

CAPÍTULO 3º

Segundo principio de la termodinámica. Temperatura termodinámica y entropía.
Principio de aumento de entropía. Ecuación fundamental de la termodinámica.
Ecuaciones TdS .

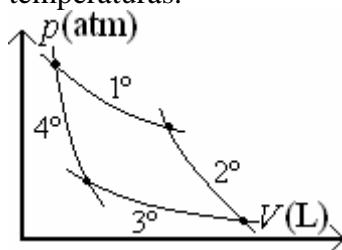
Resumen de Teoría:

Rendimiento de cualquier máquina térmica:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Segundo principio de la termodinámica:

Teorema de Carnot: Ninguna máquina operando entre dos temperaturas dadas posee un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que funcione entre las mismas temperaturas.



Ciclo de Carnot: ($T_1 > T_2$)

1º Expansión isoterma a T_1 , $Q_1 > 0$

2º Expansión adiabática. $Q = 0$

3º Compresión isoterma a T_2 , $Q_2 < 0$

4º Compresión adiabática $Q = 0$.

Rendimiento de un ciclo de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Enunciado de Kelvin-Planck: No es posible ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la producción de una cantidad equivalente de trabajo.

Enunciado de Clausius: No es posible ningún proceso espontáneo cuyo único resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura.

Teorema de Clausius (Entropía): Sea un sistema que verifica una transformación cíclica durante la cual intercambia calor con una serie de recintos a las temperaturas T_1, \dots, T_n . Llamemos Q_1, \dots, Q_n las cantidades respectivas de calor intercambiadas por el sistema, se verifica entonces que:

$$\Delta S = \sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} \qquad \Delta S = \oint \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

Principio de Caratheodory: Si un sistema se encuentra en un estado equilibrio térmico, siempre existen otros estados próximos a aquel que no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos.

Entropía de mezcla:

$$\Delta S^M = -nR \sum x_i \ln x_i$$

Ecuaciones de estado de la termodinámica:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$$

$$dH = TdS + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V}$$

Ecuaciones $T \cdot dS$:

$$\boxed{TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp} \rightarrow TdS = C_p dT - T\beta V dp$$

$$\boxed{TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV} \rightarrow TdS = C_v dT - \frac{T\beta}{\kappa_T} dV$$

$$\boxed{TdS = \lambda dV + \mu dp} \rightarrow TdS = \frac{C_p}{\beta V} dV + \frac{C_v \cdot \kappa_T}{\beta} dp$$

Aplicación a los gases ideales:

$$\boxed{dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}}$$

$$\boxed{dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Problemas:

- 1° Para mantener un edificio la temperatura media de 18 °C, su sistema frigorífico se ve obligado a extraer de su interior 600.0 cal·s⁻¹, mientras consume un trabajo eléctrico de 1.00 kW. Determinar el incremento de entropía por segundo que sufre el universo debido al acondicionamiento del edificio sabiendo que el ambiente externo se encuentra a 35 °C.

Solución: Consideraremos el edificio y el medio como dos focos cuyas temperaturas permanecen inalterables todo el tiempo, y que sobre ellos trabaja una máquina frigorífica. Llamemos \dot{Q}_1 al calor por unidad de tiempo extraído por la máquina del edificio, \dot{W} al trabajo consumido por unidad de tiempo, y \dot{Q}_2 al calor total producido por unidad de tiempo. Por tanto:

$$\dot{Q}_2 = \dot{Q}_1 + \dot{W} = 600 \text{ cal/s} + 1000 \text{ J/s} = 839.2 \text{ cal/s}$$

La entropía por unidad de tiempo perdida por el edificio y cedida al medio es:

$$\Delta\dot{S}_1 = \frac{\dot{Q}_1}{T_1} = \frac{-600}{291} = -2.06 \text{ cal/K}\cdot\text{s} \quad \Delta\dot{S}_2 = \frac{\dot{Q}_2}{T_2} = \frac{839.2}{308} = 2.72 \text{ cal/K}\cdot\text{s}$$

La producción total de entropía por unidad de tiempo es:

$$\Delta\dot{S} = \Delta\dot{S}_1 + \Delta\dot{S}_2 = \underline{0.66 \text{ cal/K}\cdot\text{s}}$$

- 2° En un calorímetro adiabático se mezclan 100.0 g de mercurio a 100.0 °C con 50.0 g de hielo a 0.0 °C. Determinar el incremento de entropía del mercurio, del agua, y del universo sabiendo que ambos líquidos son perfectamente inmiscibles.

Datos: Calor específico de mercurio $c_{e,\text{Hg}} = 0.033 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Calor específico del agua $c_1 = 1.00 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Calor latente de fusión del hielo $L_{\text{fus}} = 80.0 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$.

Solución: Antes de empezar, verificaremos o descartaremos que la temperatura de equilibrio no sea de 0 °C (=273 K) dado que el calor latente de fusión del hielo es bastante más elevado que el calor específico del mercurio. El calor necesario para fundir todo el hielo y para cambiar 100 grados la temperatura del mercurio es:

$$Q_{\text{fus}} = L_{\text{fus}} \cdot m_{\text{hielo}} = 80 \cdot 50 = 4000 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{Hg},100^\circ\text{C}\rightarrow 0^\circ\text{C}} = c_{e,\text{Hg}} \cdot m_{\text{Hg}} \cdot \Delta T = 0.033 \cdot 100 \cdot 100 = -330 \text{ cal}$$

Dado que el calor necesario para fundir el hielo es demasiado elevado y no es superado por el de pasar mercurio de 100 °C (=373 K) a 0 °C (=273 K), esto implica que la temperatura final es de 0 °C (=273 K).

La masa de hielo y agua (dado que parte del hielo se derretirá calentando el mercurio) permanece a temperatura constante, la entropía perdida es:

$$\Delta S_{\text{hielo+agua}} = \frac{-Q_{\text{Hg},100^\circ\text{C}\rightarrow 0^\circ\text{C}}}{T} = \frac{330}{273} = \underline{1.21 \text{ cal/K}}$$

El cambio de entropía del mercurio viene dado por:

$$\Delta S_{\text{Hg}} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{Hg},100^\circ\text{C}\rightarrow 0^\circ\text{C}}}{T} = \int_{373}^{273} \frac{c_{e,\text{Hg}} m_{\text{Hg}} dT}{T} = 0.033 \cdot 100 \ln\left(\frac{273}{373}\right) = \underline{-1.03 \text{ cal/K}}$$

La entropía total es:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{hielo+agua}} + \Delta S_{\text{Hg}} = \underline{0.18 \text{ cal/K}}$$

- 3º Una viga metálica de 125 kg se encuentra en un ambiente a 12°C y dispuesta para ser colocada en un edificio en construcción. Por un descuido, la viga cae al suelo desde una altura de 24 m sin sufrir daños. Posteriormente la viga se pone en su lugar, a 24 m de altura, usando un motor que consume una potencia de 0.5 kW durante minuto y medio. Calcular el incremento de entropía que ha experimentado el universo.

Solución: Dado que es constante la temperatura, el incremento de entropía es proporcional a la energía perdida en el problema. La energía que se pierde es la potencial que tiene la viga y aquella del motor que no es íntegramente empleada en subir la viga. Procedemos a calcularlas comenzando por la potencial.

$$E_p = mgh = 29400 \text{ J}$$

Esta es la energía potencial que perderá la viga. El trabajo que produce el motor para subir la viga es:

$$W = P \cdot t = 45000 \text{ J}$$

Teniendo en cuenta que de ese trabajo solo 29400 J se usarán para subir otra vez la viga, quedando en forma de energía reutilizable (mientras no se vuelva a caer otra vez), el resto (15600 J) se perderá seguramente en forma de calor. Por tanto la energía total perdida tras la caída de la viga y su posterior colocación es:

$$E = 29400 + 15600 = 45000 \text{ J}$$

La entropía generada (incrementada en el universo) es por tanto:

$$\Delta S = \frac{E}{T} = \frac{45000}{285} = \underline{\underline{157.9 \text{ J/K}}}$$

- 4º Una máquina térmica funciona entre un depósito que contiene $1 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ de agua y un río a temperatura constante de 10 °C. Si la temperatura inicial del depósito es 100 °C, ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que puede realizar la máquina térmica?

Solución: Consideraremos el río como un foco térmico cuya temperatura no cambiará en todo el proceso. En cambio el depósito de agua va a descender su temperatura hasta igualarla con la temperatura del río. Dado que se nos pide calcular el trabajo máximo que puede realizar la máquina térmica que acoplaríamos entre el río y el depósito, esto significa que la máquina realizaría ciclos de Carnot para obtener el máximo trabajo posible, lo cual implica que el incremento de entropía del universo es nulo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{río}} + \Delta S_{\text{depósito}} = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{río}} = -\Delta S_{\text{depósito}}$$

La entropía generada por el depósito es:

$$\Delta S_{\text{depósito}} = \int_{T_{\text{depo}}}^{T_{\text{río}}} \frac{\delta Q_{\text{depósito}}}{T} = \int_{T_{\text{depo}}}^{T_{\text{río}}} \frac{c_e m dT}{T} = 4.18 \cdot 10^9 \int_{373}^{283} \frac{dT}{T} = 4.18 \cdot 10^9 \ln\left(\frac{283}{373}\right) = -1.154 \cdot 10^9 \text{ J/K}$$

El calor desprendido por el depósito es igual al cambio de energía interna experimentado por este:

$$Q_{\text{depósito}} = \Delta U_{\text{depósito}} = mc_e \Delta T = -10^6 \cdot 4180 \cdot 90 = -3.76 \cdot 10^6 \text{ J}$$

La entropía recibida por el río, y por tanto el calor recibido, es:

$$\Delta S_{\text{río}} = -\Delta S_{\text{depósito}} = 1.154 \cdot 10^9 \text{ J/K} \rightarrow Q_{\text{río}} = T_{\text{río}} \cdot \Delta S_{\text{río}} = 3.27 \cdot 10^{11} \text{ J}$$

El trabajo máximo que puede realizar la máquina térmica es:

$$W_{\text{max}} = |Q_{\text{depósito}}| - |Q_{\text{río}}| = \underline{\underline{4.92 \cdot 10^{10} \text{ J}}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 5° Una masa de 10 g de hielo a 0 °C se ponen en contacto con una fuente térmica a 350.0 K, hasta que alcanza un nuevo estado de equilibrio. Determinar la variación de entropía del agua y del universo sabiendo el calor específico del agua líquida a presión constante $1.00 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y su calor latente de fusión de $80.0 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$.

Solución: El estado de equilibrio es agua líquida a 350 K. El cambio de entropía del agua hasta ese nuevo estado de equilibrio lo determinaremos en dos etapas:

Primera etapa: El hielo se funde a temperatura constante recibiendo calor de la fuente térmica. El cambio de entropía y el calor cedido por la fuente es:

$$Q_{\text{fus}} = L_{\text{fus}} \cdot m = 10 \cdot 80 = 800 \text{ cal} \quad \Delta S_1 = \frac{Q_{\text{fus}}}{T} = \frac{L_{\text{fus}} \cdot m}{T} = \frac{10 \cdot 80}{273} = 2.9 \text{ cal/K}$$

Segunda etapa: El agua líquida sube su temperatura desde los 273 K hasta los 350 K recibiendo calor de la fuente de calor. El cambio de entropía y el calor cedido por la fuente es:

$$Q_{273\text{K} \rightarrow 373\text{K}} = m \cdot c_e \Delta T = 10 \cdot 1.77 = 770 \text{ cal}$$

$$\Delta S_2 = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{273}^{350} \frac{m \cdot c_e dT}{T} = 10 \cdot 1 \cdot \ln\left(\frac{350}{273}\right) = 2.48 \text{ cal/K}$$

El cambio total de entropía del agua es:

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \underline{5.38 \text{ cal/K}}$$

El calor total perdido por la fuente es equivalente al ganado por el agua, luego:

$$Q_{\text{fuente}} = -Q_{\text{H}_2\text{O}} = -(Q_{\text{fus}} + Q_{273\text{K} \rightarrow 373\text{K}}) = -1570 \text{ cal}$$

y su cambio de entropía (recordando que su temperatura es constante) es:

$$\Delta S_{\text{fuente}} = \frac{Q_{\text{fuente}}}{T_{\text{fuente}}} = \frac{-1570}{350} = -4.48 \text{ cal/K}$$

El cambio de entropía del universo es:

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{fuente}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{0.9 \text{ cal/K}}$$

- 6° Hallar el cambio de entropía del universo al transferirse 500 J de energía desde un foco de 400 K hasta un foco de 300 K.
Si hay una máquina térmica reversible entre los focos que recibe los 500 J del foco de temperatura 400 K, hallar el trabajo producido.

