

Pauta Control N°1

P.1 A partir de la definición de la entalpía ($H = E + PV$) y la 1ª ley de la termodinámica, derive una expresión para el cambio de entalpía (ΔH) desde la temperatura T_1 a la temperatura T_2 , para n moles de un gas ideal, en un proceso adiabático.

Solución.

- **Opción 1 (Diferenciales):** dado que se trata de un gas ideal, podemos reescribir la entalpía como:

$$H = E + nRT$$

escribiendo de forma diferencial esta ecuación tenemos

$$dH = dE + nRdT$$

y dado que $dE = n\bar{C}_V dT$,

$$dH = n\bar{C}_V dT + nRdT = n(\bar{C}_V + R)dT$$

como $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$, si integramos podemos concluir

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n\bar{C}_P dT \Rightarrow \Delta H = n\bar{C}_P(T_2 - T_1)$$

esto es válido sólo si n y \bar{C}_P son constantes.

- **Opción 2 (Derivadas Parciales):** Primero suponemos que $H = H(T, P)$, luego

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Por otro lado, usando gases ideales podemos escribir la entalpía como:

$$H = E(T)^1 + PV = E(T) + nRT = H(T)$$

lo que implica que $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$, es decir,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT = n\bar{C}_P dT$$

si n y \bar{C}_P son constantes, concluimos que

$$\Delta H = n\bar{C}_P \Delta T$$

Asignación de Puntaje:

- **-0,5 pt.** si no se menciona que n o \bar{C}_P son constantes, al momento de integrar.
- Si partieron de $dH = n\bar{C}_P dT$, **no tienen puntaje**, ya que esto estaba en sus formularios.

¹El modelo de gas ideal establece $E = E(T)$.

P.2 El Ciclo de Diesel, una idealización del motor Diesel, consta de las siguientes fases:

- **Compresión**, proceso adiabático de $a \rightarrow b$.
- **Combustión**, proceso isobárico de $b \rightarrow c$, se aporta calor Q_P .
- **Expansión**, proceso adiabático de $c \rightarrow d$, hasta el volumen inicial.
- **Última etapa**, proceso isocórico de $d \rightarrow a$, se genera calor Q_V .

- (i) Grafique el ciclo descrito (**1 pto.**)
 (ii) Calcule W , Q y ΔE para cada etapa (**2 ptos.**)
 (iii) Determine W , Q y ΔE para el ciclo completo (**1 pto.**)
 (iv) Demuestre que la eficiencia de este ciclo es (**2 ptos.**):

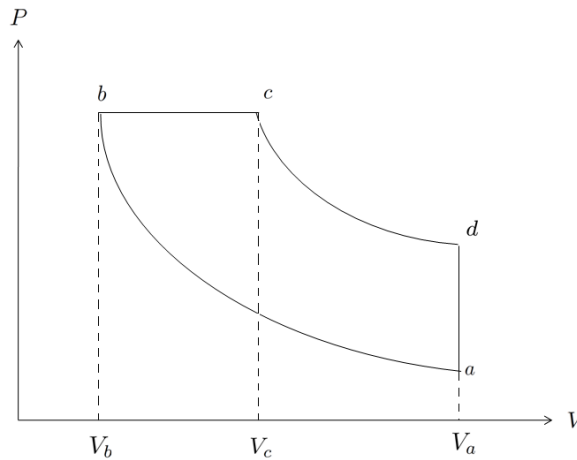
$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left[\frac{r_v^\gamma - 1}{\gamma(r_v - 1)} \right]$$

donde

$$r = \frac{V_a}{V_b} \text{ y } r_v = \frac{V_c}{V_b}$$

Solución.

- (i) Si $P_d > P_a$, el gráfico del ciclo sería



(1 pt.)

