

GUÍA 10: PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

1. Considere los siguientes procesos expansivos partiendo desde un punto a presión p_0 y volumen inicial V_i , y llegando a un volumen final $V_f = 2V_i$, para un mol de gas ideal:
 - a) Expansión a presión variable controlada según $p(V) = p_0 + \alpha(V - V_i)$, con $\alpha > 0$.
 - b) Expansión isobárica a presión p_0 .
 - c) Expansión isotérmica a temperatura $T = \frac{p_0 V_i}{R}$.
 - d) Expansión adiabática entre temperaturas inicial $T_i = \frac{p_0 V_i}{R}$ y final T_f a determinar.

Grafique cada proceso en un diagrama p - V y además calcule:

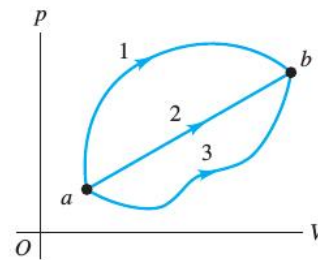
- las variables de estado p , V y T iniciales y finales que falten determinar;
 - la variación de temperatura (ΔT);
 - de la energía interna (ΔU);
 - el calor absorbido por la sustancia (Q);
 - el trabajo realizado por la misma (W);
 - y la fracción de energía calorífica destinada al trabajo (Q/W).
2. Considere la expansión irreversible de un mol de gas ideal, partiendo desde un estado definido (p_0, V_i) hasta duplicar su volumen, contra una presión externa $p_{\text{ext}} < p_0$.
 - a) Determine el valor de p_{ext} tal que las presiones estén equilibradas al final del proceso.
 - b) Repita el ejercicio anterior para este proceso. Discuta qué variables pueden ser obtenidas en forma independiente al camino recorrido en el diagrama p - V .
 - c) ¿Qué interpretación puede darle al trabajo mediante el diagrama p - V ?
 3. Considere la expansión irreversible de un mol de gas ideal contra una presión externa p_{ext} hasta que se obtiene el equilibrio de presiones, tal que durante la misma se duplica el volumen del gas. Determine el valor de p_{ext} que verifique que los estados iniciales y finales correspondan a:
 - a) una expansión isotérmica;
 - b) una expansión adiabática.

Para cada caso, obtenga el trabajo realizado por el sistema, el calor absorbido y la variación de la energía interna. Compare los mismos con los resultados obtenidos anteriormente. En base a eso, discuta en qué sentido es posible (y en cuál no) hablar de un proceso irreversible isotérmico o adiabático.

4. Considere la compresión isotérmica de un gas ideal.
 - a) Determine el trabajo realizado por el gas y el calor absorbido. ¿Cómo se relacionan entre sí ambas magnitudes y qué signo tienen?

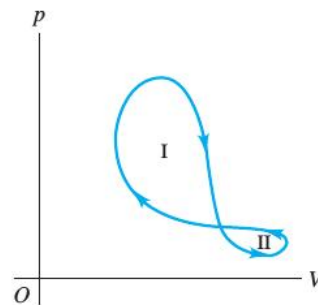
- b) Muestre que la cantidad de trabajo necesaria para comprimir reversiblemente dicho gas desde 4000 cm^3 hasta 2000 cm^3 es la misma que se necesita para comprimirlo desde 2000 cm^3 hasta 1000 cm^3 . Interprete geoméricamente este resultado en un diagrama p - V .
- c) Generalice el resultado anterior para cualquier proceso isotérmico expansivo o compresivo entre dos volúmenes arbitrarios realizado en forma reversible.
- d) ¿Cómo se modifica el resultado del inciso anterior si la compresión se realiza en forma irreversible entre los mismos estados inicial y final? (Considere que la presión externa equilibra la presión del gas en el estado final).
5. Las tres trayectorias que se muestran en la figura llevan a un sistema termodinámico desde el estado a hacia el b .

