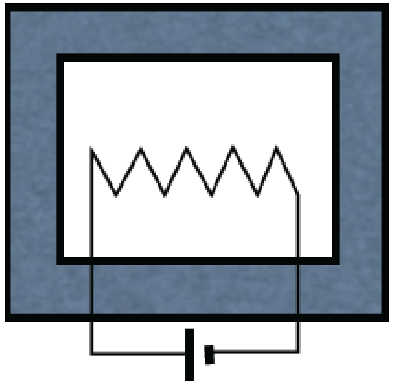
TERMODINÁMICA

EJERCICIOS ADICIONALES

TERMODINÁMICA

1.1 EL PRIMER PRINCIPIO

Ejercicio 1. Un recipiente indeformable cuyas paredes están térmicamente aisladas contiene un gas a presión. En el interior del recipiente hay una resistencia eléctrica, por la que se hace circular una corriente de 60 mA durante 3 minutos alimentada por una fuente de tensión de 12 V. Determina
(a) el trabajo y el calor suministrado al sistema gas-resistencia;
(b) el trabajo y el calor suministrado a la resistencia, si la variación de su energía interna es despreciable;
(c) el calor y el trabajo recibidos por el gas y la variación de su energía interna.



$$W_{1-2} = W_{el} = VIt = 12 \cdot 60 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 60 = 129{,}6\, J$$

¿Por dónde entra el calor?
El interior de la cámara (es decir, el sistema gas − resistencia) está térmicamente aislado (no entra o sale calor alguno).

$a)\ W_{gas-res} = 129{,}6\, J\ ; \quad Q_{gas-res} = 0\, J; \quad \Delta U_{gas-res} = 129{,}6\, J;$

$b)\ W_{res} = +129{,}6\, J; \quad Q_{res} = -129{,}6\, J; \quad \Delta U_{res} = 0\, J;$

$c)\ W_{gas} = 0\, J\ ; \quad Q_{gas} = +129{,}6\, J; \quad \Delta U_{gas} = +129{,}6\, J;$

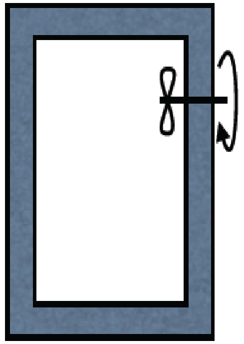
¿Como se llama este efecto?

Efecto Joule

Ejercicio 2. Una cámara de ensayos de materiales es hermética y sus paredes están térmicamente aisladas. Contiene argón a presión. En el interior del recipiente hay un ventilador-agitador y un circuito refrigerador que, supuestamente, mantiene la temperatura estable, pero debido a un fallo electrónico, el circuito refrigerador se avería a las 02:10 h, mientras que el ventilador sigue funcionando hasta las 08:12 h del mismo día. Se sabe que el ventilador gira a 1600 revoluciones por minuto bajo un par constante de 15 Nmm. Para el intervalo en que ha estado funcionando solo el ventilador, determina

(a) el trabajo y el calor suministrado al ventilador si la variación de su energía interna puede suponerse despreciable;

(b) el trabajo y el calor recibidos por el argón y la variación de su energía interna.



$$rpm\ no\ es\ una\ unidad\ física;$$
$$la\ velocidad\ angular\ se\ mide\ en\ rad/s$$

$$\omega = 1600\, rpm = 1600 \cdot 2\pi \frac{rad}{min}$$

El radian (al igual que el grado, 1 rad = 57,3º) es una unidad adimensional: no tiene dimensiones de longitud o tiempo …

$$E_{par} = 15\, Nmm = 15\ 10^{-3}\, J$$
$$\rightarrow energía\ suministrada\ por\ el\ ventilador\ en\ cada\ vuelta\ (par)$$

$$t = (8{:}12\ - 2{:}10)\ [horas] \cdot 60\ [\frac{min}{hora}] = 362\, min$$

$$\boldsymbol{R = 0,5\, m}$$
$$\boldsymbol{2\pi\ [rad] \cdot R\ [m] = \pi\ [m]}$$
$$\sin\left(\frac{\pi}{2}\boldsymbol{rad}\right) = \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = \boldsymbol{1[adim]}$$

$$W = E_{par} \cdot \omega \cdot t = 15\ 10^{-3}\, J \cdot 1600 \cdot 2\pi \frac{rad}{min} \cdot 362\, min = +54{,}59\, kJ$$

$$\boxed{a)\ \ \Delta U_{vent} = 0\, J\ ; \quad W_{vent} = 0\, J\ ; \quad Q_{vent} = 0\, J;}$$

¿Por dónde entra el calor? La cámara está térmicamente aislada (no entra o sale calor alguno).

$$\boxed{b)\ \ Q_{argón} = 0\, J;\ W_{argón} = +54{,}59\, kJ\ ;\ \Delta U_{argón} = +54{,}59\, kJ;}$$

Ejercicio 15. Un cilindro pobremente conductor del calor, cerrado por un émbolo, contiene 0.6 moles de un gas ideal biatómico en equilibrio con el ambiente, a 295 K de temperatura y 100 kPa de presión. Mediante un dispositivo mecánico, se desplaza el émbolo rápidamente hasta disminuir adiabática y reversiblemente el volumen del gas a la sexta parte del inicial; a continuación, manteniendo el volumen constante, se deja que el gas vuelva a alcanzar el equilibrio térmico con el ambiente. Determina:

(a) la presión y la temperatura al final de esta operación;

(b) la presión del gas al alcanzarse el equilibrio;

(c) la producción de entropía en todo el proceso.

