

# 63.01 / 83.01 Química

---

Departamento de Química

**G4A- Termodinámica Ejercicio 27**



**.UBAfiuba**   
FACULTAD DE INGENIERÍA



**27)** Un mol de gas ideal con  $C_v = (3/2) \cdot R$  se expande adiabática y reversiblemente desde un estado inicial con 300 K y 1 atm, hasta un estado final con 0.5 atm (Recordar: para procesos adiabáticos de gases con  $C_v = (3/2) \cdot R$  se cumple  $P_i \cdot V_i^{5/3} = P_f \cdot V_f^{5/3}$ )

- a) Calcular Q, W,  $\Delta U$  y  $\Delta S$  del proceso
- b) Calcular Q, W,  $\Delta U$  y  $\Delta S$  si ahora el mismo gas se expande adiabáticamente contra una presión constante de 0.5 atm. Comparar los resultados de los dos apartados.



Parte a)

Parte a)

Datos: Proceso Adiabático reversible,

$n=1\text{mol}$  Gas Ideal  $C_{v,m} = (3/2) \cdot R$  (monoatómico)

Estado inicial (1):  $T_1=300\text{ K}$ ,  $P_1=1\text{ atm}$

Estado final (2):  $P_2=0,5\text{ atm}$ ,  $T_2=?$ ,  $V_2=?$

Calcular  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta S$  del proceso

Para definir completamente el estado inicial (1), podemos calcular el volumen inicial  $V_1$ :

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1\text{mol} \cdot 0,082 \frac{\text{latm}}{\text{Kmol}} \cdot 300\text{K}}{1\text{atm}} = 24,6 \text{ litros}$$

**Estado inicial (1)**,  $T_1: 300\text{K}$ ,  $P_1: 1\text{ atm}$ ,  $V_1: 24,6\text{ litros}$

Como el proceso es Adiabático, no intercambia calor con el medio, entonces  $Q=0$

$$\Delta U = \cancel{Q} + W \quad \therefore \Delta U = W$$

\* Usamos la convención de la IUPAC, o egoísta



Parte a)

$$\Delta U = W$$

Nos dicen que el proceso ocurre en **forma reversible**, por lo tanto podemos escribir esta ecuación en forma diferencial y reemplazar la  $P_{ext}$  por la presión del gas ya que están en equilibrio:

$$dU = \delta w = -PdV$$

Recordar que para la convención egoísta, el trabajo de expansión es negativo porque pierde energía el sistema

$$dU = nc_{V,m}dT = -PdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

Reemplazamos la presión por la ecuación de los gases ideales  $P=nRT/V$ , y pasamos la temperatura dividiendo en el término de la izquierda para poder integrar.

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_{V,m}} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Recordar que para la convención egoísta, el trabajo de expansión es negativo porque pierde energía el sistema

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{R}{c_{V,m}} \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\frac{R}{c_{V,m}} = \frac{c_{P,m} - c_{V,m}}{c_{V,m}} = \frac{c_{P,m}}{c_{V,m}} - 1 = \gamma - 1$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\gamma = \frac{c_{P,m}}{c_{V,m}} \text{ coeficiente adiabático}$$



Parte a)

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

reemplazando  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

Condición de la **evolución adiabática reversible**

Recordar que en la evolución adiabática reversible varían simultáneamente la T, P y V, cumpliendo la relación encontrada **PV<sup>γ</sup> = cte**, además de la ec. De estado **PV = nRT**

Ahora que tenemos la relación entre P y V, podemos definir el estado final (2) y calcular V<sub>2</sub> y T<sub>2</sub>.

$$V_2^\gamma = \frac{P_1}{P_2} V_1^\gamma = \frac{1 \text{ atm}}{0,5 \text{ atm}} (24,6 \text{ litros})^{5/3} \quad V_2 = 37,2866 \text{ litros}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{0,5 \text{ atm} \cdot 37,2866 \text{ litros}}{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{Kmol}} = 227,357 \text{ K}$$

Como el gas realizó un trabajo y no intercambió calor, lo hizo a expensas de su energía interna y disminuyó su temperatura

**Estado final (2),** T<sub>2</sub>: 227,357K, P<sub>2</sub>: 0,5 atm, V<sub>2</sub>: 37,2866 litros



Parte a)