- a) ¿Por cuál trayectoria el trabajo efectuado por el sistema es máximo? ¿Y menor?
- b) Si $U_b > U_a$, ¿por cuál trayectoria es mayor el valor absoluto $|Q|$ de la transferencia de calor? En esa trayectoria, ¿el sistema absorbe o desprende calor?



6. Un sistema termodinámico sufre un proceso cíclico como se muestra en la figura. El ciclo consiste en dos lazos cerrados, el lazo I y el lazo II.

- a) En cada lazo, I y II, ¿el trabajo neto efectuado por el sistema es positivo o negativo?
- b) Durante un ciclo completo, ¿el sistema efectúa trabajo positivo o negativo?
- c) Durante un ciclo completo, ¿entra calor en el sistema o sale de él?
- d) En cada lazo, I y II, ¿entra calor en el sistema o sale de él?



7. Un mol de gas ideal se expande irreversiblemente en contacto con una fuente de calor a $T = 373 \text{ K}$ contra una presión exterior constante de 5 atm , partiendo del estado en que la presión termodinámica es de 10 atm , hasta llegar al volumen de equilibrio.

- a) Calcule el trabajo realizado y el calor recibido por el gas, y la variación de su energía interna.
- b) Repita los ítems anteriores para el caso reversible.

8. Se tiene un cilindro con un pistón sin rozamiento que contiene 1 m^3 de un gas monoatómico ($\gamma = 5/3$) a presión atmosférica ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$). Se comprime el gas hasta que el volumen sea 0.4 m^3 . Calcule cuánto trabajo se realizó para comprimir este gas:

- a) Si el proceso es isotérmico reversible.
- b) Si el proceso es a presión constante igual a p_{ext} .
- c) Si el proceso es adiabático reversible.

9. Calcule el trabajo realizado y el calor absorbido por 1 m^3 de gas ideal monoatómico a presión atmosférica cuando se lo somete a los siguientes procesos:

- a) desde las condiciones iniciales se comprime el gas de manera reversible hasta 20 veces la presión inicial, manteniendo la temperatura constante.
- b) desde las condiciones iniciales se calienta el gas a volumen constante hasta 20 veces la presión inicial. Luego se lo lleva reversiblemente, a presión constante, hasta el volumen final del caso anterior.

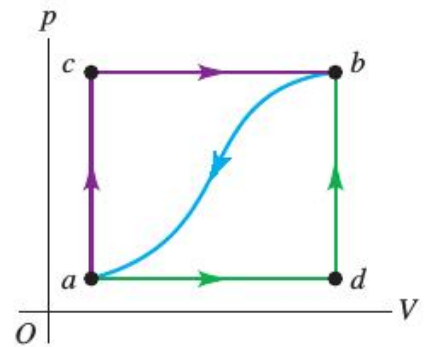
Realice el diagrama p - V en cada caso.

10. La temperatura de 5 kg de N_2 gaseoso se eleva desde 10°C a 130°C .
- a) Si se realiza el proceso a presión constante, halle la cantidad de calor necesaria, el incremento de energía interna y el trabajo exterior realizado sobre el gas.
 - b) Calcule la cantidad de calor necesaria si el proceso se realiza a volumen constante.

Los calores específicos del gas N_2 son: $c_p = 0.248 \text{ kcal/kg K}$; $c_v = 0.177 \text{ kcal/kg K}$.

11. Cuando un sistema se lleva del estado a al b por la trayectoria acb , 90 J de calor entran en el sistema y éste efectúa 60 J de trabajo.

- a) ¿Cuánto calor entra en el sistema por la trayectoria adb si el trabajo efectuado por el sistema es de 15 J ?
- b) Cuando el sistema regresa de b a a siguiendo la trayectoria curva, el valor absoluto del trabajo efectuado por el sistema es de 35 J . ¿El sistema absorbe o desprende calor? ¿Cuánto?
- c) Si $U_a = 0 \text{ J}$ y $U_d = 8 \text{ J}$, ¿cuánto calor se absorbe en los procesos ad y db ?



