

Capítulo

2

Primera ley de la Termodinámica

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

2.15 Solución: Como $m_i = m_i^0 + \nu_i M_i \xi$, tenemos

$$\begin{aligned} m_{\text{N}_2} &= m_{\text{N}_2}^0 - 1 \cdot M_{\text{N}_2} \xi \\ m_{\text{H}_2} &= m_{\text{H}_2}^0 - 3 \cdot M_{\text{H}_2} \xi \\ m_{\text{NH}_3} &= m_{\text{NH}_3}^0 + 2 \cdot M_{\text{NH}_3} \xi \end{aligned}$$

Derivando con respecto al tiempo tenemos

$$\begin{aligned} \frac{dm_{\text{N}_2}}{dt} &= -1 \cdot M_{\text{N}_2} \frac{d\xi}{dt} \\ \frac{dm_{\text{H}_2}}{dt} &= -3 \cdot M_{\text{H}_2} \frac{d\xi}{dt} \\ \frac{dm_{\text{NH}_3}}{dt} &= +2 \cdot M_{\text{NH}_3} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned}$$

de donde deducimos que

$$\frac{1}{-1 M_{\text{N}_2}} \frac{dm_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{1}{-3 M_{\text{H}_2}} \frac{dm_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{2 M_{\text{NH}_3}} \frac{dm_{\text{NH}_3}}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

Ahora bien, dado que $\frac{m_i}{M_i} = \frac{m_i^0}{M_i} + \nu_i \xi$, tenemos $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$, siendo n_i el número de moles del constituyente i , de forma que finalmente

$$\frac{dn_{\text{N}_2}}{-1} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{-3} = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{+2} = d\xi$$

2.16 Solución: Vamos a designar mediante ξ_1 y ξ_2 a los avances de cada una de las reacciones independientes, indicadas como 1 y 2 en el orden en que se han presentado. Podemos escribir

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{C}}(1)}{-2} &= \frac{dn_{\text{O}_2}(1)}{-1} = \frac{dn_{\text{CO}}(1)}{2} = d\xi_1 \\ \frac{dn_{\text{C}}(2)}{-1} &= \frac{dn_{\text{O}_2}(2)}{-1} = \frac{dn_{\text{CO}_2}(2)}{1} = d\xi_2 \end{aligned}$$

donde hemos indicado entre paréntesis la reacción de la que proceden las sustancias. Agrupando las variaciones de cada una de las sustancias obtenemos

$$\begin{aligned} dn_{\text{C}} &= -2d\xi_1 - d\xi_2 \\ dn_{\text{O}_2} &= -d\xi_1 - d\xi_2 \\ dn_{\text{CO}} &= 2d\xi_1 \\ dn_{\text{CO}_2} &= d\xi_2 \end{aligned}$$

2.17 Solución: Al intervenir varias fases se cumplirá $\sum_i \sum_j \nu_i^\alpha(r) M_i$, donde $\nu_i^\alpha(r)$ indica el coeficiente estequiométrico del componente i en la fase j implicado en la reacción r . La variación de masa viene dada por $\frac{dm_i^\alpha(r)}{\nu_i^\alpha(r) M_i} = d\xi(r)$, la variación del número de moles $\frac{dn_i^\alpha(r)}{\nu_i^\alpha(r)} = d\xi(r)$. La variación de la masa del componente i en la fase α es $dm_i^\alpha = \sum_r dm_i^\alpha(r) = \sum_r \nu_i^\alpha(r) M_i d\xi(r)$, que en términos del número de moles corresponde a $dn_i^\alpha = \sum_r dn_i^\alpha(r) = \sum_r \nu_i^\alpha(r) d\xi(r)$. La variación de la masa del componente i en todo el sistema viene dada por $dm_i = \sum_\alpha dm_i^\alpha(r) = \sum_\alpha \sum_r \nu_i^\alpha(r) M_i d\xi(r)$, que en términos del número de moles es $dn_i = \sum_\alpha dn_i^\alpha(r) =$

$\sum_{\alpha} \sum_r \nu_i^{\alpha}(r) d\xi(r)$. En el caso de la reacción del carbonato cálcico tenemos

$$\frac{dn_{\text{CO}_3\text{Ca}}}{-1} = \frac{dn_{\text{CaO}}}{+1} = \frac{dn_{\text{CO}_2}}{+1} = d\xi$$

Para la masa total del sistema, tenemos

$$0 = \sum_i dm_i = \sum_i \sum_{\alpha} dm_i^{\alpha}(r) = \sum_i \sum_{\alpha} \sum_r \nu_i^{\alpha}(r) M_i d\xi(r)$$

que en la reacción considerada corresponde a

$$0 = -M_{\text{CO}_3\text{Ca}} + M_{\text{CaO}} + M_{\text{CO}_2}$$

2.18 Solución: Mientras que podemos imponer que T y P sigan una determinada ley de t , ξ tiene la restricción de que su derivada $d\xi/dt$ es la velocidad de reacción, que a su vez es una función de estado

$$\frac{d\xi}{dt} = v(T, P, \xi)$$

por tanto, si sustituimos las funciones $T = T(t)$ y $P = P(t)$, tenemos

$$\frac{d\xi}{dt} = v(t, \xi)$$

que integrada nos proporciona la solución $\xi = \xi(t)$, generalizable a varias fases y varias reacciones químicas.

