

Clase 15 26 Agosto 2014

Título de la nota

26/08/2014

Ejercicio: Se lleva a cabo una compresión politrópica una de forma reversible y la otra irreversible en un sistema cerrado

para ello las condiciones iniciales son:

$$p_1 = 1 \text{ atm} \quad T_1 = 283.15 \text{ K} \quad V_1 = 80 \text{ L}$$

Los resultados obtenidos para el proceso reversible son:

$$p_2 = 5 \text{ atm} \quad V_2 = 50 \text{ L}$$

Los resultados obtenidos para el proceso irreversible son:

$$p_2 = 6 \text{ atm} \quad V_2 = 50 \text{ L}$$

El gas empleado es anhídrido carbónico de comportamiento perfecto.

Con estos resultados calcular ΔU , ΔH , ΔS , Q , W . Comparar ambos procesos; dibujar el gráfico p vs V y concluir con los resultados

Resolución

I Predicción de variables y funciones termodinámicas

$$p_1 \rightarrow p_2 \uparrow \quad V_1 \rightarrow V_2 \downarrow \quad T_1 \rightarrow T_2 \uparrow \quad n_1 \rightarrow n_2 = \text{cte}$$

Reversible

$$\Delta H > 0$$

$$\Delta U > 0$$

$$\Delta S > 0$$

$$W < 0$$

$$Q > 0$$

$$\Delta S_R < \Delta S_{\text{irrev}}$$

$$W_R < W_{\text{irrev}}$$

Irreversible

$$\Delta H > 0$$

$$\Delta U > 0$$

$$\Delta S > 0$$

$$W < 0$$

$$Q > 0$$

III Fórmulas a utilizar

a) calcular n

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{(1 \text{ atm})(80 \text{ L})}{\left(\frac{0.082 \text{ atm L}}{\text{mol K}}\right)(283.15 \text{ K})} = 3.4455 \text{ mol}$$

b) calcular k reversible

$$P_2 V_2^k = P_1 V_1^k \quad \text{aplicando log}$$

$$\left[\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^k \right] \log \quad k = \frac{\log P_2/P_1}{\log V_1/V_2} = \frac{\log 5 \text{ atm}/1 \text{ atm}}{\log 80 \text{ L}/50 \text{ L}} = 3.4243$$

c) Calcular T_2 reversible

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} = 283.15 \text{ K} \left(\frac{80 \text{ L}}{50 \text{ L}} \right)^{3.4243-1}$$
$$= 884.83 \text{ K}$$

d) Calcular κ irreversible

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

$$V_2 \kappa = V_1 \kappa - V_1 + V_1 \frac{P_1}{P_2}$$

$$V_2 \kappa - V_1 \kappa = V_1 \frac{P_1}{P_2} - V_1$$

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

$$K = \frac{V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)}{V_2 - V_1} = \frac{80L \left(\frac{1 \text{ atm}}{6 \text{ atm}} - 1 \right)}{50L - 80L} = 2.2222$$

e) Calcula T_2 irreversible

$$T_2 = \frac{T_1}{\left[K - (K-1) \frac{V_1}{V_2} \right]} = \frac{283.15K}{\left[2.2222 - (2.2222 - 1) \frac{80L}{50L} \right]}$$
$$= 1061.75K$$

f) Cálculo de Funciones de estado y trayectoria

sin realizar tantos cálculos se observa que

$$\Delta U_{\text{irrev}} > \Delta U_{\text{rev}}$$

debido a que se calienta más el sistema

$$\Delta H_{\text{irrev}} > \Delta H_{\text{rev}}$$

irreversible

$$W_{\text{reversible}} = \frac{nR}{1-\kappa} (T_2 - T_1) = \frac{(3.4455 \text{ mol}) (8.314 \text{ J/molK}) (884.43 \text{ K} - 283.15 \text{ K})}{1 - 3.9243} = -7104.81 \text{ J}$$

$$W_{\text{irrev}} = p_2 (V_2 - V_1) = 6 \text{ atm} (50 \text{ L} - 80 \text{ L}) = (-180 \text{ atmL}) \left(\frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{\text{atm}} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right) = -18238.5 \text{ J}$$

$$\text{CO}_2 \quad \begin{aligned} \bar{C}_V &= 7/2 R \\ \bar{C}_P &= 9/2 R \end{aligned}$$

$$\Delta U_{\text{rev}} = n \bar{C}_V (T_2 - T_1) = 3.4455 \text{ mol} \left(\frac{7}{2} (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \right) (884.43 - 283.15) \text{ K}$$
$$= 60284.69 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{irrev}} = n \bar{C}_V (T_2 - T_1) = 3.4455 \text{ mol} \left(\frac{7}{2} (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \right) (1061.75 - 283.15) \text{ K}$$
$$= 78062.90 \text{ J}$$

$$Q_{\text{rev}} = \Delta U_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} = 60284.69 \text{ J} - 7104.81 \text{ J} = 53179.88 \text{ J}$$

$$Q_{\text{irrev}} = \Delta U_{\text{irrev}} + W_{\text{irrev}} = 72371.21 \text{ J} - 18238.5 \text{ J} = 59824.40 \text{ J}$$

el proceso de compresión es endotérmico ✓

$$\Delta S_R = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta U + w}{T}$$

$$\int_1^2 ds_R = \frac{du + \delta w}{T} = \int_1^2 \frac{n \bar{C}_V dT + \frac{nR}{1-\kappa} dT}{T}$$

$$\Delta S_R = n \bar{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{nR}{1-\kappa} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$25.6606$$

$$29.099 - 3.4294$$

$$\Delta S_R = n \ln \frac{T_2}{T_1} \left[\bar{C}_V + \frac{R}{1-\kappa} \right] = 3.4455 \text{ mol} \ln \frac{884.43 \text{ K}}{283.15 \text{ K}} \left[\frac{7}{2} (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) + \frac{8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}{1-3.4243} \right]$$
$$= 100.7001 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{irrev}} = \frac{Q_{\text{irrev}}}{T}$$

$$ds_{\text{irrev}} = \frac{du + \delta w}{T} = \frac{n \bar{c}_v dT + p_z du}{T}$$

$$\int_1^2 ds_{\text{irrev}} = \int_1^2 \frac{n \bar{c}_v dT}{T} + \frac{nR}{J} du$$

$$\Delta S_{\text{irrev}} = n \bar{c}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{v_2}{v_1} \quad -3.9076$$

$$= n \left[\bar{c}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \right] = 3.4455 \text{ mol} \left[\frac{7}{2} \cdot 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \ln \frac{1061.75 \text{ K}}{293.15 \text{ K}} + \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \ln \frac{50 \text{ L}}{80 \text{ L}} \right]$$
$$= 119.050 \text{ J/K}$$

Conclusiones

Es más favorable el proceso irreversible ya que el aumento de entropía es mayor. ✓

Ambos procesos son endotérmicos $Q > 0$ siendo mayor el irreversible ✓

El aumento de energía interna es mayor en el irreversible porque se calienta más ✓,