

Prova pràctica: primera part

Escolliu 4 problemes d'entre els 5 següents:

5. En un recipient de parets adiabàtiques es disposa una paret no conductora que el divideix en dos compartiments. El compartiment de l'esquerra conté dos mols d'un gas ideal biatómic a la temperatura  $T$  i pressió  $P$ , mentre que el de la dreta conté un mol de gas ideal biatómic a la temperatura  $2T$  i pressió  $P$ .

Calculeu la variació d'entropia que es produeix en retirar la paret i deixar que els dos gasos es mesclin. Suposeu menyspreable el volum de la paret.

Dada: Constant dels gasos  $R=8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

*5. En un recipiente de paredes adiabáticas se dispone una pared no conductora que lo divide en dos compartimentos. El compartimento de la izquierda contiene dos moles de un gas ideal diatómico a la temperatura  $T$  y presión  $P$ , mientras que el de la derecha contiene un mol de gas ideal diatómico a la temperatura  $2T$  y presión  $P$ .*

*Calcular la variación de entropía que se produce al retirar la pared y dejar que los dos gases se mezclen. Suponga despreciable el volumen de la pared.*

*Dato: Constante de los gases  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .*

Referencias:

<http://juliweb.es/termodinamica/capitulo3.pdf#page=19> Problema 23

[http://laplace.us.es/wiki/index.php/Entrop%C3%ADa#Mezcla\\_de\\_gases](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Entrop%C3%ADa#Mezcla_de_gases)

[http://laplace.us.es/wiki/index.php/Entrop%C3%ADa\\_de\\_una\\_mezcla\\_de\\_gases](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Entrop%C3%ADa_de_una_mezcla_de_gases)

[https://es.wikipedia.org/wiki/Mezcla\\_ideal](https://es.wikipedia.org/wiki/Mezcla_ideal)

**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  $\Delta U=Q+W$ ,  $Q>0$  y  $W>0$  son aportados al sistema (no se utiliza el convenio Clausius según el cual es  $\Delta U=Q-W$ )**

Usando ecuación de gases ideales relacionamos temperaturas y presiones: en el de la izquierda

$$V_{izquierda} = 2 \frac{RT}{P} \quad \text{y en el de la derecha} \quad V_{derecha} = 1 \frac{R2T}{P} \quad ; \text{ambos recipientes tienen mismo } V.$$

Como la entropía es una función de estado, buscamos una combinación de procesos que tengan mismo estado inicial y final y para los que sea más sencillo calcular la entropía, ya que en este caso no hay una expresión directa.

1. Proceso que haga llegar ambos gases al equilibrio, a misma  $P$  y  $T$  (como si tabique fuese móvil)

2. Proceso de mezcla, asociado a que se retire el tabique.

El primer proceso lo consideramos a su vez en dos pasos:

1.1 Proceso isócoro, varían  $P$  y  $T$  con  $V$  constante, se iguala  $T$ .

1.2 Proceso isoterma, varían  $P$  y  $V$  con  $T$  constante, se iguala  $P$ .

### 1.1 Isócoro, $W=0$ , $\Delta U=Q$

$$Q_{izquierda} = -Q_{derecha}$$
$$n_{izq} \cdot e_v \cdot \Delta T_{izq} = -n_{der} \cdot e_v \cdot \Delta T_{der}$$

Calculamos la temperatura final:

$$2 \cdot (T_{eq} - T) = -1 \cdot (T_{eq} - 2T)$$

$$3 T_{eq} = 4 T \Rightarrow T_{eq} = \frac{4}{3} T$$

Calculamos las presiones asociadas al punto final del proceso anterior. Como es isócoro,  $P/T = \text{cte}$

$$\text{Izquierda: } \frac{P}{T} = \frac{P_{izq1.1}}{T_{eq}} \Rightarrow P_{izq1.1} = \frac{\frac{4}{3}T}{T} P = \frac{4}{3}P$$

$$\text{Derecha: } \frac{P}{2T} = \frac{P_{der1.1}}{T_{eq}} \Rightarrow P_{der1.1} = \frac{\frac{4}{3}T}{2T} P = \frac{2}{3}P$$

Al ser un gas diatómico ideal  $\gamma=7/5$ .  $c_p=c_v+R$ ,  $c_p/c_v=7/5$   $c_p - c_v \frac{5}{7} = R \rightarrow c_p = \frac{7}{2}R$

$$\Delta S_{izq} = \int_T^{\frac{4}{3}T} \frac{2 \cdot \frac{7}{2}R dT}{T} = 7R \ln\left(\frac{(4/3)T}{T}\right) = 7 \cdot 8,31 \cdot \ln\left(\frac{4}{3}\right) = 16,73 \frac{J}{K} \quad \text{Positivo, aumenta } T$$

$$\Delta S_{der} = \int_{2T}^{\frac{4}{3}T} \frac{1 \cdot \frac{7}{2}R dT}{T} = 7R \ln\left(\frac{(4/3)T}{2T}\right) = \frac{7}{2} \cdot 8,31 \cdot \ln\left(\frac{2}{3}\right) = -11,79 \frac{J}{K} \quad \text{Negativo, disminuye } T$$

$$\Delta S_{1.1} = \Delta S_{izq} + \Delta S_{der} = 16,73 - 11,79 = 4,94 \frac{J}{K} \quad \text{Positivo}$$

