

C4. Es fon, a la pressió d'l atmosfera, una massa de 1'80 kg de gel que inicialment és a 260'0K pel sistema d'introduir-lo dins d'un recipient adiabàticament aïllat que conté 3'60 kg d'aigua líquida que són a 350'0K. Evidentment, la temperatura de fusió del gel és de 0°C.

- Determineu la variació d'energia interna i d'entropia del gel des de l'estat inicial a l'estat final.
- Determineu la variació d'energia interna i d'entropia del conjunt del sistema des del seu estat inicial al fins el seu estat final.
- Demostreu que la dada sobre la capacitat calorífica molar de l'aigua líquida que figura a la llista de dades del final de l'enunciat d'aquest exercici és compatible amb la definició de calor.

Nota: a més de les dades relacionades a l'últim full del quadernet que siguin del vostre interès, podeu usar les següents: entalpia de fusió del gel en cn: 6090 J/mol; capacitat calorífica molar del gel: 36'6 J/mol·K; capacitat calorífica molar de l'aigua líquida: 75'4 J/mol·K

*C4. Se funde, a la presión de la atmósfera, una masa de 1,80 kg de hielo que inicialmente está a 260,0 K por el sistema de introducirlo dentro de un recipiente adiabáticamente aislado que contiene 3,60 g de agua líquida que están en 350,0 K. Evidentemente, la temperatura de fusión del hielo es de 0 °C.*

- Determine la variación de energía interna y de entropía del hielo desde el estado inicial al estado final.*
- Determinar la variación de energía interna y de entropía del conjunto del sistema desde su estado inicial al hasta su estado final.*
- Mostrar que el dato sobre la capacidad calorífica molar del agua líquida que figura en la lista de datos del final del enunciado de este ejercicio es compatible con la definición de caloría.*

*Nota: además de los datos indicados en la última hoja del cuadernillo que sean de su interés, puede usar las siguientes: entalpía de fusión del hielo en cn: 6090 J/mol; capacidad calorífica molar del hielo: 36,6 J/mol·K; capacidad calorífica molar del agua líquida: 75,4 J/mol·K*

*Comentario: enunciado original usa ' como separador decimal, pero no se debe utilizar <http://www.fiquipedia.es/home/recursos/recursos-notacion-cientifica/Separador%20decimal.pdf> Se tiene el enunciado original de este enunciado, pero no se dispone del original de "la última hoja del cuadernillo" ni se sabe qué datos tenía.*

*Referencias:*

*<http://juliweb.es/termodinamica/capitulo3.pdf>*

*Comentado por Dudaconpatas y sleepylavoisier en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4253&p=25068#p25066>*

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

- Para conocer el estado final calculamos la temperatura de equilibrio  
Viendo las cantidades de agua y de hielo y sus temperaturas (1,8 kg hielo a -13 °C y 3,6 kg de agua, el agua a 77 °C) tenemos que plantear si el equilibrio está en 0 °C, por encima o por debajo.  
Masa molar de H<sub>2</sub>O = 18 g/mol H<sub>2</sub>O, luego en 3,60 kg son 200 mol H<sub>2</sub>O y 1,8 kg son 100 mol H<sub>2</sub>O

El calentamiento de 100 mol de hielo de  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  supone aportar  $100 \cdot 36,6 \cdot (0 - (-13)) = 47580\text{ J}$  (positivo, calor aportado)

El enfriamiento de 200 mol de agua desde  $350\text{ K}$  a  $273\text{ K}$  supone liberar  $200 \cdot 75,4 \cdot (273 - 350) = -1161160\text{ J}$  (negativo, el agua cede calor)

Por lo tanto ya sabemos que el agua es capaz de calentar el hielo hasta al menos a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

La fusión de 100 mol de hielo supone aportar  $100 \cdot 6090 = 609000\text{ J}$ , energía que sí puede aportar el agua al enfriarse.

Por lo tanto la temperatura de equilibrio es superior a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , todo estará como agua, calculamos la temperatura de equilibrio.