- (ii) Haciendo el cálculo para cada etapa, tenemos:

$a \rightarrow b$ (adiabático)

$$Q_{ab} = 0 \Rightarrow \Delta E_{ab} = -W_{ab}$$

$$\Delta E_{ab} = -W_{ab} = n\bar{C}_V(T_b - T_a) = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_b V_b - P_a V_a) \quad (0,5 \text{ pt.})$$

$b \rightarrow c$ (isobárico)

$$W_{bc} = P_b(V_c - V_b) = P_c(V_c - V_b)$$

$$\Delta E_{bc} = n\bar{C}_V(T_c - T_b) = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_c V_c - P_b V_b) = \frac{P_b \bar{C}_V}{R}(V_c - V_b)$$

$$Q_{bc} = \Delta H_{bc} = n\bar{C}_P(T_c - T_b) = \frac{\bar{C}_P}{R}(P_c V_c - P_b V_b) = \frac{P_b \bar{C}_P}{R}(V_c - V_b) \quad (0,5 \text{ pt.})$$

$c \rightarrow d$ (adiabático)

$$Q_{cd} = 0 \Rightarrow \Delta E_{cd} = -W_{cd}$$

$$\Delta E_{cd} = -W_{cd} = n\bar{C}_V(T_d - T_c) = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_d V_d - P_c V_c) \quad (0,5 \text{ pt.})$$

$d \rightarrow a$ (isocórico)

$$W_{da} = 0 \Rightarrow \Delta E_{da} = Q_{da}$$

$$\Delta E_{da} = Q_{da} = n\bar{C}_V(T_a - T_d) = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_a V_a - P_d V_d) = \frac{V_a \bar{C}_V}{R}(P_a - P_d) \quad (0,5 \text{ pt.})$$

(iii) Calculamos el trabajo del ciclo de la siguiente forma: $W_{ciclo} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}$, luego

$$W_{ciclo} = n\bar{C}_V(T_a - T_b) + (P_c V_c - P_b V_b) + n\bar{C}_V(T_c - T_d) \quad (0,3 \text{ pt.})$$

de la misma manera calculamos el calor del ciclo,

$$Q_{ciclo} = n\bar{C}_P(T_c - T_b) + n\bar{C}_V(T_a - T_d) \quad (0,3 \text{ pt.})$$

finalmente calculamos el cambio de energía interna del ciclo,

$$\Delta E_{ciclo} = n\bar{C}_V(T_b - T_a) + n\bar{C}_V(T_c - T_b) + n\bar{C}_V(T_d - T_c) + n\bar{C}_V(T_a - T_d) = 0 \quad (0,4 \text{ pt.})$$

(iv) Dado que la eficiencia se define como

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_{abs}} = \frac{Q_{abs} - |Q_{ced}|}{Q_{abs}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{abs}} \quad (0,2 \text{ pt.})$$

Como se absorbe calor en la combustión, $Q_{abs} = Q_P$

$$Q_{abs} = n\bar{C}_P(T_c - T_b) = \frac{P_b \bar{C}_P}{R}(V_c - V_b)$$

Dado que se cede calor en la última etapa, $Q_{ced} = Q_V$

$$Q_{ced} = n\bar{C}_V(T_a - T_d) = \frac{V_a \bar{C}_V}{R}(P_a - P_d)$$

Reemplazando en (1), y dado que $\gamma = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V}$

$$\eta = 1 - \frac{\frac{V_a \bar{C}_V}{R}(P_d - P_a)}{\frac{P_b \bar{C}_P}{R}(V_c - V_b)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_a}{V_c - V_b} \left[\frac{P_d}{P_c} - \frac{P_a}{P_b} \right] \quad (0,4 \text{ pt.})$$

Ahora usemos la condición de adiabaticidad, $PV^\gamma = k$

$$P_a V_a^\gamma = P_b V_b^\gamma \Rightarrow \frac{P_a}{P_b} = \left(\frac{V_b}{V_a} \right)^\gamma \quad (0,2 \text{ pt.})$$

$$P_c V_c^\gamma = P_d V_d^\gamma \Rightarrow \frac{P_d}{P_c} = \left(\frac{V_c}{V_a} \right)^\gamma \quad (0,2 \text{ pt.})$$

