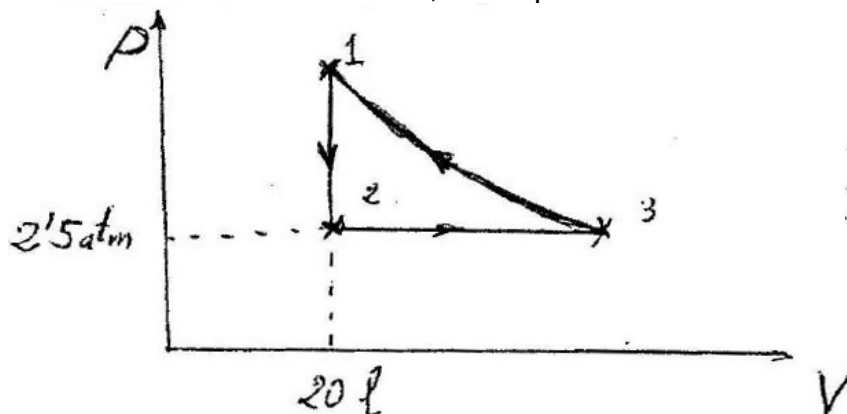




A2. 88 g de diòxid de carboni, que suposarem que tenen un comportament de gas ideal a tots el efectes, se sotmeten, des de l'estat 1, al cicle  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  representat a la figura, a través de transformacions que es poden considerar reversibles i, en particular, la transformació  $3 \rightarrow 1$  es isoterma. En l'estat 1, la temperatura és de  $100^\circ\text{C}$ .



- Determineu la pressió, el volum i la temperatura dels tres estats 1, 2 i 3.
- Calculeu el treball fet en cadascuna de les tres transformacions i digueu si és d'expansió o de compressió.
- Raoneu que, en el total del cicle, el sistema ha transferit calor a l'exterior.
- Quina ha estat la variació total d'entropia del sistema en completar el cicle? I la de l'univers? Raoneu les respostes.

88 g de dióxido de carbono, que supondremos que tienen un comportamiento de gas ideal a todos los efectos, se someten, desde el estado 1, el ciclo  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  representado en la figura, a través de transformaciones que pueden considerarse reversibles y, en particular, la transformación  $3 \rightarrow 1$  es isoterma. En el estado 1, la temperatura es de  $100^\circ\text{C}$ .

- Determinar la presión, el volumen y la temperatura de los tres estados 1, 2 y 3.
- Calcular el trabajo realizado en cada una de las tres transformaciones y diga si es de expansión o de compresión.
- Razone que, en el total del ciclo, el sistema ha transferido calor al exterior.
- ¿Cuál ha sido la variación total de entropía del sistema al completar el ciclo? Y la del universo? Razone las respuestas.

Referencias:

Similar a Andalucía 1994-4, donde no hay ciclo pero tramos son similares.

Similar a Castilla y León 2002 3

Datos reales  $\text{CO}_2$ : <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Mask=1#Thermo-Gas>

**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  $\Delta U=Q-W$ )**

La masa molar de  $\text{CO}_2$  es  $12+2\cdot 16=44$  g/mol, luego tenemos 2 mol de  $\text{CO}_2$ .

a) Si utilizamos la ley de los gases ideales en los distintos puntos para 2 mol de gas:

Punto 1:

$$V_1=20 \text{ L}$$

$$T_1=373 \text{ K}$$

$$P_1=\frac{nRT_1}{V_1}=\frac{2\cdot 0,082\cdot 373}{20}\approx 3 \text{ atm}$$

Punto 2:

$$V_2=V_1=20 \text{ L}$$



$$P_2 = 2,5 \text{ atm}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{n R} = \frac{20 \cdot 2,5}{2 \cdot 0,082} \approx 305 \text{ K}$$

Punto 3:

$$P_3 = P_2 = 2,5 \text{ atm}$$

$$T_3 = T_1 = 373 \text{ K (transformación } 3 \rightarrow 1 \text{ es isoterma)}$$

$$V_3 = \frac{n R T_3}{P_3} = \frac{2 \cdot 0,082 \cdot 373}{2,5} = 24,47 \text{ L}$$

b) No tenemos como dato  $c_p$ ; para un gas ideal poliatómico  $c_p = 4R \approx 33,24 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

El dato real es  $c_p = 37 \text{ J/molK}$  a  $305 \text{ K}$  y  $41 \text{ J/molK}$  a  $393 \text{ K}$  (<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Mask=1#Thermo-Gas>)

$$c_p = c_v + R \rightarrow c_v = c_p - R = 33,24 - 8,31 = 24,93 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Calculamos trabajo, calor y variación de energía interna.

