

## Termodinámica, curso 2015-16

### Tema 3

1. Obtenga las variaciones de energía interna y entalpía de un gas semiperfecto en el que las capacidades caloríficas son de la forma  $C_V = a_1 + b_1T + c_1T^2$ ,  $C_p = a_2 + b_2T + c_2T^2$ .
2. Dos moles de un gas ideal están dentro de un cilindro adiabático cerrado por un pistón libre, de masa despreciable y área  $S = 5.1 \text{ cm}^2$ , también adiabático y que soporta la presión atmosférica. El equilibrio inicial se perturba depositando una masa  $m = 10 \text{ kg}$  sobre el pistón, alcanzándose un nuevo estado de equilibrio en el que el volumen del gas se reduce en dos tercios. Determine el calor molar a volumen constante del gas.
3. Un gas ideal se caracteriza por los siguientes calores molares a volumen y presión constantes:  $c_V = 3R/2 + AT$  y  $c_p = 5R/2 + AT$ , donde  $A$  es una constante. Determine la ecuación que rige una transformación adiabática reversible en función de  $T$  y  $V$ .
4. Demuestre que para un gas ideal son  $h = -V$  y  $l = p$ , siendo  $v$  el volumen molar y  $h$  y  $l$  los coeficientes de las expresiones  $\delta Q = C_p dT + h dp$  y  $\delta Q = C_V dT + l dV$ .
5. Un mol de un gas ideal a  $0^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  se comprime reversible y adiabáticamente hasta que su temperatura se eleva a  $10^\circ\text{C}$ . Entonces se expande reversible e isotérmicamente hasta que su presión es  $1 \text{ atm}$ . Calcule (a) la presión alcanzada después de la compresión adiabática, (b) los valores totales de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  y (c) el calor y el trabajo netos de todo el proceso. Tome  $c_V = 20.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .
6. Demuestre que en un cambio de volumen, efectuado de forma adiabática pero no reversible en general, de un gas ideal bajo condiciones de presión externa constante  $p_e$ , las temperaturas (en equilibrio) final  $T_f$  e inicial  $T_i$  se relacionan por  $T_f/T_i = (c_V/R + p_e/p_i)/(c_V/R + p_e/p_f)$ , donde  $c_v$  es el calor molar a volumen constante y  $p_i$  la presión inicial. Deduzca la ley de Joule.
7. Demuestre la fórmula de Reech para un gas ideal:  $(\frac{\partial p}{\partial V})_{\text{ad.}} = \gamma (\frac{\partial p}{\partial V})_T$ .
8. Una masa de aire seco (índice adiabático  $\gamma = 1.4$ ) a  $15^\circ\text{C}$  y  $75 \text{ cm}$  de Hg de presión se expande reversible y adiabáticamente hasta doblar su volumen. Calcule la presión y temperatura finales.
9. Calcule el trabajo realizado en la expansión adiabática reversible de  $0.5$  moles de un gas ideal diatómico al pasar de un volumen y presión  $V_1 = 4.1 \text{ l}$ ,  $p_1 = 3 \text{ atm}$  a  $V_2 = 9 \text{ l}$ ,  $p_2 = 1 \text{ atm}$ . Calcule la disminución de temperatura correspondiente.
10. Dos moles de un gas ideal (con  $c_V = 5R/2$ ) realizan un proceso adiabático y cuasiestático desde una presión  $p_1 = 12 \text{ atm}$  y un volumen  $V_1 = 1 \text{ l}$  hasta que su presión se iguala a la atmosférica. Halle el trabajo intercambiado y las variaciones de energía interna y entalpía del gas.
11. Un recipiente, cerrado por un émbolo móvil, contiene  $1 \text{ mol}$  de helio (gas ideal monoatómico) con presión  $p_1$  y volumen molar  $v_1$ . Se realiza una compresión adiabática reversible que lleva al gas al estado de equilibrio  $(p_2, v_2)$ . Determine (a) el volumen final  $v_2$ , (b) el trabajo recibido por el gas y (c) la variación de energía interna del gas. (d) Deduzca la elevación de temperatura del gas sin calcular  $T_1$ . (Tenga en cuenta que  $\gamma = c_p/c_V = 5/3$ ).

