

Guía N°4: Entropía y segunda ley

4.1. Un ciclo de Carnot trabaja con 1,0 mol de gas ideal ($C_V = 3R/2$). Funciona partiendo de 10 atm y 600 K, expandiéndose isotérmicamente hasta alcanzar 1,0 atm de presión. Luego, se expande adiabáticamente hasta que la temperatura desciende a 300 K. Enseñada, prosiguen compresiones isotérmica y adiabática hasta retornar al estado inicial. Determine: (a) la eficiencia máxima de la máquina; (b) la presión y el volumen en cada estado. Confeccione un diagrama $P-V$ (c) q , w , ΔU , ΔH y ΔS en cada etapa y en el ciclo.

(a) La eficiencia es: $\varepsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{600 - 300}{600} = 0,5 = 50\%$.

(b) Para el estado 1, la presión $P_1 = 10$ atm, la temperatura $T_1 = 600$ K y el volumen es:

$$V_1 = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 600 \text{ K}}{10 \text{ atm}} = 4,92 \text{ L}$$

Estado 2, $P_2 = 1$ atm, $T_2 = 600$ K y $V_2 = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 600 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 49,2 \text{ L}$.

Estado 3, $C_V = 1,5 R$, $C_P = 2,5 R$, $\gamma = \frac{5}{3}$.

$$V_3 = V_2 \cdot \sqrt[\frac{5}{3}]{\frac{T_2}{T_3}} = 49,2 \cdot \sqrt[\frac{5}{3}]{\frac{600}{300}} = 139,3 \text{ L}; P_3 = P_2 \cdot \sqrt[\frac{5}{3}]{\left(\frac{T_3}{T_2}\right)^\gamma} = 1 \text{ atm} \cdot \left(\frac{300}{600}\right)^{\frac{5}{3}} = 0,177 \text{ atm}$$

Estado 4, como es reversible, hacemos el camino hacia atrás, desde el estado 1. $T_4 = 300$ K.

$$V_4 = V_1 \cdot \sqrt[\frac{5}{3}]{\frac{T_1}{T_4}} = 4,92 \cdot \sqrt[\frac{5}{3}]{\frac{600}{300}} = 13,93 \text{ L}; P_3 = P_2 \cdot \sqrt[\frac{5}{3}]{\left(\frac{T_3}{T_2}\right)^\gamma} = 10 \text{ atm} \cdot \left(\frac{300}{600}\right)^{\frac{5}{3}} = 1,77 \text{ atm}$$

(c) Paso A, expansión isotérmica. $\Delta U = \Delta H = 0$.

$$w = -q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 600 \text{ K} \cdot \ln \frac{49,3}{4,93} = -11487 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{49,3}{4,93} = 19,1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Paso B, expansión adiabática. $q = \Delta S = 0$. $w = \Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 1,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot -300 \text{ K} = -3741 \text{ J}$. $\Delta H = n \cdot C_P \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 2,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot -300 \text{ K} = -6236 \text{ J}$.

Paso C, compresión isotérmica. $\Delta U = \Delta H = 0$.

$$w = -q = -nRT \ln \frac{V_4}{V_3} = -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln 10 = 5743 \text{ J} \quad ; \quad \Delta S = \frac{q}{T} = -19,1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Paso D, compresión adiabática. $q = \Delta S = 0$. $w = \Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 1,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300 \text{ K} = 3741 \text{ J}$ y $\Delta H = 6236 \text{ J}$ (cálculos inversos aditivos a los del paso B).

Para el ciclo, $\Delta U = \Delta H = \Delta S = 0$, $q = -w = 17230 \text{ J}$.

4.2. Se desea construir una máquina térmica que tenga al menos una eficiencia del 80%, ¿cuál debería ser la temperatura mínima de la fuente caliente si la fuente fría está a 20°C?
R: 1200°C

$$\frac{T_c - 293,15}{T_c} = 0,8; T_c = 1466 \text{ K} = 1193^\circ\text{C}. \text{ De ahí para arriba.}$$

4.3. Expresé para cada uno de los procesos siguientes si q , w , ΔU , ΔH y ΔS son positivos, cero o negativos. Explique cada caso.