2.19 Solución: Para cada reacción que tenga lugar en el interior del sistema tenemos

$$dm_i = \nu_i M_i d\xi + dm_i^{\text{ext}}$$

Como la masa total del sistema es constante en el tiempo, sin tener en cuenta las aportaciones del exterior,

$$\sum_i \nu_i M_i = 0$$

que es una expresión de la ley de conservación de la masa cuando tiene lugar una reacción química. Por tanto sumando para todos los constituyentes tenemos

$$\begin{aligned} \sum_i dm_i &= \sum_i \nu_i M_i d\xi + \sum_i dm_i^{\text{ext}} \\ dm &= \underbrace{\left(\sum_i \nu_i M_i \right)}_0 d\xi + \sum_i dm_i^{\text{ext}} = dm^{\text{ext}} \end{aligned}$$

2.20 Solución: Como $E = E(T, V, \xi)$, tenemos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi$$

y, teniendo en cuenta que $dE = dQ + dW = dQ - PdV$, tenemos

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, \xi} + P \right] dV - \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi$$

Los coeficientes térmicos en las variables T , V y ξ vienen dados, por tanto, por

- Capacidad calorífica a volumen y composición constantes: $C_{V, \xi} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, \xi}$
- Calor de expansión o de dilatación: $l_{T, \xi} - P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, \xi}$

- Calor cedido o tomado por el sistema cuando la reacción avanza $d\xi$: $-r_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{T,V}$

2.21 Solución: La capacidad calorífica así definida es la cantidad de calor que un sistema debe recibir para elevar su temperatura un grado, manteniendo la composición y el volumen constantes. Si el estado de los dos sistemas es el mismo, uno de ellos precisará doble cantidad de calor que el otro para elevar un grado su temperatura, por lo que su capacidad calorífica será doble. Si el calor específico molar de una sustancia a volumen constante es c_V , un sistema formado por n moles requerirá $C_V = n \cdot c_V$

2.22 Solución: Si derivamos en los dos miembros de la ecuación con respecto a k

$$f(kx, ky, kz, \dots) = k^m f(x, y, z, \dots)$$

tenemos

$$\frac{\partial f(kx, ky, kz, \dots)}{\partial kx} \frac{d(kx)}{dk} + \frac{\partial f}{\partial ky} \frac{d(ky)}{dk} + \frac{\partial f}{\partial kz} \frac{d(kz)}{dk} = m \cdot k^{m-1} f(x, y, z, \dots)$$

Tomando $k = 1$ que es un valor particular de k , tenemos

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z = m f(x, y, z, \dots)$$

2.23 Solución: La ecuación de estado que liga al volumen como variable dependiente con las variables independientes $T, P, n_1, n_2, \dots, n_j$ viene dada por $V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)$, donde hemos supuesto una fase y j componentes diferentes. Al ser el volumen una variable extensiva, tenemos $kV = V(T, P, kn_1, kn_2, \dots, kn_j)$. Esta relación expresa que el sistema que tenga una temperatura T , una presión P y kn_1 moles del componente 1, kn_2 moles del componente 2 y así sucesivamente, ocupa un volumen kV , es decir que podemos escribir

$$V(T, P, kn_1, kn_2, \dots, kn_j) = kV(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)$$

De acuerdo con el teorema de Euler, una función $f(x, y, z, \dots)$ se denomina homogénea de grado m en las variables x, y, z, \dots si cumple

$$f(kx, ky, kz, \dots) = k^m f(x, y, z, \dots)$$

y vemos que, en nuestro caso, el volumen es una función homogénea de grado 1 en las variables independientes n_1, n_2, \dots, n_j .

2.24 Solución: Como el volumen es una función homogénea de grado 1, el teorema de Euler establece que

$$\sum_i \frac{\partial V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)}{\partial n_i} n_i = 1 \cdot V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)$$

por tanto, como el volumen específico molar viene dado por $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P}$, tenemos

$$\sum_i v_i n_i = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)$$

2.25 Solución: Como el volumen es una función homogénea de grado 1 en las variables independientes número de moles de los componentes, tenemos

$$\sum_i \frac{\partial V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)}{\partial n_i} n_i = 1 \cdot V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)$$

y derivando en ambos miembros con respecto a n_k , tenemos

$$\sum_i \frac{\partial^2 V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)}{\partial n_i \partial n_k} n_i + \frac{\partial V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)}{\partial n_k} = \frac{\partial V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)}{\partial n_k}$$

es decir,

$$\sum_i \frac{\partial^2 V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)}{\partial n_i \partial n_k} n_i = 0$$

y como

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P}$$

finalmente tenemos

$$\sum_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial n_k} \right)_{T, P} n_i = 0$$

que demuestra que los volúmenes específicos molares de los diferentes componentes no son independientes.

2.26 Solución: Según el teorema de Euler, una función homogénea de grado m cumple la relación

$$f(kx, ky, kz, \dots) = k^m f(x, y, z, \dots)$$

y tiene la propiedad $\sum \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = m \cdot f(x, y, z, \dots)$. Los volúmenes específicos molares satisfacen la relación

$$\sum_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial n_k} \right)_{T, P} n_i = 0$$

por tanto, $m = 0$ y los volúmenes específicos molares son funciones homogéneas de grado 0.

2.27 Solución: Designando por c_V^i el calor específico molar a volumen constante del componente i , la capacidad calorífica a volumen y composición constantes para un sistema homogéneo constituido por n_i moles de un solo constituyente, viene dada por $C_V^i = n_i \cdot c_V^i$. Para el caso de j componentes, como el teorema de Euler establece que si una función $f(x, y, z, \dots)$ es homogénea de grado m en las variables x, y, z, \dots se cumple

$$f(kx, ky, kz, \dots) = k^m f(x, y, z, \dots)$$

La capacidad calorífica cuando el sistema está constituido por kn_1 moles del componente 1, kn_2 moles del componente 2, etc., está relacionada con la correspondiente al sistema que contiene n_1 moles del componente 1, n_2 moles del componente 2, etc. mediante la expresión

$$C_{V, \xi}(T, P, kn_1, kn_2, \dots, kn_j) = k C_{V, \xi}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)$$

por tanto, como según el teorema de Euler $\sum \frac{\partial f}{\partial x} x = f$, para una función de grado 1, tenemos

$$C_{V, \xi} = \sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial C_{V, \xi}}{\partial n_i} \right)_{T, P} n_i$$

