

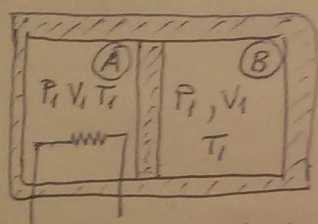
PROBLEMA N°5, MODELO A, PRÁCTICO ARAGÓN 2015

Un recipiente cilíndrico cerrado, de paredes impermeables al calor, está dividido en dos partes iguales por un émbolo sin rozamiento, también impermeable al calor. En cada compartimento hay un gas ideal, diatómico e inicialmente ambos están a  $27^\circ\text{C}$  y 71 cm de Hg. El volumen total del cilindro es 10 litros. El compartimento de la izquierda lleva un sistema de calefacción que permite calentar el gas que hay en él; se acaba este sistema y se triplica la presión. Calcular:

- la temperatura y el volumen final de cada compartimento.
- la cantidad de calor absorbida por el gas de la izquierda.
- El incremento de entropía del conjunto.

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\gamma = 1,4$

Solución:



① Inicialmente las condiciones son las mismas tanto a la derecha (B) como a la izquierda (A):

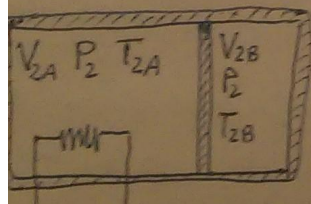
$$P_{1A} = P_{1B} = P_1 = 71 \text{ cm Hg}$$

$$V_{1A} = V_{1B} = V_1 = \frac{10}{2} = 5 \text{ L}$$

$$V_{\text{TOTAL}} = 10 \text{ L} = V_1 + V_2; \quad T_{1A} = T_{1B} = T_1 = 27 + 273,15 = 300,15 \text{ K}$$

② Después del calentamiento del gas en (A), la presión  $P_A$  va aumentando y el émbolo se desplaza hacia la derecha hasta que se igualan las presiones en (A) y en (B) (equilibrio mecánico) y entonces:  $P_{2A} = P_{2B} = P_2 = 3P_1$ ;  $T_{2A} \neq T_{2B}$ ;  $V_{2A} \neq V_{2B}$

$$T_{2A} > T_{2B}; \quad V_{2A} > V_{2B}$$



$$V_{\text{TOTAL}} = 10 \text{ L} = V_{2A} + V_{2B}$$

\* Primer principio de la termodinámica (conservación de la energía):

$$\left( \begin{array}{l} \text{Variación de} \\ \text{energía interna} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{intercambio} \\ \text{de calor} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{trabajo realizado} \\ \text{por el gas sobre} \\ \text{el émbolo} \end{array} \right) \quad (\text{criterio "egoísta"})$$



$$\therefore dU = dQ - dW; \quad (\text{trabajo realizado por el gas sobre el cilindro}) = dW = p dV \therefore$$

$$\therefore dU = dQ - p dV \quad (1) \quad \text{La entalpía por definición es } H = U + pV \therefore$$

$$\therefore dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp \therefore dU = dH - p dV - V dp \text{ sustituyendo en (1); } dQ = dH - p dV - V dp + p dV \therefore dQ = dH - V dp \quad (2)$$

Entonces en una transformación:

• Isócora ( $V = \text{cte}$ )  $\Rightarrow dV = 0 \therefore dQ = dU$ . Se define calor específico molar a volumen constante:

$$C_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Rightarrow dU = n C_V dT$$

• Isóbara ( $p = \text{cte}$ )  $\Rightarrow dp = 0 \therefore dQ = dH$ . Se define calor específico molar a presión constante:

$$C_P = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Rightarrow dH = n C_P dT$$

\* "embudo y paredes impermeables al calor"  $\Rightarrow$  en (B) la transformación de  $\text{O}_2$  es adiabática  $\Rightarrow dQ = 0$  (¡ojo! en (A) no porque hay intercambio de calor):

$$\begin{aligned} (1) \rightarrow dQ = 0 = dU + p dV &= n C_V dT + p dV = -n C_V dT = p dV \\ (2) \rightarrow dQ = 0 = dH - V dp &= n C_P dT - V dp = n C_P dT = V dp \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} (1) \rightarrow dQ = 0 = dU + p dV &= n C_V dT + p dV = -n C_V dT = p dV \\ (2) \rightarrow dQ = 0 = dH - V dp &= n C_P dT - V dp = n C_P dT = V dp \end{aligned}} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow - \frac{n C_P dT}{n C_V dT} = \frac{V dp}{p dV} \therefore \int \frac{dp}{p} = - \gamma \int \frac{dV}{V}; \quad \ln p = - \gamma \ln V + \text{cte} \therefore$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} =$$

$$\therefore \ln p + \gamma \ln V = \text{cte} \therefore \ln (p V^\gamma) = \text{cte} \therefore p V^\gamma = \text{constante}$$

