está por debajo de la de líquido a vapor, por tanto carece de sentido la curva líquido vapor en ese intervalo de temperaturas ya que solo existe la de sólido vapor. Por ello la temperatura correcta es la obtenida para sólido vapor, ósea 329.5 K.

- c) La masa molar del UF_6 es de 352 g/mol. Partiendo de la ecuación:

$$L = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln p)}{dT}$$

Determinamos los calores latentes de vaporización y sublimación (iguales a entalpías molares de vaporización y sublimación):

$$\Delta H_{\text{subli}} = L_{\text{subli}} = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln p_s)}{dT} = \frac{RT^2}{M} \frac{2559}{T^2 \cdot \log_{10} e} = \frac{8.31 \cdot 2559}{352 \cdot \log_{10} e} = 139.11 \text{ J/g}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = L_{\text{vap}} = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln p_l)}{dT} = \frac{RT^2}{M} \frac{1511}{T^2} = \frac{8.31 \cdot 1511}{352 \cdot \log_{10} e} = 82.14 \text{ J/g}$$

El término $\log_{10} e$ viene de derivar el logaritmo decimal. Dado que la entalpía es función de estado, la diferencia de las entalpías de vaporización y sublimación es igual a la de , por tanto:

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_{subli} - \Delta H_{vap} = 56.97 \text{ J/g}$$

Expresados como entalpías molares:

$$\Delta h_{subli} = \underline{48967 \text{ J/mol}} \quad \Delta h_{vap} = \underline{28913 \text{ J/mol}} \quad \Delta h_{fus} = \underline{20053 \text{ J/mol}}$$

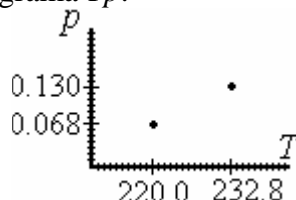
- 10° Cierta sustancia posee dos formas alotrópicas, que distinguiremos como I y II, con la misma presión de vapor, $p_1 = 0.068 \text{ atm}$ a la temperatura $T_1 = 220^\circ\text{C}$. A la temperatura $T_2 = 232.8^\circ\text{C}$ la presión de vapor del sólido I coincide con la del líquido, $p_2 = 0.13 \text{ atm}$. Determinar los puntos triples de esa sustancia y representar un esquema de su diagrama de fases.

Datos:

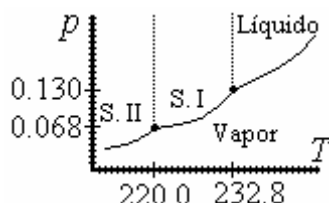
Fases	$\Delta h \text{ (Kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\rho \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3})$
I	Sublimación: 80.90	2.090
II	Sublimación 76.80	1.840
Líquido	Vaporización: 47.40	1.610

Solución: Con los datos del problema, ya conocemos dos puntos triples de coordenadas (p, T) . El primero de ellos es en el que coexisten los dos sólidos y el vapor (0.068, 220). El segundo en el que coexiste el sólido I, el líquido y el vapor y cuyas coordenadas son (0.13, 232.8).

La siguiente parte es representar las fases en un diagrama Tp . Comenzamos situando los dos puntos triples en un diagrama Tp :



Unimos por curvas más o menos exponenciales los puntos triples, y haremos partir de ellas por curvas exponenciales las fronteras en el diagrama entre las fases líquida y vapor. También colocaremos temporalmente dos verticales entre las fases líquida y vapor, ya que desconocemos la pendiente de las rectas que separan las dos fases sólida y la fase sólida I de la líquida.



La línea que separa las dos fases sólidas se denomina línea alotrópica, y la que separa la líquida de las sólidas se llama línea de fusión. Determinaremos el valor de las pendientes de las dos líneas utilizando la formula de Clapeyron:

$$\Delta h_{fusión} = h_{líquido} - h_{II} = 29.4 \text{ kcal/mol} \quad \Delta h_{alotrópica} = h_I - h_{II} = 4.1 \text{ kcal/mol}$$

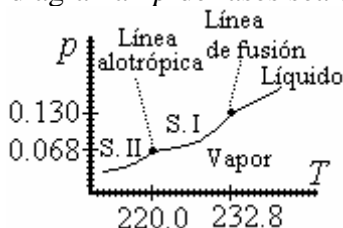
$$\Delta v_{alotrópica} = \rho_I^{-1} - \rho_{II}^{-1} = 0.143 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \Delta v_{fusión} = \rho_I^{-1} - \rho_{II}^{-1} = -0.065 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{fusión} = \frac{\Delta h_{fusión}}{T \Delta v_{fusión}} > 0$$