DATOS: Toma el calor específico a presión constante del gas considerado $c_p = 3.5 \cdot R$

(a) la presión y la temperatura al final de esta operación;

$$adiabática\ reversible:\ \delta q = 0 \Rightarrow T \cdot ds = 0 \Rightarrow ds = 0$$

$$du = -pdv \ \Rightarrow\ c_v dT + pdv \qquad \Rightarrow \qquad c_v dT + \frac{RT}{v} dv = 0$$

$$c_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1} = 0$$

$$c_p = c_v + R$$

$$c_v = 2.5R$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{c_v}\ln\frac{v_2}{v_1} = -\frac{1}{2.5}\ln\frac{\frac{1}{6}v_1}{v_1} = 0{,}7167$$

$$T_2 = 2.048 \cdot T_1 = 604.1K$$

$$p_2 \cdot \frac{1}{6}v_1 = R \cdot T_2 = R \cdot 2.048 \cdot T_1 = 2.048 \cdot p_1 \cdot v_1$$

$$\boxed{T_2 = 604.1K}$$

$$p_2 = 6 \cdot 2.048 \cdot p_1$$

$$\boxed{p_2 = 12.29\ kPa}$$

Ejercicio 15. Un cilindro pobremente conductor del calor, cerrado por un émbolo, contiene 0.6 moles de un gas ideal biatómico en equilibrio con el ambiente, a 295 K de temperatura y 100 kPa de presión. Mediante un dispositivo mecánico, se desplaza el émbolo rápidamente hasta disminuir adiabática y reversiblemente el volumen del gas a la sexta parte del inicial; a continuación, manteniendo el volumen constante, se deja que el gas vuelva a alcanzar el equilibrio térmico con el ambiente. Determina:

(a) la presión y la temperatura al final de esta operación;

(b) la presión del gas al alcanzarse el equilibrio;

(c) la producción de entropía en todo el proceso.

DATOS: Toma el calor específico a presión constante del gas considerado $c_p = 3.5 \cdot R$

(b) la presión del gas al alcanzarse el equilibrio;

Tenemos el mismo gas ocupando 1/6 del volumen y la misma temperatura inicial, la de la atmósfera.

$$p_3 \cdot \frac{1}{6} v_1 = R \cdot T_1 = p_1 \cdot v_1$$

$$p_3 = 6 \cdot v_1$$

$$\boxed{p_3 = 600\ kPa}$$

Ejercicio 15. Un cilindro pobremente conductor del calor, cerrado por un émbolo, contiene 0.6 moles de un gas ideal biatómico en equilibrio con el ambiente, a 295 K de temperatura y 100 kPa de presión. Mediante un dispositivo mecánico, se desplaza el émbolo rápidamente hasta disminuir adiabática y reversiblemente el volumen del gas a la sexta parte del inicial; a continuación, manteniendo el volumen constante, se deja que el gas vuelva a alcanzar el equilibrio térmico con el ambiente. Determina:
(a) la presión y la temperatura al final de esta operación;
(b) la presión del gas al alcanzarse el equilibrio;
(c) la producción de entropía en todo el proceso.
DATOS: Toma el calor específico a presión constante del gas considerado $c_p = 3.5 \cdot R$

(c) la producción de entropía en todo el proceso.

El proceso adiabático, de 1 a 2, es reversible y por lo tanto no hay producción de entropía. $\sum_{1-2} = 0$

Por lo tanto:

$$\sum_{2-3} = \underset{2-3}{\Delta} S - \sum_{2-3}^{f} = \underset{2-3}{\Delta} S - \frac{Q_{2-3}}{T_a}$$

De 2 a 3 el volumen es cte, luego podemos unir ambos estados por una isocórica reversible.

$$\underset{2-3}{\Delta} S = n \cdot \underset{2-3}{\Delta} s = n \cdot \int_1^3 \frac{\delta q_{isoc}}{T_{isoc}} = n \cdot c_v \cdot \int_1^3 \frac{dT}{T} = n \cdot c_v \cdot ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$\underset{2-3}{\Delta} S = 0.6 \cdot 2.5 \cdot R \cdot ln \frac{295}{604.1} = -1.075 \cdot R = -8.939 \frac{J}{K}$$

El calor absorbido lo obtenemos del 1er ppio.