**Estado inicial (1),**  $T_1: 300K$ ,  $P_1: 1 \text{ atm}$ ,  $V_1: 24,6 \text{ litros}$

**Estado final (2),**  $T_2: 227,357K$ ,  $P_2: 0,5 \text{ atm}$ ,  $V_2: 37,2866 \text{ litros}$

Ahora podemos calcular  $\Delta U$  y  $W$  porque tenemos definidos los estados inicial y final:

$$\Delta U = n \cdot c_{V,m} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} R \cdot (227,357K - 300K) = -905,92 \text{ J} = W$$

**Cálculo de la entropía del sistema:**

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Como el calor que intercambi6 el sistema en forma reversible entre los puntos (1) y (2) es cero ( $q_{\text{rev}}=0$ ), entonces:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 0$$

**Cálculo de la entropía del entorno:**

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-Q_{\text{sist}}}{T_{\text{entorno}}} = 0$$

$\Delta S_{\text{entorno}} = 0$  No hay intercambio de calor con el entorno

**Cálculo de la entropía del Universo:**

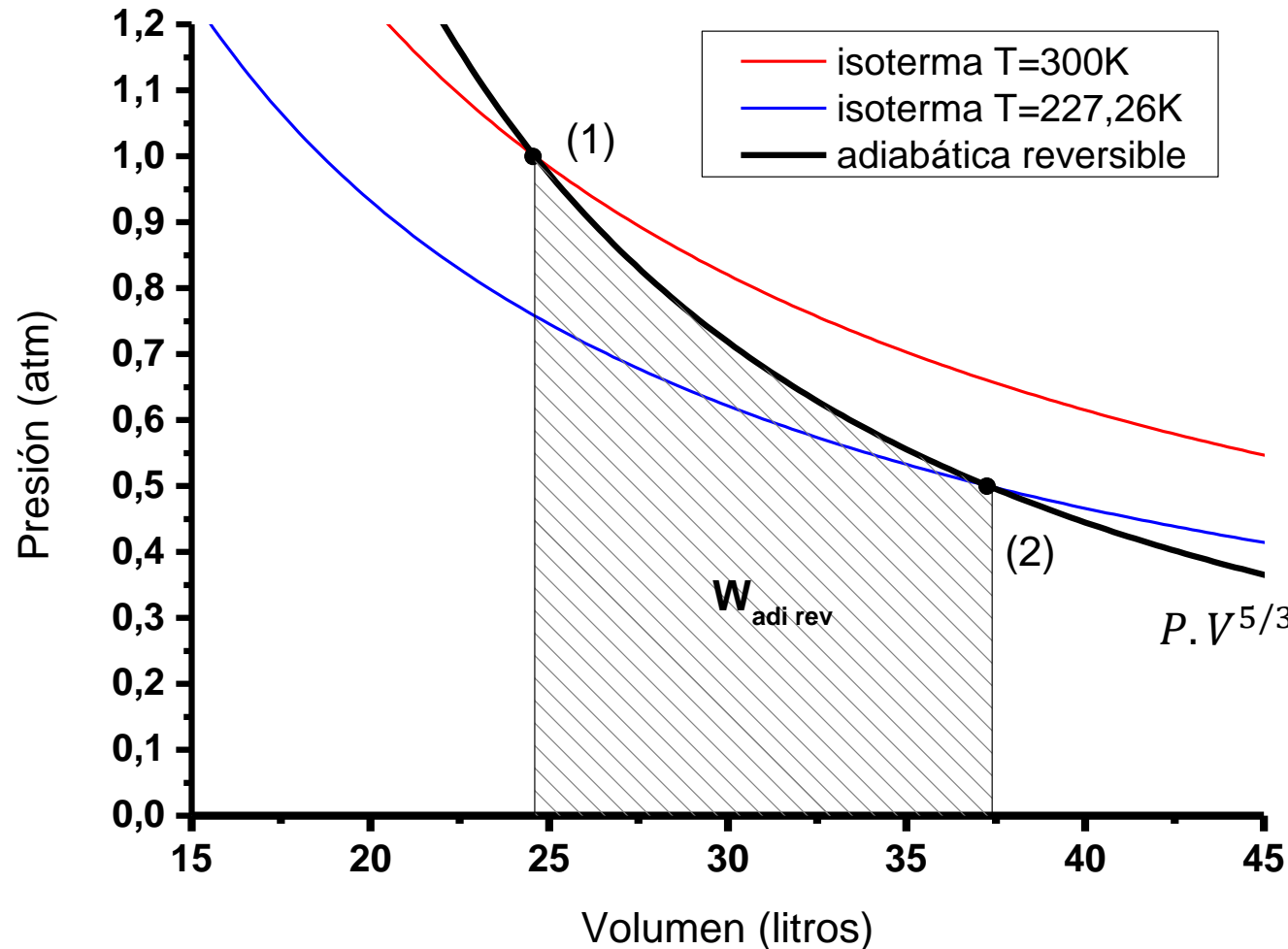
$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

