

Clase 14 22 Agosto 2014

Título de la nota

22/08/2014

Proceso politrópico

Sistema cerrado o abierto

Volumen cambiante (expansión = compresión)

$$Q \neq 0 \quad \Delta S \neq 0$$

p, T, V , no son constantes

$n_1 \rightarrow n_2 = \text{cte}$ sistema cerrado

Proceso

Reversible (multipasos)

Irreversible (1 solo paso)

Cálculo de variables proceso politrópico reversible

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$\kappa \neq 0, 1, \gamma, \infty$$

no ser negativo

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa}$$

Cálculo de variables proceso politrópico irreversible

$$T_2 = \frac{T_1}{\kappa} \left[(\kappa - 1) \frac{P_2}{P_1} + 1 \right] \quad P_2 = \frac{(P_1 V_1) / \kappa}{\left[V_2 - \frac{V_1}{\kappa} (\kappa - 1) \right]}$$

$$T_2 = \frac{T_1}{\left[\kappa - (\kappa - 1) \frac{V_1}{V_2} \right]} \quad \kappa \neq 0, 1, \gamma, \infty$$

no ser negativo

$$V_2 = \frac{V_1}{\kappa} \left[(\kappa - 1) + \frac{P_1}{P_2} \right]$$

Funciones Termodinámicas

Reversible $\Delta U = n \bar{C}_V (T_2 - T_1)$

$$\Delta H = n \bar{C}_p (T_2 - T_1)$$

$$W = \frac{nR (T_2 - T_1)}{1 - \kappa}$$

Irreversible $\Delta U = n \bar{C}_V (T_2 - T_1)$

$$\Delta H = n \bar{C}_p (T_2 - T_1)$$

$$W = p_2 (V_2 - V_1)$$

$$Q_r = \Delta U + W$$

$$Q_r = n \bar{C}_V (T_2 - T_1) + \frac{nR (T_2 - T_1)}{1 - \kappa}$$

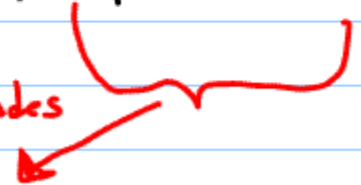
$$Q_r = n (T_2 - T_1) \left[\bar{C}_V + \frac{R^*}{1 - \kappa} \right]$$

✓ $R = \text{J/molK}$
 $\bar{C}_V = \text{J/molK}$

$$Q_{incv} = \Delta U + W$$

$$Q_{incv} = n \bar{C}_V (T_2 - T_1) + p_2 (V_2 - V_1)$$

Transformar a unidades
Compatibles



Ejercicio: Se lleva a cabo una expansión politrópica reversible con los siguientes datos empleando como gas CO_2 de comp. perfecto

$$p_1 = 5 \text{ atm} \quad p_2 = 0.4 \text{ atm} \quad T_1 = 400 \text{ K}$$
$$V_1 = 100 \text{ L} \quad V_2 = 140 \text{ L}$$

Por otro lado se desea comparar con una expansión politrópica irreversible con los siguientes datos

$$p_1 = 5 \text{ atm} \quad p_2 = 0.7 \text{ atm} \quad T_1 = 400 \text{ K}$$
$$V_1 = 100 \text{ L} \quad V_2 = 140 \text{ L}$$

Calcular las funciones termodinámicas y concluir con los resultados

Resolución

I Predicción de variables y funciones

$$p_1 \rightarrow p_2 \downarrow$$

$$\Delta H < 0$$

$$v_1 \rightarrow v_2 \uparrow$$

$$\Delta U < 0$$

$$|\Delta H| > |\Delta U|$$

$$T_1 \rightarrow T_2 \downarrow$$

$w = +$ expansión

$$n_1 \rightarrow n_2 = \text{cte} ?$$

$$Q \neq 0$$

$$\Delta S \neq 0$$

$$n = \frac{pV}{RT_1} = \frac{(5 \text{ atm})(100 \text{ L})}{(0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K})(400 \text{ K})}$$

$$n = 15.24 \text{ mol}$$

II Cálculo de K reversible

empleando la relación $p_2 V_2^K = p_1 V_1^K$

$$(p_2 V_2^K = p_1 V_1^K) \log = \left[\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^K \right] \log$$

$$K = \frac{\log p_2/p_1}{\log V_1/V_2} = \log \frac{0.4 \text{ atm}/5 \text{ atm}}{100 \text{ L}/140 \text{ L}} = 7.5$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{K-1} = 400 \text{ K} \left(\frac{100 \text{ L}}{140 \text{ L}} \right)^{7.5-1} = 44.89 \text{ K}$$