$$\underset{2-3}{\Delta} U = Q_{2-3} + \cancel{W}$$

Vol. cte

$$Q_{2-3} = n \cdot c_v \cdot (T_a - T_2) = -0.6 \cdot 2.5 \cdot R \cdot 309.1 = -3855\, J$$

$$\sum_{2-3}^{f} = \frac{Q_{2-3}}{T_a} = \frac{-3855}{295} = -13.07 \frac{J}{K}$$

$$\sum_{2-3} = \underset{2-3}{\Delta} S - \sum_{2-3}^{f} = -8.939 \frac{J}{K} - \left(-13.07 \frac{J}{K}\right)$$

$$\boxed{\sum_{2-3} = 4.128 \frac{J}{K}}$$

TERMODINÁMICA

1.3 TRANSFORMACIONES REVERSIBLES

El calor específico molar de un cierto material sólido puede aproximarse por la ecuación:

$$3.7 \cdot R \cdot (1 - e^{-T/\theta})$$

donde Θ =170 K es una constante con dimensiones de temperatura y R se la constante de los gases ideales. Determina, con las hipótesis habituales, la variación de energía interna cuando 16 moles del sólido en cuestión pasan de un estado de equilibrio a 295 K y 100 kPa de presión a otro estado de equilibrio a 460 K y 40 MPa de presión.

$$sólido \rightarrow v = cte \Rightarrow dv = 0$$

$$du = cdT - \cancel{pdv} \Rightarrow \int_1^2 du = \int_1^2 cdT$$

$$\Delta u = \int_1^2 cdT = 3.7 \cdot R \cdot \int_1^2 (1 - e^{-T/\theta}) \cdot dT$$

$$\Delta u = 3.7 \cdot R \cdot [T_2 - T_1 - (-\theta) \cdot (e^{-T_2/\theta} - e^{-T_1/\theta})]$$

$$\boxed{\Delta U = n \cdot \Delta u = 72.05\ [kJ]}$$

$$\int_{1}^{2} e^{-5x} \cdot dx = -\frac{1}{5} \cdot e^{-5x}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} e^{-T/\theta} \cdot dT = -\frac{1}{1/\theta} \cdot e^{-T/\theta}\Big]_{T_1}^{T_2} = (-\theta) \cdot (e^{-T_2/\theta} - e^{-T_1/\theta})$$

Cinco moles de helio inicialmente en equilibrio a una temperatura T1 = 298 K y presión p1 = 2.2 MPa, experimentan un calentamiento hasta una temperatura T2 = 653 K siguiendo una transformación reversible "tr" en la cual el calor específico evoluciona siguiendo la ley

$$c_{tr} = R \cdot (2.5 + \frac{T}{298\ K})$$

donde R es la constante de los gases ideales.
Determina:
(a) el calor absorbido por el helio en la transformación;

$$en\ la\ transformación:\ \ dq = c_{tr} \cdot dT \ \Rightarrow dQ = n \cdot c_{tr} \cdot dT$$

$$Q_{1-2} = \int_1^2 dQ = n \cdot\ R\ \cdot \int_{T_1}^{T_2} \left(2.5 + \frac{T}{T_1}\right) \cdot dT = n \cdot\ R\ \cdot \left[2.5 \cdot (T_2 - T_1) + \frac{{T_2}^2 - {T_1}^2}{2 \cdot T_1}\right]$$

$$y\ operando: \qquad \boxed{\mathrm{Q}_{1-2} = 60.44\ \mathrm{kJ}}$$

Cinco moles de helio inicialmente en equilibrio a una temperatura T1 = 298 K y presión p1 = 2.2 MPa, experimentan un calentamiento hasta una temperatura T2 = 653 K siguiendo una transformación reversible "tr" en la cual el calor específico evoluciona siguiendo la ley

$$c_{tr} = R \cdot (2.5 + \frac{T}{298\ K})$$

donde R es la constante de los gases ideales.
Determina:
(b) el trabajo absorbido por el helio en la transformación;

$$del\ 1er\ principio:\ \ \underset{1-2}{\Delta} U = Q_{1-2} + W_{1-2} \quad \Rightarrow \quad W_{1-2} = \underset{1-2}{\Delta} U - Q_{1-2}$$

$$pero:\ \ \underset{1-2}{\Delta} U = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

$$y\ para\ He\ (monoatómico):\ \ c_v = 1.5 \cdot R \quad \Rightarrow \quad \underset{1-2}{\Delta} U = 22.14\ \text{kJ}$$

$$\boxed{W_{1-2} = -38.3\ \text{kJ}}$$

Cinco moles de helio inicialmente en equilibrio a una temperatura T1 = 298 K y presión p1 = 2.2 MPa, experimentan un calentamiento hasta una temperatura T2 = 653 K siguiendo una transformación reversible "tr" en la cual el calor específico evoluciona siguiendo la ley

$$c_{tr} = R \cdot (2.5 + \frac{T}{298\,K})$$

donde R es la constante de los gases ideales.