Solución: En el primer apartado se transfieren 500 J desde el foco a 400 K al foco a 300 K. La entropía generada en cada foco es:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{-500}{400} = -1.25 \text{ J/K} \quad \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{500}{300} = 1.6 \text{ J/K}$$

El cambio de entropía del universo es:

$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \underline{0.416 \text{ J/K}}$$

En el segundo apartado se instala una máquina térmica reversible. Al ser reversible el cambio de entropía total del universo será cero, por tanto:

$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Julián Moreno Mestre

Sabemos que se transfieren 500 J a la máquina desde el foco a 400 K, por tanto el calor transferido por la máquina al foco a 300 K será:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-500}{400} + \frac{Q_2}{300} = 0 \rightarrow Q_2 = 375 \text{ J}$$

El trabajo realizado por la máquina es igual a la diferencia de los valores absolutos de los calores cedido o ganado por los focos:

$$W = |Q_1| - |Q_2| = \underline{125 \text{ J}}$$

- 7° Un mol de gas ideal se comprime isotérmicamente aplicándole una presión constante de 15 atm, desde un volumen de 18.2 L hasta un volumen de 9.85 L a la temperatura de 13.2 °C. Determinar el incremento de entropía que experimenta el gas.

Solución: Es un proceso isoterma. Eso significa según el primer principio que:

$$\delta Q = -\delta W = p dV \rightarrow Q = p(V_2 - V_1) = 125.25 \text{ atm}\cdot\text{L} = 12693 \text{ J}$$

Por tanto el incremento de entropía del sistema es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{12693}{286.36} = \underline{44.3 \text{ J/K}}$$

- 8° Una máquina térmica funciona reversiblemente (ideal) entre 2 focos térmicos, uno de ellos formado por 10^3 Kg de vapor de agua a 100°C , y otro, por 10^3 Kg de hielo a 0°C a la presión de una atmósfera. ¿Cuál es el rendimiento total de la máquina? ¿Qué trabajo podrá producir hasta que se funda todo el hielo? ¿Cuál es el incremento de entropía del universo y de los focos?

Datos: Calor latente de fusión del hielo: $L_{\text{fus}} = 80 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$.

Calor latente de vaporización del agua: $L_{\text{vap}} = 540 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$.

Solución: La máquina funcionará hasta que se haya producido un equilibrio de temperatura entre los dos focos. Dado que las masas de agua son iguales es de esperar por el elevado calor latente de vaporización/licuación (L_{vap}) del agua a 100°C , mucho más que el de fusión/solidificación (L_{fus}) del agua a 0°C , todo el hielo se derrita y la masa de agua suba hasta los 100°C que sería la temperatura de equilibrio, licuándose en ese proceso parte del gas. Hagamos unos cálculos para verificar esta posibilidad:

$$Q_{\text{fus}} = L_{\text{fus}} \cdot m = 8 \cdot 10^7 \text{ cal} \quad Q_{0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}} = mc_e \Delta T = 10 \cdot 10^7 \text{ cal} \quad Q_{\text{vap}} = L_{\text{vap}} \cdot m = 54 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

Siendo tan elevado el calor de vaporización, superior a la suma de los otros dos, es pues deducible que la temperatura de equilibrio es de 100°C . El calor transferido a la máquina por el foco helado es por tanto:

$$Q_1 = Q_{\text{fus}} + Q_{0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}} = 18 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

Al saber que la máquina es reversible o ideal, es fácil suponer que el incremento de entropía del universo es nulo. Esto supone que la entropía ganada por un foco es igual a la entropía perdida por el otro. El incremento de entropía del foco 1 (el del hielo) lo calcularemos en dos etapas:

1ª etapa: Es un proceso isoterma ya que el hielo se está fundiendo mientras se le suministra calor, su incremento de entropía es:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_{\text{fus}}}{T_1} = \frac{8 \cdot 10^7}{273} = 2.93 \cdot 10^5 \text{ cal/K}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

2ª etapa: Proceso a temperatura variable, desde 0 °C (= 273 K) hasta los 100 °C (= 373 K).

$$\Delta S_{II} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = mc_e \int_{273}^{373} \frac{dT}{T} = 10^6 \cdot 1 \cdot \ln\left(\frac{373}{273}\right) = 3.12 \cdot 10^5 \text{ cal/K}$$

La entropía total del foco 1 y del foco 2 es por tanto:

$$\Delta S_I = \Delta S_1 + \Delta S_{II} = \underline{6.05 \cdot 10^5 \text{ cal/K}} \quad \Delta S_2 = -\Delta S_1 = \underline{-6.05 \cdot 10^5 \text{ cal/K}}$$

Dado que el foco 2 permanece en todo momento a temperatura constante, es posible conocer el calor total que se le transfirió:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} \rightarrow Q_2 = \Delta S_2 \cdot T_2 = (-6.05 \cdot 10^5) \cdot 373 = -22.56 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

Por tanto el trabajo realizado por la maquina es:

$$W = |Q_2| - |Q_1| = \underline{4.57 \cdot 10^7 \text{ cal}}$$

El rendimiento de la máquina es por tanto:

$$\eta = \frac{W}{|Q_2|} = \frac{4.57 \cdot 10^7}{22.56 \cdot 10^7} = \underline{0.203}$$

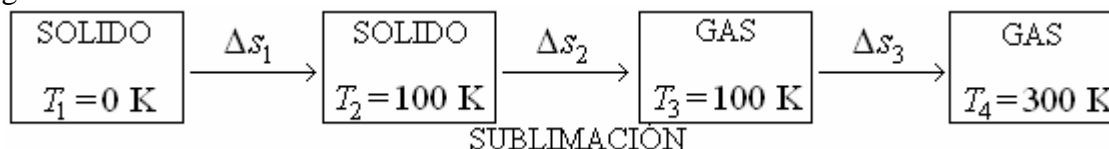
Rendimiento del 20.3 %.

- 9º Calcular la entropía molar de un gas B a 300K y una atmósfera de presión, sabiendo que ese compuesto es sólido por debajo de 100 K, y que sublima a esa temperatura cuando la presión es de 1 bar, con una entalpía de sublimación de 2000 cal/mol.

Datos: $c_p(s) = 2.5 \cdot 10^{-4} T^3 - 2.4 \cdot 10^{-10} T^6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$

$$c_p(g) = 6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Solución: Dado que conocemos como crece su calor específico (a presión constante) en estado sólido. Para calcular su entropía lo describiremos tres etapas tal y como indica la figura:



La entropía molar es por tanto:

$$s = s_0 + \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3$$

Calculemos la producción de cada etapa:

Primera etapa: Evolución del sólido desde 0 K hasta 100 K.

$$\begin{aligned} \Delta s_1 &= \int_i^f \frac{\delta q}{T} = \int_0^{100} \frac{c_p(s) dT}{T} = \int_0^{100} \frac{(2.5 \cdot 10^{-4} T^3 - 2.4 \cdot 10^{-10} T^6) dT}{T} = \dots \\ \dots &= \left[\frac{2.5 \cdot 10^{-4} T^3}{3} - \frac{2.4 \cdot 10^{-10} T^6}{6} \right]_0^{100} = \frac{2.5 \cdot 10^{-4} \cdot 100^3}{3} - \frac{2.4 \cdot 10^{-10} \cdot 100^6}{6} = 43.3 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Segunda etapa: Proceso isotermo, el sólido sublima y se convierte en el gas B.

$$\Delta s_2 = \frac{q}{T_2} = \frac{2000}{100} = 20 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Tercera etapa: Evolución del sólido desde 100 K hasta 200 K.

$$\Delta s_1 = \int_i^f \frac{\delta q}{T} = \int_{100}^{300} \frac{c_p(g) dT}{T} = \int_{100}^{300} \frac{6 \cdot dT}{T} = 6 \ln\left(\frac{300}{100}\right) = 6.6 \text{ cal/k} \cdot \text{mol}$$

Por tanto:

$$s = s_0 + \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3 = s_0 + 69.9$$

Dado que el gas convertido en sólido es puro, y tal vez forme sólidos cristalinos perfectos, entonces el valor de s_0 es con seguridad cero, por esto la entropía molar del gas a 300 K es:

$$s = \underline{69.9 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}}$$

- 10°** Un mol de gas ideal monoatómico a la temperatura de 399 K y 4 bar de presión, se encuentra encerrado en un cilindro de paredes adiabáticas provisto de un pistón no conductor del calor. Determinar la variación de entropía del gas al expandirse bruscamente contra una presión exterior de 1 bar.

Solución: Convertimos en atmósferas las presiones.

$$p_i = 3.949 \text{ atm}$$

$$p_f = 0.987 \text{ atm}$$

Como es una expansión brusca, es una expansión irreversible, y además cambian las tres variables p, V y T . Para poder determinar el nuevo estado de equilibrio, recurrimos al primer principio de la termodinámica y a la ecuación del gas ideal (con $n = 1$ moles):

$$dU = \delta Q + \delta W \qquad pV = RT$$

Sabiendo que no es posible el intercambio de calor con el exterior, y que es una expansión a presión constante p_f :

$$dU = \delta W \rightarrow C_v \Delta T = -p_f (V_f - V_i) \rightarrow C_v (T_f - T_i) = -p_f (V_f - V_i)$$

$$\frac{3}{2} R (T_f - T_i) = -p_f (V_f - V_i) = -RT_f + p_f \frac{RT_i}{p_i} \rightarrow \frac{3}{2} (T_f - T_i) = -T_f + p_f \frac{T_i}{p_i}$$

$$5T_f - 3T_i = 2 \frac{p_f}{p_i} T_i \rightarrow T_f = \frac{2}{5} \frac{p_f}{p_i} T_i + \frac{3}{5} T_i = \frac{2 \cdot 0.987}{5 \cdot 3.949} \cdot 399 + \frac{3}{5} \cdot 399 = 279.29 \text{ K}$$

Una vez conocida la temperatura final del gas, determinamos el valor del volumen final e inicial:

$$V_i = \frac{RT_i}{p_i} = \frac{0.082 \cdot 399}{3.949} = 8.285 \text{ L}$$

$$V_f = \frac{RT_f}{p_f} = \frac{0.082 \cdot 279.29}{0.987} = 23.203 \text{ L}$$

Ahora ya podemos conocer el cambio de entropía del sistema:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = C_v \frac{dT}{T} - \frac{pdV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = C_v \int_{399}^{279.29} \frac{dT}{T} + R \int_{8.285}^{23.203} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \frac{3}{2} \cdot 8.31 \cdot \ln\left(\frac{279.29}{399}\right) + 8.31 \cdot \ln\left(\frac{23.203}{8.285}\right) = -4.446 + 8.558 = \underline{4.112 \text{ J/K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 11°** Un número n de moles de un gas ideal experimentan una expansión libre y adiabática en el vacío (experimento de Joule). Expresar en términos de la temperatura y volumen inicial y final el incremento de entropía del sistema. Calcular cuanto vale la entropía molar si el volumen final es doble que el volumen inicial.

Solución: Al ser una expansión en vacío no se produce ningún cambio en la energía interna del gas, luego es un proceso a temperatura constante. El primer principio de la termodinámica nos establece entonces que:

$$\delta Q = -\delta W = pdV$$

Y por tanto:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} pdV = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Si el volumen final es doble que el inicial, entonces la entropía molar es:

$$\Delta s = \frac{\Delta S}{n} = R \ln \left(\frac{2V_i}{V_i} \right) = 8.31 \cdot \ln 2 = \underline{5.76 \text{ J/K}\cdot\text{mol}}$$

- 12°** Un cilindro vertical de paredes adiabáticas y provisto de un pistón no conductor del calor, está dividido por una pared fija y diatérmica. La parte superior contiene 10 moles de un gas ideal y la inferior una mezcla en equilibrio a 1.013 bar de 100 g de agua y 100 g de hielo. Se introduce lentamente el pistón hacia dentro hasta que la presión del gas se duplica. ¿Cuál es la variación de entropía del gas, de la mezcla y del universo en este proceso?