(a) Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm en el punto de fusión normal.

P constante, luego $q = \Delta H$. Ambos son positivos; el calor latente en el paso de sólido a líquido es positivo. El benceno se expande poco en la fusión; luego $w = -P\Delta V$ es negativo, porque ΔV es positivo, pero es cercano a cero. El calor (positivo) será mayor en magnitud que el trabajo (negativo), luego ΔU debe ser positivo, y ΔS debe ser positivo ya que ΔH lo es.

(b) Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0°C .

El agua, al fundirse, presenta un comportamiento anómalo: se *contrae*, luego w es negativo. El calor es positivo, y mayor en magnitud que el calor, luego ΔU es positivo. ΔH y ΔS son positivos.

(c) Expansión adiabática reversible de un gas ideal.

En un proceso adiabático, $q = 0$. $w = \Delta U$ y son negativos. $\Delta H = n \int C_P dT$, y al expandirse adiabáticamente, la temperatura disminuye, luego ΔH es negativo. Como $q = 0$, $\Delta S = 0$.

(d) Expansión isotérmica reversible de un gas ideal.

$\Delta U = \Delta H = 0$, porque ambas funciones dependen sólo de la temperatura para un gas ideal. $w = -q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ y $V_2 > V_1$ (es una expansión), luego el resultado del logaritmo es positivo, el trabajo es negativo y el calor positivo.

(e) Expansión libre adiabática contra presión cero de un gas ideal (Experimento de Joule). El experimento de Joule es un caso irreversible (recomiendo que mires un libro para una explicación detallada). Usa paredes adiabáticas, luego sabemos con certeza que $q = 0$. No se aplica $dw = -PdV$ (eso es verdad sólo en un caso reversible), pero el movimiento ocurre dentro del sistema; luego el trabajo es cero, y $\Delta U = 0$. $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U - nR\Delta T = 0$, porque el coeficiente de Joule para un gas ideal es cero, luego $\Delta T = 0$. $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ y $V_2 > V_1$, por lo que ΔS es positivo.

(f) Calentamiento reversible de un gas ideal a P constante.

Como P es constante, $q = \Delta H = n \int C_P dT$ y dT es positivo, luego el calor y la entalpía son positivos. Al calentarse, el gas se expande, luego el trabajo es negativo. $\Delta U = n \int C_V dT$ y dT es positivo, luego ΔU es positivo. $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ y $V_2 > V_1$, luego $\Delta S > 0$.

(g) Enfriamiento reversible de un gas ideal a V constante.

Como V es constante, $w = 0$, luego $q = \Delta U = n \int C_V dT$ y $dT < 0$, luego el calor, ΔU , ΔH y ΔS son negativos.

4.4. Calcule la variación de entropía para la transformación irreversible de 10,0 g de agua sobreenfriada a -10°C y 1 bar de presión, en hielo a -10°C y 1 bar. Los valores medios de C_P para el hielo y el agua sobreenfriada en el intervalo de temperaturas desde 0 a -10°C son 2,092 y 4,226 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$, respectivamente. La entalpía de fusión del agua a 0°C y 1 bar es 333,5 J/g.

R: -11,4 J/K

Como la entropía es función de estado, tomamos un "camino reversible". Primero, calentamiento reversible desde 263 K hasta 273 K:

$$\Delta S_1 = m \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T} dT = 10 \text{ g} \cdot \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} \frac{4,226 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}}{T} dT = 10 \text{ g} \cdot 4,226 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{273 \text{ K}}{263 \text{ K}} = 1,57 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Segundo, condensación al sólido a la temperatura de fusión:

$$\Delta S_2 = m \cdot \frac{-\Delta H_{\text{fus}}}{T} = 10 \text{ g} \cdot \frac{-333,5 \frac{\text{J}}{\text{g}}}{273 \text{ K}} = -12,2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

y tercero, enfriamiento reversible del hielo hasta 263 K:

$$\Delta S_3 = 10 \text{ g} \cdot 2,092 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{263 \text{ K}}{273 \text{ K}} = -0,781 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Sumando, $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \approx -11,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

