

## Clase 8 13 Agosto 2014

Titulo

14

entropía (s) {  
segunda Ley {  
Termodinámica {

- Función estado
- es posible obtener valores absolutos
- $\Delta S = S_2 - S_1 \quad S_1 = 0$
- $\Delta S = S_2$  valor absoluto

$$\Delta S_{\text{univ. so}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}}$$

en forma diferencial {

$$\left\{ \begin{array}{l} ds = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \\ ds > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} \end{array} \right.$$

$S <$   $ds = 0$  equilibrio reversible  
 $ds > 0$  espontáneo irreversible  
 $ds < 0$  no espontáneo

desigualdad de Clausius  $\left\{ ds \geq \frac{\delta Q}{T} \right.$

Una forma de calcular espontaneidad es:

Si el proceso es exotérmico  $Q = -$  y a pcte

$$Q = \Delta H \quad \Delta S = -\frac{\Delta H}{T} \text{ alrededores}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = -\frac{\Delta H}{T} \text{ alrededores} + \Delta S_{\text{sistema}}$$



$$\Delta G = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S \text{ aneglandolo}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\begin{cases} \Delta G = 0 & \text{equilibrio} \\ \Delta G < 0 & \text{espontáneo} \\ \Delta G > 0 & \text{no espontáneo} \end{cases}$$

## Resumen fórmulas

Proceso isobárico

Reversible

o

Irreversible

$$Q = \Delta H$$

$$\Delta H = n\bar{C}_p \Delta T$$

$$\Delta U = n\bar{C}_v \Delta T$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = Q - \Delta U$$

$$W = p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta S = n\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**Ejercicio:** Se lleva a cabo un proceso de compresión isobárica a 3 atm; cuando 4 moles de  $O_2$  se encuentran inicialmente a 600 K y se comprime a  $1/3$  de su volumen inicial. Calcular las funciones de estado y trayectoria. Dibujar los gráficos de variables del sistema y concluir con sus resultados. El sistema es cerrado y de volumen variable. El oxígeno se comporta como gas perfecto

Respuesta

I) predicción de variables (comp. Isob.)

$$T_1 \rightarrow T_2 \downarrow$$

$$n_1 \rightarrow n_2 = \text{cte}$$

$$V_1 \rightarrow V_2 \downarrow$$

$$P_1 \rightarrow P_2 = \text{cte}$$

## II Cálculo de variables

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{(3 \text{ mol})(0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(600 \text{ K})}{4 \text{ atm}}$$

$$= 36.9 \text{ L}$$

$$T_2 = \frac{T_1 V_2}{V_1} = \frac{(600 \text{ K})(\frac{1}{3} V_1)}{V_1}$$

$$= 200 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{1}{3} V_1 = 12.3 \text{ L}$$

### III Predicción de funciones estado y trayectoria

$$\Delta U = - \quad \Delta H = - \quad \Delta S = -$$

reducción  
de  
energía interna

proceso  
exotérmico

reducción  
de entropía

$$|\Delta H| > |\Delta U|$$

$$Q = \Delta H = - \text{exotérmico} \quad W = - \text{compresión}$$

El sistema se enfría, se comprime y se ordena



#### IV Cálculo de funciones de estado y trayectoria

$$\text{O}_2 \begin{cases} \bar{C}_p = 7/2 R \\ \bar{C}_v = 5/2 R \end{cases}$$

$$\Delta H = n \bar{C}_p \Delta T = (3 \text{ mol}) \left( \frac{7}{2} 8.314 \text{ J/molK} \right) (200 - 600) \text{ K} \\ = -34918.8 \text{ J}$$

$$\Delta U = n \bar{C}_v \Delta T = (3 \text{ mol}) \left( \frac{5}{2} 8.314 \text{ J/molK} \right) (200 - 600) \text{ K} \\ = -24942 \text{ J}$$

$$\Delta S = n \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} = (3 \text{ mol}) \left( \frac{7}{2} 8.314 \text{ J/molK} \right) \left( \ln \frac{200\text{K}}{600\text{K}} \right) \\ = -95.91 \text{ J/K}$$