Solución: La situación de equilibrio inicial nos indica que la temperatura inicial es de 0 °C ya que una mezcla de agua + hielo solo coexiste a esa temperatura a la presión de 1.013 bar = (1 atm). Antes de abordar la resolución del problema, comprobaremos si el calor necesario para fundir el hielo es mayor que el proceso isoterma (con $T = 273 \text{ K}$) de comprimir el gas de la parte de arriba:

$$W = - \int_V^{V/2} pdV = -nRT \int_V^{V/2} \frac{dV}{V} = nRT \ln 2 = 15725 \text{ J}$$

El calor necesario para fundir el hielo es igual a:

$$Q_f = L_f \cdot m = 33440 \text{ J}$$

Esto significa que todo el proceso es isoterma. La entropía perdida por el gas por el traspaso en forma de calor a la masa de agua + hielo proveniente del trabajo suministrado por el exterior es:

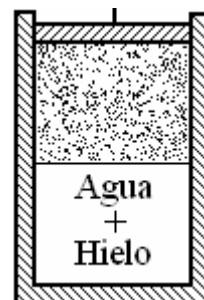
$$\Delta S_{\text{gas}} = \frac{-Q}{T} = \frac{-W}{T} = -\frac{15725}{273} = \underline{-57.6 \text{ J/K}}$$

La entropía ganada por el agua + hielo es:

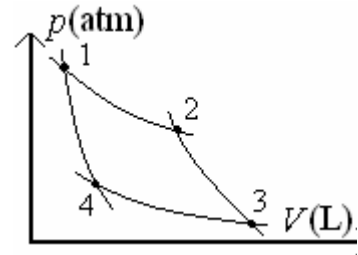
$$\Delta S_{\text{agua+hielo}} = \frac{Q}{T} = \frac{15725}{273} = \underline{57.6 \text{ J/K}}$$

La entropía del universo es:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{agua+hielo}} = \underline{0}$$



- 13° Un mol de gas ideal monoatómico recorre un ciclo de Carnot reversible, como el indicado en la figura, con $V_1 = 20 \text{ L}$, $V_2 = 40 \text{ L}$, $T_1 = 300 \text{ K}$ y $T_3 = 200 \text{ K}$.
Calcúlense Δp , ΔV , ΔT , ΔU , ΔH y ΔS en cada etapa del ciclo.



Solución: Mediante la ecuación de estado del gas ideal y de las adiabáticas, determinamos los valores de las variables p , V y T :

$$pV = RT \quad VT^{\gamma-1} = cte$$

Al ser gas monoatómico $\gamma = 1.67$.

El estado 1 es el estado inicial, luego los valores p , V y T son:

$$T_1 = 300 \text{ K} \quad V_1 = 20 \text{ L} \quad p_1 = \frac{RT_1}{V_1} = 1.23 \text{ atm}$$

Al estado 2 se llega mediante un proceso isoterma desde el estado 1:

$$T_1 = T_2 = 300 \text{ K} \quad V_2 = 40 \text{ L} \quad p_2 = \frac{RT_2}{V_2} = 0.615 \text{ atm}$$

Al estado 3 se llega mediante un proceso adiabático desde el estado 2:

$$T_3 = 200 \text{ K} \quad V_2 T_2^{\gamma-1} = V_3 T_3^{\gamma-1} \rightarrow V_3 = 52.49 \text{ L} \quad p_3 = \frac{RT_3}{V_3} = 0.312 \text{ atm}$$

Al estado 4 se llega mediante un proceso isoterma desde el estado 3 y está conectado con el 1 mediante un proceso adiabático:

$$T_4 = 200 \text{ K} \quad V_4 T_4^{\gamma-1} = V_1 T_1^{\gamma-1} \rightarrow V_4 = 26.24 \text{ L} \quad p_4 = \frac{RT_4}{V_4} = 0.625 \text{ atm}$$

Tras estos cálculos podemos calcular los cambios de cada una de las variables en las respectivas etapas.

Etapas 1 a 2:

$$\begin{aligned} \Delta T_{1 \rightarrow 2} &= \underline{0} & \Delta V_{1 \rightarrow 2} &= \underline{20 \text{ L}} & \Delta p_{1 \rightarrow 2} &= \underline{-0.615 \text{ atm}} \\ \Delta U_{1 \rightarrow 2} &= C_v \Delta T_{1 \rightarrow 2} = \frac{3}{2} R \Delta T_{1 \rightarrow 2} = \underline{0 \text{ J}} & \Delta H_{1 \rightarrow 2} &= C_p \Delta T_{1 \rightarrow 2} = \frac{5}{2} R \Delta T_{1 \rightarrow 2} = \underline{0 \text{ J}} \\ \Delta S_{1 \rightarrow 2} &= \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{W_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \underline{5.76 \text{ J/K}} \end{aligned}$$

Etapas 2 a 3:

$$\begin{aligned} \Delta T_{2 \rightarrow 3} &= \underline{-100 \text{ K}} & \Delta V_{2 \rightarrow 3} &= \underline{12.49 \text{ L}} & \Delta p_{2 \rightarrow 3} &= \underline{-0.303 \text{ atm}} \\ \Delta U_{2 \rightarrow 3} &= C_v \Delta T_{2 \rightarrow 3} = \frac{3}{2} R \Delta T_{2 \rightarrow 3} = \underline{-1246.5 \text{ J}} \\ \Delta H_{2 \rightarrow 3} &= C_p \Delta T_{2 \rightarrow 3} = \frac{5}{2} R \Delta T_{2 \rightarrow 3} = \underline{-2077.5 \text{ J}} \end{aligned}$$

Por ser un proceso adiabático reversible $\Delta S_{2 \rightarrow 3} = \underline{0}$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Etapa 3 a 4:

$$\Delta T_{3 \rightarrow 4} = \underline{0} \quad \Delta V_{3 \rightarrow 4} = \underline{-26.25 \text{ L}} \quad \Delta p_{3 \rightarrow 4} = \underline{0.313 \text{ atm}}$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = C_v \Delta T_{3 \rightarrow 4} = \frac{3}{2} R \Delta T_{3 \rightarrow 4} = \underline{0 \text{ J}} \quad \Delta H_{3 \rightarrow 4} = C_p \Delta T_{3 \rightarrow 4} = \frac{5}{2} R \Delta T_{3 \rightarrow 4} = \underline{0 \text{ J}}$$

$$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{T} = \frac{W_{3 \rightarrow 4}}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_4}^{V_3} p dV = \frac{1}{T} \int_{V_4}^{V_3} \frac{RT}{V} dV = R \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) = \underline{-5.76 \text{ J/K}}$$

Etapa 4 a 1:

$$\Delta T_{4 \rightarrow 1} = \underline{100 \text{ K}} \quad \Delta V_{4 \rightarrow 1} = \underline{12.49 \text{ L}} \quad \Delta p_{4 \rightarrow 1} = \underline{-0.303 \text{ atm}}$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = C_v \Delta T_{4 \rightarrow 1} = \frac{3}{2} R \Delta T_{4 \rightarrow 1} = \underline{1246.5 \text{ J}}$$

$$\Delta H_{4 \rightarrow 1} = C_p \Delta T_{4 \rightarrow 1} = \frac{5}{2} R \Delta T_{4 \rightarrow 1} = \underline{2077.5 \text{ J}}$$

Por ser un proceso adiabático reversible $\Delta S_{4 \rightarrow 1} = \underline{0}$

- 14°** Un mol de gas ideal se expande isotérmicamente, a 27 °C, desde 20 a 40 litros en tres procesos diferentes:
- El primero se efectúa, de forma reversible, reduciendo lentamente la presión sobre el pistón hasta que se alcanza el valor final p_{ext} .
 - En el segundo, la presión disminuye bruscamente hasta su valor final p_{ext} .
 - En el tercero, el gas ocupa inicialmente un volumen de 20 litros; repentinamente y por rotura de una fina membrana, se deja que se expanda en el vacío hasta los 20 litros restantes.

Calcúlense en cada proceso Q , W , ΔU y ΔS del gas, del foco y del sistema total aislado adiabáticamente (gas+foco).

Solución: Primero determinamos las presiones de los estados inicial y final de equilibrio:

$$p_i = \frac{RT}{V_i} = 1.23 \text{ atm} \quad p_f = \frac{RT}{V_f} = 0.615 \text{ atm}$$

a) Reducción lenta de la presión (isoterma reversible). El trabajo es:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \underline{1728 \text{ J}}$$

Al ser expansión isoterma de un gas ideal, esto significa que el incremento de energía interna es cero. Por el primer principio estableceremos por tanto:

$$Q = W = \underline{1728 \text{ J}}$$

El cambio de entropía de este proceso es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \underline{5.76 \text{ J/K}}$$

b) El gas se expande en este caso a presión exterior constante, el trabajo es por tanto:

$$W = p_f (V_f - V_i) = 0.615 \cdot (40 - 20) = \underline{1240 \text{ J}}$$

El cambio de energía interna vuelve a ser cero ya que las temperaturas iniciales y finales son idénticas. Por tanto el calor es:

$$Q = W = \underline{1240 \text{ J}}$$

La entropía es:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = - \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \underline{5.76 \text{ J/K}}$$

c) El gas se expande 20 L en vacío. Aquí el trabajo es nulo, nulo también es el cambio de energía interna al ser constante la temperatura, y el calor también es cero por el primer principio. Pero el cambio de entropía es:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = - \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \underline{5.76 \text{ J/K}}$$

Aunque Q y W sean cero, los δQ y δW no son diferenciales exactas y pueden no ser nulos.

- 15° Cierta sistema hidrostático tiene isotermas dadas por $pV^2 = \text{cte}$ y una energía interna dada por $U = pV/2$. Dicho sistema describe un ciclo $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ en tres etapas, siendo el proceso $A \rightarrow B$ adiabático reversible, el proceso $B \rightarrow C$ adiabático irreversible y el proceso $C \rightarrow A$ isoterma reversible. Calcúlese el calor intercambiado por el sistema y el cambio de entropía de este en cada uno de los procesos, en función de las coordenadas de cada punto.

Solución: En la etapa de $A \rightarrow B$ al ser adiabática reversible no existe intercambio de calor y el incremento de entropía es nulo. En la segunda etapa $B \rightarrow C$, que es adiabática irreversible tampoco se intercambia calor con los alrededores, pero la entropía es distinta de cero. No tenemos forma exacta de calcularla con los datos de la etapa $B \rightarrow C$. En la última etapa $C \rightarrow A$ estamos ante un proceso isoterma reversible, que devuelve al punto de partida al sistema hidrostático. En este proceso:

$$Q_{C \rightarrow A} = \Delta U_{C \rightarrow A} - W_{C \rightarrow A}$$

Donde:

$$\Delta U_{C \rightarrow A} = U_A - U_C = \frac{p_A V_A}{2} - \frac{p_C V_C}{2}$$

Teniendo en cuenta la ecuación que describe las isotermas:

$$pV^2 = p_A V_A^2 = p_C V_C^2 = \text{cte}$$

Determinamos el trabajo en la etapa $C \rightarrow A$:

$$\begin{aligned} W_{C \rightarrow A} &= \int_{V_C}^{V_A} pdV = p_C V_C^2 \int_{V_C}^{V_A} \frac{dV}{V^2} = p_C V_C^2 \left[\frac{-1}{V} \right]_{V_C}^{V_A} = p_C V_C^2 \left(\frac{1}{V_C} - \frac{1}{V_A} \right) = \frac{p_C V_C^2}{V_C} - \frac{p_C V_C^2}{V_A} = \dots \\ &\dots = p_C V_C - \frac{p_C V_C^2}{V_A} = p_C V_C - \frac{p_A V_A^2}{V_A} \rightarrow \boxed{W_{C \rightarrow A} = p_C V_C - p_A V_A} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$Q_{C \rightarrow A} = \Delta U_{C \rightarrow A} + W_{C \rightarrow A} = \frac{p_A V_A}{2} - \frac{p_C V_C}{2} + p_C V_C - p_A V_A = \frac{p_C V_C}{2} - \frac{p_A V_A}{2} = \frac{p_C V_C - p_A V_A}{2}$$

La entropía de este proceso (isoterma $C \rightarrow A$) es:

$$\Delta S_{C \rightarrow A} = \frac{Q_{C \rightarrow A}}{T_A} \rightarrow \boxed{\Delta S_{C \rightarrow A} = \frac{p_C V_C - p_A V_A}{2T_A}}$$

Dado que el proceso total $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ es reversible, el balance total de entropía es nulo para el sistema hidrostático, y que la entropía perdida en el proceso $C \rightarrow A$ es equivalente a la entropía ganada por $B \rightarrow C$, por tanto:

$$\boxed{\Delta S_{B \rightarrow C} = -\Delta S_{C \rightarrow A} = \frac{p_A V_A - p_C V_C}{2T_A}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

16° Un sistema tiene una capacidad calorífica a volumen constante dada por:

$$C_V = AT^2$$

donde $A = 0.0418 \text{ J}\cdot\text{K}^{-3}$. El sistema se encuentra inicialmente a 200°C y puede ser enfriado a 0°C mediante uno u otro de los siguientes procesos:

- a) Por contacto directo con un foco térmico a esa temperatura.
- b) Haciendo funcionar una máquina térmica reversible entre el sistema y el foco térmico.

Determinése, en cada caso, el trabajo obtenido y los cambios de entropía del sistema, del foco y del universo.

