

Termodinámica FCEN-UNCUYO 2022
Trabajo Práctico N° 1

1.1. La tabla siguiente presenta valores de p determinados mediante un termómetro de gas a volumen constante a una temperatura desconocida T para distintas cantidades de gas. Además se muestran los valores de presión correspondientes al punto de hielo p_h . Determine la temperatura desconocida en la escala de temperaturas de los gases ideales.

p (mm de Hg)	127.9	256.5	385.8	516.0
p_h (mm de Hg)	100.0	200.0	300.0	400.0

1.2. Los siguientes datos corresponden a 1 gramo de oxígeno a 0°C:

p (kN m ⁻²)	25.33	50.66	75.99	101.3
pV (Joule)	70.957	70.941	70.925	70.908

A partir de estos valores determine la constante universal de los gases.

1.3. Los datos citados a continuación corresponden a la densidad ρ (kg m⁻³) del tetrafluoruro de silicio a la presión p (kN m⁻²) y temperatura de 0°C. Basándose en estos resultados determine la masa molar del tetrafluoruro de silicio.

ρ	1.1638	2.3335	3.5090	4.6905
p	25.33	50.66	75.99	101.3

1.4. A 18°C se determinaron las presiones a las cuales el oxígeno y el xenón poseen la misma densidad, y la relación P_{O_2}/P_{Xe} se extrapoló a una presión de oxígeno igual a cero hallándose un valor límite $P_{O_2}/P_{Xe} = 4.102$. A partir de este resultado determine la masa atómica del xenón.

1.5. Experimentalmente se encontró que a 40°C un mol de CO₂ ocupa un volumen de 0.381 l a una presión de 50 atm.

a) Compare esta presión con las estimadas aplicando el modelo de gas ideal y el modelo de Van der Waals. Datos: $a = 3.60$ l² atm mol⁻², $b = 4.28 \times 10^{-2}$ l mol⁻¹.

b) Discuta de qué manera pudieron haber sido determinados los coeficientes “ a ” y “ b ” utilizados en el inciso anterior.

1.6. El modelo de gas ideal permite en principio determinar la constante R por extrapolación de datos de p , V , T . Analice la posibilidad de obtener las constantes R , a y b basándose en el modelo de Van der Waals y los siguientes datos de p_c , V_c y T_c para algunos gases.

Sugerencia: estudie el comportamiento crítico del gas de Van der Waals.

Constantes críticas y coeficientes de Van der Waals de algunos gases					
Gas	p_c (atm)	V_c (cm ³ mol ⁻¹)	T_c (K)	a (atm dm ⁶ mol ⁻¹)	b (10 ⁻² dm ³ mol ⁻¹)
Ar	48,0	75,3	150,7	1,337	3,20
CO ₂	72,9	94,0	304,2	3,610	4,29
He	2,26	57,8	5,2	0,0341	2,38
N ₂	33,5	90,1	126,3	1,352	3,87

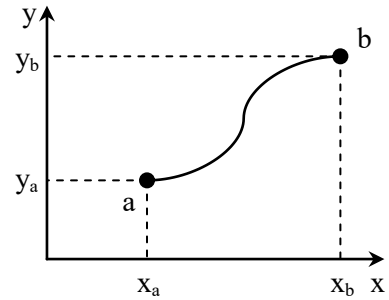
1.7. ¿Es posible que la suma de dos diferenciales "inexactas" pueda dar origen a una diferencial exacta? Utilice como ejemplo representativo de caso de las cantidades

$$df_1 = x dy$$

$$df_2 = y dx$$

$$y dz = df_1 + df_2 = x dy + y dx$$

Interprete gráficamente la integración $\int_a^b dz$



1.8. Determine el llamado "coeficiente de presión interna" $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ a partir del coeficiente de dilatación isobárica $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ y del coeficiente de compresibilidad isotérmica $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, haciendo uso de la identidad: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$.

1.9. ¿Qué condición matemática se debería exigir a expresiones para $\alpha = \alpha(T,p)$ y $\kappa = \kappa(T,p)$ para utilizarlas en la construcción de la función de estado $V = V(T,p)$? Explique.

1.10. Aplique el resultado del Problema 1 para la resolución del siguiente problema. Experimentalmente se ha determinado que la compresibilidad de un líquido depende de T en la forma:

$$\kappa = a [1 + \beta(T - T_0)]$$

y su coeficiente de expansión varía con P de acuerdo con la relación:

$$\alpha = b [1 - \gamma p]$$

donde:

$$a = 2.52 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \quad \beta = 2.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad T_0 = 273 \text{ K}$$

$$b = 4.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \gamma = 1.2 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$$

- Construya su ecuación de estado. Verifique la validez de la condición encontrada en el ejercicio 9.
- Suponga que el líquido llena completamente un recipiente de un dado volumen a presión cero y $T = 273 \text{ K}$. Si la temperatura del líquido aumenta pero el recipiente se mantiene a volumen constante se espera que la presión aumente. Usando los resultados previos estime la variación de temperatura necesaria para que la presión aumente a 100 atm.