Proceso Reversible



Parte a)

### Diagrama P V



Estado inicial (1),  $T_1: 300\text{K}$ ,  $P_1: 1\text{ atm}$ ,  $V_1: 24,6\text{ litros}$

Estado final (2),  $T_2: 227,357\text{K}$ ,  $P_2: 0,5\text{ atm}$ ,  $V_2: 37,2866\text{ litros}$

$$P_1 \cdot V_1^{5/3} = 208,077$$

$$P \cdot V^{5/3} = 208,077$$

Puedo indicar en el grafico el área bajo la curva adiabática porque el proceso fue reversible y la presión externa y la del gas estuvieron en equilibrio



**Parte b)**

**Parte b)**

Datos: Proceso Adiabático irreversible,  $P_{\text{ext}}=0,5 \text{ atm}=\text{cte}$

$n=1\text{mol}$  Gas Ideal  $C_{V,m} = (3/2)\cdot R$  (monoatómico)

Estado inicial (1):  $T_1=300 \text{ K}$ ,  $P_1=1 \text{ atm}$

Estado final (2):  $P_2=0,5 \text{ atm}$ ,  $T_2=?$ ,  $V_2=?$

Calcular  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta S$  del proceso

El sistema parte del mismo estado inicial (1) pero ahora evoluciona en forma adiabática (no intercambia calor) pero frente a una presión exterior cte de 0,5 atm hasta alcanzar el equilibrio mecánico, es decir, que  $P_{\text{ext}}=P_2$

**Estado inicial (1)**,  $T_1: 300\text{K}$ ,  $P_1: 1 \text{ atm}$ ,  $V_1: 24,6 \text{ litros}$

Como el proceso es Adiabático, no intercambia calor con el medio, entonces  $Q=0$

$$\Delta U = \cancel{Q} + W \quad \therefore \Delta U = W$$

\* Usamos la convención de la IUPAC, o egoísta





Parte b)

$$\Delta U = W$$

$$\Delta U = n \cdot c_{V,m} (T_2 - T_1) = - \int_1^2 P_{ext} dV = -P_{ext} \int_1^2 dV = -P_{ext} \cdot (V_2 - V_1)$$

No conocemos ni la T ni V del estado (2), pero podemos reemplazar por la ec. De los gases ideales  $V_2$  en función de  $P_2$  y  $T_2$ .  
Por otra parte, recordemos que de  $P_{ext} = P_2$

$$n \cdot c_{V,m} (T_2 - T_1) = -P_2 \cdot \left( \frac{nRT_2}{P_2} - V_1 \right) \quad \text{Podemos despejar } T_2$$

$$T_2 (nc_{V,m} + nR) = P_2 V_1 + nc_{V,m} T_1$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_1 + nc_{V,m} T_1}{nc_{V,m} + nR} = \frac{0,5 \text{ atm} \cdot 24,6 \text{ l} + \frac{3}{2} R \cdot 300 \text{ K}}{\frac{3}{2} R + R} = 240 \text{ K} \quad \text{Podemos calcular el volumen 2}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1 \text{ mol} \cdot \frac{0,082 \text{ latm}}{\text{K mol}} \cdot 240 \text{ K}}{0,5 \text{ atm}} = 39,36 \text{ litros}$$



Parte b)

**Estado inicial (1)**,  $T_1: 300K$ ,  $P_1: 1 \text{ atm}$ ,  $V_1: 24,6 \text{ litros}$

**Estado final (2)**,  $T_2: 240 \text{ K}$ ,  $P_2: 0,5 \text{ atm}$ ,  $V_2: 39,36 \text{ litros}$

Ahora podemos calcular  $\Delta U$  y  $W$  porque tenemos definidos los estados inicial y final:

$$\Delta U = n \cdot c_{V,m} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} R \cdot (240 \text{ K} - 300 \text{ K}) = -748,26 \text{ J} = W$$

**Cálculo de la entropía del sistema:**

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Como el proceso no fue reversible, tengo que encontrar un camino entre 1 y 2 reversible que me de la variación de entropía del sistema. Como vieron en la teórica para el gas ideal podemos calcular la entropía entre dos estados de la siguiente manera:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = n c_{V,m} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + n R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = 1,125 \text{ J/K}$$