Solución: En el primer proceso tenemos que por contacto directo el cambio de energía interna experimentado por el sistema es igual al calor transferido. No se convierte nada en trabajo, ya que no experimenta un cambio de volumen ni existe una máquina térmica que convierta calor en trabajo. Luego:

$$\Delta U = Q = \int_{473}^{273} AT^2 dT = A \left[\frac{T^3}{3} \right]_{473}^{273} = 0.0418 \left[\frac{273^3}{3} - \frac{473^3}{3} \right] = -1.191 \cdot 10^6 \text{ J}$$

El cambio de entropía experimentado por el sistema, el foco y el universo es por tanto:

$$\Delta S_S = \int_{473}^{273} \frac{\delta Q}{T} = \int_{473}^{273} \frac{AT^2}{T} dT = A \int_{473}^{273} T dT = A \left[\frac{T^2}{2} - \frac{T^2}{2} \right]_{473}^{273} = \underline{-3118 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F} = \frac{-Q_S}{T_F} = \frac{1.191 \cdot 10^6}{273} = \underline{4362 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S_U = \Delta S_F + \Delta S_S = -2079 + 4369 = \underline{1244 \text{ J/K}}$$

En el segundo proceso nos encontramos con que parte del calor transferido a la máquina térmica es convertido en trabajo y el resto cedido en forma de calor. Por tanto el calor cedido por el sistema menos el calor cedido al foco es igual al trabajo:

$$|Q_S| - |Q_F| = W$$

Dado que es una máquina reversible la entropía del universo es cero, por tanto la entropía ganada al absorber calor del sistema es igual a la entropía perdida al desprender el calor al foco (de igual magnitud pero signo contrario según los convenios de signos):

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_F = 0 \rightarrow \Delta S_F = -\Delta S_S \rightarrow \Delta S_F = - \int_{473}^{273} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{473}^{273} \frac{AT^2}{T} dT = \underline{3118 \text{ J/K}}$$

Por tanto el calor cedido al foco es:

$$Q_F = T \cdot \Delta S_F = 8.51 \cdot 10^5 \text{ J}$$

El trabajo es por tanto:

$$W = |Q_S| - |Q_F| = 1.191 \cdot 10^6 - 8.51 \cdot 10^5 = \underline{3.4 \cdot 10^5 \text{ J}}$$

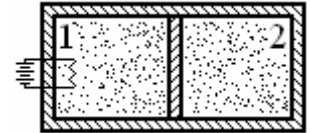
- 17° Un recipiente cilíndrico cerrado, de paredes adiabáticas y 10 litros de volumen, está dividido en dos partes por un pistón interno, también adiabático, que se puede mover sin rozamiento. En cada parte hay la misma cantidad de gas ideal diatómico, estando inicialmente ambos gases a la misma temperatura (27 °C) y presión (71 cm de Hg). La parte izquierda tiene un dispositivo calefactor que permite calentar lentamente su contenido. Se pone éste en funcionamiento, durante un cierto tiempo, y se observa que, como consecuencia de ello, el valor de la presión en el sistema se triplica. Calcúlense:
- La temperatura y el volumen, en el estado final de cada uno de los gases.
 - La cantidad de calor absorbida por el gas de la izquierda.
 - El cambio de entropía total del sistema.

Solución: En primer lugar pasaremos a atmósferas las presiones, a kelvin las temperaturas y determinaremos el número de moles de gas que tenemos encerrado en cada parte del cilindro:

$$p_i = 71 \text{ cm de Hg} = 0.934 \text{ atm} \quad T_i = 27 \text{ °C} = 300 \text{ K} \quad V_i = V_{i,1} = V_{i,2} = 5 \text{ L}$$

$$n = \frac{p_i V_i}{RT_i} = 0.19 \text{ moles (en cada parte del cilindro)}$$

Consideraremos que la parte de la izquierda con el dispositivo calefactor es la región 1 y la otra la región 2, tal como indica el dibujo. Como podemos ver, el gas de la región 2 se comprimirá adiabáticamente.



a) Sabiendo que la presión final se triplica, Calcularemos el volumen final de la parte 2:

$$p_i V_{i,2}^\gamma = p_f V_{f,2}^\gamma = \text{cte} \rightarrow V_{f,2} = \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{1/\gamma} V_{i,2} = \left(\frac{1}{3} \right)^{1/1.4} \cdot 5 = \underline{2.28 \text{ L}}$$

Luego el volumen y la temperatura final de cada parte del cilindro es:

$$V_{f,1} = 10 - V_{f,2} = \underline{7.72 \text{ L}} \quad T_{f,1} = \frac{p_f V_{f,1}}{nR} = \underline{1388 \text{ K}} \quad T_{f,2} = \frac{p_f V_{f,2}}{nR} = \underline{410 \text{ K}}$$

b) La cantidad de calor absorbida por el gas de la izquierda es igual a la diferencia entre la energía interna ganada por el gas de la parte 1 del cilindro menos el incremento de energía interna ganada por el gas de la parte 2 del cilindro. O sea:

$$Q = \Delta U_1 - \Delta U_2 = C_V \Delta T_1 - C_V \Delta T_2 = \frac{5}{2} nR (T_{f,1} - T_i) - \frac{5}{2} nR (T_{f,2} - T_i) = \underline{3860 \text{ J}}$$

c) El gas de la parte 2 experimenta una expansión adiabática reversible, esto significa que no incrementa su entropía. En cambio el gas de la parte 1 recibe una cantidad de calor, y a medida que lo va recibiendo lo va convirtiendo en energía interna y trabajo al mismo tiempo que sube su temperatura. Luego:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{i,1}^{f,1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{i,1}^{f,1} \frac{dU}{T} - \int_{V_{i,1}}^{V_{f,1}} \frac{\delta W}{T} = \frac{5}{2} nR \int_{T_i}^{T_{f,1}} \frac{dT}{T} - nR \int_{V_{i,1}}^{V_{f,1}} \frac{pdV}{V} = \\ &\dots = nR \left[\frac{5}{2} \ln \left(\frac{T_{f,1}}{T_i} \right) - \ln \left(\frac{V_{f,1}}{V_{i,1}} \right) \right] = \underline{5.36 \text{ J/K}} \end{aligned}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 18°** Un cilindro de paredes adiabáticas, provisto de un pistón también adiabático, está dividido en dos compartimentos, I y II, por una pared fija y diatérmica, conteniendo cada uno de ellos un mol de gas ideal monoatómico. Inicialmente el pistón se fija en una posición tal que $V_I = V_{II}$, siendo $p_I = 5 \text{ atm}$ y $T_I = 300 \text{ K}$. Se suelta el pistón, expansionándose el gas I contra una presión exterior constante de 1 atm. Determinar los cambios de energía interna, entalpía, entropía de cada uno de los gases de los compartimentos y la entropía del universo.

Solución: Por los datos del problema sabemos que la presión final para el compartimento I va a ser de una atmósfera. Del compartimento II sabemos que su volumen no va a cambiar. Antes de continuar calcularemos los volúmenes iniciales de los dos compartimentos.

$$V_{II} = V_I = \frac{nRT_I}{p_I} = 4.92 \text{ L}$$

Sabemos por el primer principio de la termodinámica, que cada compartimento experimenta una variación de energía interna igual a:

$$I \rightarrow \Delta U_I = -Q + W \qquad II \rightarrow \Delta U_{II} = Q$$

Esto significa que:

$$\Delta U_I = -\Delta U_{II} + W \rightarrow W = \Delta U_I + \Delta U_{II}$$

Dado que ambos gases tendrán temperaturas iniciales y finales iguales, entonces tendrán incrementos de energía interna también iguales:

$$W = \Delta U_I + \Delta U_{II} = \Delta U_I + \Delta U_I = 2\Delta U_I = 3nR(T_f - 300)$$

Dado que el gas del compartimento I se va a expandir a presión exterior constante:

$$W = p_{1,f}(V_{1,f} - V_{1,i}) = p_{1,f}(V_{1,f} - 4.92) = 3nR(T_f - 300)$$

Y según la ecuación de estado del gas ideal:

$$p_{1,f}V_{1,f} = nRT_f$$

Por tanto:

$$-nRT_f + 4.92 \cdot p_{1,f} = 3nR(T_f - 300) \rightarrow -T_f + \frac{4.92}{0.082} = 3(T_f - 300) \rightarrow T_f = 240 \text{ K}$$

El volumen final del compartimento I es:

$$V_{1,f} = \frac{nRT_f}{p_{1,f}} = 19.68 \text{ L}$$

El incremento de la entalpía y la energía interna es:

$$\Delta U_I = \Delta U_{II} = C_v \Delta T = 1.5nR(T_f - T_i) = \underline{748 \text{ J}}$$

$$\Delta H_I = \Delta H_{II} = C_p \Delta T = 2.5nR(T_f - T_i) = \underline{1246 \text{ J}}$$

El cambio de entropía de cada compartimento es:

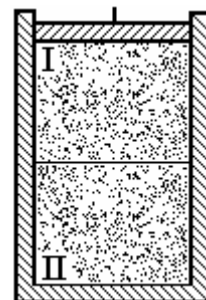
$$\Delta S_I = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU}{T} + \int_{V_{1,i}}^{V_{1,f}} \frac{pdV}{T} = C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_{1,i}}^{V_{1,f}} \frac{dV}{V} = nR \left(1.5 \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + \ln \left(\frac{V_{1,f}}{V_{1,i}} \right) \right) = \underline{8.74 \text{ J/K}}$$

El cambio de entropía del compartimento II es:

$$\Delta S_{II} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU}{T} = C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = 1.5nR \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = \underline{-2.78 \text{ J/K}}$$

El cambio de entropía del universo es:

$$\Delta S_u = \Delta S_I + \Delta S_{II} = \underline{5.96 \text{ J/K}}$$



- 19° Determinar la diferencia de entropía que existe entre 1.00 g de agua líquida a 15 °C y a 1 atm de presión, y la misma masa pero de vapor de agua a 150 °C a 1 atm de presión.

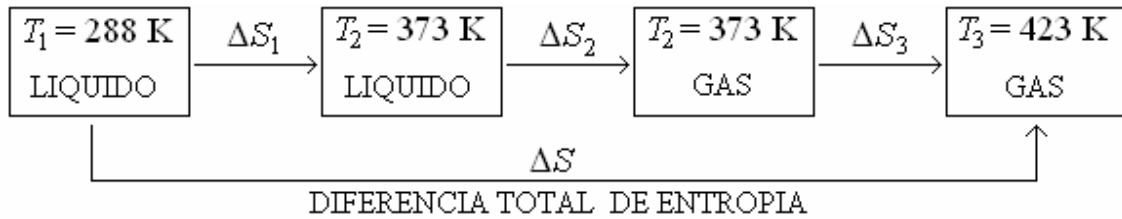
Datos: Calor específico del agua: $c_1 = 0.998 + 1.16 \cdot 10^{-4}(T - 30.8) \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Calor específico del vapor: $c_2 = 0.480 - 2.25 \cdot 10^{-4}(T - 373) \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Calor latente de vaporización: $L = 540 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$.

Temperatura normal de ebullición del agua: 100.0 °C

Solución: Pensaremos que este proceso se realiza en tres etapas isóbaras, una de ellas isotermia por ser transición de fase. El siguiente dibujo esquemático muestra



El cambio de entropía del primer proceso es:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_1 dT}{T} = \int_{288}^{373} \left(\frac{0.998 + 1.16 \cdot 10^{-4}(T - 30.8)}{T} \right) dt = \dots$$

$$\dots = 0.998 \ln \left(\frac{373}{288} \right) + 1.16 \cdot 10^{-4} \cdot 75 - 30.8 \cdot 1.16 \cdot 10^{-4} \ln \left(\frac{373}{288} \right) = 0.267 \text{ cal/K}$$

El segundo proceso es isotermo (transición de fase), el cambio de entropía es:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{L \cdot m}{T_2} = \frac{540}{373} = 1.447 \text{ cal/K}$$

Y el cambio de entropía del último proceso es:

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{\delta Q_2}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{mc_2 dT}{T} = \int_{373}^{423} \left(\frac{0.480 - 2.25 \cdot 10^{-4}(T - 373)}{T} \right) dt = \dots$$

$$\dots = 0.480 \ln \left(\frac{423}{373} \right) - 2.25 \cdot 10^{-4} \cdot 50 + 373 \cdot 2.25 \cdot 10^{-4} \ln \left(\frac{423}{373} \right) = 0.060 \text{ cal/K}$$

La diferencia de entropía total es:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \underline{1.774 \text{ cal/K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

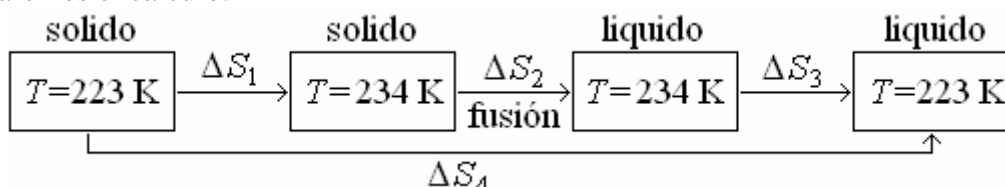
- 20° Calcúlese la diferencia entre las entropías molares del mercurio líquido subenfriado y el mercurio sólido, ambos a -50 °C y 1.013 bar de presión. El punto de fusión del mercurio es de -39 °C y su calor de fusión a esta temperatura es de $2340.8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Datos: Calores molares a presión constante del mercurio:

Sólido es $c_p(s) = 26.75\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Mercurio líquido $c_p(l) = 29.68 - 6.69\cdot 10^{-3}\cdot T\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Solución: Siguiendo el siguiente esquema gráfico nos haremos una idea de cómo realizaremos el cálculo:



Como podemos deducir, la entropía total del proceso directo de ir de mercurio sólido a $223\text{ K} = -50\text{ °C}$ a mercurio líquido subenfriado a la misma temperatura va a ser ΔS_4 .