III Cálculo de K Inversible

de la relación

$$V_2 = \frac{V_1}{K} \left[(K-1) + \frac{P_1}{P_2} \right]$$

$$V_2 K = V_1 (K) - V_1 + V_1 \frac{P_1}{P_2}$$

$$V_2 K - V_1 K = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad K =$$

$$\frac{V_1 (P_1/P_2 - 1)}{(V_2 - V_1)}$$

$$K = \frac{100L \left[\frac{5\text{atm}}{0.4\text{atm}} - 1 \right]}{(140L - 100L)} = 15.35$$

$$T_2 = \frac{T_1}{K} \left[(K-1) \frac{P_2}{P_1} + 1 \right] = 78.28K$$

$$T_2 = \frac{400K}{15.35} \left[(15.35-1) \frac{0.4\text{atm}}{5\text{atm}} + 1 \right] = 78.26K$$

IV Cálculo de Funciones termodinámicas reversibles $\bar{C}_p \text{CO}_2 = 9/2 R$
 $\bar{C}_v \text{CO}_2 = 7/2 R$

$$\Delta H = n \bar{C}_p (T_2 - T_1) = 15.24 \text{ mol} \left[\frac{9}{2} \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol K}} (44.89 - 400) \text{ K} \right]$$
$$= -202474 \text{ J}$$

$$\Delta U = \frac{7}{9} \Delta H = (-202474 \text{ J}) \frac{7}{9} = 157479.7 \text{ J}$$

$$W = \frac{nR}{1-\kappa} (T_2 - T_1) = \left\{ \frac{(15.24 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol K})}{1-7.5} [44.89 - 400] \text{ K} \right\}$$
$$= 6922.20 \text{ J}$$

$$Q_R = \Delta U + W$$

$$Q_R = -157480.2 \text{ J} + 6922.20 \text{ J} = -150557.9 \text{ J}$$

$$\Delta S_R = n \ln \frac{T_2}{T_1} \left[\bar{C}_V + \frac{R}{1-\gamma} \right] = 15.24 \text{ mol} \ln \frac{44.89 \text{ K}}{400 \text{ K}} \left[\frac{7}{2} \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol K}} + \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol K}} \frac{1}{1-1.5} \right]$$
$$= -977.34 \text{ J/K}$$

Proceso de expansión exotérmico no favorecido

V Cálculo de Funciones termodinámicas I reversibles $\bar{C}_p \text{CO}_2 = 9/2R$

$$\Delta H = n \bar{C}_p (T_2 - T_1) = 15.24 \text{ mol} \left[\frac{9}{2} \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol K}} (78.28 - 400) \text{ K} \right] \quad \bar{C}_v \text{CO}_2 = 7/2R$$

$$= -183447.83 \text{ J}$$

$$\Delta U = \frac{7}{9} \Delta H = \frac{7}{9} (-183447.83 \text{ J}) = -142681.63 \text{ J}$$

$$W_{\text{rev}} = p_2 (V_2 - V_1) = 0.7 \text{ atm} (140 \text{ L} - 100 \text{ L}) = (28 \text{ atm L}) \left(\frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{\text{atm}} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right)$$
$$= 2837.114 \text{ J}$$

$$Q_{\text{rev}} = \Delta U + w$$

$$= -142681.63 \text{ J} + 2837.114 \text{ J} = -139844.88 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = n \left[C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$= 15.24 \text{ mol} \left[\frac{7}{2} \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol K}} \ln \frac{78.28 \text{ K}}{400 \text{ K}} + \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol K}} \ln \frac{140 \text{ L}}{100 \text{ L}} \right]$$

$$= -680.8 \text{ J/K}$$

Proceso de expansión exotérmico no favorecido

Conclusiones

Genera más trabajo la exp. politrópica reversible ✓

Sin embargo, su ΔS es mayor por lo que es más favorecida la expansión

politrópica irreversible ✓ $\Delta S_R = -927.34 \text{ J/K}$ más ordenado ✓

$$\Delta S_{\text{IRREV}} = -680.8 \text{ J/K}$$

Ambos procesos son exotérmicos ✓

En una expansión politrópica el abatimiento de la temperatura puede ser muy grande

lo que puede dificultar su control y medición ✓