12. Un gas perfecto diatómico ( $\gamma = 1.41$ ) se comprime de manera isoterma desde la presión  $p_0 = 1 \text{ atm}$  hasta la presión  $p_1 = 20 \text{ atm}$  a la temperatura  $T_0 = 273 \text{ K}$ . El gas se expande después adiabática y reversiblemente hasta la presión  $p_0 = 1 \text{ atm}$ . (a) Calcule la temperatura final  $T_1$ . (b) Se vuelven a realizar las dos operaciones anteriores partiendo de  $T_1$ . Calcule la nueva temperatura final  $T_2$ . Deduzca la temperatura final  $T_n$  tras repetir el proceso  $n$  veces. (c) Determine la variación de energía interna de un mol de gas durante la  $n$ -ésima doble transformación (en función de  $\gamma$ ,  $T_0$ ,  $p_0$ ,  $p_1$  y  $n$ ) así como el trabajo y el calor intercambiados con el exterior.
13. Un mol de gas ideal sufre una transformación reversible durante la cual el trabajo  $W$  y el calor  $Q$  verifican  $W = -kQ$ , siendo  $k$  una constante (también  $dW = -k dQ$ ). (a) Demostrar que el producto  $pV^n$ , con  $n$  una función a determinar de  $k$  y  $\gamma = c_p/c_v$ , es constante durante la transformación (proceso politrópico en gases ideales). (b) Exprese el calor molar  $c$  del proceso politrópico del gas ideal en función de  $c_v$ ,  $n$  y  $\gamma$ . Dé los valores de  $c$  en cada una de las siguientes transformaciones: isoterma, adiabática, isócora e isóbara. (c) Calcule el trabajo  $W$  realizado por el gas entre los estados de equilibrio  $(p_1, v_1)$  y  $(p_2, v_2)$ .
14. Un recipiente de paredes adiabáticas y un pistón móvil de superficie  $S = 560 \text{ cm}^2$ , también adiabático, contienen un gas ideal a  $T_0 = 0^\circ \text{C}$ ,  $p_0 = 101.33 \text{ kPa}$  y  $V_0 = 11.2 \text{ l}$ . Se coloca una masa  $m = 200 \text{ Kg}$  sobre el pistón y el gas alcanza un nuevo estado de equilibrio. Determine el calor que debería intercambiar el gas si realizara una transformación cuasiestática y politrópica ( $pV^n = \text{cte}$ ) de índice  $n = 0.92$  entre los mismos estados alcanzados antes.
15. Se considera un cilindro cerrado, de paredes adiabáticas, dividido en dos compartimentos  $C_1$  y  $C_2$  por un pistón adiabático, fijo al comienzo. Cada compartimento contiene aire seco (gas ideal) en equilibrio. En  $C_1$  el estado del gas es  $(p_0, V_0, T_0)$ , mientras que en  $C_2$  es  $(2p_0, V_0, T_0)$ . Se libera el pistón móvil y el sistema alcanza un estado de equilibrio mecánico. Determine la presión final  $p_1$  en función de  $p_0$  y  $\gamma$ , así como los volúmenes y temperaturas de los gases. Admita que el pistón se mueve de forma cuasiestática.
16. En un frasco de  $10 \text{ l}$  se mezclan  $2 \text{ l}$  de gas A a  $3 \text{ atm}$  de presión y  $3 \text{ l}$  de gas B a  $5 \text{ atm}$ . Admitiendo que los gases son ideales e inertes, ¿cuál será la presión final si la temperatura permanece constante en todo el proceso?
17. Calcule el calor molar de una mezcla de  $n_1$  moles de un gas monoatómico y  $n_2$  moles de un gas diatómico, tomados ambos a igual temperatura y supuestos gases ideales. Calcule el coeficiente  $\gamma$  de la mezcla.
18. Un mol de helio y otro de nitrógeno realizan el mismo proceso con incrementos de volumen y de temperatura. ¿Cuál de los dos gases exige menos calor para realizar dicho proceso?
19. Justifique la presencia de los términos nuevos en la ecuación de van der Waals, respecto de la ecuación de los gases ideales, a partir del carácter repulsivo (a corta distancia) y atractivo (a larga distancia) de la fuerza entre moléculas.
20. Un mol de  $\text{SO}_2$  a  $100^\circ \text{C}$  ocupa un volumen de  $10 \text{ l}$ . ¿Qué diferencia de presión existe considerado como un gas ideal o como un gas real que cumple la ecuación de van der Waals? (Tome  $b = 0.0565 \text{ l/mol}$  y  $a = 6.69 \text{ l}^2/\text{mol}$ ).
21. Sea un gas real descrito por la ecuación de estado de van der Waals. (a) Halle sus coordenadas críticas  $(p_c, T_c, V_c)$ . (b) Deduzca el valor de  $p_c v_c / (kT_c)$ . (c) Escriba la ecuación de estado en función de las coordenadas reducidas  $p_r = p/p_c$ ,  $T_r = T/T_c$ ,  $v_r = V/V_c$ .