Determina:

(c) la variación de entropía del helio;

$$dS = n \cdot ds = n \cdot \frac{\delta q}{T} = n \cdot \frac{c_{tr} \cdot dT}{T} \;\; \Rightarrow$$

$$\underset{1-2}{\Delta} S = \int_1^2 dS = n \cdot \; R \; \cdot \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{2.5}{T} + \frac{1}{T_1} \right) \cdot dT = n \cdot \; R \; \cdot \left[2.5 \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right]$$

$$y\; operando: \quad \boxed{\underset{1-2}{\Delta} S = 131.0 \frac{\mathrm{kJ}}{K}}$$

Cinco moles de helio inicialmente en equilibrio a una temperatura T1 = 298 K y presión p1 = 2.2 MPa, experimentan un calentamiento hasta una temperatura T2 = 653 K siguiendo una transformación reversible "tr" en la cual el calor específico evoluciona siguiendo la ley

$$c_{tr} = R \cdot (2.5 + \frac{T}{298\ K})$$

donde R es la constante de los gases ideales.
Determina:
(d) la ecuación de la transformación expresada como una relación entre la temperatura y el volumen específico molar.

$$del\ 1er\ principio:\ du = \delta q - pdv \ \Rightarrow\ du = c_v dT = 1.5 \cdot R \cdot dT$$

$$\delta q = c_{tr} \cdot dT \quad \Rightarrow \quad 1.5 \cdot \cancel{R} \cdot dT = \cancel{R} \cdot \left(2.5 + \frac{T}{T_1}\right) \cdot dT - pdv$$

$$ec.de\ estado:\ p = \frac{R \cdot T}{v} \ \Rightarrow$$

$$R \cdot \left(1 + \frac{T}{T_1}\right) \cdot dT = R \cdot T \cdot \frac{dv}{v} \ \Rightarrow \frac{dv}{v} = \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right) \cdot dT$$

$$integrando\ entre\ el\ estado\ inicial\ y\ uno\ cualquiera:$$

$$\int_{v_1}^{v} \frac{dv}{v} = \int_{T_1}^{T} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right) \cdot dT \ \Rightarrow\ \ln\frac{v}{v_1} = \ln\frac{T}{T_1} + \frac{T - T_1}{T_1}$$

$$\boxed{v_1 = \frac{R \cdot T_1}{p_1} = 1.126\frac{l}{mol}}$$

TERMODINÁMICA

1.4 EL SEGUNDO PRINCIPIO

Un sistema de aire acondicionado funciona como bomba térmica, de manera que el sistema evoluciona cíclicamente introduciendo calor en un recinto a 23 ºC y recibiendo calor del ambiente exterior, a -3 ºC. A su vez, el recinto devuelve calor al ambiente exterior a través de sus muros. Cuando está en régimen estacionario, el calor por unidad de tiempo que pierde el recinto a través de sus muros es de 1200 W. Determina:

a) la potencia mecánica (trabajo por unidad de tiempo) mínima necesaria para operar la máquina térmica

b) la potencia calórica que la máquina toma del ambiente si la potencia mecánica real que se necesita es 3.5 veces la calculada en el apartado anterior

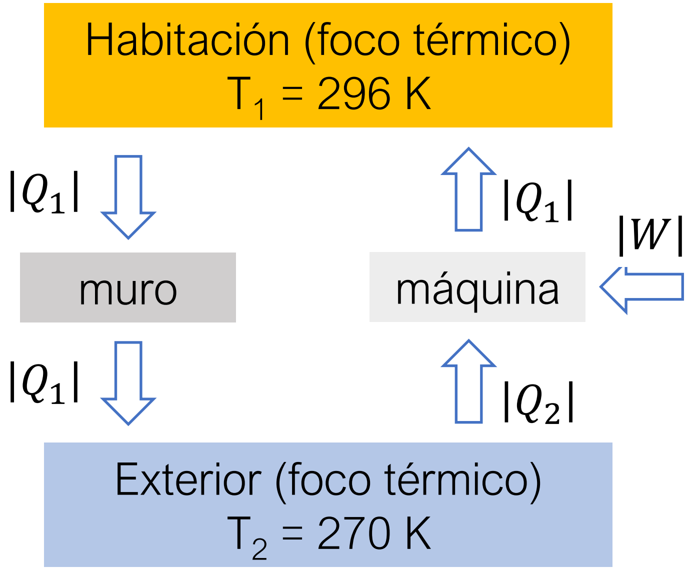
c) la producción de entropía en la máquina

d) la producción de entropía total

Un sistema de aire acondicionado funciona como bomba térmica, de manera que el sistema evoluciona cíclicamente introduciendo calor en un recinto a 23 ºC y recibiendo calor del ambiente exterior, a -3 ºC. A su vez, el recinto devuelve calor al ambiente exterior a través de sus muros. Cuando está en régimen estacionario, el calor por unidad de tiempo que pierde el recinto a través de sus muros es de 1200 W. Determina:

a) la potencia mecánica (trabajo por unidad de tiempo) mínima necesaria para operar la máquina térmica

$$W = \frac{J}{s}, consideramos\ intervalos\ de\ 1\ seg.$$



$Cota\ superior\ (1er.ppio)$:

$$Q + W = 0 \Rightarrow -Q_1 + Q_2 + W = 0$$

$$W = +Q_1 - Q_2 = +1200 - Q_2 \quad [J]$$

$Cota\ inferior\ (2do.ppio)$:

$$\frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

$$Q_2 \leq \frac{Q_1}{T_1} \cdot T_2 \leq \frac{1200}{296} \cdot 270 \leq 1095 \quad [J]$$

