

P.1) Se ha propuesto la siguiente ecuación de estado para un gas imperfecto:

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}$$

Encuentre el valor numérico del factor de compresibilidad  $Z_C$  en el punto crítico.

<b>CM2004</b> <b>Control 2 (2010/2)</b>	Nombre:	Sección:
--	---------	----------

**P.2)** Un bloque de cobre de 2 kg. Y temperatura 0 °C es introducido en un recipiente aislado en el cual hay 1 mol de agua gaseosa a 100 °C y 1 atmósfera. Suponiendo que todo el vapor de agua es condensado a agua líquida, calcule la variación total de entropía del sistema.

$$\bar{c}_p(\text{Cu}) = 0,092(\text{cal grado}^{-1}\text{g}^{-1})$$

$$\Delta H_{\text{condensaciónH}_2\text{O}} = 9726(\text{cal mol}^{-1})$$

$$\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}) = 1,0(\text{cal grado}^{-1}\text{g}^{-1})$$

$$T_{\text{condensaciónH}_2\text{O}}(1\text{atm}) = 100^\circ\text{C}$$

suponga  $\bar{c}_p$  independientes de la temperatura.

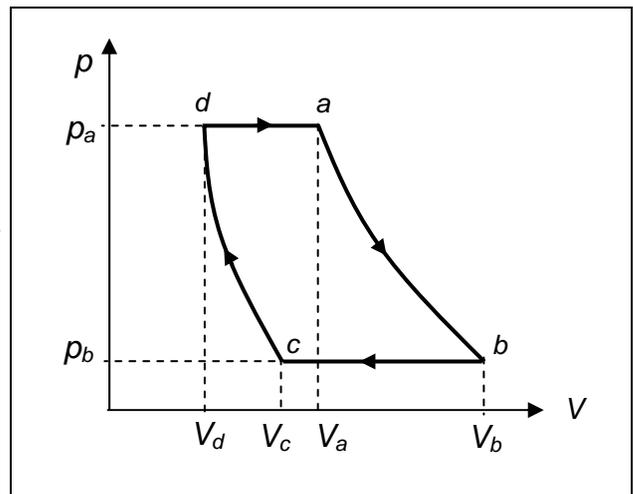
**P3)** El ciclo de Brayton (en el que se basan las turbinas de gas) tiene el diagrama  $p$  versus  $V$  indicado en la figura: consiste de 2 isóbaras y 2 adiabáticas.

Para  $n$  moles de un gas ideal.

- i) (75%) Establezca  $\Delta U$ ,  $Q$  y  $W$  de cada etapa. Escriba sus expresiones en términos de temperaturas.
- ii) (25%) Demuestre que la eficiencia de este ciclo es:

$$\frac{W}{Q_{da}} = 1 - \left( \frac{p_b}{p_a} \right)^{R/c_p}$$

Hint: proceso adiabático:  $T^\gamma p^{1-\gamma} = cte$ .



**P.1) Soln.:**

En el punto crítico es válida la ecuación de estado

$$\text{y además las condiciones } \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c} - \frac{B}{V_c^2} + \frac{C}{V_c^3}$$
$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Big|_{\text{pto. crítico}} = \frac{-RT_c}{V_c^2} + \frac{2B}{V_c^3} - \frac{3C}{V_c^4} = 0 \Rightarrow \begin{cases} -RT_c \bar{V}_c^2 + 2B\bar{V}_c - 3C = 0 \\ RT_c \bar{V}_c^2 - 3B\bar{V}_c + 6C = 0 \end{cases} \quad (\clubsuit)$$
$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T \Big|_{\text{pto. crítico}} = \frac{2RT_c}{V_c^3} - \frac{6B}{V_c^4} + \frac{12C}{V_c^5} = 0$$