Como la entropía es función de estado, esto significa que:

$$\Delta S_4 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Por tanto debemos calcular las entropías de cada uno de los procesos termodinámicos que tendrían lugar desde mercurio sólido a 223 K hasta mercurio líquido subenfriado a idéntica temperatura:

$$\Delta S_1 = \int_{223}^{234} \frac{\delta Q}{T} = \int_{223}^{234} \frac{c_p dT}{T} = 26.75 \cdot \ln\left(\frac{234}{223}\right) = 1.288\text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T} = \frac{2340.8}{234} = 10.003\text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S_3 = \int_{234}^{223} \frac{\delta Q}{T} = \int_{234}^{223} \frac{c_p dT}{T} = \int_{234}^{223} \frac{29.68 - 6.69\cdot 10^{-3}\cdot T}{T} dT = \left[29.68 \cdot \ln T - 6.69\cdot 10^{-3}\cdot T \right]_{234}^{223} = \dots$$

$$\dots = 29.68 \cdot \ln\left(\frac{223}{234}\right) - 6.69\cdot 10^{-3}\cdot (223 - 234) = -1.355\text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Por tanto:

$$\Delta S_4 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 1.288 + 10.003 - 1.355 = \underline{\underline{9.94\text{ J/mol}\cdot\text{K}}}$$

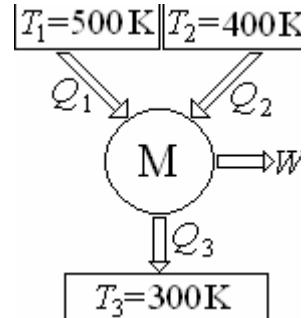
- 21° Una máquina térmica reversible funciona entre tres focos térmicos de temperaturas $T_1 = 500\text{ K}$, $T_2 = 400\text{ K}$ y $T_3 = 300\text{ K}$ (tomando calor de los dos primeros y desprendiendo calor al tercero). Si en un ciclo realiza un trabajo de 3616 kJ y del primer foco absorbe la cantidad de calor $Q_1 = 2926\text{ kJ}$, calcule:
- las cantidades de calor intercambiadas con los otros dos focos.
 - El rendimiento del ciclo.

Solución: El dibujo de la derecha nos muestra esquemáticamente el funcionamiento de la máquina térmica. Del mismo es posible deducir que:

$$Q_1 + Q_2 - Q_3 = W$$

Se van a considerar que todos los calores son positivos, tanto los desprendidos como los absorbidos.

Dado que es una máquina reversible, el balance total de la producción de entropía en la máquina tras un ciclo es cero.



$$\Delta S_{\text{máquina}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0$$

Consideraremos que ΔS_3 va a ser negativa, ya que es la entropía perdida por la máquina.

a) Teniendo presente los datos del problema y las ecuaciones energéticas y de entropía determinadas anteriormente, calculamos ahora el calor cedido a la máquina por el primer foco y el ganado por el segundo foco:

$$\left. \begin{array}{l} Q_1 + Q_2 - Q_3 = W \\ \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} Q_1 + Q_2 - Q_3 = W \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_3}{T_3} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 2926 + Q_2 - Q_3 = 3616 \\ \frac{2926}{500} + \frac{Q_2}{400} - \frac{Q_3}{300} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} Q_2 = \underline{9782.4\text{ kJ}} \\ Q_3 = \underline{9092.4\text{ kJ}} \end{array}$$

b) El rendimiento del ciclo es igual al trabajo dividido por el calor desprendido por los focos:

$$\eta = \frac{W}{Q_1 + Q_2} = \underline{0.284}$$

- 22° Calcular ΔS cuando se mezcla 1 mol de N_2 con 3 moles de O_2 a 25°C y una atmósfera de presión, siendo la presión final de una atmósfera.

Solución: El cambio de entropía es básicamente debido a una entropía de mezcla, que responde a la expresión:

$$\Delta S_M = -n_{\text{total}} R (x_{O_2} \ln x_{O_2} + x_{N_2} \ln x_{N_2})$$

Donde x_{O_2} y x_{Ar} son las fracciones molares de cada gas, cuyos valores son:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = 0.75 \quad x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = 0.25$$

Por tanto:

$$\Delta S_M = -n_{\text{total}} R (x_{O_2} \ln x_{O_2} + x_{N_2} \ln x_{N_2}) = \underline{18.70\text{ J/K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

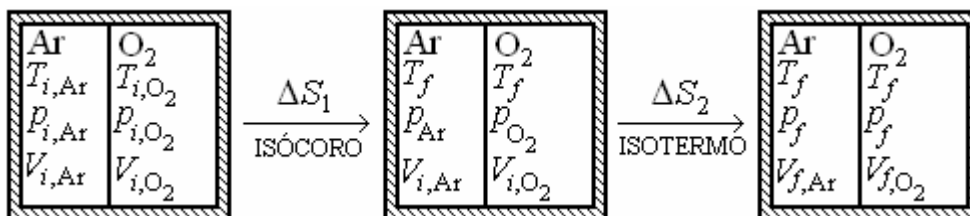
23° Un recipiente cilíndrico de paredes rígidas y adiabáticas se halla dividido en dos partes por medio de un tabique adiabático y fijo. El recinto de la izquierda contiene 2 moles de de argón ($c_V = 1.5R$) a 1 atm y 300 K y el de la derecha 3 moles de O_2 ($c_V = 2.5R$) a 0.5 atm y 350 K. Se supone que tanto los gases por separado como mezclados se comportan idealmente.

- Se sustituye el tabique que separa los dos gases por otro diatermo y móvil y el sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio. Determinése la temperatura y presión finales, así como la variación de entropía.
- Si, partiendo del estado inicial, se suprime el tabique, los gases se mezclan hasta conseguir un nuevo estado de equilibrio. Calcúlese la temperatura y presión finales, así como la variación de entropía.

Solución: Determinamos primero los volúmenes de cada gas que tenemos al principio:

$$V_{i,Ar} = \frac{n_{Ar}RT_{i,Ar}}{P_{i,Ar}} = 49.2 \text{ L} \qquad V_{i,O_2} = \frac{n_{O_2}RT_{i,O_2}}{P_{i,O_2}} = 172.2 \text{ L}$$

a) Para calcular el estado final de equilibrio y el cambio total de entropía, supondremos que transcurre el proceso en dos etapas, una primera etapa isócara y después una segunda etapa isoterma.



Primera etapa: Es isócara, por tanto hay un intercambio de energía interna entre los dos medios que nos lleva a deducir la temperatura final de equilibrio.

$$\Delta U_{O_2} = -\Delta U_{Ar} \rightarrow C_{V,O_2} \cdot \Delta T_{i,O_2} = -C_{V,Ar} \cdot \Delta T_{i,Ar} \rightarrow \frac{5}{2} n_{O_2} R \cdot (T_f - T_{i,O_2}) = -\frac{3}{2} n_{Ar} R \cdot (T_f - T_{i,Ar})$$

$$T_f = \underline{335.7 \text{ K}}$$

Dado que no hay trabajo intercambiado en esta etapa entre los gases, la energía interna se intercambia en forma de calor y por tanto el cambio de entropía de cada gas es:

$$\Delta S_{1,O_2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU_{O_2}}{T} = C_{V,O_2} \int_{T_{i,O_2}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{5}{2} n_{O_2} R \ln \left(\frac{T_f}{T_{i,O_2}} \right) = -2.60 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{1,Ar} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU_{Ar}}{T} = C_{V,Ar} \int_{T_{i,Ar}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} n_{Ar} R \ln \left(\frac{T_f}{T_{i,Ar}} \right) = 2.80 \text{ J/K}$$

La entropía total de este proceso es:

$$\Delta S_1 = \Delta S_{1,O_2} + \Delta S_{1,Ar} = 0.20 \text{ J/K}$$

Segunda etapa: Es isoterma, un gas se expansiona contra el otro, pero sin cambiar la energía interna de ambos gases ya que es constante la temperatura. La expansión se detiene cuando se equilibran las presiones, la presión final de cada gas es:

$$p_f = \frac{n_{total}RT_f}{V_{total}} = \frac{(n_{O_2} + n_{Ar})RT_f}{V_{i,O_2} + V_{i,Ar}} = 0.622 \text{ L}$$

Los volúmenes de cada uno de los gases en el equilibrio es:

Julián Moreno Mestre

$$V_{f,O_2} = \frac{n_{O_2} RT_f}{p_f} = 132.8 \text{ L} \qquad V_{f,Ar} = \frac{n_{Ar} RT_f}{p_f} = 88.6 \text{ L}$$

Dado que los gases se expanden en un proceso isoterma (sin cambio de energía interna) entonces por el primer principio:

$$Q = W$$

Por tanto el cambio de entropía de cada gas es:

$$\Delta S_{2,O_2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_{i,O_2}}^{V_{f,O_2}} \frac{pdV}{T} = n_{O_2} R \int_{V_{i,O_2}}^{V_{f,O_2}} \frac{dV}{V} = n_{O_2} R \ln \left(\frac{V_{f,O_2}}{V_{i,O_2}} \right) = -6.48 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{2,Ar} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_{i,Ar}}^{V_{f,Ar}} \frac{pdV}{T} = n_{Ar} R \int_{V_{i,Ar}}^{V_{f,Ar}} \frac{dV}{V} = n_{Ar} R \ln \left(\frac{V_{f,Ar}}{V_{i,Ar}} \right) = 9.78 \text{ J/K}$$

La entropía total de este proceso es:

$$\Delta S_2 = \Delta S_{2,O_2} + \Delta S_{2,Ar} = \underline{3.30 \text{ J/K}}$$

Tras estas etapas, ya tenemos conocidas las presiones y temperaturas finales de los gases:

$$T_f = \underline{335.7 \text{ K}} \qquad p_f = \underline{0.622 \text{ L}}$$

Y la entropía total de este apartado es la suma de las entropías de las dos etapas:

$$\Delta S_a) = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \underline{3.50 \text{ J/K}}$$

b) Dado que la entropía es función de estado, la entropía de realizar las etapas del apartado anterior más la entropía de mezcla de gases con idéntica presión y temperatura es por tanto la entropía total que nos piden calcular en este apartado. La presión y la temperatura es la misma que la que calculamos en el apartado anterior. Luego:

$$\Delta S_b) = \Delta S_a) + \Delta S_M$$

Siendo ΔS_M la entropía de mezcla, que para nuestros dos gases es:

$$\Delta S_M = -n_{\text{total}} R (x_{O_2} \ln x_{O_2} + x_{Ar} \ln x_{Ar})$$

Donde x_{O_2} y x_{Ar} son las fracciones molares de cada gas, cuyos valores son:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{Ar}} = 0.6 \qquad x_{Ar} = \frac{n_{Ar}}{n_{O_2} + n_{Ar}} = 0.4$$

Por tanto:

$$\Delta S_M = -n_{\text{total}} R (x_{O_2} \ln x_{O_2} + x_{Ar} \ln x_{Ar}) = 27.96 \text{ J/K}$$

La entropía total del proceso en este apartado es por tanto:

$$\Delta S_b) = \Delta S_a) + \Delta S_M = \underline{31.46 \text{ J/K}}$$

- 24°** A partir del ejercicio anterior, deducir una expresión que calcule el cambio de entropía al mezclar N gases (en un recinto aislado) con diferentes temperaturas y presiones iniciales cada uno si conocemos cuales serán las variables en el estado final e inicial de la mezcla.

