

Resumen 2.0

Termodinamica Clasica

Ley Cero: "Si dos sistemas termodinámicos están en contacto con un tercero, entonces también los están entre si"

Primera Ley: $\Delta U = -W_{ad}$ Forma Original con el trabajo adiabático
 $\Delta U = Q - W$ Forma útil Q: Calor W: Trabajo
 $dU = dQ - dW$ Forma útil diferencial para procesos **cuasiestáticos***
 $\Rightarrow U(B) - U(A) = \Delta U = Q_{AB} - W_{AB}$

La energía interna solo de los estados inicial y final del proceso y no de los estados intermedios. Por otra parte Q y W dependen del proceso, y sus respectivos diferenciales son inexactos.

Un proceso es **cuasiestático** (casi-estático) cuando todos sus estados intermedios son de equilibrio, i.e., las variaciones de sus variables de estado (sean P, V, T, etc) son infinitesimales. Si esta variación es finita el proceso no es cuasiestático.

El signo negativo del trabajo en la primera ley da cuenta de la convención, si el trabajo es entregado al sistema por el medio el trabajo es negativo, así la variación de energía interna será positiva (aumenta la energía interna).

-Coeficiente de dilatación cubica: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)$

-Coeficiente de compresibilidad: $k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)$

A partir de estos dos coeficientes se puede calcular la ecuación de estado

Capacidad Calórica: $C(\theta) = \frac{dQ}{d\theta}$

En sistemas simples $dW = PdV$

Gases Ideales

Ec. De estado: $PV = nR\theta$

μ (coef. de Joule) = 0 \Rightarrow La energía interna depende solo de la temperatura
 $\Rightarrow dQ = dU + dW = nC_v d\theta + PdV = dH - VdP$ ($H=U+PV$ entalpía)

Gases Monoatómicos: $C_v = 3R/2$ y $C_p = 5R/2$

Gases Biatómicos: $C_v = 5R/2$ y $C_p = 7R/2$

$C_p - C_v = R$ y $C_p/C_v = \gamma$

Procesos **cuasiestáticos adiabáticos**: $PV^\gamma = cte$

Expansión adiabática al vacío: $\Delta U = Q = W = 0$

P1. Calcular el trabajo realizado por un gas ideal en función de los volúmenes y/o presiones iniciales y finales en procesos cuasiestáticos:

a) Isométrico (V cte) b) Isobárico (P=cte) c) Isotermal (T=cte) d) Adiabático

P2. Se tiene una cámara adiabática de $2V_0$ dividida en dos partes iguales por un tabique adiabático sujetado en sus bordes por trabas. La parte izquierda se llena con un mol de un gas monoatómico ideal a una presión P_0 (atm) y la otra mitad se deja vacía. Luego se sueltan las trabas del tabique dejándolo libre. Una vez que el tabique se encuentra al otro extremo de la cámara, se comienza a empujar el mismo lentamente hasta volver a su posición inicial. Calcule Q, W y ΔU para cada uno de los procesos.

P3. La energía interna molar u de un cierto gas esta dada por la relación $u = \frac{2}{3}R\theta - \frac{a}{v}$ donde v es el volumen molar a la temperatura θ y a es una constante. Si un mol de este gas, que inicialmente se encuentra a la temperatura θ_1 en un volumen v_1 , se deja expandir adiabáticamente en el vacío hasta que ocupa el volumen final v_2 , demostrar que la variación de su temperatura es:

$$\Delta\theta = \frac{-3a}{2R} \left(\frac{v_2 - v_1}{v_1 v_2} \right)$$

P4. La capacidad calórica molar a presión constante c_p de un gas varia con su temperatura según la relación $c_p = a + b\theta - \frac{c}{\theta^2}$, con a , b y c constantes. Calcular la cantidad de calor transferida durante un proceso isobárico cuasiestático en el que n moles han pasado desde la temperatura inicial θ_1 a la final θ_2 .