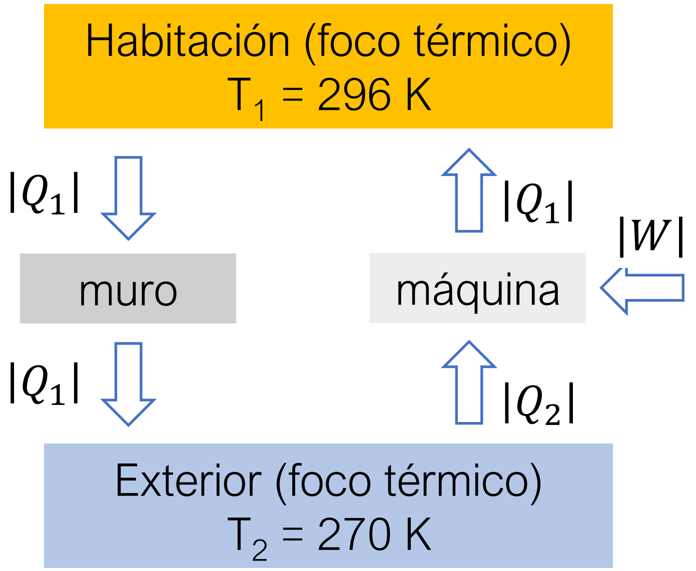
$$\boxed{W = +Q_1 - Q_2 = +1200 - 1095 = 105\,J}$$

$$\boxed{P_w = 105\,W}$$

Un sistema de aire acondicionado funciona como bomba térmica, de manera que el sistema evoluciona cíclicamente introduciendo calor en un recinto a 23 ºC y recibiendo calor del ambiente exterior, a -3 ºC. A su vez, el recinto devuelve calor al ambiente exterior a través de sus muros. Cuando está en régimen estacionario, el calor por unidad de tiempo que pierde el recinto a través de sus muros es de 1200 W. Determina:

b) la potencia calórica que la máquina toma del ambiente si la potencia mecánica real que se necesita es 3.5 veces la calculada en el apartado anterior

$$W = 3.5 \cdot 105 = 367{,}5 \ [J]$$



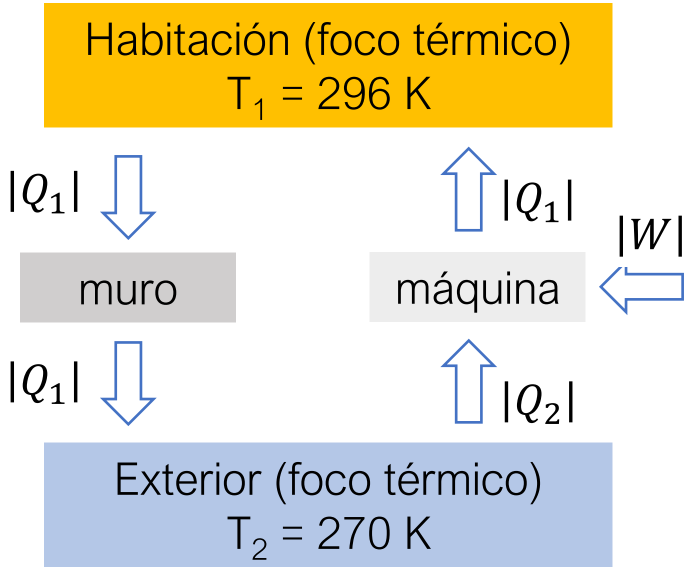
$$\boxed{Q_2 = +Q_1 - W = +1200 - 367{,}5 = 832{,}5 \ J}$$

$$\boxed{P_{Q_2} = 832{,}5 \ W}$$

Un sistema de aire acondicionado funciona como bomba térmica, de manera que el sistema evoluciona cíclicamente introduciendo calor en un recinto a 23 ºC y recibiendo calor del ambiente exterior, a -3 ºC. A su vez, el recinto devuelve calor al ambiente exterior a través de sus muros. Cuando está en régimen estacionario, el calor por unidad de tiempo que pierde el recinto a través de sus muros es de 1200 W. Determina:

c) la producción de entropía en la máquina en las condiciones del apartado anterior

En la máquina:



$$\sum_{maq} = \Delta S - \left(\frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) \frac{J}{K}$$

$$\sum_{maq} = 0 - \left(\frac{-1200}{296} + \frac{832{,}5}{270}\right) = 4.054 - 3.083 \ \frac{J}{K}$$

$$\boxed{\sum_{maq} = 0.971 \ \frac{J}{K}}$$

Un sistema de aire acondicionado funciona como bomba térmica, de manera que el sistema evoluciona cíclicamente introduciendo calor en un recinto a 23 ºC y recibiendo calor del ambiente exterior, a -3 ºC. A su vez, el recinto devuelve calor al ambiente exterior a través de sus muros. Cuando está en régimen estacionario, el calor por unidad de tiempo que pierde el recinto a través de sus muros es de 1200 W. Determina:

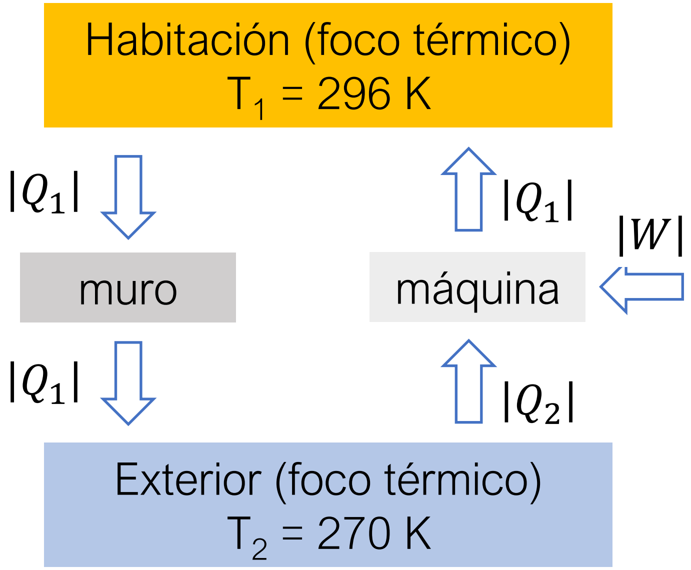
d) la producción de entropía total en las condiciones del apartado anterior

En el muro:

$$\sum_{muro} = \cancel{\Delta S_{1-2}} - \sum_{1-2}^{f} = 0 - \left(\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_2}\right)$$

$$\sum_{muro} = 0 - \left(\frac{1200}{296} - \frac{1200}{270}\right)\frac{J}{K}$$

$$\sum_{muro} = 0.3904\ \frac{J}{K}$$



$$\boxed{\sum_{total} = \sum_{maq} + \sum_{muro} = 0.971 + 0.3904 = 1.361\ \frac{J}{K}}$$

TERMODINÁMICA

1.6. POTENCIALES TERMODINÁMICOS

En condiciones estándar, el metanol (CH_4O) es líquido con una entropía molar de 127.0 J/(mol K), un coeficiente de dilatación térmica cúbica isobárica β = 0,0149 [1/K], una entalpía específica molar que se toma igual a cero y una densidad de 791.8 kg/m³.
Estima la entropía de 50 gramos de CH_4O a 298 K de temperatura y una presión de 489 MPa.

$$n = \frac{masa}{Masa\ molar} = \frac{50\ gr}{12+4+16}$$

$$V = \frac{masa}{\rho}$$

$$v = \frac{V}{n} = \frac{M_m}{\rho}$$

$$ds = \cancel{\frac{c_p}{T}dT} - \beta v dp$$

$$Estima\ S, no\ la\ variación\ de\ S!$$

$$Cond.\,inicial: \qquad S_1^0 = 127{,}0\ \frac{J}{mol\ K}$$

$$Cond.\,final: S_2 = n \cdot s_2 = n \cdot (\ s_1 + ds)$$

$$\boxed{S_2 = S_1^0 + dS = n \cdot [s_1^0 - \beta v(\overbrace{p - p_0}^{\textbf{aquí esta incluida la variación de la entropía con la presión}})] = -261.56\ J}$$

En condiciones estándar, el metanol (CH_4O) es líquido con una entropía molar de 127.0 J/(mol K), una entalpía específica molar que se toma igual a cero y una densidad de 791.8 kg/m^3.
Estima la energía libre de Gibbs de 50 gramos de CH_4O a 298 K de temperatura y una presión de 665 MPa.

$$n = \frac{masa}{Masa\ molar} = \frac{50\ gr}{12+4+16} \qquad V = \frac{masa}{\rho}$$

$$H = U + PV \qquad U = nc_v(T_2 - T_1) = 0$$

$$G = H - TS = U + PV - TS = n \cdot (-sT + vp)$$

$$Estima\ G, no\ la\ variación\ de\ G!$$

$$Cond. inicial: \qquad G_1^0 = H_1^0 - T_1^0\ S_1^0 = 0 - T_1^0\ S_1^0$$

$$Cond. final: \qquad G_2 = H_2 - T_2 S_2$$

$$G = G_1^0 + G_2 = n \cdot [\overbrace{-s_1^0 \cdot 298}^{\textbf{no varia}} + v\overbrace{(p - p_0)}^{\textbf{aquí esta incluida la variación de la entropía con la presión}}] = -17.15\ J$$

El calor específico a presión constante del plomo a una atmósfera de presión varía con la temperatura de forma lineal:

$$c_p = a + b \cdot T$$

Donde a y b son constantes que se dan más abajo y T es la temperatura absoluta. Un bloque de plomo de 0.30 Kg de masa, inicialmente a 298 K y 1 atm de presión, se comprime adiabática y reversiblemente hasta que la presión alcanza 55 MPa. Determina, para el estado final del bloque:

a) La variación de temperatura experimentada (con dos cifras significativas)

Datos para el plomo (constantes en el intervalo de interés):
M = 207.2 g/mol; v = 17.74 cm³/mol; β = 87x10⁻⁶ [1/K]; κ = 23x10⁻⁷ [1/atm]; a = 24.23 J/(mol K); b = 8.70x10⁻³ J/(mol K²);
$s^o_{298} = 64.8$ *J/(mol K);* $h^o_{298} = 0$ *J/(mol K); AYUDA: ln(1+x)~ x para* $x \ll 1$.

