

Clase 30 24 Septiembre de 2015

Título de la nota

24/09/2015

2 mol de N_2 a $0^\circ C$ y $p = 2 \text{ atm}$

Se mezclan con

10 mol de O_2 a $50^\circ C$ y $p = 5 \text{ atm}$

Calcular q del proceso, ΔS del proceso como gas perfecto e ideal,

para calcular q proceso se necesita calcular T_{eq}

$$q \text{ ganado} = -q \text{ perdido}$$

$$q_{N_2} = -q_{O_2}$$

en forma de comp.
perfecto

$$q_{N_2} = n \bar{c}_p (T_{eq} - T_{iN_2})$$

$$\bar{c}_p = \frac{7}{2} R$$

$$q_{O_2} = n \bar{c}_p (T_{eq} - T_{iO_2})$$

$$2 \text{ mol} \left[\frac{7}{2} (8.314 \text{ J/molK}) \right] [T_{\text{eq}} - 273.15 \text{ K}] = - \left[10 \text{ mol} \frac{7}{2} \frac{8.3145}{\text{molK}} \right] [T_{\text{eq}} - 323.15 \text{ K}]$$

Resolviendo

$$T_{\text{eq}} = 314.86 \text{ K}$$

correcto T_{eq} debe oscilar entre

$$T_{\text{O}_2} < T_{\text{eq}} < T_{\text{N}_2}$$
$$273.15 \text{ K} < 314.86 \text{ K} < 323.15 \text{ K} \checkmark$$

El q del proceso es:

$$q_{O_2} = - \left[10 \text{ mol} \cdot \frac{7}{2} (8.314 \text{ J/molK}) (314.86 \text{ K} - 323.15 \text{ K}) \right] = 2412.4 \text{ J}$$

$$q_{N_2} = \left[2 \text{ mol} \cdot \frac{7}{2} (8.314 \text{ J/molK}) (314.86 \text{ K} - 273.15 \text{ K}) \right] = 2427.4 \text{ J}$$

ambos resultados deben ser semejantes

las diferencias es por el redondeo de T_{eq} ✓

Tomando el valor de 2412.4 J

Cálculo de ΔS proceso

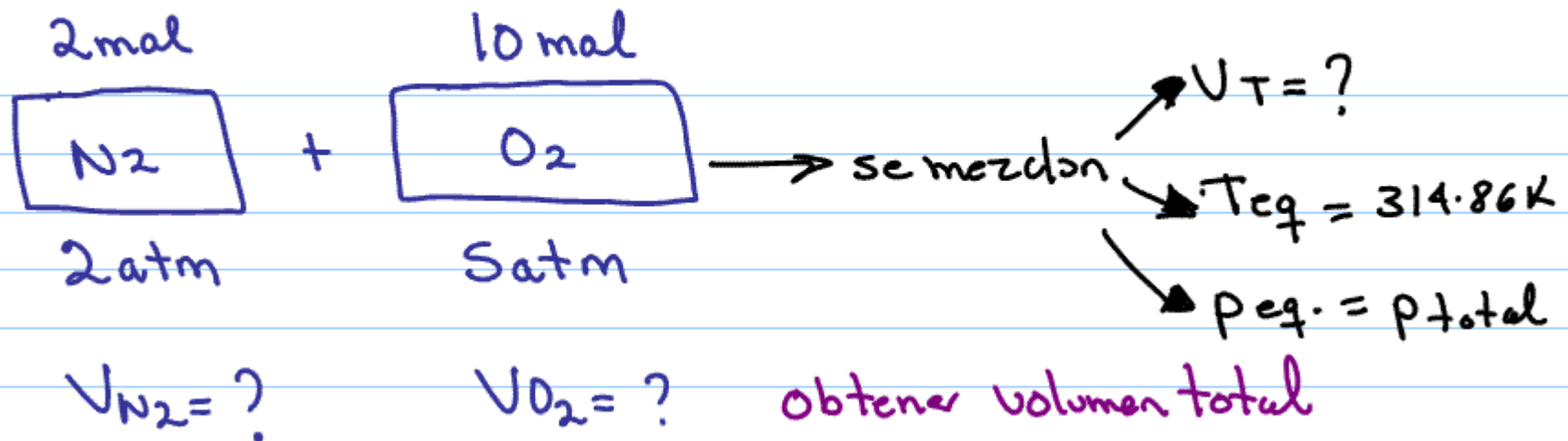
I primera opción

Si se obtuvo q proceso y se utiliza la T_{eq} como proceso isotérmico

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{2412.4 \text{ J}}{314.86 \text{ K}} = 7.66 \text{ J/K}$$

Mezclado espontáneo

sin embargo se analizará lo que ocurre en el mezclado



$$V_{\text{N}_2} = \frac{2 \text{ mol} (0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) (273.15 \text{ K})}{2 \text{ atm}} = 22.4 \text{ L}$$

