

TEMA 6

SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA ENTROPIA

Teoria i enunciats dels problemes de classe

0. Introducció (treball autònom de l'estudiant)

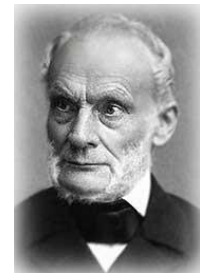
Una forma simple de resumir el primer i segon principi de la Termodinàmica és:

- El **primer** afirma que **la calor es pot convertir en treball**.
- El **segon**, però, afirma que **no tota la calor es pot convertir en treball** (enunciat de Kelvin-Planck). Així, per exemple, el rendiment d'una màquina tèrmica de Carnot és $\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. Per tant, no seria possible una màquina tèrmica de Carnot que tingués un rendiment del 100%, a menys que la font tèrmica freda estigués a la temperatura del **zero absolut**. Tanmateix, d'acord amb el **tercer principi** (que no veurem en aquest curs) aquesta temperatura és **inaccessible**. Per tant, en cap cas seria possible assolir un rendiment del 100%.

En aquest tema enunciam el **segon principi** en termes d'una **nova funció d'estat**, l'**entropia**. Observem com cada principi té associat una variable o una funció d'estat:

- Al primer tema vam enunciar el **principi zero de la Termodinàmica**, introduint la **temperatura** com la variable d'estat intensiva que caracteritza l'equilibri tèrmic.
- Al tema 3 vam enunciar el **primer principi**, introduint la funció d'estat **energia interna**.
- En aquest tema enunciam el **segon principi** en termes de l'**entropia**. Aquesta funció d'estat va ser definida pel físic alemany **Rudolf Clausius** (1822-1888) l'any 1865 en un històric article que publicà a la revista *Annalen der Physik*, que s'acabava amb les dues famoses màximes:

- 1) **L'energia de l'Univers és constant.**
- 2) **L'entropia de l'Univers tendeix a un valor màxim.**



1. Teorema de Clausius

1.1 Reformulació del teorema de Carnot

Segons el teorema de Carnot el rendiment de qualsevol màquina tèrmica simple que bescanvia calor amb dues fonts tèrmiques és menor o igual que el d'una màquina de Carnot, que funcioni entre les dues fonts. Així, la màquina de la figura absorbeix una calor Q_1 d'una font que està a una temperatura T_1 i en cedeix una quantitat Q_2 a una altra font tèrmica que està a una temperatura inferior T_2 :

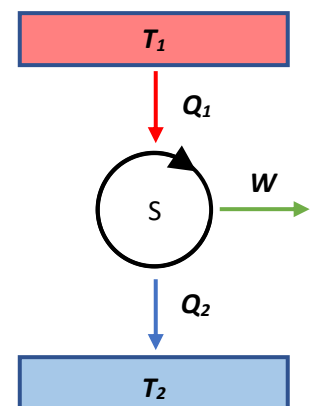
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta_{rev} = \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Reagrupant l'expressió anterior tenim que en general:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Si la màquina realitza el cicle de forma reversible, es verifica que:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$



1.2 Teorema de Clausius

El **Teorema de Clausius** de l'any 1862 constitueix una generalització del resultat anterior pel cas de màquines per les quals un sistema termodinàmic **bescanvia calor amb més de dues fonts tèrmiques** o amb **focus tèrmics** en les quals la temperatura varia.

1.2.1 Enunciat

Quan un sistema arbitrari recorre un cicle es verifica:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Si el cicle es recorre de forma reversible, es compleix:

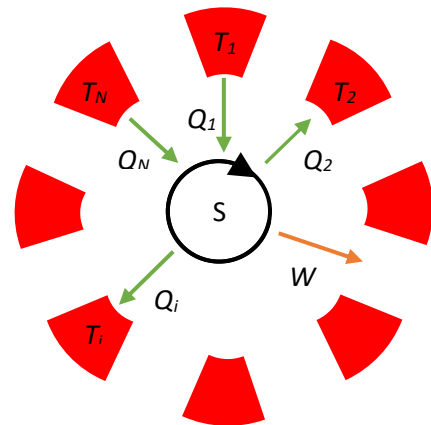
$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

COMENTARIS:

1. δQ és la **calor bescanviada pel sistema a la temperatura T** de forma reversible o irreversible.
2. T és la **temperatura de l'entorn**, format per les diferents **fonts o focus tèrmics** amb els quals interactua tèrmicament el sistema. **Si el procés és reversible**, aquesta **temperatura coincideix amb la del sistema**.