2.28 Solución: Las variables intensivas son aquellas cuyos valores están bien determinados en cualquier punto del sistema. Puede ser el mismo valor en todo el sistema o cambiar de un punto a otro, según los casos. Los volúmenes específicos molares son funciones homogéneas de grado cero en las variables número de moles de los componentes del sistema. Por tanto, según el teorema de

Euler, satisfacen la relación

$$\sum_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial n_k} \right)_{T,P} n_i = 0$$

y podemos escribir

$$v_i(T, P, kn_1, kn_2, \dots, kn_j) = v_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j), \text{ para } i \in [1, \dots, j]$$

que indica que si el sistema es k veces más grande, los volúmenes específicos molares de los componentes, mantienen sus valores, con lo que se trata de variables intensivas. Solamente podemos expresarla en función de otras variables intensivas como T , P y los valores molares.

2.29 Solución: La ecuación de los gases ideales establece que $PV = nRT$. Por tanto podemos escribir

$$V = n \frac{RT}{P} = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{P}$$

Vemos que V es función de T, P y es una función homogénea de grado uno en las variables número de moles n_1, n_2, \dots . Por tanto podemos escribir

$$\sum_i \left(\frac{\partial V(T, P, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i} \right)_{T,P} n_i = V(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

y por comparación de las dos ecuaciones deducimos que

$$\sum_i v_i n_i = V(T, P, n_1, n_2, \dots) = \sum_i n_i \cdot \left(\frac{RT}{P} \right)$$

e identificando coeficientes en ambos miembros de la igualdad tenemos

$$v_i = \left(\frac{\partial V(T, P, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \frac{RT}{P}, \text{ para } i \in [1, \dots, j]$$

que evidencia que los volúmenes específicos molares son función de las variables intensivas T y P y que son, por tanto, variables intensivas, que toman el mismo valor para los j componentes.

2.30 Solución: Al considerar la diferencial total de la energía interna, tenemos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{V,T} d\xi$$

como $dE = dQ - PdV$, deducimos

$$dQ = C_{V,\xi} dT + l_{T,\xi} dV - r_{T,V} d\xi$$

con

$$l_{T,\xi} - P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi}$$

que expresa el calor por unidad de aumento del volumen para mantener constantes la temperatura y la composición de la mezcla. Como en los gases perfectos E es independiente del V , tenemos

$$l_{T,\xi} = P$$

2.31 Solución: Como $dQ = -r_{T,V} d\xi$, a T, V constantes, el calor liberado por el sistema $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

viene dado por

$$-Q_{T,V} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} r_{T,V} d\xi = r_{T,V} \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi = r_{T,V} (\xi_2 - \xi_1) = r_{T,V}$$

puesto que $\xi_2 - \xi_1 = 1$, que en nuestro caso supone que se han formado 2 moles de NH_3 y el avance ha sido 1. Si $r_{T,V} \neq \text{cte}$, entonces el calor liberado por el sistema en cada paso será un valor medio de $r_{T,V}$ entre los estados inicial y final.

2.32 Solución: Como la ecuación de estado ahora es $E = E(T, P, \xi)$, tenemos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

Ahora como V no es una variable independiente, tenemos

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

Como $dQ = dE - PdV$, tenemos

$$dQ = C_{P,\xi} dT + h_{T,\xi} dP - r_{T,P} d\xi$$

siendo

$$\begin{aligned} C_{P,\xi} &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,\xi} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} \\ h_{T,\xi} &= \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T,\xi} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} \\ -r_{T,P} &= \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} \end{aligned}$$

2.33 Solución: La entalpía se define como $H = E + PV$, con lo que el primer principio se escribe como

$$dQ = dE - PdV = dH - PdV - VdP + PdV = dH - VdP$$

Como $H = H(T, P, \xi)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

por tanto

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\xi} - V \right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

de forma que

- Capacidad calorífica a presión y composición constantes: $C_{P,\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi}$
- Calor de compresión a temperatura y composición constantes: $h_{T,\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\xi} - V$
- Calor de reacción a T y P constantes: $-r_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

2.34 Solución: Como

$$h_{T,\xi} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T,\xi} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi}$$

Como para un gas ideal la energía interna es independiente de la presión, tenemos

$$h_{T,\xi} = P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi}$$

y haciendo uso de la ley de los gases ideales $PV = nRT$, tenemos

$$h_{T,\xi} = P \left(\frac{\partial \frac{nRT}{P}}{\partial P} \right)_{T,\xi} = - \left(\frac{nRT}{P} \right) = -V$$

2.35 Solución: Partimos de las variables T, V y ξ , con lo que

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi$$

Pero para las variables T, P y ξ , tenemos

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

que sustituida en la ecuación anterior nos proporciona

$$\begin{aligned} dE = & \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,\xi} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right] dT \\ & + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP \\ & + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right] d\xi \end{aligned}$$

y como para las variables T, P y ξ también tenemos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

con lo que por comparación de las dos últimas expresiones y la identificación con los coeficientes térmicos, tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,\xi} &= C_{P,\xi} = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,\xi} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right] = C_{V,\xi} + l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} \\ \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T,\xi} &= h_{T,\xi} = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} = l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} \\ \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T,P} &= r_{T,P} = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right] = r_{T,V} - l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} \end{aligned}$$

2.36 Solución: Los gases ideales satisfacen la ecuación de estado $PV = nRT$, por tanto

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} = \frac{nR}{P}$$

y por otro lado, para un gas ideal $l_{T,\xi} = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\xi}}_0 + P = P$, por tanto

$$C_{P,\xi} = C_{V,\xi} + l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} = C_{V,\xi} + P \cdot \frac{nR}{P} = C_{V,\xi} + nR$$