\* **Notar que ahora la entropía del sistema no es cero**

**Cálculo de la entropía del entorno:**  $\Delta S_{\text{entorno}} = 0$  No hay intercambio de calor con el entorno

**Cálculo de la entropía del Universo:**

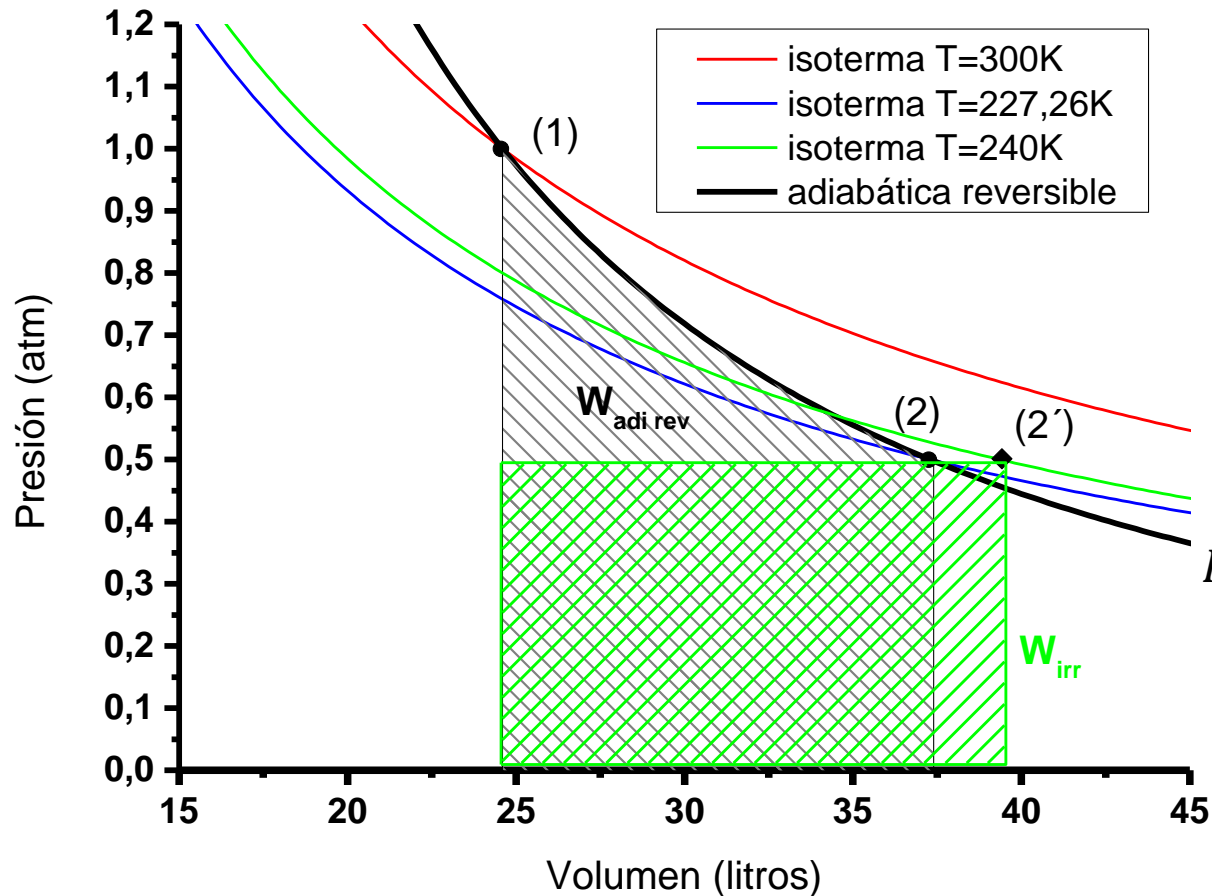
$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 1,125 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 0 = 1,125 \frac{\text{J}}{\text{K}} > 0$$

**Proceso espontaneo, irreversible**



Parte b)

### Diagrama P V



Estado inicial (1),  $T_1: 300K$ ,  $P_1: 1 \text{ atm}$ ,  $V_1: 24,6 \text{ litros}$

**Adiabática Irreversible:**

Estado final (2'),  $T_2: 240 \text{ K}$ ,  $P_2: 0,5 \text{ atm}$ ,  $V_2: 39,36 \text{ litros}$

**Adiabática Reversible:**

Estado final (2),  $T_2: 227,357K$ ,  $P_2: 0,5 \text{ atm}$ ,  $V_2: 37,2866 \text{ litros}$