2 pts

sumando miembro a miembro (I):  $-B\bar{V}_c + 3C = 0 \Rightarrow \bar{V}_c = 3C/B$

reemplazando en cualquiera de los ( $\clubsuit$ ), obtenemos:  $T_c = B^2/3RC$  1 pto

y en ec. estado en el pto. crítico:

$$p_c = \frac{R(B^2/3RC)}{3C/B} - \frac{B}{(3C/B)^2} + \frac{C}{(3C/B)^3} = \frac{B^3}{27C^2} \quad 1 \text{ pto}$$

y finalmente:  $Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{(B^3/27C^2) \times (3C/B)}{R(B^2/3RC)} = \frac{1}{3}$  2 pts

**+ 1 punto base**

## P.2) Soln.:

Primero, hay que determinar la temperatura final  $T_f$  del sistema, para lo cual hay que hacer un balance de energía. Hay varias formas de plantearlo; por ejemplo, el calor que el Cu extrae al  $H_2O$  para calentarse es igual al necesario para que éste se enfríe menos el calor necesario para que se condense:

*Nota: siempre trabajar con temperaturas absolutas ( $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$ )*

$$Q_{H_2O} = -n_{H_2O}(\text{mol}) \times \Delta H_{\text{condens}}(\text{cal mol}^{-1}) - n_{H_2O}(\text{mol}) \times \bar{c}_p(H_2O)(\text{cal K}^{-1} \text{g}^{-1}) \times 18(\text{g mol}^{-1}) \times (T_f - 373)(K)$$

(calor cedido por el vapor)

$$Q_{Cu} = 2000(\text{g}) \times \bar{c}_p(Cu)(\text{cal K}^{-1} \text{g}^{-1}) \times (T_f - 273)(K) \quad (\text{calor absorbido por el Cu})$$

$$Q_{Cu} = Q_{H_2O}$$

$$+ 9726(\text{cal}) - 18 \times (T_f - 373)(\text{cal}) = 2000 \times 0,092 \times (T_f - 273)(\text{cal})$$

$$T_f = \frac{9726 + 6714 + 50232}{(184 + 18)}(K) = 330,06K = 330K = 57^{\circ}C$$

3 ptos

La entropía es aditiva en las partes del sistema:  $\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{Cu}$

donde el agua: 1° se condensa y 2° se enfría:

$$\Delta S_{H_2O} = \frac{\Delta H_{\text{condens}}}{T_{\text{condens}H_2O}} + m \times \bar{c}_p(H_2O) \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{-9726}{373} + 18 \times 1 \times \ln \frac{330}{373} = -28,28(\text{cal K}^{-1})$$

(negativa, pues el agua se enfría y se pasa a fase líquida)

y el Cu sólo se calienta:

$$\Delta S_{Cu} = m \times \bar{c}_p(Cu) \ln \frac{T_f}{T_i} = 2000 \times 0,092 \times \ln \frac{330}{273} = 34,89(\text{cal K}^{-1})$$

(positiva, pues es un calentamiento del sólido)

3 ptos

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 6,61(\text{cal K}^{-1}) = 6,61(u.e)$$

**+ 1 punto base**

## P.2) Soln. Otra:

Primero, hay que determinar la temperatura final  $T_f$  del sistema, para lo cual hay que hacer un balance de energía. Hay varias formas de plantearlo; por ejemplo, el calor que el Cu extrae al  $H_2O$  para calentarse es igual al necesario para que éste se enfríe menos el calor necesario para que se condense:

*Nota: siempre trabajar con temperaturas absolutas ( $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$ )*

Paso 1) el agua se condensa (a  $100^{\circ}C$ ) y cede calor al cobre.

$$Q_{H_2O} = n_{H_2O} (mol) \times \Delta H_{condens} (cal mol^{-1}) = -9726 (cal)$$

(calor cedido por el vapor a  $100^{\circ}C$ )

En rigor todo  $\Delta H_{condens} < 0$ . el cobre absorbe ese calor y se calienta (en esta etapa) a una temperatura  $T_1$ :

para cobre:

$$Q_{Cu} = 2000 (g) \times \bar{c}_p (Cu) (cal K^{-1} g^{-1}) \times (T_1 - 273) (K) = 184 \times (T_1 - 273) (cal)$$

(calor absorbido por el Cu) que será positivo, ya que  $T_1 > 273$  para el Cobre: el Q del calentamiento del cobre es positivo.

