

Clase II 25 Agosto 2015

Título de la nota

25/08/2015

Resolviendo el problema anterior

$n = 2 \text{ mol}$ $T = 300 \text{ K}$ Comparar exp y comp. rev e irrev.

expansión al doble de V_1

$$P_1 = 1.5 \text{ atm}$$

compresión a la mitad de V_1

$$\begin{aligned} \text{cálculo de } V_1 &= \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{(2 \text{ mol})(0.082 \text{ atm L/mol K})(300 \text{ K})}{1.5 \text{ atm}} \\ &= 32.8 \text{ L} \end{aligned}$$

Relación $p_1V_1 = p_2V_2$

Proceso isotérmico ✓

• expansión •

Si se expande al doble de V_1 , p_2 disminuye a la mitad ✓

$p_2 = 0.75 \text{ atm}$ $V_2 = 2V_1 = 65.6 \text{ L}$

• Compresión •

Si se comprime a la mitad de V_1 , p_2 aumenta el doble ✓

$p_2 = 3 \text{ atm}$ $V_2 = \frac{1}{2}V_1 = 16.4 \text{ L}$

Cálculo de $q_R, q_I, \Delta S_R$ y ΔS_I expansión

$$q_R = w_R = nRT \ln \frac{v_2}{v_1} = 2 \text{ mol} (8.314 \text{ J/molK}) (300 \text{ K}) \ln 2$$
$$= 3457.69 \text{ J}$$

$$\Delta S_R = \frac{q_R}{T} = \frac{3457.69 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 11.5256 \text{ J/K}$$

$$q_I = p_2 (v_2 - v_1) = 0.75 \text{ atm} (65.6 \text{ L} - 32.8 \text{ L}) \left(\frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa/atm}}{\text{atm}} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right)$$
$$= 2492.59 \text{ J} = w_I$$

$$\Delta S_I = \frac{q_I}{T} = \frac{2492.54 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 8.314 \text{ J/K}$$

Cálculo de $q_R, q_I, \Delta S_R$ y ΔS_I **compresión**

De acuerdo a lo anterior

q_R es igual que en expansión pero de signo contrario al igual que ΔS

$$q_R = -3457.6153 \text{ J} \quad \Delta S_R = -11.5256 \text{ J/K}$$

q_I debe ser más grande que todos

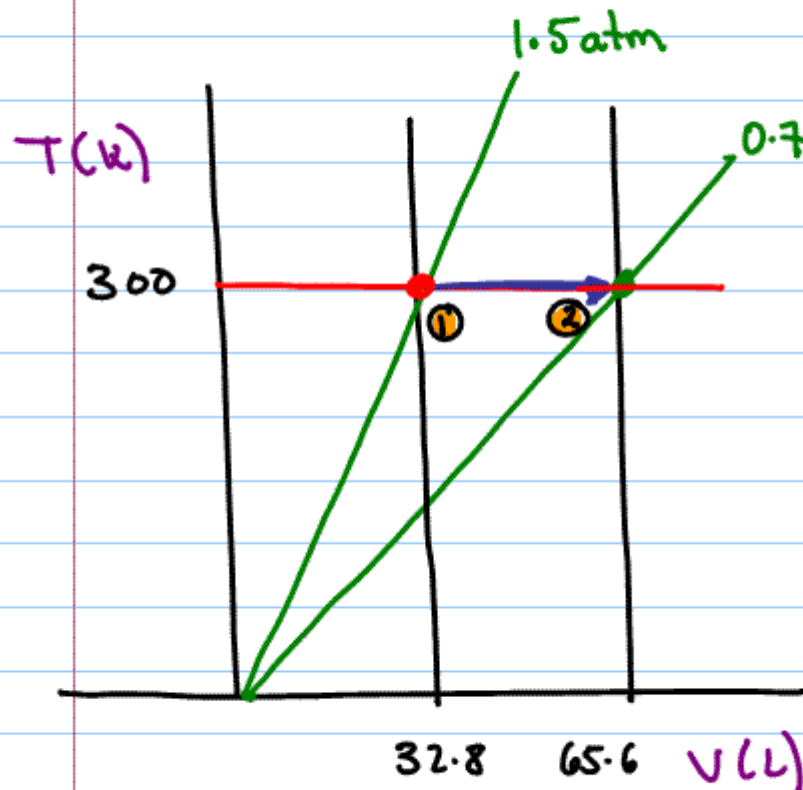
$$q_I = w_I = p_2 (v_2 - v_1) = 3 \text{ atm} (-16.4 \text{ L}) \left(\frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{\text{atm}} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right)$$
$$= -4985.19 \text{ J}$$

$$\Delta S_I = \frac{q_I}{T} = \frac{-4985.19 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -16.62 \text{ J/K}$$