**4.5. A presión constante de 1,00 atm el metanol hierve a 64°C. A esta temperatura la entalpía de vaporización de este alcohol es 1,10 kJ/g. Determine para la vaporización de 1 mol de metanol, a la temperatura de ebullición, la magnitud (en kJ) de las siguientes propiedades: q , w , ΔU , ΔH y ΔS . Datos: Masa molar = 32,04 g/mol; Densidad del metanol líquido = 0,791 g/mL; C_P (l) = 81,6 J/k mol; C_P (g) = 43,9 J/k mol
R: 35,2 kJ/mol; 2,80 kJ/mol; 32,4 kJ/mol; 35,2 kJ/mol; 104 J/K mol**

Masa molar del etanol: 32,04 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$. 1 mol son 32 g de metanol, y a P constante, $q = \Delta H = 32,04 \text{ g} \cdot 1,10 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 35,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (es para un mol).

Para calcular el trabajo, debemos conocer los volúmenes. El del líquido es: 32,04 g : 0,791 $\frac{\text{g}}{\text{mL}} = 40,505 \text{ mL} = 0,0405 \text{ L}$, y el del vapor es:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 337,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 27,7 \text{ L}$$

y el trabajo es $w = -P(V_2 - V_1) = -1 \text{ atm} \cdot (27,7 \text{ L} - 0,0405 \text{ L}) \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = -2799 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$.

Finalmente, $\Delta U = q + w = 32,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ y $\Delta S = q/T = \frac{35244 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{337,15 \text{ K}} \approx 104 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

4.6. Para la reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$: (a) Evalúe el cambio de entalpía y entropía para la reacción a las temperaturas 298, 500 y 1500 K. (b) Grafique ΔH y ΔS de la reacción versus la temperatura. (c) Estime gráficamente los valores de ΔH y ΔS para la reacción a 273 K y 1000 K. Datos: C_P (H_2O) = 30,20 + 0,01105 T ; C_P (O_2) = 25,50 + 0,00914 T ; C_P (H_2) = 29,06 + 0,00218 T ; Entalpía de formación del agua a 25°C = -241,8 kJ/mol. Entropías de agua, oxígeno e hidrógeno a 25°C: 188,72; 205,04; 130,57 (en $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$), respectivamente.

R: Entalpías a 298, 500, 1500 K: -241,8; -243,8; -250,9 kJ. Entropías en el mismo orden: -44,37; -49,43; -57,72 J/K

(a) A 298 K, el ΔH° es dato del ejercicio, y $\Delta S^\circ = S_{\text{productos}}^\circ - S_{\text{reactantes}}^\circ = 188,72 - (130,57 + 0,5 \cdot 205,54) = -44,37 \frac{\text{J}}{\text{K}}$. A 500 K, hay que integrar respecto del C_P . El ΔC_P para la reacción es: $(30,2 + 0,1105 T) - (29,06 + 0,00218 T) - 0,5 \cdot (25,5 + 0,00914 T) = -11,61 + 0,0043 T$, y:

$$\begin{aligned} \Delta H_{500}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{500} \Delta C_P dT \\ &= -241800 \text{ J} + \int_{298}^{500} (-11,61 + 0,0043 T) dT \\ &= -241800 - 11,61 (500 - 298) + \frac{0,0043}{2} (500^2 - 298^2) = -243799 = -243,8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{500}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_P}{T} dT \\ &= -44,37 \frac{\text{J}}{\text{K}} + \int_{298}^{500} \left(\frac{-11,61}{T} + 0,0043 \right) dT \\ &= -44,37 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 11,61 \ln \frac{500}{298} + 0,0043 (500 - 298) = -49,51 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

Igualmente,

$$\begin{aligned}\Delta H_{1500}^{\circ} &= -241800 - 11,61 (1500 - 298) + \frac{0,0043}{2} (1500^2 - 298^2) = -251108 = -251,1 \text{ kJ} \\ \Delta S_{1500}^{\circ} &= -44,37 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 11,61 \ln \frac{1500}{298} + 0,0043 (1500 - 298) = -57,97 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