Otra forma de sacar  $\Delta U$

Si  $\Delta H = -34918.8 \text{ J}$  lo único que diferencia con  $\Delta U$  es  $\bar{C}_v$

por lo tanto

$$\Delta U = \frac{5}{7} \Delta H = \frac{5}{7} (-34918.8 \text{ J}) = -24942 \text{ J}$$

resultado semejante al anterior

$$Q = \Delta H$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = \Delta H - \Delta U$$

$$W = -34918.8 \text{ J} - (-24942 \text{ J}) = -9976.8 \text{ J}$$

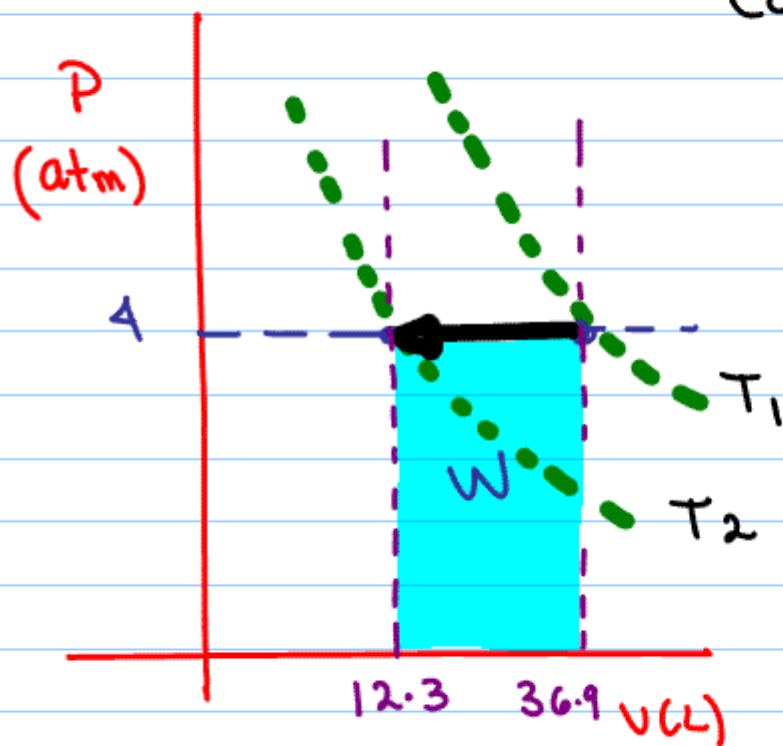
Cálculo alternativo

$$\begin{aligned} W &= p_2 (V_2 - V_1) = 1 \text{ atm} (12.3 \text{ L} - 36.9 \text{ L}) = 98.4 \text{ atmL} \\ &= (98.4 \text{ atmL}) \left( \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{\text{atm}} \right) \left( \frac{\text{L}}{10^{-3} \text{ m}^3} \right) \\ &= -9971 \text{ J} \end{aligned}$$

resultado muy semejante

# Gráfico p vs V

Comp. Isob.

