A3. Un mol d'età s'escalfa a 298 K a 1500 K a pressió constant.
$C_p = 5{,}35 + 1{,}77\cdot10^{-3}\ T - 678{,}01\cdot10^{-7}\ T^2 + 8{,}514\cdot10^{-9}\ T^3$
a- Suposem que es tracta d'un procés reversible. Calculeu la variació d'entropia del sistema i la de l'univers.
b- Suposem que el procés es realitza irreversiblement tot col.locant el gas en un forn a 1500 K. Calculeu la variació d'entropia de l'entorn i la de l'univers.

Un mol de etano se calienta a 298 K a 1500 K a presión constante.
$C_p = 5{,}35 + 1{,}77\cdot10^{-3}\ T - 678{,}01\cdot10^{-7}\ T^2 + 8{,}514\cdot10^{-9}\ T^3$
a- Supongamos que se trata de un proceso reversible. Calcular la variación de entropía del sistema y la del universo.
b- Supongamos que el proceso se realiza irreversiblemente colocando el gas en un horno a 1500 K. Calcular la variación de entropía del entorno y la del universo.

En general en problemas de termodinámica debemos comenzar dejando claro el convenio de signos usado: se utiliza el convenio IUPAC según el cual la primera ley es ΔU=Q+W, Q>0 y W>0 son aportados al sistema (no se utiliza el convenio Clausius según el cual es ΔU=Q-W)

Enunciado no indica las unidades, pero indica C_p en mayúsculas, por lo que asumimos capacidad calorífica ó calor a presión constante (unidades $J\cdot K^{-1}$), no calor específico a presión constante (unidades $J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$). Como indica 1 mol de etano, asumimos que coincide capacidad específica dada con calor molar a presión constante (en $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$), ya que cp=Cp/n, y en este caso n=1.
Enunciado utiliza cifras que varían entre 3 y 5 cifras significativas: usamos en los resultados 3 cifras.
a) Utilizamos la expresión de C_p y que en un proceso a presión constante $Q=nc_p\Delta T$

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{\delta Q}{T}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{n\,c_p\,dT}{T}=1\int_{298}^{1500}\frac{5{,}35+1{,}77\cdot10^{-3}T-678{,}01\cdot10^{-7}T^2+8{,}514\cdot10^{-9}T^3}{T}dT$$

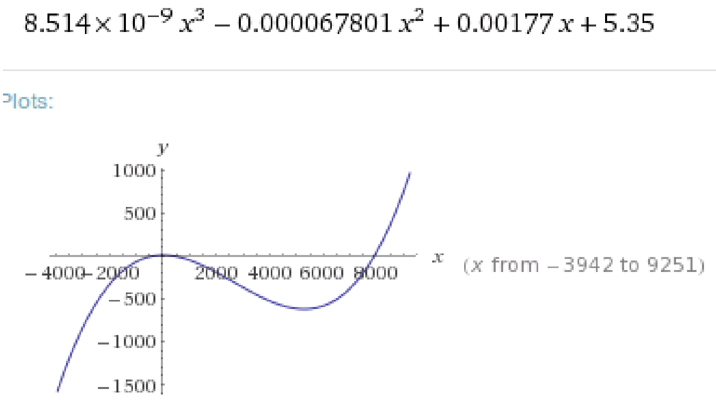
$$\Delta S=[5{,}35\ln(T)+1{,}77\cdot10^{-3}T-678{,}01\cdot10^{-7}\frac{T^2}{2}+8{,}514\cdot10^{-9}\frac{T^3}{3}]_{298}^{1500}$$

$$\Delta S=5{,}35\ln\left(\frac{1500}{298}\right)+1{,}77\cdot10^{-3}(1500-298)$$

$$-678{,}01\cdot10^{-7}\frac{(1500^2-298^2)}{2}+8{,}514\cdot10^{-9}\frac{(1500^3-298^3)}{3}$$

$$\Delta S=-53{,}0\,J/K$$

>La variación de entropía es negativa aumentando la temperatura, lo que no tiene sentido, pero el origen de ese valor negativo está en que se da una expresión de c_p que varía con T y que puede tener valores negativos.
*http://www.wolframalpha.com/input/?i=5.35+%2B+1.77e-3*x+-+678.01e-7*x^2+%2B+8.514e-9*x^3*
c_p es 0 para T=-264,015 K, T=300,24 K y T=7927,5 K, y es positivo entre los dos primeros valores, y negativo entre los dos últimos.

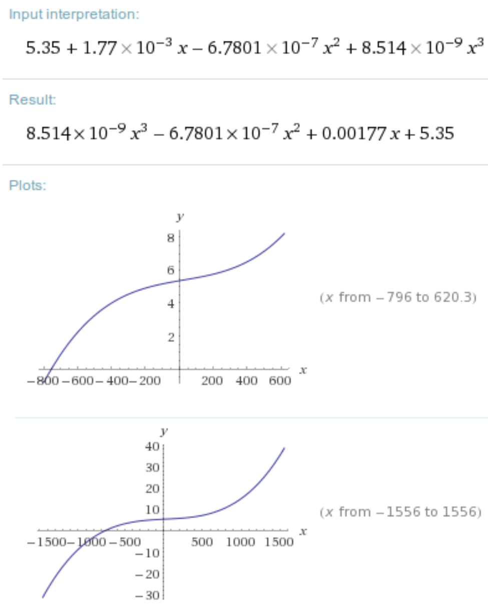


Los valores reales son positivos http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-gases-d_159.html y aunque es un enunciado y se puede leer sin cuestionarlo, se puede plantear:

Esta expresión para T=20 ºC = 293 K vale c_p=0,26 J·K^{-1}·mol^{-1}, mientras que el valor real tabulado a 1 atm es 1,75 kJ·K^{-1}·kg^{-1} = 73,5 J·K^{-1}·mol^{-1}.
http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74840&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas
a 300 K son 52,71 J·K^{-1}·mol^{-1},
¿Qué implicaciones y significado tiene que c_p sea / pueda ser negativo según valor T? Lleva a cosas muy raras que no son el objetivo de este problema
https://en.wikipedia.org/wiki/Heat_capacity#Negative_heat_capacity_.28stars.29
http://cds.cern.ch/record/615157/files/0305006.pdf
La variación de entropía del universo dependerá del resto de procesos que ocurren en el universo. Si asumimos que se pide solamente la variación de entropía del universo asociada a este proceso, al ser reversible, la variación será cero. Aunque el sistema pierda entropía, el resto del universo la ganará.

$$\Delta S_{exterior}=+53{,}0\,J/K$$
$$\Delta S_{universo}=\Delta S_{sistema}+\Delta S_{exterior}=0$$

Como el resultado no tiene sentido debido a la expresión de C_p, se puede plantear que hay una errata. Un planteamiento (agradezco a Antonio Abrisqueta García el comentario) es que las cifras están todas en notación científica salvo 678,01·10^{-7}, por lo que podemos asumir que el valor que se esperaba indicar es 6,7801·10^{-7}. Con este valor c_p siempre es positiva para T positivo, y el resultado tiene sentido:
http://www.wolframalpha.com/input/?i=5.35+%2B+1.77e-3*x+-+6.7801e-7*x^2+%2B+8.514e-9*x^3



$$\Delta S=5{,}35\ln\left(\frac{1500}{298}\right)+1{,}77\cdot10^{-3}(1500-298)$$
$$-6{,}7801\cdot10^{-7}\frac{(1500^2-298^2)}{2}+8{,}514\cdot10^{-9}\frac{(1500^3-298^3)}{3}$$
$$\Delta S=19{,}5\,J/K$$
$$\Delta S_{exterior}=-19{,}5\,J/K$$
$$\Delta S_{universo}=\Delta S_{sistema}+\Delta S_{exterior}=0$$

b) La variación de entropía es una función de estado, por lo que siendo el mismo proceso sobre el sistema tendrá la misma variación de entropía, sea un proceso reversible o irreversible.
El hecho de que el proceso sea irreversible sí que implica que la variación total de la entropía de universo debe ser positiva.
Calculamos el calor que se ha aportado al sistema para calentarlo

$$Q=\int_{T_1}^{T_2}\delta Q=\int_{T_1}^{T_2} n c_p\,dT=\int_{298}^{1500}(5{,}35+1{,}77\cdot10^{-3}T-678{,}01\cdot10^{-7}T^2+8{,}514\cdot10^{-9}T^3)\,dT$$
$$Q=\left[5{,}35\,T+1{,}77\cdot10^{-3}\frac{T^2}{2}-678{,}01\cdot10^{-7}\frac{T^3}{3}+8{,}514\cdot10^{-9}\frac{T^4}{4}\right]_{298}^{1500}$$
$$Q=5{,}35(1500-298)+1{,}77\cdot10^{-3}\frac{(1500^2-298^2)}{2}$$
$$-678{,}01\cdot10^{-7}\frac{(1500^3-298^3)}{3}+8{,}514\cdot10^{-9}\frac{(1500^4-298^4)}{4}$$
$$Q=-5{,}66\cdot10^4\,J$$

Sale de nuevo negativo: es “aportado negativo” por la expresión de c_p, por lo que si el sistema libera energía en forma de calor, el exterior la recibe, y es positiva para el exterior.

enrique@fiquipedia.es Revisado 17 febrero 2016

Para el exterior, considerándolo el horno a 1500 K, $\Delta S_{exterior}=\frac{Q}{T}=\frac{5{,}66\cdot 10^4}{1500}=37{,}7\,J/K$

La entropía del universo es $\Delta S_{universo}=\Delta S_{gas}+\Delta S_{exterior}=-53{,}0+37{,}7=-15{,}3\,J/K$

Lo que no tiene sentido por ser negativa

Si lo que resolvemos utilizando de nuevo el coeficiente del enunciado revisado.

$\Delta S_{sistema}=19{,}5\,J/K$

Para el exterior

$$Q=5{,}35(1500-298)+1{,}77\cdot 10^{-3}\frac{(1500^2-298^2)}{2}$$
$$-6{,}7801\cdot 10^{-7}\frac{(1500^3-298^3)}{3}+8{,}514\cdot 10^{-9}\frac{(1500^4-298^4)}{4}$$
$$Q=1{,}83\cdot 10^4\,J$$

Ahora el calor es positivo; hay que aportarlo para calentarlo

Para el exterior, considerándolo el horno a 1500 K, el sistema cede calor al sistema, y su calor es negativo $\Delta S_{exterior}=\frac{Q}{T}=\frac{-1{,}83\cdot 10^4}{1500}=-12{,}2\,J/K$

La entropía del universo es $\Delta S_{universo}=\Delta S_{gas}+\Delta S_{exterior}=19{,}5-12{,}2=7{,}30\,J/K$

>Comentario: no se utiliza para nada el dato del enunciado de que el gas sea etano