(c) Yo tenía los gráficos hechos en Excel, pero ahora estaba haciendo todo con Origin, y por ahora me da lata traspasar todo al Origin y hacer el monito como la gente, pero el ΔH_{273} da alrededor de $-241,5 \text{ kJ/mol}$, el ΔH_{1000} muy aproximadamente -248 kJ/mol , el ΔS_{273} aproximadamente -43 J/K y el ΔS_{1000} algo más de -55 J/K . Quedo debiendo esta parte por ahora.

4.7. Se adicionan 200 g de un metal ($C_P = 0,128 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$) a 120°C , sobre un termo Dewar ($C_P = 560 \text{ J/K}$) que contiene 95,0 g de agua ($C_P = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$) a 20°C . Cuando el sistema alcanza el equilibrio calcule: la temperatura final, ΔS del metal, ΔS del agua, ΔS del termo y ΔS del universo. ¿El proceso es reversible o irreversible?

R: 23°C ; $\Delta S_U = 2,50 \text{ J/K}$

Como sabemos, en el equilibrio $\Delta H_{\text{termo}} + \Delta H_{\text{metal}} + \Delta H_{\text{agua}} = 0$. El procedimiento es el mismo que en el ejercicio 2.20 para calcular la temperatura final en el termo:

$$560 \frac{\text{J}}{\text{K}}(T - 293 \text{ K}) + 200 \text{ g} \cdot 0,128 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot (T - 393,15 \text{ K}) + 95 \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot (T - 293,15 \text{ K}) = 0$$

y de aquí $T = 295,8 \text{ K} = 22,8^{\circ}\text{C}$. Ahora, la entropía:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{termo}} &= \int_{293}^{296} \frac{560}{T} dT = 560 \ln \frac{296}{293} = 5,7 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \Delta S_{\text{metal}} &= 200 \text{ g} \int_{393}^{296} \frac{0,128}{T} dT = 200 \text{ g} \cdot 0,128 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{296}{393} = -7,25 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \Delta S_{\text{agua}} &= 95 \text{ g} \int_{293}^{296} \frac{4,18}{T} dT = 95 \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{296}{293} = 4,045 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

y $\Delta S_{\text{universo}} = 2,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$, la suma de los anteriores. El valor positivo da cuenta de un proceso irreversible.

4.8. Para un cierto gas ideal C_V es $2,5 R$ a cualquier temperatura. Calcule q , w , ΔU , ΔH y ΔS para cada uno de los siguientes procesos: (a) Una expansión isobárica reversible desde $20,0 \text{ L}$ y $1,00 \text{ atm}$ hasta $40,0 \text{ L}$ y $1,00 \text{ atm}$. (b) Una cambio de estado isocórico reversible desde $40,0 \text{ L}$ y 1 atm hasta $40,0 \text{ L}$ y $0,50 \text{ atm}$. (c) Una compresión isotérmica reversible desde $40,0 \text{ L}$ y $0,50 \text{ atm}$ hasta $20,0 \text{ L}$ y $1,00 \text{ atm}$. Represente cada uno de los procesos en un mismo diagrama P - V y calcule además para el ciclo (a + b + c) todas las propiedades indicadas al comienzo.

En gases ideales diatómicos $C_P = 3,5 R$. Las temperaturas son:

$$T_1 = \frac{PV}{nR} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 20 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 243,7 \text{ K} \quad ; \quad T_2 = \frac{PV}{nR} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 40 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 487,4 \text{ K}$$

$$T_3 = \frac{PV}{nR} = \frac{0,5 \text{ atm} \cdot 40 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 243,7 \text{ K}$$

Paso (a), expansión isobárica reversible. $q = \Delta H = 1 \text{ mol} \cdot 3,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 243,7 \text{ K} = 7091 \text{ J}$.