P5. Un cilindro adiabático consta de dos cámaras de igual volumen V_0 divididas por un tabique. La cámara inferior ha sido evacuada mientras la cámara superior ha sido llenada con n moles de un gas ideal con c_v constante y a una temperatura θ_0 y presión P_0 igual a la atmosférica. Repentinamente se establece una comunicación entre ambas cámaras Cuando el embolo deja de oscilar quedando en un nuevo estado de equilibrio. Calcule la temperatura final del gas, la variación de volumen corrida por el émbolo y la variación de energía interna del sistema.

P6. Un recipiente de volumen V_0 aislado térmicamente contiene n_0 moles de un gas ideal a una presión P_0 menor que la atmosférica y a temperatura θ_0 . El recipiente esta provisto de una llave que al abrirse lentamente comunica su interior a la atmósfera, donde el aire se encuentra a la presión constante P_A y temperatura θ_0 . Calcule la cantidad de moles que entra al recipiente hasta el momento de establecer el equilibrio y demuestre que la temperatura final esta dada por:

$$\theta_f = \frac{\gamma P_A}{P_A + P_0(\gamma - 1)} \theta_0 \quad \text{¿Qué pasa si el recipiente esta inicialmente vacio?}$$

P7. Un embolo de área A esta situado dentro de un cilindro cerrado como se muestra en la figura. Un lado esta lleno con n moles de un gas ideal a temperatura T_0 mientras el otro contiene un resorte en el vacío. **Lentamente** se añade calor hasta que la presión cambia a de P_0 a $3P_0$. La constante del resorte es k . Determine las variaciones de volumen y temperatura final del gas. Calcule además W, Q y ΔU del proceso.

Solución

P1. a) Isométrico: $W = \int PdV$ pero $V = \text{cte} \Rightarrow W = 0$

b) Isobarico: $W = \int PdV = P(V_f - V_o)$

c) Isotermal: $W = \int PdV = \int (nR\theta/V) dV = nR\theta \log(V_f/V_o)$

d) Adiabático: $W = -\Delta U$ (1^{era} Ley)
 $= C_v(\theta_i - \theta_f)$
 $= (C_v/nR) (P_i V_i - P_f V_f)$ (Por la ecuación de estado)

P2. En el equilibrio inicial $P_o V_o = nR T_o \Rightarrow T_o = P_o V_o / R$

En la expansión adiabática al vacío $\Delta U_{01} = W_{01} = Q_{01} = 0$
 $\Rightarrow T$ sigue constante $\Rightarrow P_1 = 2P_o$ y $V_1 = 2V_o$

Luego en la compresión cuasiestática adiabática
 $Q_{12} = 0$

Además: $P_2 * V_o^\gamma = P_1 * V_1^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 V_1^\gamma / (2V_o)^\gamma$
 $\Rightarrow T_2 = 2V_o P_2 / R$
 $\Rightarrow \Delta U = -W = C_v (T_2 - T_o)$

P3. Como el gas se expande adiabáticamente al vacío $\Delta u = 0$

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} R \theta_2 - \frac{a}{v_2} &= \frac{2}{3} R \theta_1 - \frac{a}{v_1} \\ \frac{2}{3} R (\theta_2 - \theta_1) &= a \left(\frac{v_1 - v_2}{v_1 v_2} \right) \\ \Delta \theta &= -\frac{3aR}{2} \left(\frac{v_2 - v_1}{v_1 v_2} \right) \end{aligned}$$

P4. Sabemos que $dQ = dH - VdP$

Además $H(\theta, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right) d\theta + \frac{\partial H}{\partial P} dP$

Pero $\frac{\partial H}{\partial \theta} = n c_p$

$\Rightarrow dQ = n c_p d\theta + \left[\frac{\partial H}{\partial P} - V \right] dP$

Pero si $P = \text{cte} \Rightarrow dP = 0$

$\Rightarrow dQ = n c_p d\theta$

Con c_p dado en el enunciado solo nos basta integrar para obtener el resultado

P5. a) Descomponemos el proceso en dos: primero se rompe el tabique con el pistón fijo y luego baja el pistón.

