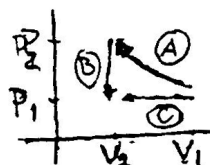




PROBLEMA 4.-

Un mol de gas perfecto monoatómico, inicialmente a un volumen de $V_1=5$ L, presión P_1 y temperatura $T_1=298$ K experimenta los siguientes cambios reversibles: A Compresión isoterma a un volumen mitad. B Enfriamiento a volumen constante, hasta que la presión vuelve a su valor inicial P_1 , siendo la temperatura final T_2 . C Disminución de volumen hasta presión constante P_1 . Según la figura.



- Calcular P_1 , P_2 y T_2 . También Q , W , ΔU , ΔH , ΔS y ΔG para A y B separadamente.
- ¿Son los valores (sin considerar el signo) de ΔU , Q y W , para la etapa C mayores, iguales o menores que los valores de estas cantidades para la suma de las etapas A y B?

El diagrama (con esa resolución en enunciado original conseguido) parece un ciclo pero no lo es, y lo representado con las flechas sí es consistente con el texto: se está hablando de procesos distintos: se puede llegar de punto X a punto Z bien con procesos A+B o bien con proceso C.

No se proporciona en enunciado como dato el valor de R, por lo que tomamos $R \approx 2$ cal/molK

En general en problemas de termodinámica debemos comenzar dejando claro el convenio de signos usado: se utiliza el convenio IUPAC según el cual la primera ley es $\Delta U=Q+W$, $Q>0$ y $W>0$ son aportados al sistema (no se utiliza el convenio Clausius según el cual es $\Delta U=Q-W$)

Similar a Cataluña 2000-A2 y Castilla y León 2002-3

Cataluña 1999-2-3 también aparece variación energía Gibbs variando T/sin ser T constante.

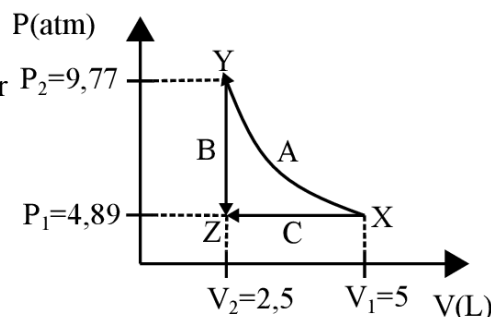
Referencias:

http://www.lehman.edu/faculty/dgaranin/Statistical_Thermodynamics/PHY303-assignment-2-solutions.pdf

- Si utilizamos la ley de los gases ideales en los distintos puntos para 1 mol de gas:

En lugar de llamar a los puntos como 1 y 2 (porque puede ser confuso que punto 2 tenga P_1 y V_2) usamos letras:

- Llamamos punto X al punto de partida de proceso A
- Llamamos punto Y al punto final de procesos A, inicial de proceso B.
- Llamamos punto Z al punto final de proceso B y punto final de proceso C.



Punto X:

$$V_X=V_1=5 \text{ L}$$

$$T_X=T_1=298 \text{ K}$$

$$P_X=P_1 \quad P_X V_X = nRT_X \Rightarrow P_X = \frac{nRT_X}{V_X} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 298}{5} = 4,89 \text{ atm} \quad \mathbf{P_1=4,89 \text{ atm}}$$

Punto Y:

$$V_Y=V_2=V_1/2=2,5 \text{ L (el volumen se reduce a la mitad)}$$

$$T_Y=T_1 \text{ (proceso A es compresión isoterma)}$$

$$P_Y=P_2 \quad P_Y V_Y = nRT_Y \Rightarrow P_Y = \frac{nRT_Y}{V_Y} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 298}{2,5} = 9,77 \text{ atm} \quad \mathbf{P_2=9,77 \text{ atm}}$$

Validación cualitativa: P se duplica, ya que a T constante el V se reduce a la mitad.

Punto Z:

$$V_Z=V_2=V_1/2=2,5 \text{ L (en proceso C el volumen se reduce al mismo valor que en proceso A)}$$

$$P_Z=P_1$$



$$T_Y = T_2 \quad P_Y V_Y = nRT_Y \Rightarrow T_Y = \frac{P_Y V_Y}{nR} = \frac{4,89 \cdot 2,5}{1 \cdot 0,082} = 149 \text{ K} \quad T_2 = 149 \text{ K}$$

Validación cualitativa: T se reduce a la mitad, ya que a P constante el V se reduce a la mitad.

Como se trata de un gas monoatómico, el coeficiente adiabático es $\gamma = 5/3 = c_p/c_v$, como $c_p = c_v + R$, $R \approx 2 \text{ cal/molK}$, tenemos que $c_p \approx 5 \text{ cal/molK}$ / $c_v \approx 3 \text{ cal/molK}$.