2.37 Solución: Para un gas ideal la ecuación de estado viene dada por $PV = \frac{nRT}{P}$, por tanto

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \frac{RT}{P} \frac{\partial n}{\partial \xi} = \frac{RT}{P} \nu$$

siendo $\nu = \sum \nu_i$, suma de los coeficientes estequiométricos de los componentes. Como para un gas ideal $l_{T,\xi} = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\xi}}_0 + P = P$, tenemos,

$$r_{T,P} = r_{T,V} - l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P} = r_{T,V} - P \frac{RT}{P} \nu = r_{T,V} - \nu RT$$

Para la reacción $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, tenemos $\nu = 2 - 4 - 1 = -2$

$$r_{T,P} = r_{T,V} - \nu RT = r_{T,V} - (-2)RT = r_{T,V} + 2RT$$

2.38 Solución: Si derivamos con respecto a la temperatura a volumen y composición constantes y presión y composición constantes, respectivamente, en ambos miembros de las dos ecuaciones tenemos

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial r_{T,V}}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial C_{V,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,V} \\ -\left(\frac{\partial r_{T,V}}{\partial T}\right)_{P,\xi} &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial C_{P,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,P} \end{aligned}$$

2.39 Solución: Si derivamos en ambos miembros de la ecuación que relaciona la capacidad calorífica con las capacidades caloríficas molares de los componentes de una mezcla, tenemos

$$\left(\frac{\partial C_{P,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \left(\frac{\partial C_{P,\xi}}{\partial n_i}\right)_{T,P} \cdot \frac{dn_i}{d\xi} = \sum_i \nu_i \bar{C}_{P,i}$$

Ahora bien, a partir de la ecuación de Kirchhoff tenemos

$$-\left(\frac{\partial r_{T,V}}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \left(\frac{\partial C_{P,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{C}_{P,i}$$

con lo que el calor de reacción a una temperatura cualquiera lo podemos obtener a partir de las capacidades caloríficas específicas molares a presión constante de los componentes de una mezcla.

2.40 Solución: Si obtenemos el calor de reacción mediante integración de la variación de la misma con la temperatura, a partir de la tabla del enunciado, obtenemos las expresiones incluidas en la Tabla 2.2 y para el calor de la reacción tenemos

$$\begin{aligned} r_{T,V} &= -(\bar{C}_{P,NH_3} - \bar{C}_{P,H_2} - \bar{C}_{P,N_2}) \\ &= r_{298.15,V} + 20.015 T - \frac{0.04875}{2} T^2 + \frac{1.9298 \cdot 10^{-4}}{3} T^3 + \frac{1.9840 \cdot 10^{-7}}{4} T^4 \end{aligned}$$

Las constantes de integración están agrupadas en $r_{298.15,V}$ y aplicando la expresión a $T = 298.15$ K para la que conocemos que $r_{T,V} = 45.9$ kJ, obtenemos $r_{298.15,V} = -39146.03$ J mol⁻¹. De modo que, finalmente

$$r_{T,V} = -39146.03 + 20.015 T - \frac{0.04875}{2} T^2 + \frac{1.9298 \cdot 10^{-4}}{3} T^3 + \frac{1.9840 \cdot 10^{-7}}{4} T^4$$

En una simple hoja de cálculo podemos llevar a cabo las operaciones y obtener el valor corres-

pondiente a 800 K que es $r_{T,V} = -58070,77 \text{ J mol}^{-1}$.

Tabla 2.2 Calor molar de reacción.

Gas	$r_{T,V}(\text{J mol}^{-1})$
H ₂	$22.66T + \frac{0.04381}{2} T^2 - \frac{1.0835}{3} \frac{10^{-4}}{T} T^3 + \frac{1.1710}{4} \frac{10^{-7}}{T^4} T^4 + r_{298.15,V}(\text{H}_2)$
N ₂	$30.81 T - \frac{0.01187}{2} T^2 + \frac{2.3968}{3} \frac{10^{-5}}{T} T^3 - \frac{1.1176}{4} \frac{10^{-8}}{T^4} T^4 + r_{298.15,V}(\text{N}_2)$
NH ₃	$29.29 T + \frac{0.01103}{2} T^2 + \frac{4.2446}{3} \frac{10^{-5}}{T} T^3 - \frac{2.7706}{4} \frac{10^{-8}}{T^4} T^4 + r_{298.15,V}(\text{NH}_3)$

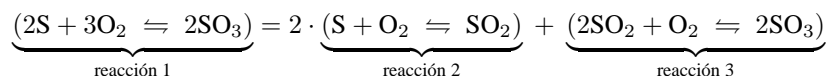
2.41 Solución: Si definimos entalpía molar específica mediante

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

entonces podemos escribir

$$r_{T,P} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P} \underbrace{\frac{dn_i}{d\xi}}_{\nu_i} = - \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

2.42 Solución: Examinando las reacciones vemos que



Esto quiere decir que los coeficientes estequiométricos de la reacción 1 son una combinación lineal de los coeficientes de las reacciones 2 y 3. De forma que

$$\nu_{i1} = 2\nu_{i2} + \nu_{i3}$$

y como $r_{T,P} = - \sum_i \nu_i \bar{H}_i$, tenemos

$$\begin{aligned} r_{T,P}(\text{reacción 1}) &= - \sum_i \nu_{i1} \bar{H}_i = 2 \underbrace{\sum_i \nu_{i2} \bar{H}_i}_{r_{T,P}(\text{reacción 2})} + \underbrace{\sum_i \nu_{i3} \bar{H}_i}_{r_{T,P}(\text{reacción 3})} \\ &= 2r_{T,P}(\text{reacción 2}) + r_{T,P}(\text{reacción 3}) \end{aligned}$$