El primer proceso es una expansión adiabática al vacío

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \text{Temperatura constante} \Rightarrow P_1 = P_0/2 \wedge V_1 = 2V_0$$

Cuando se suelta el pistón comprime el líquido hasta un volumen V_2 , el pistón hace trabajo, pero Q sigue siendo cero (adiabático), entonces $\Delta U = -W$

$$\Rightarrow C_v d\theta = -P_0 dV \quad (\text{el trabajo lo realiza la presión atmosférica que es constante})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_v (\theta_f - \theta_0) &= -P_0 V_f + 2P_0 V_0 \\ &= -nR\theta_f + 2nR\theta_0 \end{aligned}$$

$$\text{Pero } C_p - C_v = nR$$

Luego haciendo un pequeño trabajo algebraico obtenemos:

$$\theta_f = \frac{2\gamma - 1}{\gamma} \theta_0$$

b) Como las presiones inicial y final son iguales:

$$nR\theta_0/V_0 = nR\theta_f/V_f$$

$$\Rightarrow V_f = \frac{2\gamma - 1}{\gamma} V_0$$

$$\Rightarrow \Delta V = 2V_0 - V_f = \frac{V_0}{\gamma}$$

$$c) \Delta U = C_v (\theta_f - \theta_0) = \frac{\gamma - 1}{\gamma} C_v \theta_0$$

P6. Para los n_0 moles del interior: $P_0 V_0 = n_0 R T_0$

Para los n_1 moles que entran: $P_A V_A = n_1 R T_0$

Al entrar dentro de la cámara quedan $(n_0 + n_1)$ moles

$$\Delta U = (n_0 + n_1) C_v (T_f - T_0)$$

$$\text{Además } W = -P_A V_A = -n_1 R T_0$$

$$\Rightarrow (n_0 + n_1) C_v (T_f - T_0) = n_1 R T_0$$

$$\Rightarrow (n_0 + n_1) T_f = T_0 (\gamma n_1 + n_0) \quad (\text{utilizar } C_p - C_v = R \text{ y definición de } \gamma)$$

Para el último estado de equilibrio tenemos $P_A V_0 = (n_0 + n_1) R T_f$ (*)

$$\Rightarrow R T_0 (\gamma n_1 + n_0) = P_A V_0$$

$$\Rightarrow \frac{P_0 V_0}{n_0} (\gamma n_1 + n_0) = P_A V_0$$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{(P_A - P_0) n_0}{\gamma P_0} (**)$$

De (*) y (**)

$$P_A V_0 = \frac{P_A n_0 R T_0}{P_0} = \left(1 + \frac{(P_A - P_0)}{\gamma P_0} \right) R n_0 T_f$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{\gamma P_A}{(\gamma - 1) P_0 + P_A} T_0$$

Si el recipiente está inicialmente vacío $P_0=0$ con lo que $T_f=\gamma T_0$, que es el resultado que encontraron en la clase de cátedra!!!

P7. Del equilibrio de fuerzas en el émbolo:

$$AP(x) - kx = 0 \Rightarrow P(x) = kx/A$$

$$\text{En el equilibrio final: } 3P_0 = k\Delta x/A \Rightarrow \Delta x = 3P_0 A/k \Rightarrow \Delta V = 3P_0 A^2/k$$

El volumen final será: $V_f = V_0 + \Delta V$ con $V_0 = nRT_0/P_0$

Con lo que la temperatura final está dada por $T_f = P_f V_f / nR$ con $P_f = 3P_0$

$$\Delta U = C_v (T_f - T_0)$$

$$W = \int P(x) dv = A \int P(x) dx = A \int (kx/A) dx = k(\Delta x)^2/2$$

$$Q = W + \Delta U$$

Atte
Rodolfo Ordoñez