Para el **proceso A** (isotermo)

$\Delta U = 0$ (la energía interna es una función de estado, no varía si no varía la temperatura cuando se trata de un gas en el que no ha habido cambio de estado)

$$W = -nRT \ln(V_f/V_i) = -1 \cdot 2 \cdot 298 \cdot \ln(2,5/5) = 413 \text{ cal (trabajo aportado, se comprime)}$$

$$Q = -W = -413 \text{ cal (calor desprendido, si se comprime a misma T, desprende calor)}$$

$\Delta H = 0$ (entalpía es también una función de estado)

$\Delta S = Q/T = -413/298 = -1,39 \text{ cal/K}$ (negativa, disminuye al comprimirse a T constante y disminuir el volumen)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 298 \cdot (-1,39) = 413 \text{ cal (positivo, compresión no espontánea)}$$

Para el **proceso B** (isócoro)

$W = 0$ (no hay trabajo al ser el volumen constante)

$Q = Q_v = \Delta U = n c_v \Delta T = 1 \cdot 3 \cdot (149 - 298) = -447 \text{ cal}$ (liberado, al disminuir presión a volumen constante)

$$\Delta H = n c_p \Delta T = 1 \cdot 5 \cdot (149 - 298) = -745 \text{ cal}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}; \delta Q = n c_v dT; \Delta S = n c_p \int \frac{dT}{T} = n c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 1 \cdot 3 \cdot \ln\left(\frac{149}{298}\right) = -2,079 \text{ cal/K}$$

$\Delta S = -2,079 \text{ cal/K}$ Variación de entropía negativa, el sistema disminuye de temperatura a volumen constante.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, asume una temperatura constante, lo que no ocurre en este proceso, por lo que no se puede usar esa definición. Para calcular G, partiendo de la ecuación de Gibbs $dG = dP \cdot V - dT \cdot S$ no podemos cambiar sin más diferenciales por Δ , porque al integrar V sí es constante, pero S no lo es. Necesitamos la dependencia de S con la temperatura. Como $\Delta S = n \cdot c_v \cdot \ln(T_2/T_1)$, se podría asumir que $S(T) = n \cdot c_v \cdot \ln(T)$, y entonces ya tenemos la dependencia de T para hacer la integral, pero podría haber un factor en ambos que se simplificase, tanto valor inicial constante S_0 , como factor que multiplique T y se simplifique al restar logaritmos. Respecto al valor inicial, el término S_0 no es dato, así que debemos expresar el resultado en función de él. Respecto al factor multiplicador de T, por definición de calor a volumen constante y teniendo en cuenta que la entropía es una función de estado, para un proceso isócoro, al integrar sí llegamos a esa expresión sin factor multiplicador

$$dS = \frac{dQ}{T} = (\text{isócoro}) = \frac{dU}{T} = \frac{n c_v dT}{T} \Rightarrow \int dS = \int \frac{n c_v dT}{T} \Rightarrow S - S_0 = n c_v \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow S = \text{cte} + n c_v \ln T$$

Sí que puede aparecer factor multiplicador con modificaciones en la constante de la integral, y la entropía de un gas ideal (ver referencias) se puede representar como $S = n \cdot c_v \cdot \ln(TV^{\gamma-1})$, ecuación que pasa la validación de que si es un proceso adiabático la entropía se mantiene constante.

Planteando la integral

$$dG = V dP - S dT \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} dG = \int_{T_1}^{T_2} V \frac{nR}{V} dT - \int_{T_1}^{T_2} (S_0 + n \cdot c_v \cdot \ln(T)) dT$$

$$\Delta G = 1 \int_{298}^{149} R dT - \int_{298}^{149} S_0 dT - 1 \cdot c_v \int_{298}^{149} \ln(T) dT$$

Cambio de variable: $u = \ln(T) \rightarrow du = \frac{1}{T}$

$$dT = dv \rightarrow v = T$$



$$\Delta G = 1 \cdot 2 \cdot (149 - 298) - S_0(149 - 298) - c_v \cdot \left([T \cdot \ln(T)]_{298}^{149} - \int_{298}^{149} dT \right)$$

$$\Delta G = -298 + 149 \cdot S_0 - 3 \cdot [T \cdot \ln(T) - T]_{298}^{149}$$

$$\Delta G = -298 + 149 \cdot S_0 - 3 \cdot 149(\ln(149) - 1) + 3 \cdot 298(\ln(298) - 1) = 149 \cdot S_0 + 2111 \text{ cal}$$

Positivo, no es espontáneo enfriar y comprimir

b) La energía interna es una función de estado, por lo ΔU entre los puntos X y Z es la misma independientemente de cómo se pase de uno a otro, a través del proceso C o a través de proceso A+B. Por lo tanto **el valor de ΔU para la etapa C es igual que el valor de ΔU para A+B.**

La variación de energía interna entre X y Z es negativa, es la misma para proceso A+B en la que es 0-447 cal que para cualquier otro proceso.

Al pasar de punto X a Z se reduce el volumen a la mitad, por lo que el trabajo es positivo.

W lo podemos obtener integrando la curva PV, por lo que **el valor de W, sin considerar el signo, para la etapa C, es menor que el valor de W, sin considerar el signo, para A+B.**

Como la variación de energía interna es negativa y el trabajo es positivo, al ser $\Delta U = Q + W$ el calor tiene que ser negativo. Dado que ΔU tiene el mismo valor entre los punto X y Z podemos plantear que $Q_{A+B} + W_{A+B} = Q_C + W_C$

Como acabamos de razonar que $W_{A+B} > W_C$, para que se cumpla la igualdad $Q_{A+B} + W_{A+B} = Q_C + W_C$

Q_{A+B} tiene que ser un número negativo mayor en módulo que Q_C , por **el valor de Q, sin considerar el signo, para la etapa C es menor que el valor de Q, sin considerar el signo, para A+B.**