12. La capacidad calorífica molar a volumen constante de cierto gas con comportamiento ideal es C_V . Una muestra de este gas ocupa inicialmente un volumen V_0 a una presión p_0 y una temperatura T_0 . El gas se expande isobáricamente a un volumen $2V_0$ y luego se sigue expandiendo adiabáticamente hasta un volumen final de $4V_0$.

- a) Dibuje el camino realizado por el gas en un diagrama p - V para ambos procesos.
- b) Calcule el trabajo total efectuado por el gas en cada proceso.
- c) Calcule la temperatura final del gas.
- d) Determine el valor absoluto $|Q|$ del calor que entra o sale del gas durante ambos procesos, e indique la dirección del flujo de calor.

13. (Optativo) Considere un gas ideal a presión p_0 en contacto con un reservorio térmico a temperatura T_0 . Dicho gas se encuentra encerrado en un cilindro, una de cuyas caras es un pistón que se encuentra inicialmente trabado. Del otro lado del pistón, la presión externa es $p_{\text{ext}} = 0.5p_0$. En un instante dado, se suelta el pistón y se deja expandir al gas libremente hasta alcanzar el equilibrio.

- a) Obtenga el calor absorbido y el trabajo entregado por el gas durante el proceso.
- b) Repita el ítem anterior suponiendo que se divide el proceso en dos partes. En la primera, la presión externa es $p_{\text{ext},1} = 0.75p_0$. Se deja expandir el gas libremente contra dicha presión y, una vez alcanzado el equilibrio, se fija el pistón y se modifica la presión exterior de modo que $p_{\text{ext},2} = 0.5p_0$. Luego, se libera el pistón y el gas se expande libremente hasta alcanzar el equilibrio.

- c) ¿Qué espera observar si se divide el proceso de expansión en N partes, tales que la presión externa para la i -ésima expansión es $p_{\text{ext},i/N} = p_0(1 - \frac{i}{2N})$, a medida que N se vuelve muy grande?
- d) Repita los ítems anteriores para el caso adiabático, considerando que la temperatura inicial es T_0 .

14. (Optativo) Un gas obedece a las siguientes ecuaciones:

$$p(V, T) = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{aT}{V} \right)$$

$$U(V, T) = U_0 - \frac{RaT^2}{V}$$

donde a es una constante.

- a) Halle el trabajo entregado por el gas durante una expansión isotérmica reversible desde V_0 a $3V_0$.
- b) Ídem, durante una expansión isotérmica contra una presión exterior constante p_{ext} menor que $p(3V_0, T)$, desde V_0 hasta $3V_0$.
- c) Halle la variación de energía interna del gas y los calores absorbidos en los casos (a) y (b).

Entalpía

15. Diez moles de un gas ideal ($\gamma = 5/3$) que se encuentra inicialmente a 27°C y 760 mm Hg , se comprimen en forma reversible a la mitad del volumen inicial. Calcule Q , W , ΔU y la variación de entalpía ΔH del sistema si el proceso se realiza:
- a) isotérmicamente;
- b) adiabáticamente.

Nota: Recuerde que la entalpía H es una función de estado definida mediante:

$$H = U + p \times V \tag{1}$$

La variación de entalpía, por lo tanto, se obtiene mediante:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(p \times V) \\ &= \Delta U + (p_f \times V_f) - (p_i \times V_i) \end{aligned}$$

y no depende del camino recorrido.

16. Se tiene 3 moles de un gas ideal que se expande reversible e isotérmicamente desde $p_i = 5\text{ atm}$ hasta $p_f = 3\text{ atm}$ a $T = 0^\circ\text{C}$. Calcule cuántas calorías absorbe el gas y la variación de entalpía.
17. Un gas experimenta una transformación que lo lleva de un estado inicial caracterizado por (p_i, V_i) a un estado final caracterizado por (p_f, V_f) . Discuta en cuáles de los siguientes casos la variación de entalpía ΔH es igual al calor absorbido por el gas durante la transformación. Justifique analizando detalladamente cada caso:
- a) $p_i \neq p_f$; la transformación ocurre en forma reversible.
- b) $p_i \neq p_f$; la transformación ocurre en forma irreversible.