Reemplazando en (2)

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_a}{V_c - V_b} \left[\left(\frac{V_c}{V_a} \right)^\gamma - \left(\frac{V_b}{V_a} \right)^\gamma \right] \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{V_a^{\gamma-1}} \left[\frac{V_c^\gamma - V_b^\gamma}{V_c - V_b} \right] \cdot \frac{V_b^{\gamma-1}}{V_b^{\gamma-1}} \\ &= 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left[\frac{V_c^\gamma - V_b^\gamma}{\gamma V_b^\gamma \left(\frac{V_c}{V_b} - 1 \right)} \right] \\ &= 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left[\frac{r_v^\gamma - 1}{\gamma(r_v - 1)} \right] \end{aligned}$$

(1 pt.)

P.3 Demuestre, mediante un cálculo basado en principios termodinámicos, que un vaso de agua inicialmente a 20°C , con una capacidad calórica de $1200 \text{ (J/}^{\circ}\text{K)}$ en una pieza a 20°C no puede espontáneamente extraer calor de la pieza y elevar su temperatura a 50°C .

Solución. Sabemos que la entropía cumple 2 condiciones:

- $\Delta S_{universo} = \Delta S_{entorno} + \Delta S_{sistema}$
- $\Delta S_{universo} \geq 0$

Analicemos primero, el comportamiento del entorno. Dado que no hay variaciones de volumen en la pieza, tenemos que

$$W_{entorno} = 0 \Rightarrow \Delta E_{entorno} = Q_{entorno}$$

si bien no sabemos si el proceso es reversible o irreversible, al ser la energía interna una función de estado, podemos considerar que es un proceso reversible. Luego usando la definición de entropía,

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S_{entorno} = \frac{Q_{entorno}}{T_{entorno}}$$

si suponemos que la pieza es muy grande en comparación al vaso con agua, su temperatura permanece constante, es decir, $T_{entorno} = 20^{\circ}\text{C}$. Otra consideración que se debe hacer, es que todo el calor que “entrega” la pieza ($Q_{entorno}$) lo absorbe el agua, por lo que

$$Q_{entorno} = -Q_{absorbido} = -C_P(T_{final} - T_{inicial})$$

donde $T_{inicial} = 20^{\circ}\text{C}$ y $T_{final} = 50^{\circ}\text{C}$. Ahora calculemos la entropía del sistema, que al ser incompresible sería

$$\Delta S_{sistema} = C_P \ln \left(\frac{T_{final}}{T_{inicial}} \right)$$

Por lo que podemos, calcular la variación de entropía del universo

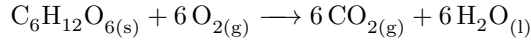
$$\Delta S_{universo} = \frac{C_P(T_{inicial} - T_{final})}{T_{entorno}} + C_P \ln \left(\frac{T_{final}}{T_{inicial}} \right)$$

como conocemos todos los datos, basta reemplazar

$$\begin{aligned} \Delta S_{universo} &= 1200 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \left[\frac{(293 \text{ K} - 323 \text{ K})}{293 \text{ K}} + \ln \left(\frac{323 \text{ K}}{293 \text{ K}} \right) \right] \\ &\Rightarrow \Delta S_{universo} = -5,89 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

Por lo tanto este proceso no puede ocurrir espontáneamente.