Reversible e Irreversible (expansión)

Gráficos T vs V

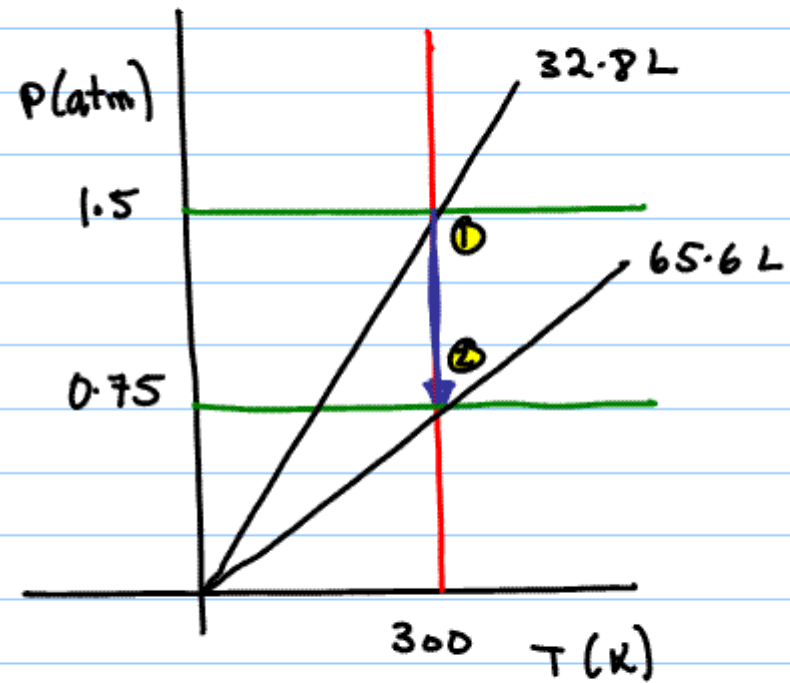
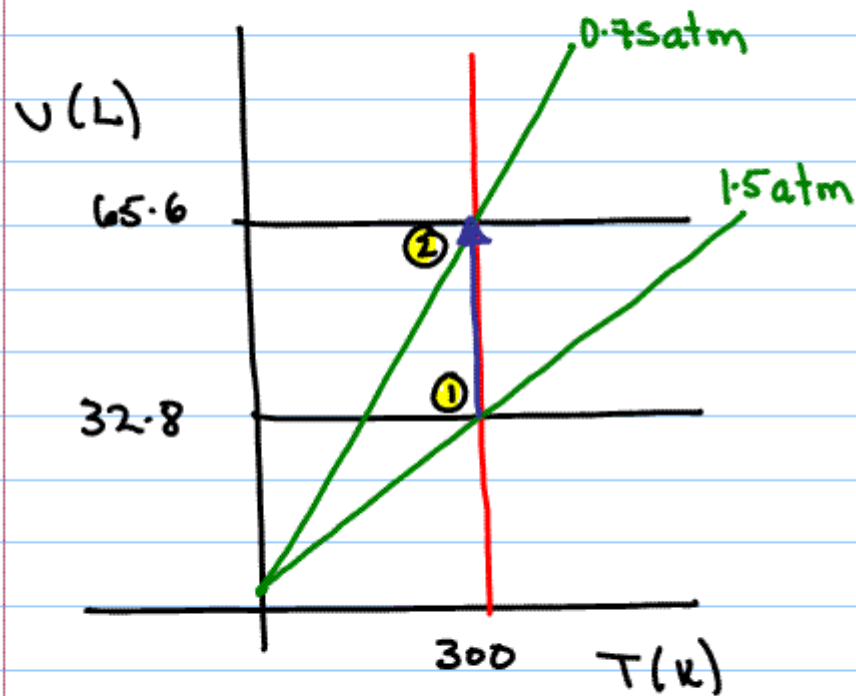
T vs P



el sistema se expande disminuyendo la presión; la línea del proceso es la isoterma

Reversible e Irreversible (expansión)