El balance de calor:  $Q_{Cu} = -Q_{H_2O}$

$$Q_{Cu} = -Q_{H_2O} \Rightarrow 184 \times (T_1 - 273) (cal) = +9726 (cal) \Rightarrow T_1 = \frac{9726 + 50232}{184} = 325,86 K = 52,86^{\circ}C$$

3 pts

Paso 2) ahora el cobre a  $T_1$  está en contacto con el agua líquida a  $100^{\circ}C$ . Esta le cede calor hasta que la temperatura se iguala en cobre y agua ( $T_f$ ):

$$Q_{H_2O} (liquida) = n_{H_2O} (mol) \times \bar{c}_p (H_2O) (cal K^{-1} g^{-1}) \times 18 (gmol^{-1}) \times (T_f - 373) (K) = 18 (T_f - 373) (cal)$$

que será  $< 0$ , pues  $T_f < 373$  para el agua. el cobre absorbe ese calor y se calienta nuevamente hasta  $T_f$ :

$$Q_{Cu} = -Q_{H_2O} \Rightarrow 184 \times (T_f - 325,86) (cal) = -18 \times (T_f - 373) (cal) \Rightarrow T_f = \frac{59958 + 6714}{184 + 18} = 330,06 K = 57^{\circ}C$$

La entropía es aditiva en las partes del sistema:  $\Delta S_{sistema} = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{Cu}$

donde el agua: 1° se condensa y 2° se enfría:

$$\Delta S_{H_2O} = \frac{\Delta H_{condens}}{T_{condens H_2O}} + m \times \bar{c}_p (H_2O) \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{-9726}{373} + 18 \times 1 \times \ln \frac{330}{373} = -28,28 (cal K^{-1})$$

(negativa, pues el agua se enfría y se pasa a fase líquida)

y el Cu sólo se calienta:

$$\Delta S_{Cu} = m \times \bar{c}_p (CuO) \ln \frac{T_f}{T_i} = 2000 \times 0,092 \times \ln \frac{330}{273} = 34,89 (cal K^{-1})$$

(positiva, pues es un calentamiento del sólido)

$$\Delta S_{sistema} = 6,61 (cal K^{-1}) = 6,61 (u.e)$$

3 pts

**+ 1 punto base**

**P.3) Soln.:**

**i) 0,5 pto cada ΔU, Q o W bien expresado**

Para cada etapa:

I) a→b, es adiabática y gas ideal:

$$\Delta U_{a-b} = nc_v(T_b - T_a); Q_{a-b} = 0 \quad y$$

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow W_{a-b} = -\Delta U_{a-b} = -nc_v(T_b - T_a)$$

II) b→c isobárica:  $\Delta U_{b-c} = nc_v(T_c - T_b);$

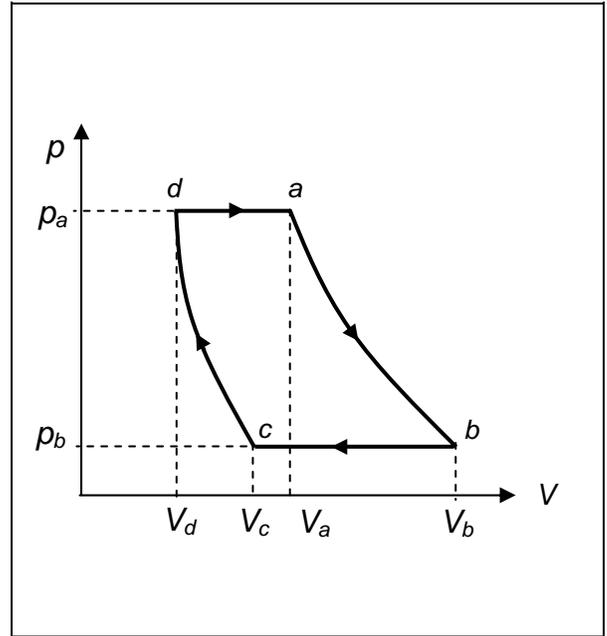
$$Q_{b-c} = Q_p = nc_p(T_c - T_b)$$

$$y \Rightarrow W_{b-c} = \int_{V_b}^{V_c} p_b dV = p_b(V_c - V_b)$$

o bien:

$$W_{b-c} = Q_{b-c} - \Delta U_{b-c} = nc_p(T_c - T_b) - nc_v(T_c - T_b)$$

$$= nR(T_c - T_b)$$



III) c→d, es adiabática y gas ideal:  $\Delta U_{c-d} = nc_v(T_d - T_c); Q_{c-d} = 0$   
 $y W_{c-d} = -\Delta U_{c-d} = -nc_v(T_d - T_c)$

IV) d→a isobárica:  $\Delta U_{d-a} = nc_v(T_a - T_d); Q_{d-a} = Q_p = nc_p(T_a - T_d)$

$$y \Rightarrow W_{d-a} = \int_{V_d}^{V_a} p_a dV = p_a(V_a - V_d)$$

o bien:  $\Rightarrow W_{d-a} = Q_{d-a} - \Delta U_{d-a} = nc_p(T_a - T_d) - nc_v(T_a - T_d) = nR(T_a - T_d)$

**∴ puntaje total parte i ) 6,0 pto x 0,75 = 4,5 pto ponderados**

**ii)** La eficiencia del ciclo es análoga a la definida para Carnot:  $\eta = \frac{Q_{ciclo}}{Q_{da}} = \frac{W_{ciclo}}{Q_{da}}$

Calor neto:  $Q_{ciclo} = Q_{b-c} + Q_{d-a} = nc_p(T_c - T_b + T_d - T_a)$

Luego:

$$\eta_{Brayton} = \frac{nc_p(T_c - T_b + T_d - T_a)}{nc_p(T_a - T_d)} = 1 + \left( \frac{T_c - T_b}{T_a - T_d} \right)$$

**2 pto**

Para demostrar lo pedido: restricciones en etapas:

a→b y c→d: procesos adiabáticos, gas ideal:  $T^\gamma p^{1-\gamma} = cte *$

y

b→c y d→a: procesos isobáricos, gas ideal:  $p = cte$

$$\text{adiabático en } a \rightarrow b: \frac{T_a}{T_b} = \left( \frac{p_b}{p_a} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\text{pero } b \rightarrow c \text{ y } d \rightarrow a \text{ son isobáricos } \Rightarrow p_b = p_c \text{ y } p_a = p_d \Rightarrow \left( \frac{p_b}{p_a} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left( \frac{p_c}{p_d} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

es decir (con \*), finalmente:  $\frac{T_a}{T_b} = \frac{T_c}{T_d}$ .

**2 pto**

En la eficiencia, podemos reordenar el factor:  $\left(\frac{T_c - T_b}{T_a - T_d}\right) = \frac{\left\{\frac{T_d}{T_a} - 1\right\} T_b}{\left\{1 - \frac{T_d}{T_a}\right\} T_a} = -\frac{T_b}{T_a}$

Luego:  $\eta_{Brayton} = 1 + \left(\frac{T_c - T_b}{T_a - T_d}\right) = 1 - \frac{T_b}{T_a} = 1 - \left(\frac{p_a}{p_b}\right)^{1-\gamma/\gamma}$

Pero,  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ , luego:  $\frac{1-\gamma}{\gamma} = \frac{c_v - c_p}{c_p} = -\frac{R}{c_p}$

$\eta_{Brayton} = 1 - \left(\frac{p_a}{p_b}\right)^{-R/c_p} = 1 - \left(\frac{p_b}{p_a}\right)^{R/c_p}$  q.e.d.

2 pts

**∴ puntaje total parte ii) 6,0 pts x 0,25 = 1,5 pts ponderados**

**+ 1 punto base**