22. Calcule  $p_c v_c / (kT_c)$  para el  $\text{CO}_2$  usando su densidad crítica  $467.6 \text{Kg/m}^3$ ,  $p_c = 73.77 \text{bar}$ ,  $T_c = 30.98 \text{ }^\circ\text{C}$ .
23. El  $\text{CO}_2$  obedece de forma aproximada la ecuación de Berthelot  $(p + \frac{a}{T v^2})(v - b) = RT$ . (a) Halle sus coordenadas críticas  $(p_c, T_c, V_c)$  en función de  $a$ ,  $b$  y  $R$ . (b) Exprese la ecuación de estado en función de las coordenadas reducidas  $p_r = p/p_c$ ,  $T_r = T/T_c$ ,  $v_r = v/v_c$ .
24. Halle las coordenadas críticas de un gas cuya ecuación de estado es  $p v = RT + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2}$ .
25. Demuestre que las constantes  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado de van der Waals pueden expresarse como  $a = v^2 [T (\frac{\partial p}{\partial T})_v - p]$  y  $b = v - R / (\frac{\partial p}{\partial T})_v$ .
26. Para la ecuación de estado genérica  $f(p, v, T) = 0$ , calcule la pendiente  $m$  de una isoterma, en la representación de Amagat  $(pv, p)$ , en función de la compresibilidad isoterma de dicho gas  $\kappa$  y la del gas ideal  $\kappa_0$ .
27. Calcule los coeficientes del virial  $a_1(T)$ ,  $a_2(T)$ ,  $b_1(T)$ ,  $b_2(T)$  para un gas que satisface la ecuación de van der Waals.
28. Calcule la relación entre las funciones  $a_1(T)$ ,  $a_2(T)$ ,  $b_1(T)$ ,  $b_2(T)$  del desarrollo del virial escrito en las formas  $\frac{pv}{kT} = 1 + b_1(T)p + b_2(T)p^2 + b_3(T)p^3 + \dots = 1 + \frac{a_1(T)}{v} + \frac{a_2(T)}{v^2} + \frac{a_3(T)}{v^3} + \dots$
29. La energía interna por mol de un gas monoatómico que satisface la ecuación de van der Waals  $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$  viene dada por  $u = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{v}$ , donde  $v$  es el volumen molar. Calcule el coeficiente de Joule. ¿En qué límite se obtiene el valor del gas ideal?
30. Calcule el desarrollo del virial en la densidad, hasta segundo orden, para un gas con ecuación de estado de Berthelot  $[p + a/(T v^2)](v - b) = RT$ .