2.43 Solución: La que corresponde a una diferencial exacta, es decir $\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i$, por tanto en un itinerario cíclico, se cumplirá

$$\oint dU = U_f - U_f = 0$$

2.44 Solución: Tanto en el caso del trabajo como del calor, no se trata de diferenciales exactas, puesto que son funciones de línea o de camino y no son funciones de estado. Por tanto en el caso del motor de explosión es correcto hablar de la transformación de la energía química contenida en los enlaces de las moléculas de combustible que como consecuencia de la reacción de combustión al adicionar oxígeno, liberan CO₂ H₂O y una cantidad de energía térmica que se convierte en mecánica y esto supone un flujo de trabajo desde el motor hacia el medio. El motor tiene capacidad de efectuar trabajo, pero en modo alguno contiene trabajo. Del mismo modo un

frigorífico tiene capacidad de extraer calor del interior y liberarlo en el medio exterior, pero no contiene calor sino solamente capacidad de extraerlo. En cambio la energía es una función de estado y se posee. Precisamente después de la operación de los sistemas motor de explosión y frigorífico, por ejemplo, tanto el sistema como el medio contienen una energía. La energía no es una función de camino, sino una diferencial exacta.

2.45 Solución: De la definición de capacidad calorífica $C = \frac{dQ}{dT}$, tenemos,

$$Q_P = \int_{T_i^{\text{sistema}}}^{T_f^{\text{sistema}}} C_P^{\text{sistema}}(T) dT = - \int_{T_i^{\text{medio}}}^{T_f^{\text{medio}}} C_P^{\text{medio}}(T) dT$$

Si suponemos que la capacidad calorífica del medio no depende de la temperatura, como ocurre con el agua, tenemos

$$Q_P = -C_P^{\text{medio}} \Delta T = -5 \text{ kg } 10^3 \text{ g kg}^{-1} \cdot 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 22 \text{ K} = -459.8 \text{ kJ}$$

2.46 Solución: En un proceso a presión constante, al suministrar calor el sistema se expande conforme su temperatura aumenta, con lo que el sistema está efectuando un trabajo contra el medio. De esta forma no todo el calor que se le está suministrando se está empleando en el aumento de energía interna. Por el contrario si se suministra calor y el proceso se efectúa a volumen constante, todo el calor se emplea en el aumento de energía interna, puesto que, ahora, el sistema no efectúa trabajo contra el medio. En resumen, la temperatura alcanzada en el proceso a presión constante es inferior a la alcanzada en el proceso a volumen constante, para una cantidad de calor suministrada.

2.47 Solución: Puesto que tanto en líquidos como en sólidos el volumen aumenta con la temperatura en un proceso a presión constante aumenta el volumen al suministrar calor desde el exterior del sistema, con lo que el sistema emplea parte de la energía suministrada en efectuar un trabajo contra el medio exterior y por ello $C_P > C_V$. Una excepción notable a resaltar es el agua que entre 0° y 4° en el que el volumen decrece al aumentar la temperatura o viceversa y, por tanto, en este intervalo se cumplirá $C_P < C_V$.

2.48 Solución: Se trata de un proceso cíclico, puesto que partiendo del punto inicial P_1, V_1, T , retornamos al mismo, tras una expansión isotérmica y una posterior compresión isotérmica. El trabajo viene dado por la suma del trabajo desarrollado en cada una de las etapas.

$$\begin{aligned} W &= \sum_i \int_i -P_{\text{externa}} \Delta V = W_{\text{expansión}} + W_{\text{compresión}} \\ &= -P_2(V_2 - V_1) - P_1(V_1 - V_2) = -(P_2 - P_1) \cdot (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

y puesto que $P_2 < P_1$ y $V_2 < V_1$, se cumplirá $\therefore W > 0$

2.49 Solución: Como se ha de cumplir que la presión debe satisfacer la condición $P = P_{\text{externa}}$ es preciso que la presión cambie según se trate de compresión o de expansión. El trabajo de expansión viene dado por

$$W_{\text{expansión}} = - \int_i^f P_{\text{externa}} \Delta V = - \int_i^f P dV = -nRT \int_i^f \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

y el de compresión viene dado por

$$W_{\text{compresión}} = - \int_f i P_{\text{externa}} \Delta V = - \int_f i P dV = -nRT \int_f i \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_i}{V_f}$$

De forma que el trabajo total efectuado viene dado por

$$\begin{aligned} W_{\text{total}} &= W_{\text{expansión}} + W_{\text{compresión}} \\ &= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} - nRT \ln \frac{V_i}{V_f} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} + nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \end{aligned}$$

2.50 Solución: Determinamos primeramente la temperatura, después el volumen final y conocidos los dos volúmenes y la temperatura el trabajo realizado. Como se trata de un gas ideal, tenemos,

$$\begin{aligned} T &= \frac{P_{\text{inicial}} V_{\text{inicial}}}{nR} = \frac{20 \text{ bar } 5 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \cdot 10^{-2} \text{ l bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1202.79 \text{ K} \\ V_{\text{final}} &= \frac{nRT}{P_{\text{final}}} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \cdot 10^{-2} \text{ l bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1202.79 \text{ K}}{2 \text{ bar}} = 50 \text{ l} \end{aligned}$$

Así pues, el trabajo realizado viene dado por

$$\begin{aligned} W &= -nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} \\ &= -1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1202.79 \text{ K} \cdot \ln \frac{50}{5} = -23.027 \cdot 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