$$w = -1 \text{ atm} \cdot 20 \text{ L} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = -2026 \text{ J}. \quad \Delta U = q + w = 5065 \text{ J}.$$

$$\Delta S = 1 \text{ mol} \cdot \int_{243,7}^{487,8} \frac{C_P}{T} dT = 1 \text{ mol} \cdot 3,5 R \cdot \ln \frac{487,8}{243,7} = 20,2 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Paso (b), enfriamiento isocórico reversible. $q = \Delta U = 1 \text{ mol} \cdot 2,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot -243,7 \text{ K} = -5065 \text{ J}$.

$$w = 0; \quad \Delta H_b = -\Delta H_a = -7091 \text{ J}; \quad \Delta S = 1 \text{ mol} \cdot \int_{487,8}^{243,7} \frac{C_V}{T} dT = 1 \text{ mol} \cdot 2,5 R \cdot \ln \frac{243,7}{487,8} = -14,42 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Paso (c), compresión isotérmica reversible. $w = -q = -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 243,7 \text{ K} \cdot \ln \frac{20 \text{ L}}{40 \text{ L}} = 1404 \text{ J}$.
 $\Delta U = \Delta H = 0$, y $\Delta S = q/T = nR \ln(V_2/V_1) = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln 0,5 = -5,77 \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Para el ciclo, $\Delta U = \Delta H = \Delta S = 0$ y $q = -w = 622 \text{ J}$.

4.9. Calcule ΔS para la conversión de 4,00 moles de hielo a 0°C y 1 atm de presión en 4,00 moles de vapor de agua a 100°C y 0,50 atm. Las respectivas entalpías de fusión y vaporización del agua en sus puntos de fusión y ebullición normales son 333,5 y 2256,8 J/g. C_P (agua) = 4,184 J/g K.

R: 641 J/K

4 moles $\cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 72 \text{ g}$. Después de la ebullición, consideramos al vapor de agua como gas ideal:

$$\Delta S_{\text{fus}} = 72 \text{ g} \cdot \frac{333,5 \frac{\text{J}}{\text{g}}}{273 \text{ K}} = 88,0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{0 \rightarrow 100} = 72 \text{ g} \cdot \int_{273 \text{ K}}^{373 \text{ K}} \frac{C_P}{T} dT = 72 \text{ g} \cdot 4,184 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 94,0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = 72 \text{ g} \cdot \frac{2256,8 \frac{\text{J}}{\text{g}}}{373 \text{ K}} = 436 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{expansión}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 4 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{1}{0,5} = 23,0 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = 88,0 + 94,0 + 436 + 23,0 = 641 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

4.10. Un termo Dewar (sistema adiabático), de capacidad calorífica 480 J/K, contiene inicialmente 60,0 g de agua a 290 K a la presión de 1 bar. Posteriormente se le adiciona una llave de bronce de 12,5 g a una temperatura de 293 K y un trozo de hielo (a 273 K) de 20,0 g que funde completamente al alcanzar el equilibrio térmico. (a) ¿Cuál es la temperatura final en el termo? (b) ¿Cuánto es el cambio de entropía de todo el sistema? ¿Qué significado le da a este valor? Datos: C_P (agua) = 4,18 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$; C_P (hielo) = 2,09 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$; ΔH_{fus} (hielo) = 333 J/g; C_P (bronce) = 0,393 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$

R: (a) 280 K (b) 0,657 J/K

- (a) Este ejercicio es igual al 2.20; véase la resolución allí.
 (b) Lo que se pide es la variación de entropía del universo:

$$\begin{aligned}\Delta S_U &= \Delta S_{\text{termo}} + \Delta S_{\text{agua}} + \Delta S_{\text{llave}} + \Delta S_{\text{fus}} + \Delta S_{\text{hielo}} \\ &= 480 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \ln \frac{280}{290} + 60 \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{280}{290} + 12,5 \text{ g} \cdot 0,393 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{280}{293} + 20 \text{ g} \cdot \frac{333 \frac{\text{J}}{\text{g}}}{273 \text{ K}} \\ &\quad + 20 \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{280}{273} \\ &= 0 - 16,84 - 8,80 - 0,22 + 24,40 + 2,12 = 0,66 \frac{\text{J}}{\text{K}}.\end{aligned}$$

El valor positivo habla de un proceso irreversible.