$$adiabática\ reversible: \delta s = T \cdot ds = 0 \qquad \Rightarrow \qquad isentrópica: \ ds = 0$$

$$Def.de\ entropía: ds = \frac{c_p}{T} dT - \beta v dp = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{a + b \cdot T}{T} dT = \beta v dp$$

$$\int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \frac{a + b \cdot T}{T} dT = \beta v \int_{p_0}^{p_0+\Delta p} dp \qquad \Rightarrow \qquad a \cdot ln\left(\frac{T_0 + \Delta T}{T_0}\right) + b \cdot \Delta T = \beta v \cdot \Delta p$$

Ecuación transcendente que tiene que aproximarse por aproximaciones sucesivas.

Para la solución inicial utilizamos ln(1+x) ~ x para $x \ll 1$.

$$a \cdot \frac{\Delta T}{T_0} + b \cdot \Delta T = \beta v \cdot \Delta p \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\Delta T = \frac{\beta v \Delta p T_0}{a + bT_0} = 0{,}9413\ K}$$

El calor específico a presión constante del plomo a una atmósfera de presión varía con la temperatura de forma lineal:

$$c_p = a + b \cdot T$$

Donde a y b son constantes que se dan más abajo y T es la temperatura absoluta. Un bloque de plomo de 0.30 Kg de masa, inicialmente a 298 K y 1 atm de presión, se comprime adiabática y reversiblemente hasta que la presión alcanza 55 MPa. Determina, para el estado final del bloque:

a) La variación de temperatura experimentada (con dos cifras significativas)

Datos para el plomo (constantes en el intervalo de interés):
M = 207.2 g/mol; v = 17.74 cm^3/mol; β = 87x10^{-6} [1/K]; κ = 23x10^{-7} [1/atm]; a = 24.23 J/(mol K); b = 8.70x10^{-3} J/(mol K^2);
$s^o_{298} = 64.8$ *J/(mol K);* $h^o_{298} = 0$ *J/(mol K); AYUDA: ln(1+x)~ x para x* $\ll 1$.

Comprobamos la precisión

$$\frac{\Delta T}{T_0} = 3{,}159 \cdot 10^{-3}\ K \qquad ln\left(\frac{T_0 + \Delta T}{T_0}\right) = 3{,}154 \cdot 10^{-3}\ K$$

Difieren en la 4ª cifra significativa y podemos dar el valor por bueno hasta 3 cifras.

Con 2 cifras:

$$\Delta T = 0{,}94\ K$$

El calor específico a presión constante del plomo a una atmósfera de presión varía con la temperatura de forma lineal:

$$c_p = a + b \cdot T$$

Donde a y b son constantes que se dan más abajo y T es la temperatura absoluta. Un bloque de plomo de 0.30 Kg de masa, inicialmente a 298 K y 1 atm de presión, se comprime adiabática y reversiblemente hasta que la presión alcanza 55 MPa. Determina, para el estado final del bloque:

b) La entropía del bloque

Datos para el plomo (constantes en el intervalo de interés):
M = 207.2 g/mol; v = 17.74 cm^3/mol; β = 87x10^{-6} [1/K]; κ = 23x10^{-7} [1/atm]; a = 24.23 J/(mol K); b = 8.70x10^{-3} J/(mol K^2);
$s^o_{298} = 64.8$ *J/(mol K); $h^o_{298} = 0$ J/(mol K); AYUDA: ln(1+x)~ x para* $x \ll 1$.

La entropía final es igual a la inicial.

$$S_{final} = n \cdot s^o_{298}$$

$$n = \frac{masa}{Mm} = \frac{300\ g}{207{,}2\ {}^{g}/_{mol}} = 1{,}448\ moles$$

$$\boxed{S_{final} = 93{,}8\ \frac{J}{K}}$$

El calor específico a presión constante del plomo a una atmósfera de presión varía con la temperatura de forma lineal:

$$c_p = a + b \cdot T$$

Donde a y b son constantes que se dan más abajo y T es la temperatura absoluta. Un bloque de plomo de 0.30 Kg de masa, inicialmente a 298 K y 1 atm de presión, se comprime adiabática y reversiblemente hasta que la presión alcanza 55 MPa. Determina, para el estado final del bloque:

c) La entalpía del bloque

Datos para el plomo (constantes en el intervalo de interés):
M = 207.2 g/mol; v = 17.74 cm³/mol; $\beta = 87\text{x}10^{-6}$ [1/K]; $\kappa = 23\text{x}10^{-7}$ [1/atm]; a = 24.23 J/(mol K); $b = 8.70\text{x}10^{-3}$ J/(mol K²);
$s^o_{298} = 64.8$ J/(mol K); $h^o_{298} = 0$ J/(mol K); AYUDA: ln(1+x)~ x para $x \ll 1$.

$$Def.de\ entalpía: \qquad dh = Tds + vdp$$

La entropía final es igual a la inicial => ds = 0.