2.51 Solución: Si el proceso tiene lugar en una sola etapa reversible, el trabajo viene dado por

$$W_{\text{una etapa}} = -P_{\text{externa}} \cdot \Delta V = -2, \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \cdot (501 - 51) \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{l}} = -9 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Como el proceso es isoterma la temperatura siempre es la misma, 1202.79 K. Si consideramos dos etapas calculamos el volumen final en cada etapa. Así para la presión externa de 10 bar tenemos

$$V_{\text{intermedio}} = \frac{nRT}{P_{\text{intermedia}}} = \frac{8.3145 \cdot 10^{-2} \text{ l bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 1202.79 \text{ K}}{10 \text{ bar}} = 101$$

Para la segunda etapa la presión es la final del proceso global.

$$\begin{aligned} W_{\text{dos etapas}} &= - \sum \int_1^2 P_{\text{externa}}^{(i)} \cdot \Delta V_i \\ &= -10, \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \cdot (101 - 51) \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{l}} \\ &\quad - 2, \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \cdot (501 - 101) \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{l}} \\ &= -13 \cdot 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

en la Tabla 2.3 se incluyen los datos correspondientes a los diferentes procesos de etapas. Podemos apreciar como nos vamos aproximando progresivamente al proceso reversible conforme el número de etapas aumenta y para ello hemos considerado un número de etapas creciente y, por tanto, un incremento en la presión cada vez menor. Así incluimos en la Tabla 2.3 los resultados obtenidos empleando una hoja de cálculo en la que hemos programado una columna (supongamos la S) con las presiones externas de las diferentes etapas, otra columna que calcula los volúmenes que corresponden a la presión de cada etapa, por ejemplo

$$(T2 = 8,3145 * POTENCIA(10; -2) * 1202,79 / S2)$$

y una tercera columna que calcula el trabajo de cada etapa

$$(U2 = -S2 * POTENCIA(10; 5) * (T2 - T1))$$

para después sumar todas la columna U para obtener el trabajo total. Los últimos datos de la Tabla 2.3 corresponden a 73, 181, 361 y 1801 etapas que suponen incrementos en la presión de una etapa a otra de 0.25, 0.1, 0.05 y 0.01. Podemos ver que convergen hacia el valor correspondiente al proceso reversible en la Figura 2.5, donde hemos incluido una representación del trabajo en los procesos multietapas y también se incluye el correspondiente valor para el proceso reversible.

Tabla 2.3 Expansión irreversible multietapa.

Etapas	W_{global}	Presión (bar)/Volumen (l)				
2	-13.00 10^3 J	10/10	2/50			
3	-14.78 10^3 J	14/7.14	8/12.5	2/50		
6	-17.90 10^3 J	17/5.88	14.8/7.14	11/9.09	8/12.5	5/20
9	-19.29 10^3 J	18/5.56	16/6.25	14/7.14	12/8.33	10/10
20	-20.97 10^3 J	19/5.26	18/5.56	17/5.88	16/6.25	15/6.67
		14/7.14	13/7.69	12/8.33	11/9.09	10/11.11
		9/12.5	8/10	7/14.29	6/16.67	5/20
		4/25	3/33.34	2/50		
73	-22.48 10^3 J					
181	-22.80 10^3 J					
361	-22.91 10^3 J					
1801	-23.00 10^3 J					
∞	-23.027 10^3 J					

2.52 Solución: Como se trata de un gas ideal no tienen lugar interacciones entre las moléculas que lo constituyen. Por tanto, U no es función de V y $\Delta U = \Delta U(T)$, es decir, solamente es función de T , al pasar de un estado a otro $V_{\text{inicial}}, T_{\text{inicial}} \rightleftharpoons V_{\text{final}}, T_{\text{final}}$.

2.53 Solución: Si C_V es constante en el intervalo $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$ podemos escribir $\Delta U = C_V(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$, que es la relación que liga ΔU con T . Como en el caso de los gases ideales ΔU solo es función de la temperatura, la expresión será igualmente válida aún cuando cambie el volumen, puesto que la variación de volumen no afecta la energía interna, sino solamente la temperatura. Luego siempre y cuando $C_V = \text{cte}$ en el intervalo de temperaturas considerado, la relación es válida.

2.54 Solución: Como la definición de entalpía es $H = U + PV$, tenemos $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta H(T)$, ya que $\Delta U = \Delta U(T)$ para un gas ideal y $\Delta(PV) = \Delta(nRT) = f(T)$, donde hemos hecho uso de la ley del gas ideal.