4.11. Determine los cambios de entropía del sistema, del entorno y del universo, para el calentamiento de un mol de plata de 298 K a 1500 K a presión constante. Considere que el proceso se realiza de manera irreversible, colocando en ambos casos la plata en una estufa a 1500 K. La capacidad calorífica de la plata es $25,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

R: 41,9; -20,75; 21,2 (todo en J/K)

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sist}} &= n \int_{298}^{1500} \frac{C_P}{T} dT = 1 \text{ mol} \cdot 25,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{1500}{298} = 41,9 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \Delta H_{\text{sistema}} &= -\Delta H_{\text{entorno}} \text{ (El entorno es la estufa)} \\ \Delta S_{\text{entorno}} &= \frac{q_P}{T} = \frac{\Delta H_{\text{estufa}}}{T_{\text{estufa}}} = \frac{-\int_{298}^{1500} 25,9 dT}{1500 \text{ K}} = \frac{-25,9 \cdot (1500 - 298)}{1500} = -20,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

y finalmente, $\Delta S_U = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 21,1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

4.12. Un mol de O_2 (gas) se enfría desde 298,15 K hasta O_2 (líquido) a 90,19 K utilizando como fuente de enfriamiento un termostato con hidrógeno líquido a 13,96 K. La entalpía de vaporización del oxígeno es 6820 J/mol en el punto de condensación y C_P es $7R/2$ para el gas. Determine la variación de la entropía para el sistema, entorno y universo, suponiendo un proceso irreversible.

R: -110,4; 922; 812 (todo en J/K mol)

Aclaración: no se menciona que el proceso se realiza a presión constante.

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sist}} &= \Delta S_{298 \rightarrow 90,19} + \Delta S_{\text{condens}} \\ &= n \cdot \int_{298,15}^{90,19} \frac{3,5 R}{T} dT + n \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot -6820 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{90,19 \text{ K}} \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 3,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{90,19}{298,15} - \frac{6820 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{90,19 \text{ K}} = -110,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

$\Delta H_{\text{sist}} = -\Delta H_{\text{entorno}}$. El sistema es el oxígeno y el entorno es el termostato.

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{entorno}} &= -\frac{q_P}{T} = -\frac{-\Delta H_{298 \rightarrow 90,19} - \Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{termostato}}} = \frac{-\int_{1500}^{298} \frac{3,5 R}{T} dT + 6820 \text{ J}}{13,96 \text{ K}} \\ &= \frac{1 \text{ mol} \cdot -3,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot (90,19 \text{ K} - 298,15 \text{ K}) + 6820 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{13,96 \text{ K}} = 922 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

Finalmente, $\Delta S_U = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{entorno}} \approx 812 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

4.13. Evalúe y compare las entropías de formación de (a) agua líquida y (b) agua gaseosa a 25°C a partir de las entropías estándar:

	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (g)	H ₂ O (l)
$S_{298}^\circ / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	130,57	205,03	188,72	69,91

R: (a) $-163,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (b) $-44,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

La reacción es $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, hidrógeno y oxígeno siempre gaseosos, el agua en (a) es líquida y en (b) es gaseosa. Caso (a), $\Delta S^\circ = S_{\text{productos}}^\circ - S_{\text{reactivos}}^\circ = 69,91 - 130,57 - 0,5 \cdot 205,03 \approx -163,2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Caso (b), $\Delta S = 188,72 - 130,57 - 0,5 \cdot 205,03 \approx -44,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

4.14. Calcule la entropía molar para HCl (g) considerado como gas ideal a 1 atm y a 298,15 K. La entropía del sólido-I a 98,36 K es $30,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$; a esta temperatura tiene lugar la transición de una forma sólida en otra, siendo 1,19 kJ/mol la entalpía del cambio de fase (sólido-I \rightarrow sólido-II). El aumento de entropía correspondiente al calentamiento del sólido-II desde 98,36 K hasta el punto de fusión 151,91 K es $21,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. La entalpía de fusión del sólido-II es 1,99 kJ/mol. Desde el punto de fusión al punto de ebullición, a 188,07 K, el aumento de entropía es de $9,87 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. La entalpía de vaporización es 16,15 kJ/mol. La capacidad calorífica media del HCl gaseoso es $29,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Confeccione además un gráfico entropía vs temperatura. Determine las capacidades caloríficas aproximadas para todas las fases antes de la fase gaseosa, considerando las pendientes respectivas.