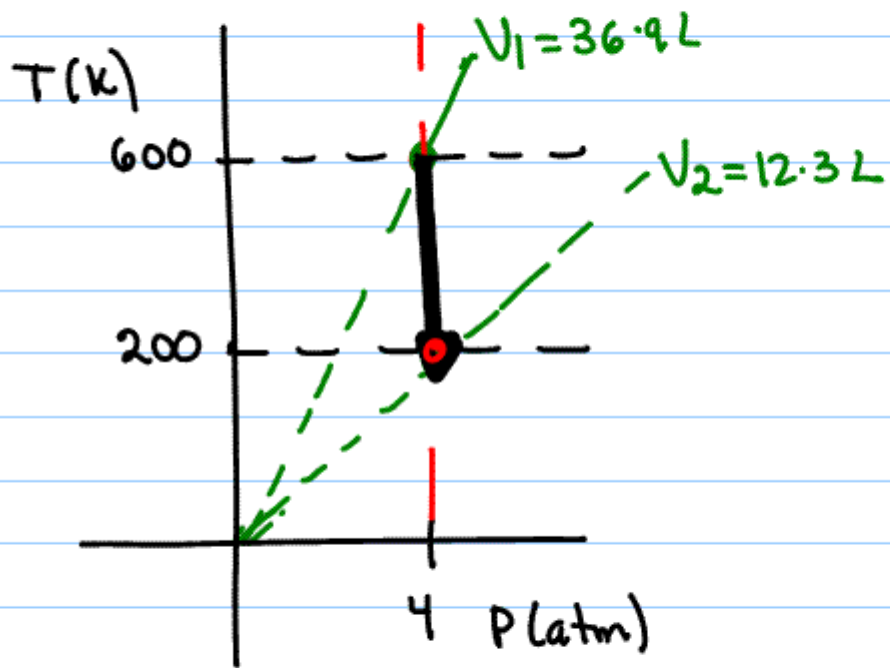


$$V_2 < V_1$$

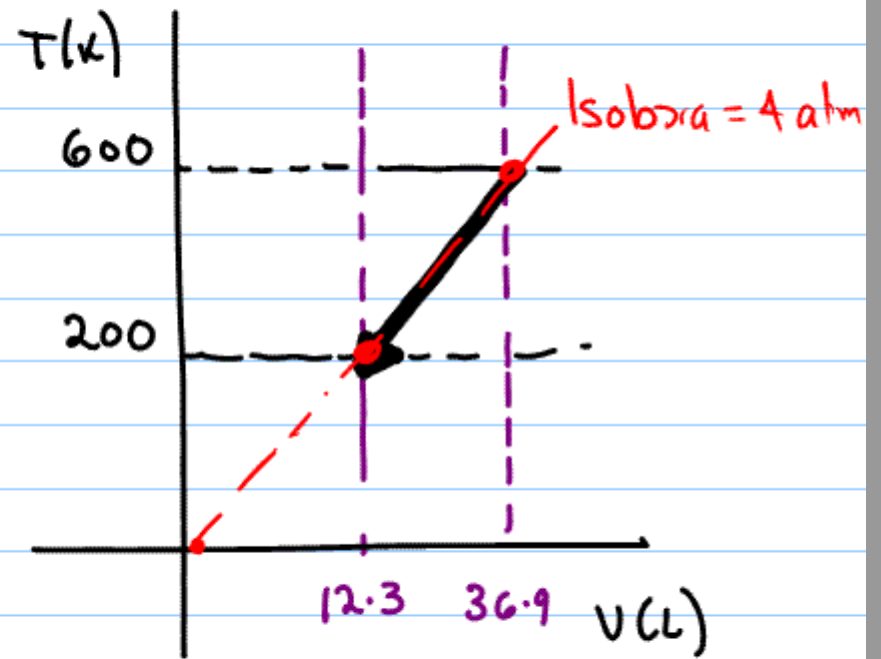
$$T_2 < T_1$$

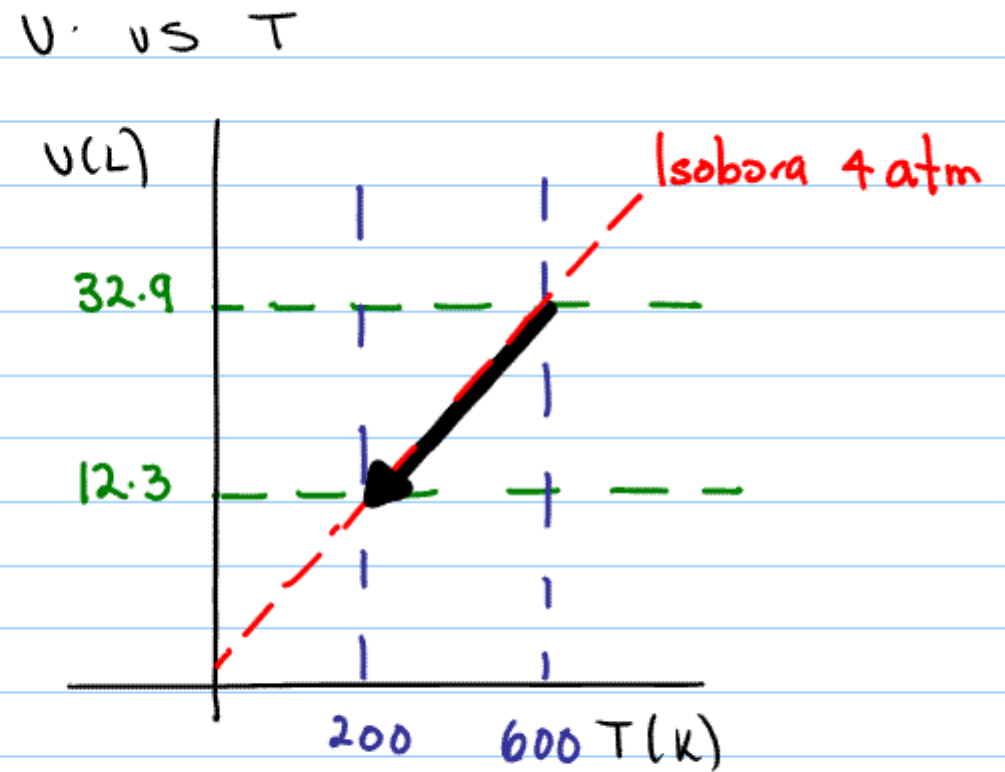
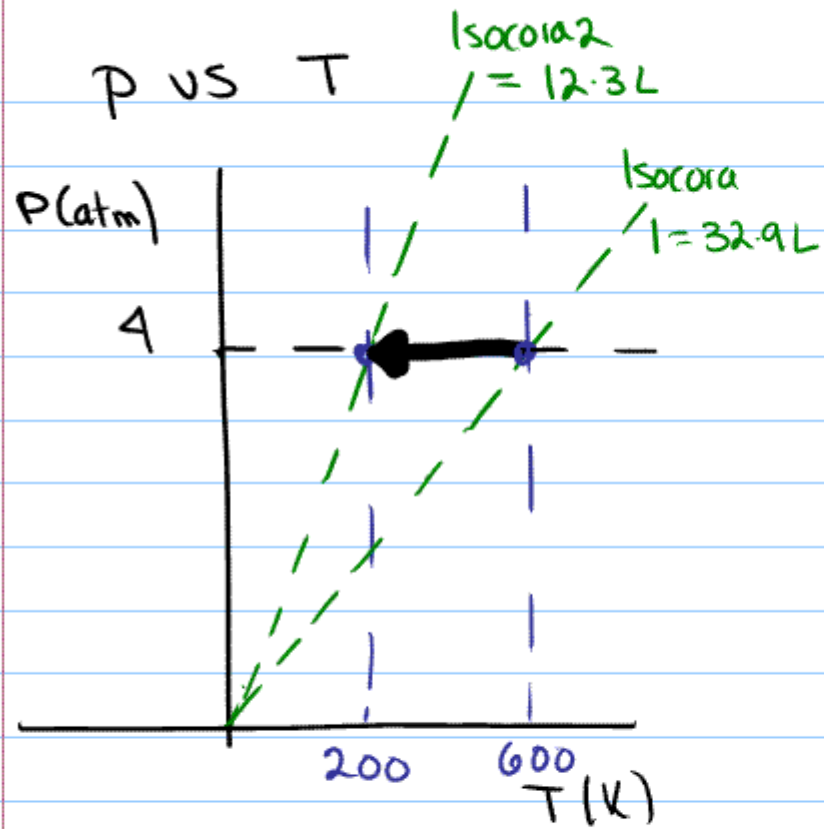
$$p = \text{cte}$$

T vs P



T vs V





## Conclusiones

- Proceso que pierde energía interna por el enfriamiento =  $\Delta U \ominus$  ✓
- Proceso exotérmico  $Q = \ominus = \Delta H \ominus$  ✓
- el sistema pierde entropía y se ordena por la compresión ✓
- el trabajo es  $w = -$  el flujo es de los alrededores hacia el sistema ✓
- en un proceso de comp. Isob. el sistema se enfría en forma proporcional a la reducción del volumen ✓