EJERCICIOS - SOLUCIONES

TERMODINÁMICA

Segundo principio

1. Una máquina térmica funciona entre una fuente a 300°C de temperatura y un sumidero a 50°C de temperatura. ¿Cuál es su rendimiento máximo?

$T_1 = 300 + 273 = 573K$
$T_2 = 50 + 273 = 323K$
$\Longrightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{323}{573} = 0'44 \longrightarrow 44\%$

2. Una máquina térmica con un rendimiento del 56% absorbe en cada ciclo termodinámico 30000J del foco caliente. ¿Qué cantidad de calor cede al foco frío?

$\eta = 0'56$
$|Q_1| = 30.000J$
$\Longrightarrow \eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \Longrightarrow |Q_2| = |Q_1|(1-\eta) =$
$= 30000 \cdot (1 - 0'56) = 13200J$

3. El calor de combustión del carbón es de 7,8kcal/g, Calcula el trabajo que, en teoría, se podría generar a partir de la combustión de 1kg de carbón.

El calor desprendido en unidades SI:
$Q = 1kg \cdot 7'8 \frac{kcal}{g} \cdot \frac{10^3 g}{1kg} \cdot \frac{4'18kJ}{1kcal} \cdot \frac{10^3 J}{1kJ} = 32604000J =$
$= 3'3 \cdot 10^7 J$

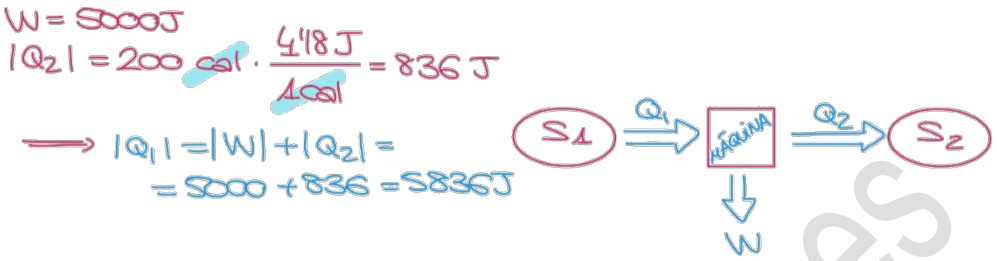
Por lo tanto, si todo el calor se pudiera transformar en trabajo, la combustión de 1kg de carbón podría generar $3'3 \cdot 10^7 J$ de trabajo.

4. Si una máquina térmica realiza un trabajo de 200J en cada ciclo, extrayendo 1000J de calor de una fuente fría y cediendo 800J a una fuente más caliente, ¿se viola el primer principio? ¿Será posible que tal máquina funcione?

www.nikateleco.es

No se incumple el primer principio, pero tal máquina no se puede construir: el calor no puede fluir espontáneamente de un foco frío a otro caliente. Luego, sí violaría el segundo principio.

5. Una máquina térmica realiza, en cada ciclo, un trabajo de 5kJ y entrega al foco frío 200cal. ¿Qué calor extrae del foco caliente?



6. Explica qué significa la expresión <<muerte térmica>>.

Es una forma «dramática» de explicar que la entropía del universo aumenta continuamente, esto es, que los sistemas tienden a desordenarse, al tiempo que otras formas de energía se transforman en energía térmica, que es la menos útil para producir trabajo.

7. Si en la expresión del rendimiento en función de la temperatura el foco frío está en el cero absoluto, ¿qué sucede? ¿Se puede hacer eso técnica y teóricamente?

La expresión del rendimiento de una máquina térmica es:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

siendo T_2 el foco frío y T_1 el foco caliente. Si $T_2 = 0$, el rendimiento será:

$$\eta = 1 - \frac{0}{T_1} = 1 \rightarrow \quad \eta = 100\%$$

Técnicamente, no está demostrado que ninguna sustancia alcance el cero absoluto de temperatura, luego no podría llevarse a cabo en la práctica. Teóricamente, incurrimos en un error, ya que no se cumpliría el segundo principio de la termodinámica: no se puede construir una máquina térmica

www.nikateleco.es

cuyo único resultado sea extraer calor de un foco y convertirlo íntegramente en trabajo. Por tanto, no se puede hacer de ninguna manera.