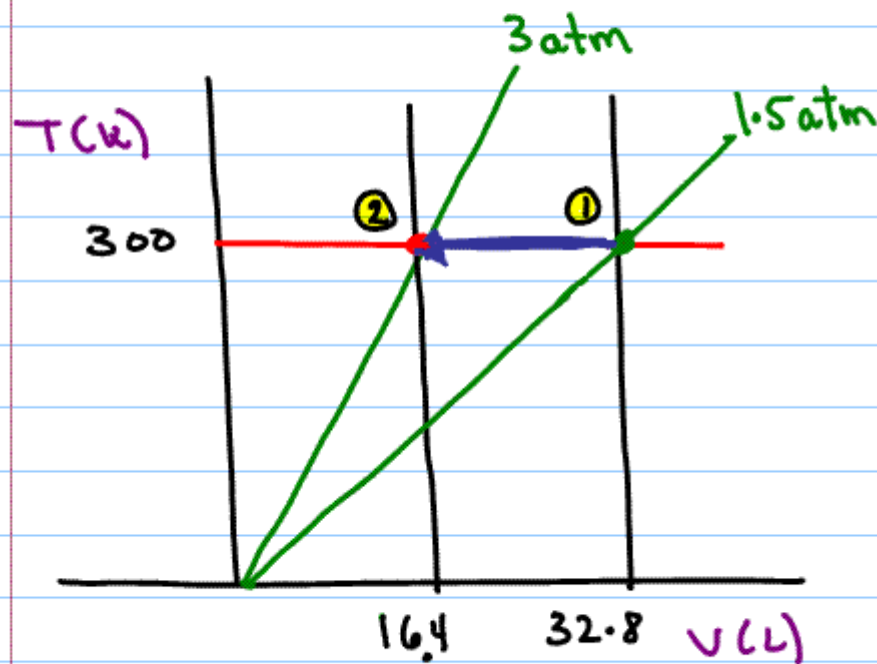
Gráficos V vs T y p vs T (se invierten pendientes)



el sistema se expande disminuyendo la presión; la línea del proceso es la isoterma

para el caso de la compresión los 4 gráficos anteriores son semejantes con la diferencia que la línea de la isoterma tiene pendiente contraria

Gráficos T vs V



T vs P

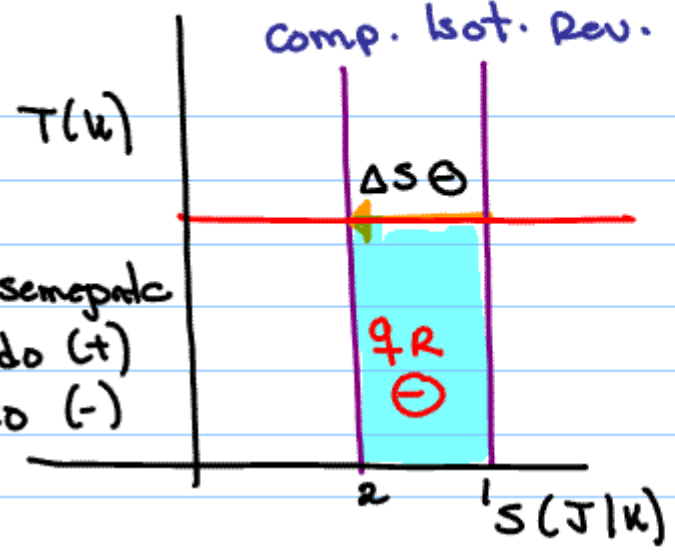


sistema se expande disminuyendo la presión; la línea del proceso es la isoterma

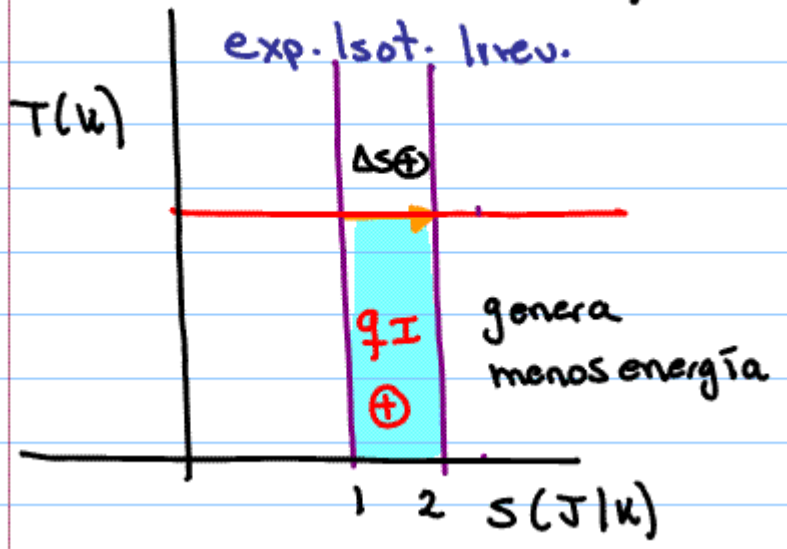
Gráficos T vs S (7 isoclinas) (con 3 isoclinas es suficiente)