Con la ecuación de las adiabáticas calculamos el volumen final del compartimento de la derecha (B):  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \therefore$

$$\therefore \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \frac{p_1}{p_2} \therefore V_2 = V_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma} = V_1 \left( \frac{p_1}{3 p_1} \right)^{1/\gamma} = \frac{V_1}{3^{1/\gamma}} = \frac{5 \text{ L}}{3^{1/1.4}} \therefore$$

$$\boxed{V_{2B} = 2,28 \text{ L}}; \quad V_{2A} = V_{\text{TOTAL}} - V_{2B} = 10 - 2,28 \Rightarrow \boxed{V_{2A} = 7,72 \text{ L}} \quad \left( \text{Para el} \right)$$

Compartimento (A) no podemos utilizar la ecuación de las adiabáticas por intercambio calor con el calefactor.

Para calcular las temperaturas finales en (B) utilizamos la ecuación de los gases perfectos:  $pV = nRT \therefore \frac{pV}{T} = nR = \text{constante (sistema aislado)}$



en combinación con la de las adiabáticas  $PV^{\gamma} = \text{cte}$  :

$$\therefore V = \text{cte} \cdot \frac{T}{P} \Rightarrow P \left( \text{cte} \cdot \frac{T}{P} \right)^{\gamma} = P \text{cte}^{\gamma} \frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma}} = \text{constante} \therefore P^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{cte} :$$

$$\therefore \frac{P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T} = \text{constante} \therefore \frac{P_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_1} = \frac{P_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_{2B}} \therefore T_{2B} = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_1 \left( \frac{3P_1}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\therefore T_{2B} = T_1 \cdot 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 300,15 \text{ K} \cdot 3^{0,4} = 410,83 \text{ K} - 273,15 = 138^{\circ}\text{C}$$

$$\boxed{T_{2B} = 411 \text{ K} = 138^{\circ}\text{C}} \leftarrow$$

También podemos aplicar únicamente la ecuación de los gases perfectos que es válida tanto en (A) como en (B):

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_{2B}}{T_{2B}} \therefore T_{2B} = P_2 V_{2B} \cdot \frac{T_1}{P_1 V_1} = 3P_1 \cdot \frac{V_1}{3^{1/\gamma}} \cdot \frac{T_1}{P_1 V_1} = T_1 \cdot 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_{2A}}{T_{2A}} \therefore T_{2A} = P_2 V_{2A} \cdot \frac{T_1}{P_1 V_1} = P_2 (V_{2A} - V_{2B}) \cdot \frac{T_1}{P_1 V_1} =$$

$$= \frac{P_2 \cdot V_{2A} \cdot T_1}{P_1 V_1} - \frac{P_2 \cdot V_{2B} \cdot T_1}{P_1 V_1} = \frac{3P_1 \cdot 2 \cdot T_1}{P_1} - T_1 \cdot 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = (6 - 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}) T_1 =$$

$$= (6 - 3^{0,4}) \cdot 300,15 \text{ K} = 1390,07 \text{ K} - 273,15 = 1117^{\circ}\text{C}$$

$$\boxed{T_{2A} = 1390 \text{ K} = 1117^{\circ}\text{C}}$$

• b)  $dQ_A = dU_A + dW_A \therefore Q_A = \Delta U_A + W_A$

$$dU_A = n C_V dT \therefore \Delta U_A = n C_V \int_{T_1}^{T_{2A}} dT = n C_V (T_{2A} - T_1)$$

\*  $V_{2A} = \text{cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow dW = P dV = 0$  ;  $dW = dW_A + dW_B \Rightarrow$

$$\Rightarrow dW_A = -dW_B \therefore W_A = -W_B$$

$$dW_B = dQ_B - dU_B = -n C_V dT \therefore W_B = -n C_V \int_{T_1}^{T_{2B}} dT = n C_V (T_1 - T_{2B})$$