Para el **proceso 1**  $\rightarrow$  **2** (isocoro)

$$W = 0 \text{ (no hay trabajo al ser el volumen constante)}$$

$$Q = Q_v = \Delta U = n c_v \Delta T = 2 \cdot 24,93 \cdot (305 - 373) = -3,39 \text{ kJ (liberado, al disminuir presión a volumen constante)}$$

Para el **proceso 2**  $\rightarrow$  **3** (isóbaro)

$$W = -P \cdot \Delta V = -2,5 \cdot 101325 \cdot (24,47 - 20) \cdot 10^{-3} = -1,13 \text{ kJ (positivo el sistema se expande a presión constante, trabajo de expansión)}$$

$$Q = Q_p = \Delta H = n c_p \Delta T = 2 \cdot 33,24 \cdot (373 - 305) = 4,52 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q_v = n c_v \Delta T = 2 \cdot 24,93 \cdot (393 - 305) = 3,39 \text{ kJ}$$

$$\text{El trabajo también se podría calcular como } W = \Delta U - Q = 3,39 - 4,52 = -1,13 \text{ kJ}$$

Para el **proceso 3**  $\rightarrow$  **1** (isoterma)

$\Delta U = 0$  (la energía interna es una función de estado, no varía si no varía la temperatura cuando se trata de un gas en el que no ha habido cambio de estado)

$$W = -n R T \ln(V_f/V_i) = -2 \cdot 8,31 \cdot 373 \cdot \ln(20/24,47) = 1,25 \text{ kJ (trabajo aportado, se comprime)}$$

$$Q = -W = -1,25 \text{ kJ (calor desprendido, si se comprime a misma } T, \text{ desprende calor)}$$

c) Enunciado indica razonar, no calcular, luego primero lo hacemos solamente con los cálculos de trabajo que se supone tenemos calculados en apartado b, comprobando luego con datos de calor para validar.

El trabajo total lo tenemos calculado y es  $W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1} = 0 - 1,13 + 1,25 = 0,12 \text{ kJ}$ ; aportamos trabajo al sistema.

En el proceso global  $\Delta U = 0$ , ya que la energía interna es una función de estado, por lo que globalmente  $Q = -W = -0,12 \text{ kJ}$ ; el sistema libera calor, transfiriéndolo al exterior.

Validamos con los cálculos de calor realizados en apartado b, que no eran imprescindibles según el enunciado. El calor total en un ciclo es  $Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 1} = -3,39 + 4,52 - 1,25 = -0,12 \text{ kJ}$

d) La entropía es una función de estado, y en un ciclo la variación de entropía del sistema es cero. Podemos comprobarlo

$$\text{Para el proceso } 1 \rightarrow 2 \text{ (isocoro)} \quad S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} dT = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot 24,93 \cdot \ln \left( \frac{305}{373} \right) = -10 \text{ J/K}$$

$$\text{Para el proceso } 2 \rightarrow 3 \text{ (isóbaro)} \quad S = \int_{T_2}^{T_3} \frac{\delta Q}{T} dT = n c_p \ln \frac{T_3}{T_2} = 2 \cdot 33,24 \cdot \ln \left( \frac{373}{305} \right) = 13,4 \text{ J/K}$$

$$\text{Para el proceso } 3 \rightarrow 1 \text{ (isoterma)} \quad S = \frac{Q}{T} = \frac{-1,25 \cdot 10^3}{373} = -3,4 \text{ J/K}$$

La variación de entropía total en el ciclo es  $S_{1 \rightarrow 2} + S_{2 \rightarrow 3} + S_{3 \rightarrow 1} = 0$

Como enunciado indica que las transformaciones son reversibles, la variación de entropía del universo es nula.