2.55

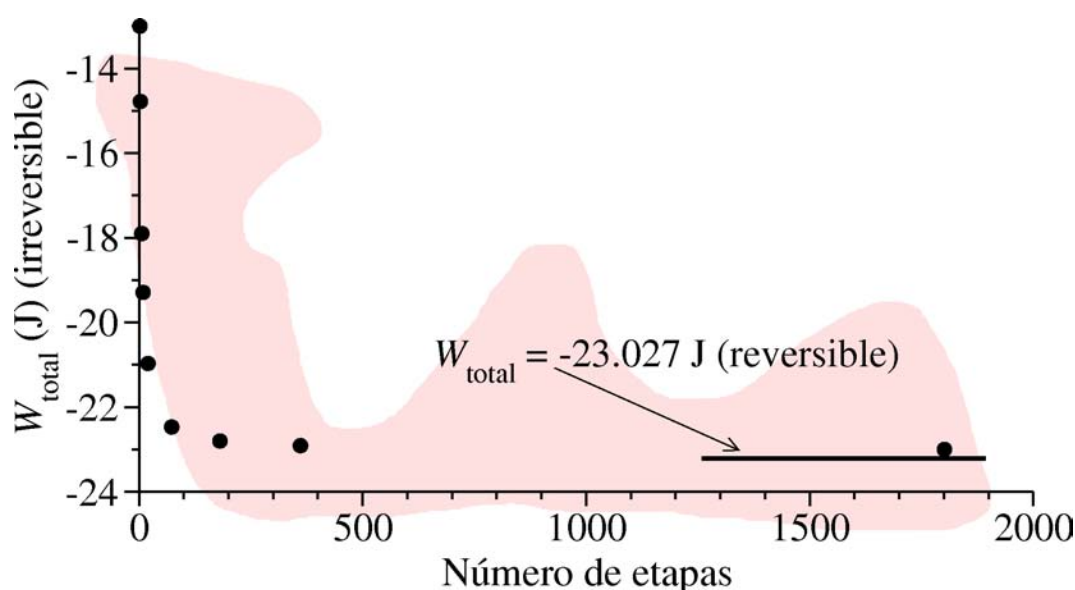


Figura 2.5

Solución: En un proceso a presión constante se cumple

$$dU = \delta Q_P - P_{\text{externa}} dV = \delta Q_P - P dV$$

e integrando para un proceso que tiene lugar entre los estados inicial y final, tenemos

$$\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} dU = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \delta Q_P - \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} P_{\text{externa}} dV = Q_P - (P_{\text{final}} V_{\text{final}} - P_{\text{inicial}} V_{\text{inicial}})$$

de donde deducimos que

$$Q_P = (U_{\text{final}} + P_{\text{final}} V_{\text{final}}) - (U_{\text{inicial}} + P_{\text{inicial}} V_{\text{inicial}})$$

con lo que si no hay cambio de presión y se trata de un gas ideal para el que la entalpía no depende más que de la temperatura, tenemos $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = Q_P$

2.56 Solución: Si C_P es constante en el intervalo $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$ podemos escribir $\Delta H = C_P(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$, que es la relación que liga ΔH con T . Como en el caso de los gases ideales ΔH solo es función de la temperatura, la expresión será igualmente válida aún cuando cambie la presión, puesto que la variación de presión no afecta la energía interna, sino solamente la temperatura. Luego siempre y cuando $C_P = \text{cte}$ en el intervalo de temperaturas considerado, la relación es válida.

2.57 Solución: Como se trata de un proceso a presión constante $\Delta H = C_P(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) = Q_P$, de modo que $T_{\text{final}} = T_{\text{inicial}} + \frac{Q_P}{C_P}$, de donde deducimos $Q_P = I^2 R t = P \cdot t = 2400 \text{ J s}^{-1} \cdot 1 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1} = 144000 \text{ J}$. Por tanto

$$T_{\text{final}} = 298.15 \text{ K} + \frac{144000}{75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{18.02 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}}$$

$$= 298.15 + 34.52 = 332.67 \text{ K} = 59.53 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

donde hemos supuesto que la densidad no varía.

- 2.58 Solución:** Como se trata de un proceso a presión constante, la densidad no varía y el punto de ebullición es 100°C , entonces $\Delta H = C_P(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) = Q_P$, de modo que precisamos aplicar un calor

$$Q_P = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{18.02 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \cdot (373.15 - 273.15) \\ = 412908.79 \text{ J}$$

de donde deducimos $Q_P = I^2 R t = P \cdot t = 2400 \text{ J} \cdot t = 412908.79 \text{ J}$. Por tanto

$$t = \frac{412908.79}{2400} = 172.04 \text{ s} = 2 \text{ min } 52.04 \text{ s}$$

- 2.59 Solución:** Puesto que se trata de un proceso isotérmico, tanto $\Delta U = 0$ como $\Delta H = 0$. Al mantenerse constante la presión, solamente cambia el volumen, por tanto

$$W = -Q_P = -P(V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) \\ = -2 \text{ atm} \cdot (-20) \text{ m}^3 \cdot 10^{-3} = 2 \text{ atm } 101325 \text{ Pa atm}^{-1} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4053 \text{ J}$$

- 2.60 Solución:** Como el proceso es adiabático, $Q = 0$ y $\Delta U = 0$, por tanto se cumple

$$\Delta U = n\bar{C}_V (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) = -P_{\text{externa}} (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}})$$

Como suponemos que se trata de un gas ideal, tenemos

$$n\bar{C}_V (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) = -P_{\text{externa}} (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) \\ = -nR P_{\text{externa}} \left(\frac{T_{\text{final}}}{P_{\text{final}}} - \frac{T_{\text{inicial}}}{P_{\text{inicial}}} \right)$$

y reagrupando términos tenemos

$$T_{\text{final}} \left(n\bar{C}_V + \frac{nR P_{\text{externa}}}{P_{\text{final}}} \right) = T_{\text{inicial}} \left(n\bar{C}_V + \frac{nR P_{\text{externa}}}{P_{\text{inicial}}} \right)$$

con lo que

$$T_{\text{final}} = T_{\text{inicial}} \left(\frac{n\bar{C}_V + \frac{nR P_{\text{externa}}}{P_{\text{inicial}}}}{n\bar{C}_V + \frac{nR P_{\text{externa}}}{P_{\text{final}}}} \right) = T_{\text{inicial}} \left(\frac{\bar{C}_V + \frac{R P_{\text{externa}}}{P_{\text{inicial}}}}{\bar{C}_V + \frac{R P_{\text{externa}}}{P_{\text{final}}}} \right) \\ = 293.15 \text{ K} \left(\frac{5/2 R + \frac{R \cdot 1 \text{ atm}}{2}}{5/2 R + \frac{R \cdot 1 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}} \right) = 293.15 \text{ K} \left(\frac{5/2 + 0.5}{5/2 + 1} \right) \\ = 293.15 \cdot 0.8571 \text{ K} = 251.27 \text{ K}$$