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{alotrópica} = \frac{\Delta h_{alotrópica}}{T \Delta v_{alotrópica}} < 0$$

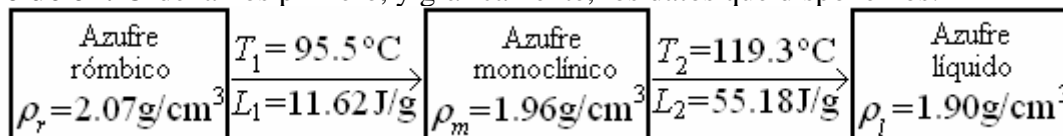
Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Por tanto es de esperar que su diagrama Tp de fases sea de esta forma:



- 11°** A presión atmosférica la temperatura de la transición de azufre rómbico a monoclinico es 95.5°C (ambos S_8) y la temperatura de fusión del azufre monoclinico es 119.3°C . Los calores de transición y de fusión son, respectivamente, 11.62 y 55.18 J/g y las densidades del azufre rómbico, monoclinico y líquido son, respectivamente, 2.07 , 1.96 y 1.90 g/cm³. Suponiendo que los calores de transición y de fusión y las densidades no dependen ni de la temperatura ni de la presión, calcúlense los valores de la temperatura y presión a la cual coexisten en equilibrio el azufre rómbico, monoclinico y líquido.

Solución: Ordenamos primero, y gráficamente, los datos que disponemos:



Mediante la ecuación de Clapeyron determinaremos las curvas de transición de fase de azufre rómbico a monoclinico y de monoclinico a líquido.

Azufre rómbico a monoclinico:

$$dp = \frac{L_1}{T \Delta v_1} dT \rightarrow dp = \frac{L_1}{\rho_m^{-1} - \rho_r^{-1}} \frac{dT}{T} \rightarrow p = 4.286 \cdot 10^8 \ln T + k$$

Aplicando la condición inicial determinamos el valor de k :

$$101325 = 4.286 \cdot 10^8 \ln(368.65) + k \rightarrow k = -2532859393 \text{ pas} \quad *$$

Azufre monoclinico a líquido:

$$dp = \frac{L_2}{T \Delta v_2} dT \rightarrow dp = \frac{L_2}{\rho_l^{-1} - \rho_m^{-1}} \frac{dT}{T} \rightarrow p = 3.425 \cdot 10^{-3} \ln T + k'$$

Aplicando la condición inicial determinamos el valor de k' :

$$101325 = 3.425 \cdot 10^9 \ln(392.45) + k' \rightarrow k' = -20455399980 \text{ pas} \quad *$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones formado por las dos ecuaciones que describen las curvas de transición de fase:

$$\begin{aligned} p &= 3.425 \cdot 10^9 \ln T - 20455399980 & p &= 4.286 \cdot 10^8 \ln T - 2532859393 \\ T_f &= \underline{396 \text{ K}} & p_f &= 3.094 \cdot 10^7 \text{ pas} = \underline{305.4 \text{ atm}} \end{aligned}$$

* Se hace necesario para los cálculos finales cargar con bastantes cifras.

- 12° Un gramo de agua a la presión de una atmósfera cambia de volumen específico en el punto de ebullición, pasando de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $1673 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sabiendo que el calor de vaporización del agua es de 539 cal/g , determínese las variaciones experimentadas por la energía interna, la entropía y la entalpía.

Solución: La entalpía de ebullición del agua es:

$$\Delta H = Q_{\text{vap}} = L \cdot m = \underline{539 \text{ cal}}$$

Para calcular el cambio de energía interna, hay que restarle el trabajo de expansión al calor de vaporización según el primer principio:

$$\Delta U = Q_{\text{vap}} - W$$

Este trabajo de expansión es a presión constante, luego:

$$W = p\Delta V = 40.52 \text{ cal}$$

Por tanto:

$$\Delta U = \underline{498.48 \text{ cal}}$$

El cambio de entropía (proceso isoterma) es:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{vap}}}{T} = \underline{1.44 \text{ cal/K}}$$

- 13° Calcule los grados de libertad para un sistema compuesto por sacarosa sólida en equilibrio con una disolución acuosa de sacarosa.

Solución:

Hay dos fases: una disolución y un sólido: $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas: $r = 0$.

Hay dos componentes: agua y sacarosa, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad: $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

- 14° Calcule los grados de libertad para un sistema compuesto por una disolución líquida de metanol y etanol, en equilibrio con una mezcla en fase vapor de metanol y etanol.

Solución:

Hay dos fases: una disolución gaseosa y una disolución de los dos alcoholes, $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas: $r = 0$.