Solución: Dicha expresión es:

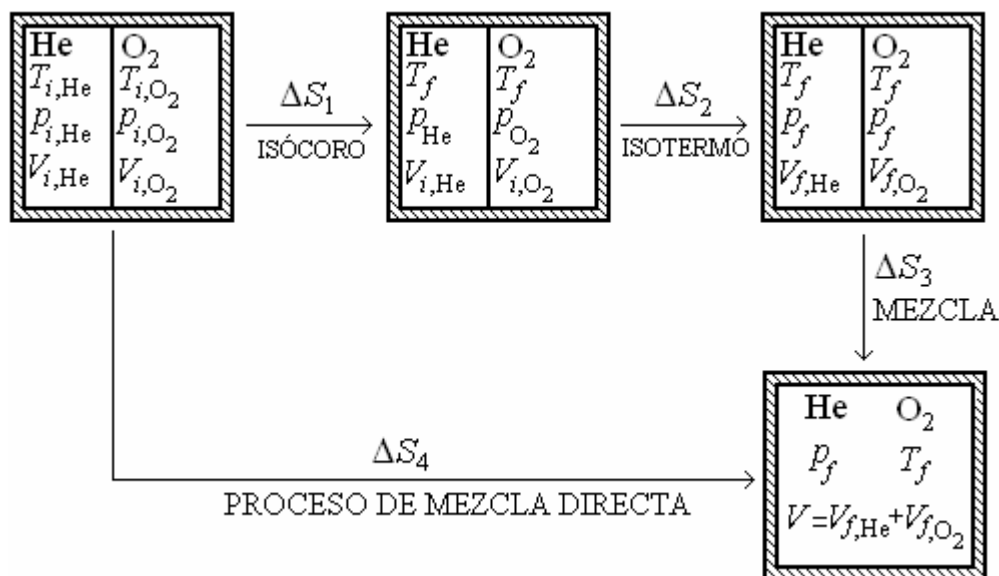
$$\Delta S = \sum_{j=1}^N n_j c_{V,j} \ln \left(\frac{T}{T_{0,j}} \right) + R \sum_{j=1}^N n_j \ln \left(\frac{V_j^*}{V_{0,j}^*} \right) - nR \sum_{j=1}^N x_j \ln x_j$$

Donde $V_{0,j}^*$ es el volumen inicial de cada gas antes de la mezcla y V_j^* es el volumen final ocupado por los gases, estos volúmenes son medidos a idéntica presión y temperatura.

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 25° En un recinto aislado, se mezclan 2 litros de oxígeno a 1 bar y 0 °C y 1 litro de helio a 4 bar y -5 °C. El volumen final es de 3 litros. Calcule el cambio de entropía en el proceso.

Solución: Al tratarse de una mezcla de gases, prácticamente ideales, aprovecharemos que la entropía total del proceso es equivalente a hacer el proceso en tres etapas, una isócora seguido después de una isoterma y acabando en la mezcla de gases con idénticas variables intensivas. En todo momento pensaremos que los gases están en un recinto adiabático.



En primer lugar determinamos el número de moles de cada uno de los componentes gaseosos que mezclaremos así como su presión en atmósferas:

$$p_{i,O_2} = 0.987 \text{ atm} \quad p_{i,He} = 3.949 \text{ atm}$$

$$n_{O_2} = \frac{p_{O_2} V_{O_2}}{RT_{O_2}} = 0.088 \text{ moles} \quad n_{He} = \frac{p_{He} V_{He}}{RT_{He}} = 0.180 \text{ moles}$$

Etapa 1 (Isócora): Hay un intercambio de energía interna entre los dos medios que nos lleva a deducir la temperatura final de equilibrio.

$$\Delta U_{O_2} = -\Delta U_{He} \rightarrow C_{V,O_2} \cdot \Delta T_{i,O_2} = -C_{V,He} \cdot \Delta T_{i,He} \rightarrow \frac{5}{2} n_{O_2} R \cdot (T_f - T_{i,O_2}) = -\frac{3}{2} n_{He} R \cdot (T_f - T_{i,He})$$

$$T_f = 270.24 \text{ K}$$

Partiendo del primer principio de la termodinámica (con trabajo nulo):

$$dU = \delta Q$$

podemos por tanto ver que el calor en este caso es equivalente al cambio de energía interna. Las entropías de cada gas son por tanto:

$$\Delta S_{1,O_2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU_{O_2}}{T} = C_{V,O_2} \int_{T_{i,O_2}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{5}{2} n_{O_2} R \ln \left(\frac{T_f}{T_{i,O_2}} \right) = -1.86 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{1,He} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU_{Ar}}{T} = C_{V,Ar} \int_{T_{i,He}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} n_{He} R \ln \left(\frac{T_f}{T_{i,He}} \right) = 1.87 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

La entropía total de este proceso es:

$$\Delta S_1 = \Delta S_{1,O_2} + \Delta S_{1,Ar} = 0.01 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

Es muy pequeña, prácticamente va a ser despreciable en el cálculo final de la entropía del proceso directo de mezclar los gases.

Etapa 2 (Isoterma): El gas se expansiona contra el otro, pero sin cambiar la energía interna

de ambos gases. La expansión se detiene cuando se equilibran las presiones, la presión final de cada gas es deducible mediante:

$$p_f = \frac{n_{\text{total}}RT_f}{V_{\text{total}}} = \frac{(n_{\text{O}_2} + n_{\text{He}})RT_f}{V_{i,\text{O}_2} + V_{i,\text{He}}} = 1.98 \text{ atm}$$

Los volúmenes de cada uno de los gases en el equilibrio es:

$$V_{f,\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}RT_f}{p_f} = 0.987 \text{ L} \quad V_{f,\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}RT_f}{p_f} = 2.012 \text{ L}$$

En este proceso hay expansiones y contracciones isothermas (sin cambio de energía interna), entonces por el primer principio:

$$\delta Q = -\delta W = pdV$$

El cambio de entropía experimentado por cada gas es:

$$\Delta S_{2,\text{O}_2} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_{i,\text{O}_2}}^{V_{f,\text{O}_2}} \frac{-\delta W}{T} = \int_i^f p \frac{pdV}{T} = n_{\text{O}_2} R \int_{V_{i,\text{O}_2}}^{V_{f,\text{O}_2}} \frac{dV}{V} = n_{\text{O}_2} R \ln \left(\frac{V_{f,\text{O}_2}}{V_{i,\text{O}_2}} \right) = -0.71 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{2,\text{He}} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = -\int_i^f \frac{\delta W}{T} = \int_{V_{i,\text{He}}}^{V_{f,\text{He}}} \frac{pdV}{T} = n_{\text{He}} R \int_{V_{i,\text{He}}}^{V_{f,\text{He}}} \frac{dV}{V} = n_{\text{He}} R \ln \left(\frac{V_{f,\text{He}}}{V_{i,\text{He}}} \right) = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

La entropía total de este proceso es:

$$\Delta S_2 = \Delta S_{2,\text{O}_2} + \Delta S_{2,\text{He}} = 0.34 \text{ J/K}$$

Etapa 3 (mezcla de los gases): Se procede a retirar o romper la pared y los gases se mezclan. La entropía de este proceso viene dada por la expresión de entropía de mezcla siguiente:

$$\Delta S_M = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

El número de moles de cada componente, y el total de moles, es:

$$n = n_{\text{O}_2} + n_{\text{He}} = 0.268 \text{ moles}$$

Las fracciones molares correspondientes son:

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n} = 0.328 \quad x_{\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}}{n} = 0.672$$

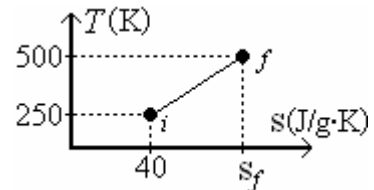
Y por tanto la entropía de mezcla es:

$$\Delta S_M = -nR(x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2} + x_{\text{He}} \ln x_{\text{He}}) = 1.41 \text{ J/K}$$

La entropía total es:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \underline{1.75 \text{ J/K}}$$

- 26° Se suministra reversiblemente 1200 J/g a una sustancia pura que realiza el proceso ($i \rightarrow f$) indicado en la figura. ¿Cuál es el valor de la entropía en el estado de equilibrio final?



Solución: Sabemos que se le ha suministrado 1200 J/g y que la sustancia no ha devuelto parte de esa energía al medio exterior. Suponemos que ha asumido por completo los 1200 J/g. Viendo el diagrama, el área bajo la recta es de 1200 g/J. Con esta idea podemos determinar el valor de S_f :

$$1200 = (s_f - 40)250 + \frac{(s_f - 40)(500 - 250)}{2} \rightarrow s_f = \underline{43.2 \text{ J/g}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

27° Un sistema experimenta las siguientes transformaciones reversibles:

- de A a B, isotérmica a 600 K con absorción 1254 kJ.
- de B a C, adiabática hasta 100 K.
- de C a D, isotérmica a 100 K con absorción de 2090 kJ.
- de D a E, adiabática hasta 400 K.
- de E a F, isotérmica a 400 K con cesión de 3344 kJ.

Se trata de volver al estado inicial cediendo calor solamente por vía isotérmica a 350 K.

¿Cuál es esta cantidad de calor?

Solución: Visualizamos con el dibujo de la derecha todo el proceso cíclico. Dado que es un proceso reversible, la variación de entropía para el sistema tiene que ser forzosamente nula, por tanto:

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DE} + \Delta S_{EF} + \Delta S_{FG} + \Delta S_{GH} + \Delta S_{HA} = 0$$

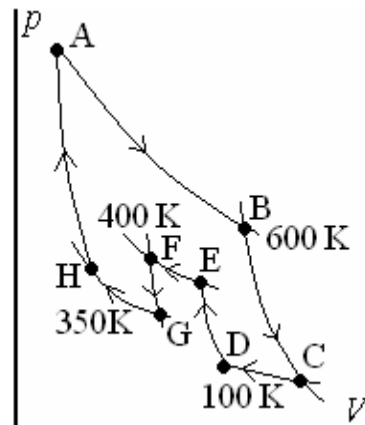
Retiramos aquellos que son procesos adiabáticos reversibles, ya que no producen entropía:

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{EF} + \Delta S_{GH} = 0$$

Por tanto:

$$\frac{Q_{AB}}{T_{AB}} + \frac{Q_{CD}}{T_{CD}} + \frac{Q_{EF}}{T_{EF}} + \frac{Q_{GH}}{T_{GH}} = 0$$

$$\frac{1254}{600} + \frac{2090}{100} - \frac{3344}{400} + \frac{Q_{GH}}{350} = 0 \rightarrow Q_{GH} = \underline{-5120.5 \text{ J}}$$



28° En cierto experimento, 5 g de helio líquido con temperatura de 0.5 K se ponen en contacto, en un recinto adiabático, con 100 g de sal paramagnética de temperatura T_s , observándose que en el equilibrio la temperatura final común es de 0.04 K. Sabiendo que el calor específico del helio líquido puede expresarse como $c_{\text{He}} = 0.02 \cdot T^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y el de la sal como $c_s = 10^{-4} \cdot T^{-2} \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, calcúlense la temperatura inicial de la sal (T_s) y el cambio de entropía del universo.

Solución: El calor perdido por el helio es igual al calor ganado por la sal paramagnética.

Calculamos el calor perdido por el helio:

$$Q_{\text{Sal}} = -Q_{\text{He}} = - \int_{0.5}^{0.04} m_{\text{He}} c_{\text{He}} dT = - \int_{0.5}^{0.04} 5 \cdot 0.02 \cdot T^3 dT = -0.1 \left(\frac{0.04^4}{4} - \frac{0.5^4}{4} \right) = 1.56 \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

Ahora determinamos la temperatura desconocida de la sal paramagnética:

$$Q_{\text{Sal}} = -Q_{\text{He}} = - \int_{T_s}^{0.04} m_{\text{sal}} c_{\text{sal}} dT = - \int_{T_s}^{0.04} 100 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2} dT = -10^{-2} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{0.04} \right) = 1.56 \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

$$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{0.04} = 0.156 \text{ J} \rightarrow \frac{1}{T_s} - \frac{1}{0.04} = 0.156 \rightarrow T_s \approx \underline{0.04 \text{ K}}$$

La sal prácticamente ni cambia su temperatura. El cambio de entropía del helio, de la sal y del universo es:

$$\Delta S_{\text{He}} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{He}}}{T} = \int_{0.5}^{0.04} \frac{m_{\text{He}} c_{\text{He}} dT}{T} = \int_{0.5}^{0.04} \frac{5 \cdot 0.02 \cdot T^3}{T} dT = 0.1 \left(\frac{0.04^3}{3} - \frac{0.5^3}{3} \right) = -4.2 \cdot 10^{-3} \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{sal}} = \frac{Q_{\text{sal}}}{T_{\text{sal}}} = \frac{1.56 \cdot 10^{-3}}{0.04} = 0.039 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sal}} + \Delta S_{\text{He}} = \underline{0.0348 \text{ J/K}}$$

- 29°** Determine la ecuación fundamental, en la representación entrópica, de un gas ideal monoatómico.