8. ¿Por qué es mejor usar una bomba de calor que una resistencia eléctrica?

Las bombas de calor son máquinas térmicas inversas que toman calor del exterior frío lo trasladan al interior cálido; su eficiencia térmica supera el 100%:

$$\eta = \frac{|Q_1|}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|} \quad \rightarrow \quad \eta_{max} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1$$

Una resistencia eléctrica produce calor a partir de la energía eléctrica. Por tanto, su rendimiento es como máximo el 100%. En una bomba de calor, además del calor debido a la conversión del trabajo eléctrico, hay un extra que corresponde al calor extraído del foco frío. Su rendimiento se denomina *COP*, y tiene la siguiente expresión:

$$COP = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_F + W}{W} = 1 + \frac{Q_F}{W}$$

Por tanto, será mejor utilizar una bomba de calor que una resistencia eléctrica.

9. Utiliza los correspondientes datos de entropía molares estándar y calcula la variación de entropía en la reacción:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Datos: $S^0(CO_2, g) = 213{,}7 J/Kmol; S^0(H_2O, l) = 69{,}9 J/Kmol; S^0(CH_4, g) = 186{,}3 J/Kmol; S^0(O_2, g) = 205{,}1 J/Kmol$

La variación de entropía en una reacción química es:

$$\Delta S^0_r = \Sigma n \cdot S^0(\text{productos}) - \Sigma m \cdot S^0(\text{reactivos})$$

$$\Rightarrow \Delta S^0_r = [1mol \cdot S^0(CO_2,g) + 2mol \cdot S^0(H_2O,l)] + - [1mol \cdot S^0(CH_4,g) + 2mol \cdot S^0(O_2,g)] =$$

$$= \left[1mol \cdot 213'7 \frac{J}{Kmol} + 2mol \cdot 69'9 \frac{J}{Kmol}\right] + - \left[1mol \cdot 186'3 \frac{J}{Kmol} + 2mol \cdot 205'1 \frac{J}{Kmol}\right] = -243'0 \frac{J}{K}$$

www.nikateleco.es

10. Razona el signo de ΔS en los siguientes casos, indicando si el proceso transcurre con aumento del orden o del desorden:

a) Combustión del metano, donde el agua aparece en fase gaseosa.

La combustión de metano sigue la reacción:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Al no haber variación en la cantidad de gases, la variación en la entropía del sistema será prácticamente cero: $\Delta S \approx 0$.

b) Solidificación del agua.

Al solidificar el agua, sus moléculas se están ordenando.

Esto quiere decir que: $\Delta S < 0$.

c) Descomposición térmica del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono.

La reacción de descomposición será:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Hay un aumento en la cantidad de sustancia y un cambio de fase de sólido a gaseoso. Por tanto, aumenta el desorden y también la entropía: $\Delta S > 0$.

11. En un determinado proceso la entropía del sistema disminuye. ¿Cómo ha de ser la entropía del entorno para que sea espontáneo?

En un proceso espontáneo, la entropía total del universo aumenta:

$$\Delta S_{universo} = (S_{sistema} + S_{entorno}) > 0$$

Si la entropía del sistema disminuye, la del entorno debe ser mayor en valor absoluto, y de signo positivo para que la del universo sea positiva.

12. Calcula ΔS para el ejercicio 9, suponiendo que el agua aparece ahora en fase gaseosa, y compara el resultado con el razonamiento que hayas hecho en el apartado a) del ejercicio 10.
Datos: $S^0(CO_2, g) = 213{,}7 J/Kmol$; $S^0(H_2O, g) = 188{,}8 J/Kmol$; $S^0(CH_4, g) = 186{,}3 J/Kmol$; $S^0(O_2, g) = 205{,}1 J/Kmol$

