



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 biatómico a la temperatura T y presión P , mientras que el de la derecha contiene un mol de gas ideal biatómico 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_de_una_mezcla_de_gases

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

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

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, $W=0$, $\Delta U=Q$

$$Q_{\text{izquierda}} = -Q_{\text{derecha}}$$
$$n_{\text{izq}} \cdot e_p \cdot \Delta T_{\text{izq}} = -n_{\text{der}} \cdot e_p \cdot \Delta T_{\text{der}}$$
$$2 \cdot (T_{\text{eq}} - T) = -1 \cdot (T_{\text{eq}} - 2T)$$

Calculamos la temperatura final:

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

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

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

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

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

Negativo, se expande.

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



Positivo, se comprime.

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

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

$$\Delta S_{1.2} = \frac{3,59 - 2,53}{T} = \frac{1,06}{T} \frac{J}{K} \quad \text{Positivo, depende de la temperatura.}$$

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

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

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

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

En el proceso global

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{1.1} + \Delta S_{1.2} + \Delta S_{mezcla} = 4,94 + \frac{1,06}{T} + 15,87 = 20,81 + \frac{1,06}{T} \frac{J}{K}$$