R: $S_{298}^\circ = 186 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

De 0 a 98,36 K, $\Delta S = 30,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, y sabiendo que $\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$, entonces:

$$C_P = \frac{\Delta S}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{30,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{\ln \frac{98,36}{1}} = 6,71 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\Delta S \text{ del sólido-I al sólido-II: } \Delta S = \frac{1190 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{98,56 \text{ K}} = 12,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\text{Sólido-II de 98,36 a 151,91 K: } \Delta S = 21,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}, \text{ y } C_P = \frac{\Delta S}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{21,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{\ln \frac{151,91}{98,36}} = 48,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\Delta S \text{ de fusión: } \Delta S_{\text{fus}} = \frac{1990 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{151,91 \text{ K}} = 13,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

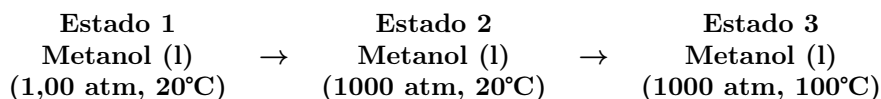
$$\text{Líquido de 151,91 a 188,07 K: } \Delta S = 9,87 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}, \text{ y } C_P = \frac{\Delta S}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{9,87 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{\ln \frac{188,07}{151,91}} = 46,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\Delta S \text{ de vaporización: } \Delta S_{\text{vap}} = \frac{16150 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{188,07 \text{ K}} = 85,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\text{Gas hasta 298,15 K: } \Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 29,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{298,15}{188,07} = 13,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

De la sumatoria de las variaciones de entropía, obtenemos $S_{298}^\circ = 186,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. El gráfico lo haces tú.

4.15. Con 1,00 mol de metanol en un recinto apropiado se realizan los siguientes cambios:



Determine: (a) el volumen molar del metanol en los estados 2 y 3. (b) la variación de energía interna. (c) la variación de entropía. En (b) y (c) realice el cálculo para cada etapa por separado y luego determine el total. En esta parte suponga que el volumen es una constante. Datos para metanol a 20°C : $\alpha = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $\kappa = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$; $C_P = 81,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$; $V_{\text{molar}} = 40,5 \text{ mL/mol}$ (Estado 1)

$$\begin{aligned}
 \text{(a) } V_2 &= V_1 \cdot e^{-\kappa(P_2 - P_1)} = 40,5 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} \cdot e^{-1,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1} \cdot 999 \text{ atm}} = 35,9 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} \\
 V_3 &= V_2 \cdot e^{-\alpha(T_2 - T_1)} = 35,9 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} \cdot e^{-1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot 80 \text{ K}} = 39,3 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

(b) Si consideramos que el volumen no cambia, sólo el segundo proceso (isobárico) aporta a la variación de la energía interna:

$$C_V = C_P - T\bar{V} \frac{\alpha^2}{\kappa} = 81,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} - 373,15 \text{ K} \cdot 0,0405 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \frac{(1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})^2}{1,20 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 65,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\text{y } \Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 65,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 80 \text{ K} = 5215 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

$$\text{(c) } \Delta S_{1 \rightarrow 2} = -\alpha V (P_2 - P_1) = -1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot 0,0405 \text{ L} \cdot 999 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = -4,59 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = n \cdot C_P \cdot \ln \frac{T_3}{T_2} = 1 \text{ mol} \cdot 81,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln \frac{373,15}{293,15} = 19,59 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\text{y } \Delta S_{\text{total}} \approx 15,0 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$