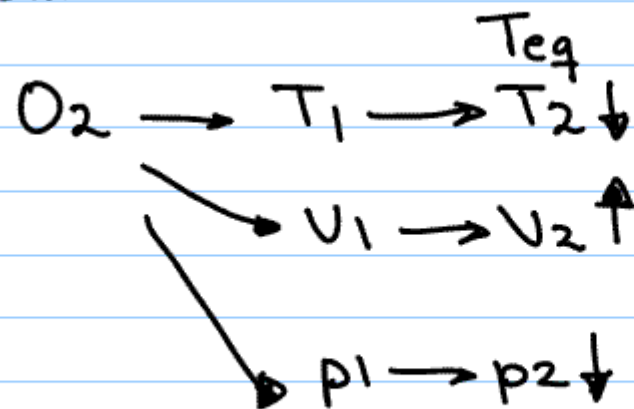
$$V_{\text{O}_2} = \frac{10 \text{ mol} (0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) (323.15 \text{ K})}{5 \text{ atm}} = 53 \text{ L}$$

$$V_{\text{total}} = 75.4 \text{ L}$$

$$P_{eq} = p_{total} = \frac{n_{total} R T_{eq}}{V_{total}} = \frac{12 \text{ mol} (0.082 \text{ atm L/mol K}) (314.86 \text{ K})}{75.4 \text{ L}}$$

$$= 4.11 \text{ atm}$$

Analizando O₂



Se enfría

$$323.15 \text{ K} \rightarrow 314.86 \text{ K}$$

$$53 \text{ L} \rightarrow 75.4 \text{ L} \text{ *se expande*}$$

$$5 \text{ atm} \rightarrow 4.11 \text{ atm} \text{ *reducción de presión*}$$

por lo tanto se puede llevar a cabo para el O_2

$\left\{ \begin{array}{l} \text{exp. Adiab. Rev. } \underline{\Delta S_{N_2}} \checkmark \\ \text{ó} \\ \text{exp. poltrop. Rev. } \underline{\Delta S_{N_2}} \checkmark \end{array} \right.$

Analizando N_2

N_2	$\rightarrow T_1 \rightarrow T_2 \uparrow$	$273.15K \rightarrow 314.86K$	se calienta
	$\rightarrow V_1 \rightarrow V_2 \uparrow$	$22.4L \rightarrow 75.4L$	se expande
	$\rightarrow p_1 \rightarrow p_2 \downarrow$	$1 \text{ atm} \rightarrow 4.11 \text{ atm}$	se reduce un poco la presión

Por lo tanto para el N_2 se puede llevar a cabo

Proceso isobórico cuando se calienta se expande

$\Delta S_{N_2} = \text{isobórico}$

Calculando ΔS_{N_2} como proceso isobórico

$$\Delta S_{N_2} = n \bar{C}_p \ln \frac{T_{eq}}{T_1} = 2 \text{ mol} \left(\frac{7}{2} \cdot 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \right) \left(\ln \frac{314.86 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} \right)$$
$$= 8.27 \text{ J/K}$$

Calculando ΔS_{O_2} adiabático reversible

$\Delta S_{O_2} = 0$ por definición

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{proceso}} &= \Delta S_{N_2 \text{ isobárico}} + \Delta S_{O_2 \text{ adiabático}} \\ &= 8.27 \text{ J/K} + 0 = 8.27 \text{ J/K}\end{aligned}$$

proceso de mezclado espontáneo

comparado con el $\Delta S_{\text{proceso}}$ de forma isotérmica

$$\Delta S_p \text{ isotérmico} = 7.66 \text{ J/K}$$

es un valor muy cercano

Otra alternativa

$$\Delta S_{\text{proceso}} = \Delta S_{\text{N}_2} + \Delta S_{\text{O}_2}$$

$$= \Delta S_{\text{N}_2 \text{ isobárico}} + \Delta S_{\text{O}_2 \text{ politrópico}}$$

$$\Delta S_{\text{O}_2 \text{ politrópico}} = \frac{nR}{1-x} \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_1} + n\bar{C}_v \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_1}$$

Calcular x conociendo que O_2 pasa de $5 \rightarrow 4.11 \text{ atm}$
 $53\text{L} \rightarrow 75.4\text{L}$

$$\left[p_2 v_2^x = p_1 v_1^x \right] \text{ aplicando } \ln$$

$$\left[\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^x \right] \ln = \ln \frac{p_2}{p_1} = x \ln \frac{v_1}{v_2}$$

$$x = \frac{\ln(p_2/p_1)}{\ln(v_1/v_2)} = \frac{\ln(4.11/5)}{\ln(53/75.4)}$$

$$x = 0.5560$$

calculando ΔS_{O_2} exp. poltt. rev.

$$\Delta S_{O_2} = \left[\frac{10 \text{ mol} \left(\frac{8.314 \text{ J/molK}}{1 - 0.5560} \right) \ln \left(\frac{314.86 \text{ K}}{323.15 \text{ K}} \right)}{1} \right] + \left[10 \text{ mol} \frac{5}{2} \left(\frac{8.314 \text{ J}}{\text{molK}} \right) \ln \left(\frac{314.86 \text{ K}}{323.15 \text{ K}} \right) \right]$$
$$= -10.27 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{proceso}} = \Delta S_{O_2 \text{ isobárico}} + \Delta S_{O_2 \text{ poltrópico}}$$

mezclado

$$= 8.27 \text{ J/K} - 10.27 \text{ J/K} = -2 \text{ J/K}$$

no espontáneo
el mezclado

del cálculo anterior $\Delta S_{\text{proceso}} = -$ no es adecuado porque el mezclado es espontáneo y favorable de acuerdo a la Ley 0 de la Termodinámica y 2da Ley.

Conclusiones

$\Delta S_{\text{mezclado}} = +$ aproximado el cálculo como proceso isotérmico ✓

$\Delta S_{\text{mezclado}} = \Delta S_{N_2} \text{ isobárico} + \Delta S_{O_2} \text{ adiabático} = +$ ✓
muy semejante a la aproximación isotérmica

$$\Delta S_{\text{proceso}} = \Delta S_{\text{N}_2}^{\text{isob.}} + \Delta S_{\text{O}_2}^{\text{politrópico}} = \ominus$$

esto quiere decir que no es adecuado calcular la expansión del O_2 mediante un proceso exp. polt. Rev. ✓

No se propone procesos isocóricas porque siempre existirá aumento de volumen ✓

Tarea: Calcular T_{eq} como comportamiento ideal.