$$\int_{h^o_{298}=0}^{h_{final}} dh = \int_{p_0}^{p_0+\Delta p} vdp = v\Delta p \qquad \Rightarrow$$

$$h_{final} = v\Delta p = 17{,}74 \cdot 10^{-3} \cdot 5{,}490 \cdot 10^{7} = 973{,}9\ \frac{J}{mol}$$

$$H_{final} = n \cdot h_{final} = 1{,}448\, moles \cdot 973{,}9\ \frac{J}{mol} \qquad \boxed{H_{final} = 1410\, J}$$

El calor específico a presión constante del plomo a una atmósfera de presión varía con la temperatura de forma lineal:

$$c_p = a + b \cdot T$$

Donde a y b son constantes que se dan más abajo y T es la temperatura absoluta. Un bloque de plomo de 0.30 Kg de masa, inicialmente a 298 K y 1 atm de presión, se comprime adiabática y reversiblemente hasta que la presión alcanza 55 MPa. Determina, para el estado final del bloque:

d) La entalpía libre de Gibbs

Datos para el plomo (constantes en el intervalo de interés):
M = 207.2 g/mol; v = 17.74 cm^3/mol; β = 87x10^{-6} [1/K]; κ = 23x10^{-7} [1/atm]; a = 24.23 J/(mol K); b = 8.70x10^{-3} J/(mol K^2);
$s^o_{298} = 64.8$ J/(mol K); $h^o_{298} = 0$ J/(mol K); AYUDA: ln(1+x)~ x para $x \ll 1$.

$$Def.\,de\ energía\ libre\ de\ Gibbs: \qquad G = H - TS$$

$$G_{final} = H_{final} - T_{final}S_{final} = 1410 - (298 + 0{,}94) \cdot 93{,}8$$

$$G_{ini} = H_{ini} - T_{ini}S_{ini} = 0 - 298 \cdot 93{,}8 = -27{,}9\ \ kJ$$

$$\Delta G = G_{final} - G_{ini} = -26{,}6 - (-27{,}9) = +1{,}3\ \ kJ$$

$$\boxed{G_{final} = -26{,}6\ \ kJ}$$

TERMODINÁMICA

1.7. POTENCIALES TERMODINÁMICOS (CONTINUACIÓN)

Expresa la variación (infinitesimal) de entalpía específica en función de las variaciones de temperatura y presión y calcula las derivadas parciales

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$$

$$Def.\,de\ entalpía: \qquad dh = Tds + vdp$$

$$Def.\,de\ entropía: \qquad ds = \frac{c_p}{T}dT - \beta v dp$$

$$Insertamos\ ds\ en\ dh: \qquad dh = c_p dT - T\beta v dp + v dp$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = (1 - T\beta)v$$

TERMODINÁMICA

1.8. POTENCIALES TERMODINÁMICOS: APROXIMACIONES

El calor específico molar a 1.0 atm de presión del cinc (masa molar 65.38 g/mol) puede aproximarse por

$$C_P^O = 22{,}38 + 10{,}04\frac{T}{1000} \quad \left[\frac{J}{mol\ K}\right]$$

Determina, el calor específico a volumen constante del Zn a 160.0 K y 1.0 atm de presión, sabiendo que su densidad es de 7.14 [g/cm^3], su coeficiente de dilatación térmica cúbica de 93.0x10^{-6} [1/K] y su coeficiente de compresibilidad isoterma de 1.6x10^{-6} [1/atm] (constantes en el intervalo de interés).

$$C_P^O = 22{,}38 + 10{,}04\frac{160.0}{1000} = 23.9864 \quad \left[\frac{J}{mol\ K}\right]$$

$$v = \frac{M_m}{\rho}$$

$$c_p = c_v + \frac{\beta^2 vT}{k} \quad \Rightarrow \quad c_v = c_p - \frac{\beta^2 vT}{k} = 23.18\left[\frac{J}{mol\ K}\right]$$

A 273 K de temperatura, el coeficiente de fugacidad del nitrógeno gaseoso puede aproximarse (para presiones entre 40 y 120 MPa) mediante la ecuación

$$\ln(\phi) = -0.17521 + 4.4841r + 32.247r^2 \quad , r = \frac{p}{GPa}$$

Calcula la diferencia entre el volumen específico del nitrógeno real y el volumen específico que tendría si fuera un gas ideal, para T = 273 K y p = 64 Mpa.

$$g = g^o(T) + R\cdot T\cdot\ln\left(\frac{p\cdot\phi}{p^o}\right)$$

$$= g^o(T) + R\cdot T\cdot\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) + R\cdot T\cdot\ln(\phi) \quad \frac{J}{mol}$$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \Rightarrow v - v_{ideal} = \left(\frac{\partial}{\partial p}R\cdot T\cdot\ln(\phi)\right)_T$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial p}\ln(\phi) = \underbrace{\frac{\partial}{\partial r}\ln(\phi)\cdot\frac{\partial}{\partial p}r}_{\text{Regla de la cadena}} \Rightarrow v = 19.55\,\frac{cm^3}{mol}}$$