Solución: Partiendo de la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$dU = TdS - pdV$$

Despejando el dS e integrando:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

Al tratarse de un gas ideal monoatómico podemos recordar que:

$$dU = C_v dT \rightarrow dU = \frac{3}{2}nRdT \qquad pV = nRT \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

Por tanto:

$$dS = \frac{3}{2}nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln V \rightarrow S - S_0 = \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln V$$

$$\boxed{S = S_0 + \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln V}$$

Que es la relación fundamental. También se puede expresar en función de la energía interna sabiendo que para un gas ideal:

$$dU = C_v dT \rightarrow U = \frac{3}{2}nRT \rightarrow T = \frac{2U}{3nR}$$

Aprovechando ciertas propiedades de los logaritmos:

$$S = S_0 + \frac{3}{2}nR \ln \left(\frac{2U}{3nR} \right) + nR \ln V = S_0 + \underbrace{\frac{3}{2}nR \ln \left(\frac{2}{3nR} \right)}_{cte} + \frac{3}{2}nR \ln U + nR \ln V$$

Agrupando en S_0^* los términos constantes llegamos a:

$$\boxed{S = S_0^* + \frac{3}{2}nR \ln U + nR \ln V}$$

- 30°** Un cilindro cerrado tiene un pistón interior sin rozamiento que define dos cámaras, en cada una de las cuales existe un mol del mismo gas ideal. El cilindro y el pistón son buenos conductores del calor y se mantienen sumergidos en una fuente térmica de 0°C . Si los volúmenes iniciales de los gases son de 1 y 10 L, y se lleva el sistema a unos nuevos volúmenes de 5 L y 6 L, respectivamente. ¿Cuánto vale el trabajo máximo?

Solución: Partiendo de la expresión de trabajo máximo:

$$dW_{\max} = T_0 dS - p_0 dV - dU$$

En el momento que se suelta el pistón, es un proceso a presión constante (isóbaro) idéntica para los dos compartimentos. Se trata además de un proceso isoterma ya que la fuente térmica mantiene la temperatura en $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$. Por ello no existirá cambio en la energía interna.

$$dW_{\max} = T_0 dS - p_0 dV$$

Y dado que el diferencial de entropía es:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \rightarrow dS = R \frac{dV}{V}$$

$$dW_{\max} = T_0 R \frac{dV}{V} - p_0 dV$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Integrando:

$$W_{\max} = T_0 R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} - p_0 \int_{V_i}^{V_f} dV = T_0 R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) - p_0 (V_f - V_i)$$

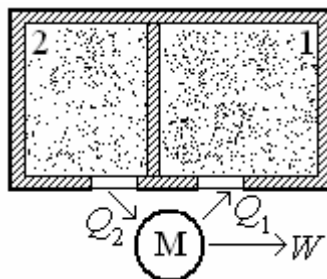
El trabajo máximo total es igual a la suma de los trabajos máximos de los dos compartimentos.

$$W_{\max, \text{total}} = W_{\max, 1} + W_{\max, 2} = T_0 R \ln \left(\frac{V_{f,1}}{V_{i,1}} \right) - p_0 (V_{f,1} - V_{i,1}) + T_0 R \ln \left(\frac{V_{f,2}}{V_{i,2}} \right) - p_0 (V_{f,2} - V_{i,2})$$

$$W_{\max, \text{total}} = T_0 R \ln \left(\frac{V_{f,1}}{V_{i,1}} \cdot \frac{V_{f,2}}{V_{i,2}} \right) - p_0 (V_{f,1} - V_{i,1} - V_{f,2} + V_{i,2}) = 273.15 \cdot 0.082 \ln \left(\frac{5 \cdot 6}{1 \cdot 10} \right) - p_0$$

$$W_{\max, \text{total}} = 273.15 \cdot 0.082 \ln \left(\frac{5 \cdot 6}{1 \cdot 10} \right) - p_0 (1 - 5 + 10 - 6) = 24.61 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{2492.7 \text{ J}}$$

- 31° Sea un recinto cerrado de un 1 m^3 de volumen y de paredes adiabáticas, separado por una pared móvil también adiabática. El recinto 1 tiene una temperatura de 600 K y el recinto 2 una temperatura de 300 K . Ambos recintos contienen 10 moles de un gas biatómico y se encuentran inicialmente en equilibrio mecánico entre sí. Una máquina térmica reversible entra en contacto con ambos recintos, tal y como indica el dibujo, y comienza a producir trabajo. Determinar:



- Temperatura final de los dos recintos.
- Trabajo máximo obtenido.
- Presión final y volumen final de cada recinto así como el incremento de entropía de cada recinto.

Solución: Determinamos el volumen inicial de cada compartimento mediante la ecuación de estado del gas ideal, la restricción del volumen y teniendo en cuenta que las presiones iniciales son idénticas al existir un equilibrio mecánico:

$$pV = nRT \rightarrow \begin{cases} p_i V_{i1} = nRT_{i1} \\ p_i V_{i2} = nRT_{i2} \end{cases} \rightarrow \frac{p_i V_{i1}}{p_i V_{i2}} = \frac{nRT_{i1}}{nRT_{i2}} \rightarrow \frac{V_{i1}}{V_{i2}} = \frac{T_{i1}}{T_{i2}} \rightarrow \frac{V_{i1}}{V_{i2}} = \frac{600}{300} = 2 \rightarrow V_{i1} = 2V_{i2}$$

$$1000 = V_{i1} + V_{i2} \rightarrow 3V_{i2} = 1000 \rightarrow V_{i2} = 333.\hat{3} \text{ L} \rightarrow V_{i1} = 666.\hat{6} \text{ L}$$

La presión inicial es por tanto:

$$p_i = \frac{nRT_{i1}}{V_{i1}} = 0.738 \text{ atm}$$

- La máquina térmica dejará de producir trabajo cuando la temperatura de ambos recintos se iguale

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_M = 0$$

Julián Moreno Mestre

La máquina es reversible, luego no produce entropía:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

Considerando la expresión e integrándola:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \rightarrow dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Usaremos esta expresión final para los cambios de entropía experimentados en los dos compartimentos.

$$\Delta S_1 = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_{f1}}{T_{i1}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_{f1}}{V_{i1}} \right) \quad \Delta S_2 = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_{f2}}{T_{i2}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_{f2}}{V_{i2}} \right)$$

$$\Delta S_T = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_{f1}}{T_{i1}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_{f1}}{V_{i1}} \right) + \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_{f2}}{T_{i2}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_{f2}}{V_{i2}} \right) = 0$$

Tendremos en cuenta que la temperatura final de ambos compartimentos será igual, esto se debe a que la máquina funcionará hasta que se igualen las dos temperaturas. Si las presiones, las temperaturas finales son iguales y el número de moles de cada compartimento igual, esto implica que el volumen final de los dos compartimentos serán también iguales, por tanto:

$$T_{f1} = T_{f2} = T_f \quad V_{f1} = V_{f2} = V_f = 500 \text{ L}$$

$$\Delta S_T = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_{i1}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_{i1}} \right) + \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_{i2}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_{i2}} \right) = 0$$

$$5 \ln(T_f) + 2 \ln(500) - \frac{5}{2} \ln(600 \cdot 300) - \ln(666.6 \cdot 333.3) = 0 \rightarrow T_f = \underline{414.05 \text{ K}}$$

c) Resolvemos antes este apartado al ser el cambio de entropía necesario para el apartado siguiente. Ya conocemos el volumen final de cada compartimento que es de 500 L. La presión final es:

$$p_f = \frac{nRT_f}{V_f} = 0.679 \text{ atm}$$

El cambio de entropía en cada compartimento es:

$$-\Delta S_1 = \Delta S_2 = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_{i2}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_{i2}} \right) = \underline{100.62 \text{ J/K}}$$

b) El sistema ha perdido de alguna forma una energía, esa pérdida de energía es debida a la conversión de calor en trabajo por parte de la máquina térmica. El trabajo total será lógicamente igual al cambio de energía interna total del sistema.

$$W = -\Delta U_T = -(\Delta U_1 + \Delta U_2) = -\left(C_v (T_f - T_{i1}) + C_v (T_f - T_{i2}) \right) = \underline{14937 \text{ J}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

32° Sea un mol de un gas ideal de calor a volumen constante:

$$C_v = 24 + 2.2 \cdot 10^{-2} T \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

se calienta el gas de 0 °C hasta 100 °C. Se pide:

- a) Hallar el incremento de energía interna.
- b) Hallar el incremento de entropía si el proceso se realizase a volumen constante.

Solución: Para calcular el incremento de energía interna y el incremento de entropía partimos de las siguientes expresiones:

$$dU = TdS - pdV \qquad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

Como es un gas ideal, derivamos la ecuación de estado del gas ideal y sustituimos en la ecuación TdS :

$$pV = RT \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \rightarrow TdS = C_v dT + T \frac{R}{V} dV = C_v dT + pdV$$

a) Sustituimos el término TdS en la expresión del diferencial de energía interna:

$$dU = C_v dT + pdV - pdV = C_v dT$$

Integrando ahora entre 0 °C (= 273.15 K) y 100 °C (= 373.15 K) y sustituyendo C_v :

$$\Delta U = \int_{273.15}^{373.15} (24 + 2.2 \cdot 10^{-2} T) dT = \left[24T + 2.2 \cdot 10^{-2} \frac{T^2}{2} \right]_{273.15}^{373.15} = \underline{\underline{3110.93 \text{ J}}}$$

b) Partiendo de la ecuación TdS :

$$TdS = C_v dT + T \frac{R}{V} dV \rightarrow dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

Recordando que es un proceso a volumen constante:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT$$

E integrando entre las 0 °C (= 273.15 K) y 100 °C (= 373.15 K) calculamos el incremento de entropía:

$$\Delta S = \int_{273.15}^{373.15} \frac{C_v}{T} dT = \int_{273.15}^{373.15} \frac{(24 + 2.2 \cdot 10^{-2} T)}{T} dT = \int_{273.15}^{373.15} \left(\frac{24}{T} + 2.2 \cdot 10^{-2} \right) dT$$

$$\Delta S = \left[24 \ln T + 2.2 \cdot 10^{-2} T \right]_{273.15}^{373.15} = \underline{\underline{9.69 \text{ J/K}}}$$

- 33° Un mol de CO₂ inicialmente a 500 K y 10 bar, se expansiona adiabática y reversiblemente hasta que su temperatura es de 400 K. Supóngase que el CO₂ se comporta como un gas ideal cuya capacidad molar a presión constante viene dada por:

$$C_p(T) = 6.85 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (cal/mol}\cdot\text{K)}$$

Determinése:

- La expresión de $C_V(T)$.
- La presión y el volumen del gas en el estado final.
- El trabajo realizado en el proceso.

Si el proceso se hubiese realizado en vez de adiabáticamente, por una trayectoria primero isóbara y luego isócara hasta alcanzar reversiblemente el mismo estado final, ¿Cuál habría sido el calor intercambiado?