La variación de entropía en una reacción química es:

$$\Delta S^0_r = \Sigma n \cdot S^0(productos) - \Sigma m \cdot S^0(reactivos)$$

$$\Longrightarrow \Delta S^0 = [1mol \cdot S^0(CO_2,g) + 2mol \cdot S^0(H_2O,g)] + - [1mol \cdot S^0(CH_4,g) + 2mol \cdot S^0(O_2,g)] =$$

www.nikateleco.es

$$= \left[1\,mol \cdot 213'7 \frac{J}{K\,mol} + 2\,mol \cdot 188'8 \frac{J}{K\,mol}\right] +$$
$$- \left[1\,mol \cdot 186'3 \frac{J}{K\,mol} + 2\,mol \cdot 205'1 \frac{J}{K\,mol}\right] = -5'2 \frac{J}{K}$$

13. Calcula la variación de entropía asociada a la reacción de combustión del benceno líquido, C_6H_6,. En la reacción se produce dióxido de carbono y agua. Resuelve el problema según que el agua se forme en:

a) Fase gaseosa.

b) Fase líquida

Compuesto	$S^\circ \left(\frac{J}{mol \cdot K}\right)$
C_6H_6 (l)	173,40
O_2 (g)	205,10
CO_2 (g)	213,70
H_2O (g)	188,80
H_2O (l)	69,91

a) La reacción de combustión del benceno es:

$$C_6H_6(l) + \frac{15}{2} O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$$

La variación de entropía en una reacción química es:

$$\Delta S^\circ_r = \Sigma n \cdot S^\circ(productos) - \Sigma m \cdot S^\circ(reactivos)$$

$$\Longrightarrow \Delta S^\circ_r = \left[6\,mol \cdot S^\circ(CO_2, g) + 3\,mol \cdot S^\circ(H_2O, g)\right] +$$
$$- \left[1\,mol \cdot S^\circ(C_6H_6, l) + \frac{15}{2}\,mol \cdot S^\circ(O_2, g)\right] =$$
$$= \left[6\,mol \cdot 213'7 \frac{J}{K\,mol} + 3\,mol \cdot 188'8 \frac{J}{K\,mol}\right] +$$
$$- \left[1\,mol \cdot 173'40 \frac{J}{K\,mol} + \frac{15}{2}\,mol \cdot 205'40 \frac{J}{K\,mol}\right] = +136'9 \frac{J}{K}$$

a) La reacción de combustión del benceno ahora es:

$$C_6H_6(l) + \frac{15}{2} O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

La variación de entropía en una reacción química es:

$$\Delta S^\circ_r = \Sigma n \cdot S^\circ(productos) - \Sigma m \cdot S^\circ(reactivos)$$

$$\Longrightarrow \Delta S^\circ_r = \left[6\,mol \cdot S^\circ(CO_2, g) + 3\,mol \cdot S^\circ(H_2O, l)\right] +$$
$$- \left[1\,mol \cdot S^\circ(C_6H_6, l) + \frac{15}{2}\,mol \cdot S^\circ(O_2, g)\right] =$$
$$= \left[6\,mol \cdot 213'7 \frac{J}{K\,mol} + 3\,mol \cdot 69'91 \frac{J}{K\,mol}\right] +$$
$$- \left[1\,mol \cdot 173'40 \frac{J}{K\,mol} + \frac{15}{2}\,mol \cdot 205'40 \frac{J}{K\,mol}\right] = -219'8 \frac{J}{K}$$

www.nikateleco.es

Se observa que en a) $\Delta S^\circ_r > 0$ porque hay un aumento en la cantidad de especies gaseosas ($\Delta n = 3/2$). Por el contrario, en b) $\Delta S^\circ_r < 0$, porque hay una disminución de especies gaseosas ($\Delta n = -3/2$).

14. Razona el signo de ΔS para la reacción de combustión del propano gas, dada por la siguiente ecuación química:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

En la ecuación química observamos que inicialmente, en los reactivos, todas las sustancias están en fase gaseosa, mientras que al final, en los productos, aparece un líquido, que es una especie más ordenada que un gas. Como, además, disminuye la cantidad de sustancia de especies gaseosas (de 6 moles en reactivos a 3 moles en productos), es de esperar una disminución en el grado de desorden y $\Delta S < 0$.

www.nikateleco.es