Planteamos el equilibrio térmico global para calcular la temperatura final de equilibrio, sabiendo que el sistema está en un recipiente adiabáticamente aislado:

El equilibrio se puede plantear como  $Q_{\text{total}} = 0$ , o también  $Q_{\text{recibido}}(\text{positivo}) + Q_{\text{cedido}}(\text{negativo}) = 0$

Los términos asociados al calor recibido por el hielo ya los hemos calculado antes

Los términos asociados al calor recibido y cedido por el agua los calculamos como  $m \cdot c_e \cdot \Delta T$ , donde el término  $\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$  es el que determina el signo, positivo recibido y negativo cedido.

$$Q_{\text{recibido hielo calentamiento}} + Q_{\text{recibido hielo en fusión}} + Q_{\text{recibido agua hielo calentamiento}} + Q_{\text{cedido agua en enfriamiento}} = 0$$
$$47580 + 609000 + 100 \cdot 75,4 \cdot (T_{\text{equilibrio}} - 273) + 200 \cdot 75,4 \cdot (T_{\text{equilibrio}} - 350) = 0$$
$$T_{\text{equilibrio}} = \frac{47580 + 609000 - 100 \cdot 75,4 \cdot 273 - 200 \cdot 75,4 \cdot 350}{-100 \cdot 75,4 - 200 \cdot 75,4} = 295,3\text{ K}$$

Si despreciamos la variación de volumen en la congelación, para el hielo, y al hablar de “hielo” consideramos la masa de hielo, por lo que también contemplamos ese “hielo” como agua tras la fusión del hielo

$$\Delta U = Q_{\text{recibido hielo}} = -Q_{\text{cedido agua}} = -200 \cdot 75,4 \cdot (295,3 - 350)$$

$$\Delta U = 824876\text{ J (positivo, el hielo se calienta y gana energía)}$$

La variación de entropía tiene tres tramos: calentamiento como hielo, fusión, y calentamiento como agua. En todos ellos es positiva, porque se calienta.

Calentamiento  $260\text{ K} \rightarrow 273\text{ K}$ :

$$\Delta S_{\text{hielo calentamiento}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} n c_e \frac{dT}{T} = n c_e \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 100 \cdot 36,6 \ln\left(\frac{273}{260}\right) = 178,6\text{ J/K}$$

Fusión a  $273\text{ K}$ :

$$\Delta S_{\text{hielo fusión}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{100 \cdot 6090}{273} = 100 \cdot 36,6 \ln\left(\frac{260,65}{260}\right) = 2231\text{ J/K}$$

Calentamiento  $273\text{ K} \rightarrow 295,3\text{ K}$ :

$$\Delta S_{\text{calentamiento agua hielo}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} n c_e \frac{dT}{T} = n c_e \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 100 \cdot 75,4 \ln\left(\frac{295,3}{273}\right) = 592\text{ J/K}$$

La variación total es  $\Delta S = 178,6 + 2231 + 592 = 3002\text{ J/K}$

b) Como el sistema está aislado adiabáticamente la variación de energía interna es nula.

La variación de entropía del sistema será la suma de variación de entropía del hielo calculada en apartado a y la variación de entropía del agua, que en este caso solamente tiene un tramo.

La variación será negativa ya que es un enfriamiento

$$\text{Enfriamiento } 350\text{ K} \rightarrow 295,3\text{ K: } \Delta S = 200 \cdot 75,4 \ln\left(\frac{295,3}{350}\right) = -2563\text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_{\text{hielo}} + \Delta S_{\text{agua}} = 3002 - 2563 = 439\text{ J/K} \text{ Positivo, proceso espontáneo.}$$

c) La definición de caloría es “la cantidad de energía térmica a intercambiar para elevar  $1\text{ K}$  un gramo de agua”.

$$c_e(\text{H}_2\text{O líquida}) = 75,4 \frac{\text{J}}{\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}} \approx 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}}$$