

#### Serie 4

### *Aplicaciones del Primer Principio - Entalpía*

1. Experimentalmente se observa que se puede pasar del estado A de un sistema no simple a otro estado B en forma adiabática y con  $p_i = p_f = p_{ext} = cte$ .  
¿Qué se puede asegurar respecto a la diferencia de entalpía entre los estados A y B, es decir cuánto vale  $H(A) - H(B)$ ? ¿Por qué?

Si ahora se pasa del estado A al B por cualquier camino no adiabático,  $p_{ext} \neq cte$ , realizando otras reacciones químicas, etc., ¿Qué se puede asegurar acerca de  $H(A) - H(B)$ ? ¿Por qué?

2. El calor molar a presión constante,  $C_p$ , de muchas sustancias (excepto a muy bajas temperaturas) puede expresarse satisfactoriamente por la fórmula empírica:  $C_p = a + 2bT - cT^{-2}$ , en el cual  $a$ ,  $b$  y  $c$  son constantes y  $T$  es la temperatura en grados Kelvin.

a) Hallar el calor requerido para elevar la temperatura de  $n$  moles de la sustancia, a presión constante, desde  $T_1$  a  $T_2$ , en función de  $a$ ,  $b$  y  $c$ .

b) Hallar el calor específico promedio.

3. a) ¿Por qué es válida la expresión  $dU = n C_V dT$  para una evolución a volumen constante, mientras que  $dU \neq n C_p dT$  para una evolución a presión constante?

b) Por qué la expresión  $dU = n C_V dT$  es válida para un gas ideal, independientemente de que el proceso sea adiabático, a volumen constante, a presión constante, etc? Ocurre lo mismo para una sustancia cualquiera?

4. Un gas de van der Waals es aquel que se comporta en el equilibrio según la ecuación de estado:  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R T$  siendo  $U(T, v) = c_V T - \frac{a}{v}$

I- se deja expandir un mol de gas, en forma adiabática y contra presión exterior nula desde el punto A ( $V_A, T_A$ ) hasta B ( $V_B = 2V_A$ ). Hallar:

a)  $\Delta U_{AB}$

b)  $T_B$

II- se comprime el gas en forma isotérmica reversible desde B hasta C ( $V_C = V_A$ )

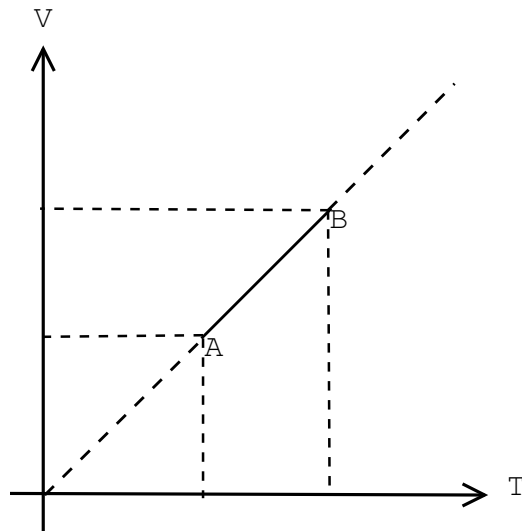
- c)  $W_{BC}$
- d)  $\Delta U_{BC}$
- e)  $Q_{BC}$

III- se vuelve el gas en forma reversible a  $V$  constante desde C a A.

- f)  $Q_{CA}$
- g)  $W$  entregado en el ciclo

5. Decir si la variación de entalpía es o no igual al calor recibido por el sistema (con su signo), para cada uno de los siguientes casos:

- a) un gas se halla comprimido a 10 atm. en un cilindro adiabático. La presión exterior es constante e igual a 1 atm. Se deja el pistón en libertad, hasta que alcanza el equilibrio con la atmósfera.
- b) expansión adiabática reversible del mismo gas.
- c) un mol de gas ideal realiza el proceso descrito en el diagrama, pasando de A a B:



- d) una reacción química irreversible, a presión atmosférica, en un recipiente de cobre cuya base se halla en un baño de hielo.

6. Un mol de un gas se halla encerrado en un cilindro adiabático, provisto de un pistón también adiabático. En el estado inicial el pistón se halla trabado, el volumen es  $V_A = 1$  l y la temperatura  $T_A = 300^\circ K$ . El gas se expande contra presión nula hasta que su volumen alcanza  $V = 2$  l, donde se vuelve a trabar el pistón. La ecuación de estado del gas es:

$$p(V, T) = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} \quad R = 0,082 \frac{\text{l atm}}{\text{mol } ^\circ K}$$

y la energía interna depende de T y V, según:

$$U(V, T) = 5/2 RT - \frac{a}{V} \quad a = 0,082 \text{ atm l}^2$$

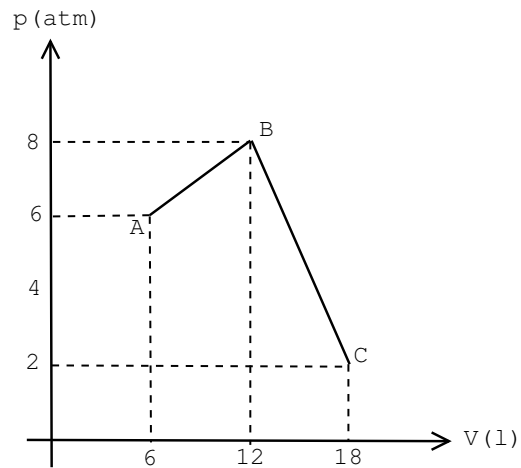
- ¿es el proceso reversible? ¿Por qué?
- $\Delta U_{AB}$
- $T_B$
- $p_B$
- $\Delta H_{AB}$
- $C_V$

7. La ecuación de estado para un gas real de van der Waals es

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$$

siendo  $dU(T, V) = C_V dT + \frac{a}{v^2} dv$ . Hallar la ecuación de las adiabáticas para este gas.

8. Un gas ideal diatómico tiene energía interna molar  $U = 5/2 RT$  que depende solamente de su temperatura absoluta  $T$ . Se deja evolucionar un mol de este gas reversiblemente del estado A al estado B y de este al estado C a lo largo de los caminos rectos representados en el diagram  $pV$  de la figura
- ¿Cuál es la capacidad calorífica molar a volumen constante de este gas?
  - ¿Cuál es el trabajo total realizado por el gas en el proceso A B C ?
  - ¿Cuál es el calor absorbido por el gas en este proceso?



9. Se tiene un dispositivo de Joule del tipo indicado en la figura. El mismo contiene un gas de van der Waals con  $n_A$  moles en el compartimiento de la izquierda y  $n_B$  moles en el compartimiento de la derecha. Ambos estn a la misma temperatura  $T_1$ . El volumen de cada compartimiento es  $V$ .

- Hallar la expresi3n de la temperatura del sistema cuando se abre la llave y se alcanza un nuevo estado de equilibrio. Despreciar cualquier p3rdida de calor de los recipientes.
- Hallar la expresi3n de  $T$  para los casos particulares:  $n_A = n_B$  y  $n_B = 0$ .