- 2.61 Solución:** Determinamos en primer lugar el trabajo asociado al proceso de expansión isoterma y reversible. En este caso, al no cambiar la temperatura, se cumple $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$, con lo que, según el primer principio, se cumple $Q = -W$. Ahora bien, como se trata de un proceso reversible consideramos que los pasos de integración son suficientemente pequeños como para considerarlos infinitesimales y que se cumple que $P = P_{\text{externa}}$, de forma que

$$W = - \int P_{\text{externa}} dV = - \int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

donde hemos tenido en cuenta que es un proceso isoterma y por tanto podemos sacar de la integral la temperatura y hemos hecho uso de la ecuación de los gases ideales para relacionar la presión con el volumen. El volumen inicial es de 22.4 l, según el enunciado y el volumen

final lo obtenemos a partir de la ley de los gases ideales

$$V_{\text{final}} = \frac{P_{\text{inicial}} V_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 22.4 \text{ l}}{1 \text{ atm}} = 44.8 \text{ l}$$

Sustituyendo los valores numéricos de las diferentes variables y constantes, tenemos

$$W = -1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln \frac{44.8}{22.4} = -1718 \text{ J}$$

Ahora procedemos a efectuar el cálculo para el proceso adiabático reversible. En este caso $Q = 0$, de forma que $\Delta U = W$ y al ser reversible $C_V dT = -P_{\text{externa}} dV$. Como los pasos de integración los consideramos infinitesimales podemos suponer, al igual que en el caso anterior, que en cada paso la presión se iguala a la externa, de forma que tenemos

$$\int_{T_{\text{inicial}}}^{T_{\text{final}}} C_V \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_{\text{inicial}}}^{V_{\text{final}}} \frac{dV}{V}$$

de forma que

$$C_V \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = -nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

de donde obtenemos

$$\ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = -\frac{nR}{C_V} \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

donde $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$. Haciendo uso de la relación $C_P - C_V = nR$ y expresando el volumen en función de presión y temperatura, podemos escribir una expresión equivalente

$$\ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = -\frac{(\gamma - 1)}{\gamma} \ln \frac{P_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}}$$

que, en nuestro caso nos proporciona $T_{\text{final}} = 298.15 \text{ K} \cdot e^{-\frac{2}{5} \ln 2} = 225.95 \text{ K}$. Así, conocida la temperatura final alcanzada podemos obtener el trabajo realizado

$$\begin{aligned} W &= n\bar{C}_V(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) = 1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (225.95 - 298.15) \\ &= -900.46 \text{ J} \end{aligned}$$

2.62 Solución: Como se trata de un proceso adiabático y la relación entre la temperatura y la presión viene dada por

$$\ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = -\frac{(\gamma - 1)}{\gamma} \ln \frac{P_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}}$$

A partir de la relación $\bar{C}_P - \bar{C}_V = nR$, tenemos

$$\gamma - 1 = \frac{R}{\bar{C}_V}$$

por tanto $\gamma = 1 + \frac{8.3145}{28.86} = 1.2881$. Finalmente

$$T_{\text{final}} = T_{\text{inicial}} e^{-\frac{(\gamma - 1)}{\gamma} \ln \frac{P_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}}}$$

Efectuando los cálculos para las altitudes correspondientes a las dos poblaciones tenemos

$$T_{3000 \text{ m}} = T_{2800 \text{ m}} e^{-\frac{(0.2881)}{1.2881} \ln \frac{0.79}{0.72}} = 283 \text{ K}$$

$$T_{3800 \text{ m}} = T_{2800 \text{ m}} e^{-\frac{(0.2881)}{1.2881} \ln \frac{0.79}{0.56}} = 267 \text{ K}$$

En Blanca de Abajo, con una temperatura de 283 K se puede esperar que llueva, mientras que en Blanca de Arriba con una temperatura de 267 K es de esperar que nieve si precipita.

2.63 Solución: Como se trata de un proceso adiabático, $Q = 0$ y $\Delta U = W$, es decir

$$\Delta U = n\bar{C}_V(T_f - T_i) = -P_{\text{externa}}(V_f - V_i) = nRP_{\text{externa}}\left(\frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i}\right)$$

donde hemos hecho uso de la ley de los gases ideales. Haciendo operaciones tenemos

$$\begin{aligned} T_f &= T_i \left(\frac{\bar{C}_V + \frac{RP_{\text{externa}}}{P_i}}{\bar{C}_V + \frac{RP_{\text{externa}}}{P_f}} \right) = 277.15 \text{ K} \cdot \left(\frac{3/2R + \frac{R \cdot 1 \text{ atm}}{1.25 \text{ atm}}}{3/2R + \frac{R \cdot 1 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}} \right) \\ &= 277.15 \text{ K} \left(\frac{2.3}{2.5} \right) = 254.78 \text{ K} = -18.37^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Al abrir la botella sale un poco de gas. La cantidad de gas que sale es el necesario para que la presión se iguale a la externa. Es decir, inicialmente teníamos un número de moléculas por unidad de volumen

$$\frac{n_i}{V_i} = \frac{P_i}{RT_i} = \frac{1.25 \text{ atm}}{0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 277.15 \text{ K}} = 0.055 \text{ mol l}^{-1}$$

Tras el proceso de expansión adiabática se alcanza el equilibrio al igualar la presión a la presión exterior de 1 atm. El número de moléculas por unidad de volumen viene dado por

$$\frac{n_f}{V_f} = \frac{P_f}{RT_f} = \frac{1 \text{ atm}}{0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 254.78 \text{ K}} = 0.0478 \text{ mol l}^{-1}$$

Por tanto, este número de moléculas por unidad de volumen es el que habrá encerrado en la botella cuando calentemos suavemente hasta alcanzar los 4°C , por lo que la presión que alcanzará será la correspondiente a

$$P_{4^\circ\text{C}} = R \cdot T_{4^\circ\text{C}} \cdot \frac{n_f}{V_f} = 0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 277.15 \text{ K} \cdot 0.0478 \text{ mol l}^{-1} = 1.086 \text{ atm}$$