1.11. Examine y discuta brevemente los siguientes enunciados:

i) La primera Ley de la Termodinámica requiere que la energía total de cualquier sistema se conserve dentro del sistema.

ii) En un proceso cíclico el trabajo neto está determinado por el calor intercambiado por el sistema con el medio.

iii) En un proceso adiabático en el cual el sistema entrega trabajo al medio, la energía interna no puede aumentar.

iv) La compresión adiabática de un sólido no puede aumentar su energía interna.

v) Si un gas está contenido en una parte de un recipiente de paredes rígidas y adiabáticas y se expande a otra parte del mismo recipiente que inicialmente estaba cerrada "al vacío", la energía interna del gas no puede aumentar.

iv) En un sistema gaseoso cerrado el valor de $\int p dV$ para el cambio de un estado a otro es independiente de la trayectoria en tanto que todos los procesos que experimente el gas sean cuasiestáticos.

1.12. Explore la posibilidad de demostrar que si un sistema experimenta un mismo cambio de estado $a \rightarrow b$ a través de dos procesos alternativos:

i) intercambiando sólo trabajo con el medio

ii) intercambiando sólo calor con el medio

existe el "equivalente mecánico del calor" (J), conjeturando la existencia de una cantidad ΔU que no depende del proceso y sólo de los estados inicial y final.

1.13. Demuestre que:

i) la expresión diferencial $dZ = p dV + V dp$ es exacta

ii) la diferencial total de $H = U + p V$ es exacta

1.14. Proponga un método experimental que permita determinar la diferencia de entalpía entre dos estados (T_2, p_0) y (T_1, p_0)

1.15. Examine y discuta la deducción de las siguientes ecuaciones partiendo de resultados termodinámicos generales.

a) $\Delta U = - p \Delta V$

f) $\partial Q = dU + p dV$

b) $dH = V dp$

g) $\oint (\partial Q + \partial W) = 0$

c) $dH = C_p dT$

h) $(C_p - C_v) / (\alpha V) = p + (\partial U / \partial V)_T$

d) $\partial Q = C_v dT$

i) $C_v = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U$

e) $\Delta H = Q$

1.16. Un fluido está contenido en un cilindro con un pistón móvil. Se observa que si las paredes del cilindro y pistón son adiabáticas, las variaciones lentas del volumen resultan en variaciones lentas de la presión de forma que satisfacen la ecuación:

$$p^3 V^5 = \text{cte} \quad (1)$$

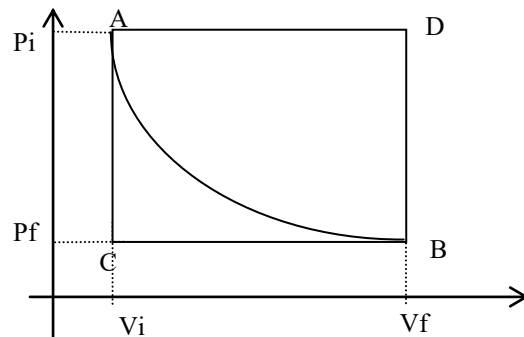
a) Determine el trabajo realizado sobre el sistema y el calor transferido al mismo en los procesos ADB, AB, y ACB que se indican en la figura siguiente.

b) Mediante un mecanismo adecuado se determina que a volumen constante puede describirse mediante la relación:

$$dU = 3/2 V dp \quad (2)$$

donde U es la energía interna del sistema. Evalúe las diferencias de energía interna $U_A - U_C$ y $U_D - U_B$.

c) Evalúe $U_D - U_A$ y el calor transferido al sistema en el proceso AD.



1.17. Considere dos recipientes cilíndricos de igual volumen inicial y conteniendo iguales masas del mismo gas a la misma presión (la presión del medio exterior) y temperatura. Uno de los recipientes posee paredes rígidas indeformables, el otro un pistón sin rozamiento en un extremo. Determine el calor Q que es necesario entregar a cada uno de los recipientes para obtener el mismo aumento en temperatura ¿En qué caso Q es más grande y por qué?

1.18. Un gas verifica la ecuación de estado

$$pV = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} \right]$$

donde $a = 0.2 \text{ N m}^4 \text{ mol}^{-2}$ y $b = 0.02 \text{ l mol}^{-1}$. En un proceso isotérmico a 300 K el gas se expande desde un volumen de 1 l mol^{-1} hasta 10 l mol^{-1} . Determinar el trabajo realizado por el gas.

1.19. Determinar el trabajo realizado sobre una masa de 600 g de agua a 25°C cuando cuasiestática e isotérmicamente se aumenta la presión que se realiza sobre ella desde 1 atm hasta 100 atm . Datos: coeficiente de dilatación térmica isobárica $\alpha = 4.65 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, coeficiente de compresibilidad isotérmica $\kappa = 4 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$, densidad del agua a 25°C $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$.