- c) $p_i \neq p_f$; la transformación ocurre en forma reversible y el sistema está sometido a presión externa variable.
- d) $p_i = p_f$; la transformación ocurre en forma reversible y el sistema está sometido a una presión exterior constante.
- e) $p_i = p_f$; la transformación ocurre en forma irreversible y el sistema está sometido a una presión exterior constante.
- f) Verifique sus respuestas anteriores para el caso de un gas ideal, imaginando cada uno de los procesos y realizando el cálculo de Q y H .

18. **(Optativo)** Un mol de gas se halla encerrado en un cilindro provisto de un pistón. El cilindro y el pistón son adiabáticos. En el estado inicial, el pistón se halla trabado, siendo el volumen $V_A = 2\text{ l}$, la temperatura $T_A = 300\text{ K}$, y la presión $p_A = 5.5\text{ atm}$. El gas se expande contra una presión nula. Cuando el volumen llega a $V_B = 2V_A$, se traba nuevamente el pistón.

La ecuación de estado del gas y su energía interna son:

$$p(V, T) = nRTV^{-1} - aV^{-2}$$

$$U(V, T) = 2.5 nRT - aV^{-1}$$

- a) ¿Es reversible el camino entre A y B ? Justifique su respuesta.
- b) ¿Cuánto vale ΔU ? ¿Por qué?
- c) Calcule T_B y p_B .
- d) Calcule ΔH entre A y B . ¿Coincide con el calor intercambiado?
- e) Calcule los calores específicos del gas.

Optativos

19. Un mol de gas ideal ($C_p = 7/2 R$), inicialmente a T_i y p_i , se expande adiabática e irreversiblemente contra una presión exterior constante p_{ext} , hasta que se alcance el volumen de equilibrio.
- a) Expresar W y ΔU en términos de los datos y el V_f desconocido. ¿Por qué *no* vale $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$?
 - b) Defina Δ tal que $p_{\text{ext}}/p_i = 1 - \Delta$, y exprese T_f en términos de V_f y Δ .
 - c) Halle V_f como función de V_i y Δ y T_f como función de T_i y Δ .
 - d) Partiendo del mismo estado inicial, se realiza una expansión adiabática reversible hasta un volumen V'_f , de equilibrio con la p_{ext} . Halle V'_f en función de V_i y Δ y T'_f en función de T_i y Δ .
 - e) Suponga $\Delta \ll 1$, y muestre que, a primer orden, $T_f \approx T'_f$, y que $V_f \approx V'_f$.
 - f) Haga ahora $\Delta = 0.5$ ($p_i = 2p_{\text{ext}}$) y calcule en forma exacta V_f , V'_f , T_f y T'_f , usando (d). Ubique los estados iniciales y finales en un diagrama $p_{\text{ext}}-V$, y marque los trabajos si $p_{\text{ext}} = 1\text{ atm}$ y $T_i = 273\text{ K}$.
20. Un cilindro vertical de radio r contiene una cantidad de gas ideal, y está provisto de un pistón con masa m que puede moverse libremente. El pistón y las paredes del cilindro carecen de fricción, y el cilindro completo se coloca en un baño a temperatura constante. La presión del aire exterior es p_0 . En equilibrio, el pistón está a una altura h sobre la base del cilindro.

- a) Calcule la presión absoluta del gas atrapado bajo el pistón cuando está en equilibrio.
- b) Se tira del pistón para subirlo una distancia corta y después se suelta. Determine la fuerza neta que actúa sobre el pistón cuando su base está a una distancia $h + \delta h$ sobre la base del cilindro, donde $\delta h \ll h$.
- c) Después de que el pistón se desplaza del equilibrio y se suelta, oscila verticalmente. Calcule la frecuencia de estas pequeñas oscilaciones. Si el desplazamiento no es pequeño, ¿las oscilaciones son armónicas simples?