P.4 Considere la siguiente reacción de combustión de glucosa:



(i) Calcule el cambio de energía libre estándar para la reacción descrita (**3 ptos.**)

(ii) Calcule la temperatura de llama de la reacción. (**3 ptos.**)

Datos:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) &= -1274,5 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right] & \Delta S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) &= 212,1 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right] & C_P(\text{CO}_2) &= 839 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}}\right] \\ \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) &= -393,5 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right] & \Delta S^\circ(\text{CO}_2) &= 213,6 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right] & C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) &= 1 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g K}}\right] \\ \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) &= -285,8 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right] & \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}) &= 69,9 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right] & C_P(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) &= 37,47 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right] \\ \Delta H_{vap}(\text{H}_2\text{O}) &= 40,65 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right] & PM(\text{CO}_2) &= 44 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right] & PM(\text{H}_2\text{O}) &= 18 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right] \end{aligned}$$

Solución. Como se sabe las condiciones estándar son 25°C y 1 atm

(i) Primero calculemos la entalpía estándar de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^\circ &= 6 \cdot \Delta H^\circ(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 6 \cdot \Delta H^\circ(\text{O}_2) - \Delta H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \\ &= 6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8) - 6 \cdot (0) - (-1274,5) \\ &= -2801,3 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right] \end{aligned} \quad (1 \text{ pt.})$$

Ahora calculemos la entropía estándar de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta S_{rxn}^\circ &= 6 \cdot \Delta S^\circ(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 6 \cdot \Delta S^\circ(\text{O}_2) - \Delta S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \\ &= 6 \cdot (213,6) + 6 \cdot (69,9) - 6 \cdot (0) - (212,1) \\ &= 1,49 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}\right] \end{aligned} \quad (1 \text{ pt.})$$

Finalmente el cambio de energía libre estándar para la reacción:

$$\begin{aligned} \Delta G_{rxn}^\circ &= \Delta H_{rxn}^\circ - T \cdot \Delta S_{rxn}^\circ \\ &= -2801,3 - 298 \cdot 1,49 \\ &= -3245,32 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right] \end{aligned} \quad (1 \text{ pt.})$$

(ii) Para calcular la temperatura de llama, debemos considerar que todo el calor producido por la reacción, se utiliza en calentar los productos hasta la temperatura de llama (T_f). Es decir,

$$\Delta H_{calentamiento} = -\Delta H_{rxn}^\circ \quad (0,25 \text{ pt.})$$

Notemos que si la temperatura de llama es mayor o igual a la temperatura de ebullición del agua, tendremos un cambio de fase, lo cuál sucede en este caso. Luego tenemos,

$$\Delta H_{calentamiento} = \int_{298}^{T_f} 6 \cdot C_P(\text{CO}_2) dT + \int_{298}^{373} 6 \cdot C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) dT + 6 \cdot \Delta H_{vap}(\text{H}_2\text{O}) + \int_{373}^{T_f} 6 \cdot C_P(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) dT \quad (0,5 \text{ pt.})$$

Calentamiento del CO_2 hasta la temperatura de llama:

$$\int_{298}^{T_f} 6 \cdot C_P(\text{CO}_2) dT = 6 \cdot 839 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot (T_f - 298 \text{ K}) = 0,221 \cdot (T_f - 298) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (0,5 \text{ pt.})$$

Calentamiento del agua líquida hasta la temperatura de ebullición, 373 K:

$$\int_{298}^{373} 6 \cdot C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) dT = 6 \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}} \cdot (373 \text{ K} - 298 \text{ K}) = 33,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (0,5 \text{ pt.})$$

Calentamiento del vapor de agua hasta la temperatura de llama:

$$\int_{373}^{T_f} 6 \cdot C_{P(\text{H}_2\text{O}_{(g)})} dT = 6 \cdot 37,47 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot (T_f - 373 \text{ K}) = 0,225 \cdot (T_f - 373) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (0,5 \text{ pt.})$$

Reemplazando los valores en la ecuación principal

$$\begin{aligned} 2801,3 &= 0,221 \cdot (T_f - 298) + 33,89 + 6 \cdot 40,65 + 0,225 \cdot (T_f - 373) \\ \Rightarrow T_f &\approx 6000 \text{ K} \quad (0,75 \text{ pt.}) \end{aligned}$$