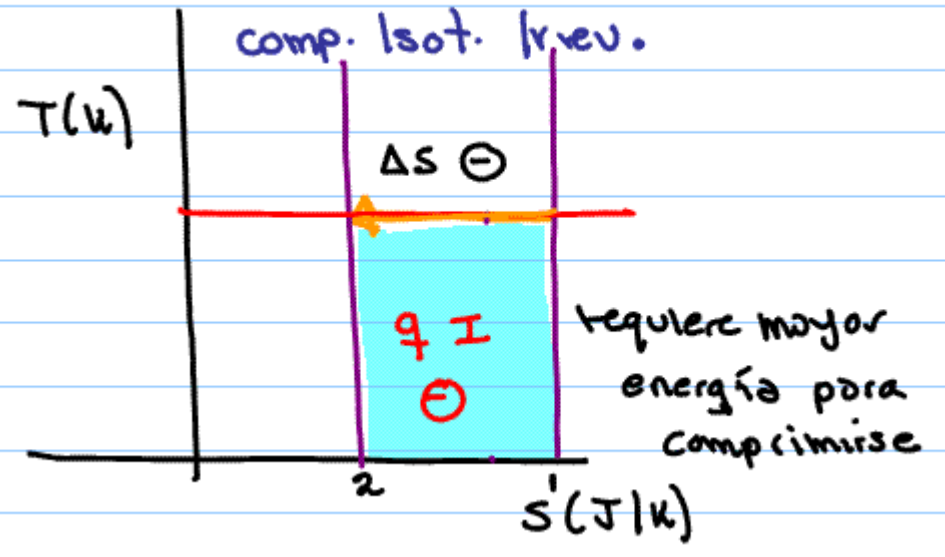
energía suministrada
uno es endo (+)
el otro exo (-)



Area bajo la
curva
= q



genera
menos energía



requiere mayor
energía para
comprimirse

Relaciones de Maxwell

Título de la nota

25/08/2015

$$z = f(x, y) = \text{cte}$$

$$dz = 0 \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$0 = M dx + N dy$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

de esta forma

$$\left(\frac{\partial H}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

Ejemplo

$$du = Tds - pdv \text{ ----- } \textcircled{1} \text{ ecuación fundamental}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \text{ } \textcircled{2}$$

para entalpía

$$dH = Tds + vdp \dots \textcircled{3} \text{ ecuación Fundamental}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + v \dots \textcircled{4}$$

Sustituyendo $\textcircled{2}$ y $\textcircled{4}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Comprobar porque en un proceso isotérmico $\Delta H = 0$

también de la ecuación fundamental

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{semejante a la ecuación (2)}$$

Solo se aplican las propiedades matemáticas

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{y de } V = \frac{nRT}{P}$$

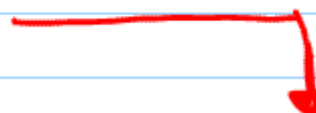
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} \quad \text{sustituyendo}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{nRT}{P} - T\left(\frac{nR}{P}\right) = 0$$

comprobado $\Delta H = 0$ gas perfecto y gas ideal

Para el caso de $\Delta U = 0$ proceso isotérmico se realiza lo siguiente:

$$du = Tds - p dv$$


$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

$$dA = -p dv - s dt \text{ ecuación fundamental}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

si

$$\begin{array}{l} p = \frac{nRT}{V} \\ \hline U = \frac{nRT}{p} \end{array}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \text{ de esta forma}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{nR}{V}\right) - \frac{nRT}{V} = 0$$

Comprobado $\Delta U = 0$ proceso isotérmico gas ideal y perfecto