$W_A = -W_B = n C_V (T_{2B} - T_1)$  ;  $Q_A = \underbrace{n C_V (T_{2A} - T_1)}_{\Delta U_A} + \underbrace{n C_V (T_{2B} - T_1)}_{W_A} \therefore$

$$\therefore Q_A = n C_V (T_{2A} - T_1 + T_{2B} - T_1) = n C_V \left[ (6 - 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}) T_1 + 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} T_1 - 2T_1 \right] \therefore$$

$$\therefore Q_A = 4 n C_V T_1$$

Como no conocemos  $C_v$ , lo expresamos en función del coeficiente adiabático  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  utilizando la igualdad de Mayer  $C_p - C_v = nR$  la cual demostramos a continuación:

$$dU = dQ - dW; \quad nC_v dT = dQ - p dV \quad \text{Si derivamos la expresión respecto de } T \text{ a } P = \text{cte} \Rightarrow nC_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{Gas perfectos: } V = \frac{nRT}{P}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \left(\frac{nRT}{P}\right) = \frac{nR}{P} \quad \therefore \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = nC_p$$

$$\therefore nC_v = nC_p - P \frac{nR}{P} \therefore C_p - C_v = R$$

$$\text{Dividiendo la relación de Mayer por } C_v \Rightarrow \frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{R}{C_v} \therefore \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\therefore C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{Sustituyendo en la expresión para } Q_A \Rightarrow Q_A = \frac{4nR}{\gamma - 1} T_1$$

$$P_1 = 710 \text{ mmHg} = 710 \text{ mmHg}; \quad P_1 V_1 = nRT_1 \therefore nR = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

$$\therefore Q_A = \frac{4P_1 V_1}{(\gamma - 1)T_1} \cdot T_1; \quad Q_A = \frac{4P_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{4 \cdot \frac{710 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} \cdot 5K \cdot 10.1325 \frac{N}{\text{m}^2} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}}}{1.4 - 1}$$

$$Q_A = 4733 \text{ J}$$

$$\bullet c) \quad dS = dS_A + dS_B = \frac{dQ_A}{T} + \frac{dQ_B}{T} \quad \text{Pero ya hemos visto}$$

$$\text{en b) que } \begin{cases} dQ_A = dU_A + dW_A \\ dW_A = -dW_B = dU_B \end{cases} \therefore dQ_A = dU_A + dU_B$$

$V_{\text{total}} = \text{cte} \quad (isocoro) \quad dQ_B = 0 \quad (\text{adiabático})$

$$\therefore dS = dS_A = \frac{dU_A}{T} + \frac{dU_B}{T}$$

$$\Delta S = \Delta S_A = \int_{T_1}^{T_{2A}} \frac{dU_A}{T} + \int_{T_1}^{T_{2B}} \frac{dU_B}{T} = nC_v \left( \int_{T_1}^{T_{2A}} \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_{2B}} \frac{dT}{T} \right)$$



- 3 -

$$\Delta S' = \Delta S_A = nC_V \left( \ln \frac{T_{2A}}{T_1} + \ln \frac{T_{2B}}{T_1} \right)$$

$$\frac{T_{2A}}{T_1} = 6 - 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} ; \quad \frac{T_{2B}}{T_1} = 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{del apartado a)} \\ \text{del apartado b)} \end{array} \right\} \therefore$$

$$nC_V = \frac{nR}{\gamma-1} = \frac{P_1 V_1}{(\gamma-1) T_1}$$

$$\therefore \Delta S' = \Delta S_A = \frac{P_1 V_1}{(\gamma-1) T_1} \left[ \ln(6 - 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}) + \frac{\gamma-1}{\gamma} \ln 3 \right] =$$

$$= \frac{\frac{710}{760} \cdot 5 \cdot 101325 \cdot 10^{-3}}{(1,4-1) \cdot 300,15} \left[ \ln(6 - 3^{\frac{0,4}{1,4}}) + \frac{0,4}{1,4} \ln 3 \right]$$

$$\boxed{\Delta S' = \Delta S_A = 7,28 \frac{\text{J}}{\text{K}}}$$