Solución: a) Partiendo de la fórmula generalizada de Mayer:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Al ser un mol de gas ideal, cada derivada vale:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

Sustituyendo:

$$6.85 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2 - C_v = T \frac{R}{V} \frac{R}{p} = R$$

$$\boxed{C_v(T) = 4.86 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2}$$

b) Calculamos primero el volumen inicial:

$$V_i = \frac{RT_i}{p_i} = 4.15 \text{ L}$$

Partiendo de:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \rightarrow dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

Como el gas se expansiona adiabática y reversiblemente, el dS es cero:

$$0 = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV \rightarrow \int_{500}^{400} \left(\frac{4.86}{T} + 8.53 \cdot 10^{-3} - 2.47 \cdot 10^{-6} T \right) dT + R \int_{4.15}^{V_f} \frac{dV}{V} = 0$$

$$4.86 \ln \left(\frac{400}{500} \right) + 8.53 \cdot 10^{-3} (400 - 500) - \frac{2.47 \cdot 10^{-6}}{2} (400^2 - 500^2) + \frac{8.31}{4.18} \ln \left(\frac{V_f}{4.15} \right) = 0$$

$$\ln \left(\frac{V_f}{4.15} \right) = 0.9187 \rightarrow V_f = \underline{10.39 \text{ L}}$$

Determinamos la presión final con la ecuación de estado del gas ideal:

$$p_f = \frac{RT_f}{V_f} = \underline{3.16 \text{ atm}}$$

c) Partiendo del primer principio y teniendo en cuenta que es un proceso adiabático:

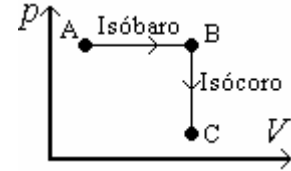
$$dU = \delta Q - \delta W \rightarrow dU = -\delta W \rightarrow W = - \int_{T_i}^{T_f} C_v dT$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

$$W = - \int_{500}^{400} (4.86 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$W = - \left[4.86T + 8.53 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} - 2.47 \cdot 10^{-6} \frac{T^3}{3} \right]_{500}^{400} = \underline{819.6 \text{ cal}}$$

Se nos pide calcular ahora el calor tras dos etapas como indica el dibujo. Conocemos el estado inicial y el final, y podemos conocer las coordenadas de los tres puntos unidos por las dos trayectorias, bien mediante las trayectorias unos o usando la ecuación de estado del gas ideal en otros. En el punto inicial A:



$$p_A = 9.87 \text{ atm} \quad V_A = 4.15 \text{ L} \quad T_A = 500 \text{ K}$$

En el punto B:

$$p_B = p_A = 9.87 \text{ atm} \quad V_B = V_C = 10.39 \text{ L} \quad T_B = \frac{p_B V_B}{R} = 1251 \text{ K}$$

En el punto C:

$$p_C = 3.16 \text{ atm} \quad V_C = 10.39 \text{ L} \quad T_C = 400 \text{ K}$$

La primera trayectoria es isóbara, el calor es igual a:

$$\delta Q = dU + \delta W \rightarrow Q = \Delta U + W = \int_{500}^{1251} C_v dT + \int_{4.15}^{10.39} p dV$$

$$Q = \int_{500}^{1251} (4.86 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2) dT + p \int_{4.15}^{10.39} dV$$

$$Q_{A \rightarrow B} = \left[4.86T + 8.53 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} - 2.47 \cdot 10^{-6} \frac{T^3}{3} \right]_{500}^{1251} + 9.87(10.39 - 4.15) = 9241.83 \text{ cal}$$

La segunda es isócora, con lo cual el trabajo es nulo:

$$\delta Q = dU \rightarrow Q = \Delta U = \int_{1251}^{400} (4.86 + 8.53 \cdot 10^{-3} T - 2.47 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$Q_{B \rightarrow C} = \left[4.86T + 8.53 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} - 2.47 \cdot 10^{-6} \frac{T^3}{3} \right]_{1251}^{400} = -8568.95 \text{ cal}$$

El calor intercambiado es:

$$Q = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} = \underline{672.88 \text{ cal}}$$

34° Se incrementa reversiblemente e isotérmicamente la presión de 200 g de agua inicialmente a 0 °C y 1 bar hasta un valor de 3000 bar. Calcule:

- El calor y el trabajo intercambiados.
- Los cambios de energía interna y entropía del agua.

Considérese que no son despreciables los cambios de volumen de agua.

Datos del agua: $\beta = -67.89 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\kappa_T = 50.88 \cdot 10^{-11} \text{ Pas}^{-1}$

$$\rho(0 \text{ °C}, 1 \text{ bar}) = 999.84 \text{ Kg/m}^3$$

Solución: En el problema sabemos que al incrementar la presión sobre el agua esta no se convertirá en hielo en el intervalo presiones en el que trabajamos. Determinamos lo primero una ecuación de estado para el agua:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \beta \delta T = \frac{\delta V}{V} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow -\kappa_T \delta p = \frac{\delta V}{V}$$

$$\ln V = \beta T + f(p) \quad \ln V = -\kappa_T p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln V = \beta T - \kappa_T p + k$$

O bien expresado como:

$$V = ke^{\beta T - \kappa_T p}$$

A la temperatura de 0 °C (= 273.15 K) y a la presión de 1 bar (= 0.9869 atm) determinamos el valor de la constante k partiendo que los 200 g de agua ocupan en esas condiciones:

$$V_i = \frac{m}{\rho} = 999.84 \cdot 0.2 = 199.968 \text{ L}$$

Por tanto el valor de k es:

$$199.968 = ke^{-67.89 \cdot 10^{-6} \cdot 273.15 - 50.88 \cdot 10^{-11} \cdot 0.9869 \cdot 10^5} \rightarrow k = 237.3 \text{ L}$$

Al ser un proceso isoterma la temperatura final es la misma que la inicial, la presión final es de 3000 bar (= 2961 atm). Con estos datos, determinamos lo que nos piden los apartados del problema que son el trabajo, el calor, la energía interna y el cambio de entropía del agua.

Para el trabajo isoterma utilizamos la expresión:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

Teniendo en cuenta que:

$$V = ke^{\beta T - \kappa_T p} \rightarrow dV = -\kappa_T ke^{\beta T - \kappa_T p} dp$$

Reemplazando y calculando:

$$W = -\kappa_T k \int_{p_i}^{p_f} pe^{\beta T - \kappa_T p} dp = -4.821 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Para el cambio de entropía nos valdremos de:

$$TdS = C_V dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT - \beta ke^{\beta T - \kappa_T p} dp$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Integramos para un proceso isoterma:

$$dS = -\beta k e^{\beta T - \kappa_r p} dp \rightarrow \Delta S = -\beta k \int_{p_i}^{p_f} e^{\beta T - \kappa_r p} dp = 4398 \text{ J/K}$$

Como es un proceso isoterma, el calor es:

$$Q = T\Delta S = 1.043 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Y el cambio de la energía interna lo determinamos a partir del primer principio:

$$\Delta U = Q - W = 5.864 \cdot 10^6 \text{ J}$$

35° La energía interna molar de una sustancia pura viene dada por:

$$u = \frac{3}{2} pv$$

y su ecuación térmica de estado es:

$$p = AvT^4$$

siendo A una constante. Determine la ecuación fundamental en la representación entrópica, $s = s(u, v)$, salvo una constante aditiva.

Solución: Partiendo de:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv$$

y que:

$$\left. \begin{aligned} u = \frac{3}{2} pv \leftrightarrow p = \frac{2u}{3v} \\ p = AvT^4 \end{aligned} \right\} \Rightarrow u = \frac{3}{2} Av^2 T^4 \rightarrow T = \sqrt[4]{\frac{2u}{3Av^2}}$$

Sustituyendo:

$$ds = \frac{du}{\sqrt[4]{\frac{2u}{3Av^2}}} + \frac{\frac{2u}{3v}}{\sqrt[4]{\frac{2u}{3Av^2}}} dv = \sqrt[4]{\frac{3Av^2}{2u}} du + \frac{2u}{3v} \sqrt[4]{\frac{3Av^2}{2u}} dv$$

$$s = \int \sqrt[4]{\frac{3Av^2}{2u}} du + \int \frac{2u}{3v} \sqrt[4]{\frac{3Av^2}{2u}} dv \rightarrow \boxed{s = 2 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{3/4} A^{1/4} u^{3/4} v^{1/2} + cte}$$

36° Determinéense los valores de los coeficientes l y h , así como la diferencia $C_p - C_v$ para un mol de un gas que cumpla la ecuación:

$$p(V - b) = RT$$

Solución: Partiendo de las definiciones de los coeficientes calorimétricos y derivamos la ecuación de estado en cada caso según corresponda:

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{TR}{V - b} = p \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{TR}{p} = V - b$$

Para la diferencia entre los dos calores, utilizamos la fórmula generalizada de Mayer y derivamos la ecuación de estado:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \frac{R}{V - b} \frac{R}{p} = R$$

37° Un mol de cierto gas real cuya ecuación de estado es:

$$p(V - b) = RT$$

y para el que:

$$C_v = a + cT$$

donde a , b y c son constantes, se comprime reversiblemente y adiabáticamente desde el estado inicial (T_1, V_1) hasta un estado final de volumen (T_2, V_2) . Hállese:

- a) la ecuación que permite determinar la temperatura final.
- b) la variación de energía interna del gas.
- c) La variación de entalpía del mismo.

Solución: a) Partiendo del primer principio de la termodinámica:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

y que se trata de un proceso adiabático:

$$dU = -\delta W \rightarrow C_v dT = -pdV$$

valiéndonos de la ecuación de estado y de la dependencia del calor específico a volumen constante:

$$(a + cT) dT = -\frac{RT}{V - b} dV \rightarrow \frac{a + cT}{RT} dT = -\frac{dV}{V - b}$$

Integramos desde el estado inicial con (T_1, V_1) hasta el estado final con (T_2, V_2) :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{a + cT}{RT} dT = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V - b} \rightarrow \boxed{\frac{a}{R} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{c}{R}(T_2 - T_1) = \ln\left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b}\right)}$$

b) Al no tratarse de un gas ideal, ignoramos si la energía interna depende única y exclusivamente de la temperatura. Por ello utilizaremos:

$$dU = TdS - pdV$$

Para el termino TdS utilizaremos:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

Sustituyendo:

$$dU = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - pdV$$

Derivando parcialmente y sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V - b} \rightarrow dU = C_v dT + T \frac{R}{V - b} dV - pdV = C_v dT + pdV - pdV = C_v dT$$

Depende única y exclusivamente de la temperatura. El cambio de energía interna es:

$$dU = C_v dT = (a + cT) dT \rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} (a + cT) dT \rightarrow \boxed{\Delta U = a(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_1^2 - T_2^2)}$$

d) Con la entalpía pasa igual. Por tanto:

$$dH = TdS + Vdp$$

Para el termino TdS utilizaremos:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Sustituyendo:

$$dH = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + V dp$$

Derivando parcialmente y sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \rightarrow dH = C_p dT - T \frac{R}{p} dp + V dp = C_p dT - (V - b) dp + V dp = C_p dT + b dp$$

Nos queda por estimar C_p , determinamos dicho coeficiente mediante la fórmula generalizada de Mayer:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow C_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + C_v$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$C_p = T \frac{R}{V - b} \cdot \frac{R}{p} + a + cT = R + a + cT$$

El cambio de entalpía es por tanto:

$$dH = C_p dT + b dp = (R + a + cT) dT + b dp$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (R + a + cT) dT + \int_{p_1}^{p_2} b dp \rightarrow \boxed{\Delta H = (R + a)(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + b(p_2 - p_1)}$$

38° Demuestre la relación:

$$\frac{C_p}{C_v} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

Solución: Partiendo de:

$$T dS = C_p dT - T \beta V dp \rightarrow C_p dT = T dS + T \beta V dp$$

$$T dS = C_v dT + \frac{T \beta}{\kappa_T} dV \rightarrow C_v dT = T dS - \frac{T \beta}{\kappa_T} dV$$

Dividiendo una ecuación entre la otra:

$$\frac{C_p dT}{C_v dT} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{T dS + T \beta V dp}{T dS - \frac{T \beta}{\kappa_T} dV}$$

Tomando constante la entropía:

$$\frac{C_p}{C_v} = - \frac{T \beta V dp}{\frac{T \beta}{\kappa_T} dV} = - \kappa_T V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

Y como a partir del coeficiente de compresibilidad isoterma demostramos la igualdad:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \frac{C_p}{C_v} = - \left(- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right) V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

Demostrado.

39° Demuéstrase que para un gas ideal:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \gamma \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

Solución: Partiendo de las relaciones diferenciales:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \qquad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

De las mismas considerando en una como constante el volumen y en la otra como constante la presión:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}$$

Dividiendo ahora entre si:

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v} = \frac{\frac{C_p}{T}}{\frac{C_v}{T}} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \gamma \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

Demostrado.

40° Hallar la expresión de la energía interna para un gas que obedezca a la ecuación de Van der Waals (con C_v y C_p constantes) para un mol:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Solución: Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \qquad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

Sustituyendo:

$$dU = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV - pdV$$

Derivando la ecuación de estado:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \rightarrow p(V - b) + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V - b}$$

Sustituyendo:

$$dU = C_v dT + \frac{RT}{V - b} dV - pdV = C_v dT + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) dV - pdV = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$U = \int C_v dT + \int \frac{a}{V^2} dV \rightarrow \boxed{U = C_v T - \frac{a}{V} + k}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

41° Demuestre, a partir de que:

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

es una diferencial exacta, la ecuación:

$$\frac{1}{T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}$$

para un sistema hidrostático.

Solución: En procesos reversibles ocurre que:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Que es la función de estado entropía. Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow TdS = dU + pdV \rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

Y que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Sustituyendo:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right) + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right) dV$$

Partimos que es diferencial exacta, y eso debe significar que las derivadas parciales cruzadas deben ser iguales, con esto demostraremos la igualdad propuesta por el ejercicio:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right) &= \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right) \\ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T U &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T U - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ 0 &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0 = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p} \end{aligned}$$

Demostrado.