### 1.2 Isotermo, $\Delta U=0$ , $Q=-W$

Calculamos la presión final y los volúmenes finales, conocida  $T_{eq}$  del paso 1.1 anterior

Al ser isotermo,  $PV=cte$ . Se igualan presiones, luego  $P_{1.2izq}=P_{1.2der}=P_{fin}$

$$P_{1.1izq} \cdot V_{1.1izq} = P_{1.2izq} \cdot V_{1.2izq}$$

$$\frac{4}{3}P \cdot V = P_{fin} \cdot V_{1.2izq}$$

$$P_{1.1der} \cdot V_{1.1der} = P_{1.2der} \cdot V_{1.2der}$$

$$\frac{2}{3}P \cdot V = P_{fin} \cdot V_{1.2der}$$

$$P_{fin} = \frac{\frac{4}{3}P \cdot V}{V_{1.2izq}} = \frac{\frac{2}{3}P \cdot V}{V_{1.2der}} \Rightarrow 2V_{1.2der} = V_{1.2izq}$$

Como es un recipiente cerrado de volumen total fijo  $V_{1.1izq}+V_{1.1der}=V_{1.2izq}+V_{1.2der}=2V$

$$2V_{1.2der} = 2V - V_{1.2der} \Rightarrow V_{1.2der} = \frac{2}{3}V \Rightarrow V_{1.2izq} = \frac{4}{3}V$$

Es consistente con plantear que si en la situación final ambos lados tienen misma  $P$  y  $T$ , el % en volumen coincide con la fracción molar

$$\chi_{izq} = \frac{n_{izq}}{n_{total}} = \frac{2}{2+1} = \frac{2}{3} = \frac{V_{1.2izq}}{V_{total}} = \frac{\frac{4}{3}V}{2V} = \frac{2}{3} \quad \chi_{der} = \frac{n_{der}}{n_{total}} = \frac{1}{2+1} = \frac{1}{3} = \frac{V_{1.2der}}{V_{total}} = \frac{\frac{2}{3}V}{2V} = \frac{1}{3}$$

$$P_{fin} = \frac{\frac{4}{3}P \cdot V}{\frac{4}{3}V} = P$$

$$W_{izq1.2} = - \int_V^{\frac{4}{3}V} P dV = -nRT \int_V^{\frac{4}{3}V} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{\frac{4}{3}V}{V}\right) = -2 \cdot 8,31 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{4}{3}\right) = -4,78 \cdot T J$$

Negativo, se expande.

$$W_{der1.2} = - \int_V^{\frac{2}{3}V} P dV = -nRT \int_V^{\frac{2}{3}V} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{\frac{2}{3}V}{V}\right) = -1 \cdot 8,31 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{2}{3}\right) = -3,37 J$$

Positivo, se comprime.

$$\Delta S_{izq\ 1.2} = \frac{\delta Q}{T_{eq}} = \frac{4,78 \cdot T}{(4/3)T} = 3,59 \frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{der\ 1.2} = \frac{\delta Q}{T_{eq}} = \frac{-3,37T}{(4/3)T} = -2,53 \frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{1.2} = 3,59 - 2,53 = 1,06 \frac{J}{K} \text{ Positivo.}$$

## 2 Proceso de mezcla

En la situación inicial conocemos las fracciones molares, calculadas antes: al estar a misma P y T, las fracciones molares son iguales a porcentaje en volumen.

No utilizamos directamente la expresión para la variación de entropía de una mezcla, sino que la deducimos:

De manera general se puede plantear en función de presión

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{dH - V \cdot dP}{T} = \int \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T} - \int \frac{nR \cdot dP}{P} = n \cdot c_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

Al mezclarse ambas están a la misma presión, pero varían las presiones parciales.

Como la mezcla se realiza a temperatura constante para cada una de ellas, en la expresión general no aparece el término que depende de la temperatura, y por ejemplo para la izquierda

$$\Delta S_{izq} = -n_{izq} R \ln\left(\frac{P_{f\ izq}}{P_{i\ izq}}\right)$$

Como para cada una de ellas  $P_f = \chi \cdot P_i$  y como  $\chi = \frac{n}{n_{total}} \Rightarrow n = n_{total} \cdot \chi$  se puede plantear

$$\Delta S_{izq} = -n_{izq} R \ln(\chi_{izq}) = -n_{total} \chi_{izq} R \ln(\chi_{izq}) \text{ (expresión que se podría haber usado directamente)}$$

En la mezcla  $\Delta S_{mezcla} = \Delta S_{izq\ mezcla} + \Delta S_{der\ mezcla}$

Combinando expresiones  $\Delta S_{mezcla} = -n_{total} R (\chi_{izq} \ln(\chi_{izq}) + \chi_{der} \ln(\chi_{der}))$

Sustituyendo valores

$$\Delta S_{mezcla} = -3 \cdot 8,31 \left( \frac{2}{3} \ln\left(\frac{2}{3}\right) + \frac{1}{3} \ln\left(\frac{1}{3}\right) \right) = 15,87 \frac{J}{K} \text{ Positivo, "se desordena" al mezclarse.}$$

En el proceso global

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{1.1} + \Delta S_{1.2} + \Delta S_{mezcla} = 4,94 + 1,06 + 15,87 = 21,87 \frac{J}{K}$$