Hay dos componentes: metanol y etanol, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad: $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 15° Para una disolución acuosa del ácido débil cianhídrico (HCN), escriba las condiciones de equilibrio químico y calcule los grados de libertad.

Solución:

Hay dos fases: una disolución gaseosa y una disolución de los dos alcoholes, $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas: $r = 0$.

Hay dos componentes: metanol y etanol, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad: $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

- 16° Calcular el número de grados de libertad en los siguientes casos:

- Una mezcla gaseosa de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco que no reaccionan entre sí.
- Una mezcla gaseosa de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco que reaccionan entre sí.
- Una muestra de amoníaco que se descompone en hidrógeno y nitrógeno hasta establecerse un equilibrio.

Solución: a) Una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 1$.

No hay un reacciones químicas, $r = 0$.

Hay tres componentes, $c = 3$.

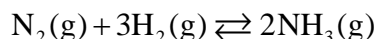
No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 0 - 0 - 1 + 2 = \underline{4}$$

b) Una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 1$.

Hay una reacción química, $r = 1$.



Hay tres componentes, $c = 3$.

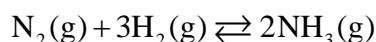
Existen restricciones de neutralidad, esto se debe a que existe una relación estequiométrica entre las especies que es que la fracción molar de hidrógeno es tres veces superior a la fracción molar de nitrógeno hidrógeno, $\rho = 1$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 0 - 1 + 2 = \underline{3}$$

c) Una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 1$.

Hay una reacción química, $r = 1$.



Hay tres componentes, $c = 3$.

Existe una restricción de neutralidad, $\rho = 1$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 1 - 1 + 2 = \underline{2}$$

- 17º ¿Cuántos grados de libertad posee un sistema formado por:
- a) una disolución de ClK y ClNa en agua, coexistiendo con cristales de ambas sales?
 - b) una disolución de las mismas sales en agua en presencia de hielo, cristales de ambas sales y sus vapores?

Solución: a) Dos fases sólidas, y una fase de disolución, $\varphi = 3$.

No hay reacciones químicas, $r = 0$.

Hay tres componentes, las dos sales y el agua, $c = 3$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 0 - 0 - 3 + 2 = \underline{2}$$

b) Tres fases sólidas, una fase de disolución y una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 5$.

No hay reacciones químicas, $r = 0$.

Hay tres componentes, las dos sales y el agua, $c = 3$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 0 - 0 - 5 + 2 = \underline{0}$$

- 18º ¿Cuántos grados de libertad posee cada uno de los siguientes sistemas?
- a) Agua líquida en equilibrio con una mezcla de vapor de agua y gas neón.
 - b) Una disolución líquida de agua y alcohol en equilibrio con vapores de ambos.
 - c) Cloruro amónico sólido parcialmente descompuesto en el vacío en ClH y NH₃ gaseosos.

Solución: a) Una fase líquida y una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas, $r = 0$.

Hay dos componentes, agua y neón, $c = 2$.

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

b) Una fase de disolución líquida, y una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas, $r = 0$.

Hay dos componentes, el agua y el alcohol, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

c) Una fase sólida y una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 2$.

Hay una reacción química, $r = 1$.



Hay tres componentes, $c = 3$.

Existe una restricción de neutralidad, un equilibrio químico los componentes, $\rho = 1$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 1 - 2 + 2 = \underline{1}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

19º Determine el número de grados de libertad de los siguientes equilibrios:

- a) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$
- b) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- c) $\text{N}_2 + \text{O}_2$ líquidos en presencia de su vapor.
- d) $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

Solución: a) Partamos de la reacción:



Hay tres fases sólidas, $\varphi = 3$.

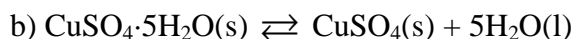
Solo hay una reacción química, $r = 1$.

Hay tres componentes, $c = 3$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 0 - 3 + 2 = \underline{1}$$



Hay dos fases sólidas y una fase líquida, $\varphi = 3$.

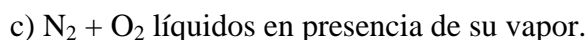
Solo hay una reacción química, $r = 1$.

Hay tres componentes, $c = 3$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 0 - 3 + 2 = \underline{1}$$



Son miscibles formando una misma disolución líquida y gaseosa, dos fases, $\varphi = 2$.

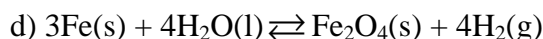
No hay una reacciones químicas, $r = 0$.

Hay dos componentes, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$



Dos fases sólidas, una líquida y una gaseosa, $\varphi = 4$.

Hay una reacción química, $r = 1$.

Hay cuatro componentes, $c = 4$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 4 - 1 - 0 - 4 + 2 = \underline{1}$$