1.2.2 Demostració (ni s'explica a classe ni entra a l'examen)

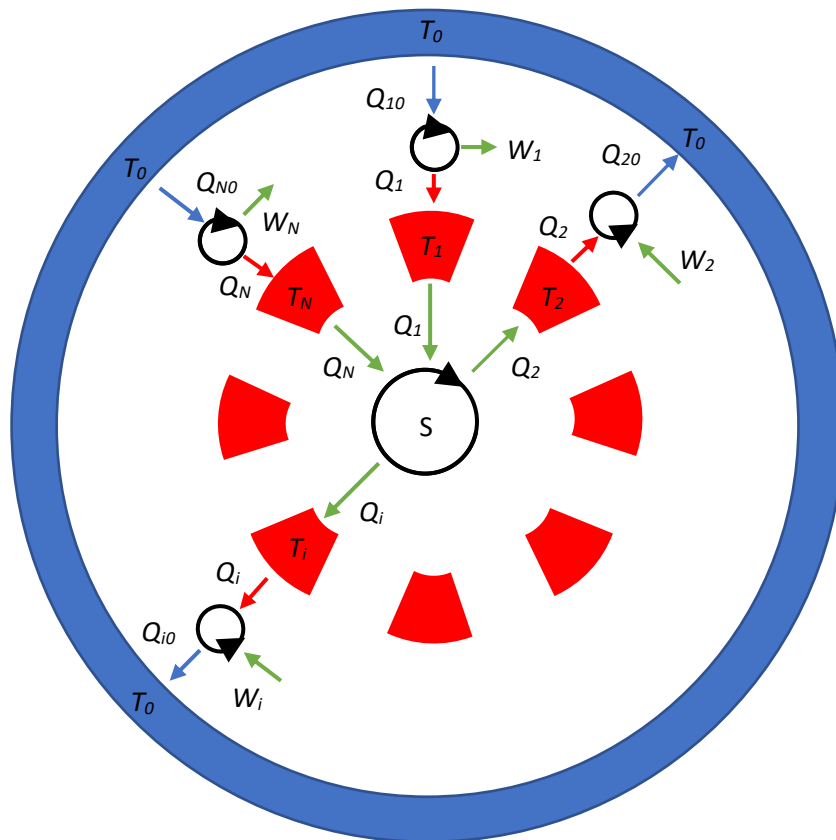
Suposem un sistema termodinàmic que experimenta un cicle (reversible o irreversible) tot bescanviant calors $Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots, Q_N$ amb N fonts tèrmiques que estan a temperatures $T_1, T_2, \dots, T_i, \dots, T_N$ i realitzant un treball W positiu (sobre l'entorn) o negatiu (de l'entorn sobre el sistema). Les calors poden ser positives (absorbides pel sistema) o negatives (cedides pel sistema). Com el sistema segueix un cicle, el treball total W és la suma de les calors bescanviades



$$W = \sum_{i=1}^N Q_i.$$

Per demostrar el teorema suposarem que les fonts tèrmiques estan envoltades per una altra font molt gran que està a una temperatura qualsevol T_0 . A més, entre la font gran i les petites farem funcionar N motors (segons el cas màquines tèrmiques o bombes de calor) que experimenten un cicle de Carnot. Els motors s'ajusten de forma que cedeixen (o absorbeixen) a (de) les fonts petites les mateixes calors $-Q_i$ (però amb signe contrari) que absorbeixen (o cedien) del (al) sistema Q_i . És a dir, absorbeixen (o cedeixen) calors Q_i de (a) la font gran i cedeixen (o absorbeixen) $-Q_i$ a (de) les fonts petites. A més, cada motor farà (o sobre ell caldrà fer) un treball W_i . Així, doncs, per cada màquina de Carnot es verificarà:

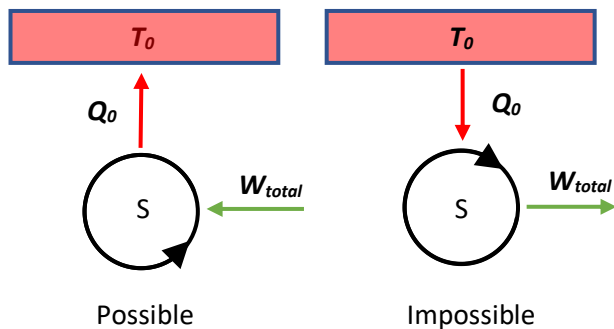
$$\frac{-Q_i}{T_i} + \frac{Q_{i0}}{T_0} = 0 \rightarrow Q_{i0} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}.$$



Aplicant el primer principi al conjunt tenim que la suma de les calors bescanviades per la font gran $Q_0 = \sum_{i=1}^N Q_{i0}$ és igual al treball total W_{total} del conjunt dels motors i del sistema:

$$W_{total} = W + \sum_{i=1}^N W_i = Q_0 = \sum_{i=1}^N Q_{i0} = T_0 \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i}$$

Observem que el conjunt es comporta com un motor que bescanvia calor amb una sola temperatura i produeix (o cal fer sobre ell) un treball W_{total} . És a dir, les fonts petites es comporten com a simples transmissors de les calors Q_i . Segons l'enunciat de Kelvin-Planck del segon principi perquè una màquina així funcioni cal que el treball total sigui negatiu (es fa sobre el sistema) o zero. Per tant, com la temperatura T_0 és positiva, tenim:



$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Si el sistema experimenta cicles reversibles, els sentits de les calors Q_i s'inverteixen, i el mateix raonament ens portaria a concloure que: $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$. Les dues condicions són compatibles si i només si la suma és nul·la. Per tant, si el cicle és reversible, es verifica:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Observem que T_i és la temperatura de cadascuna de les fonts amb les quals el sistema bescanvia calor. Si el cicle és reversible, el sistema està en equilibri tèrmic amb cada font i , per tant, també és la temperatura del sistema.

Finalment, si el sistema bescanvia quantitats infinitesimals de calor δQ amb un nombre infinit de fonts, la suma finita és una integral. Per tant:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \text{ cas general; } \quad \oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \text{ cicle reversible}$$

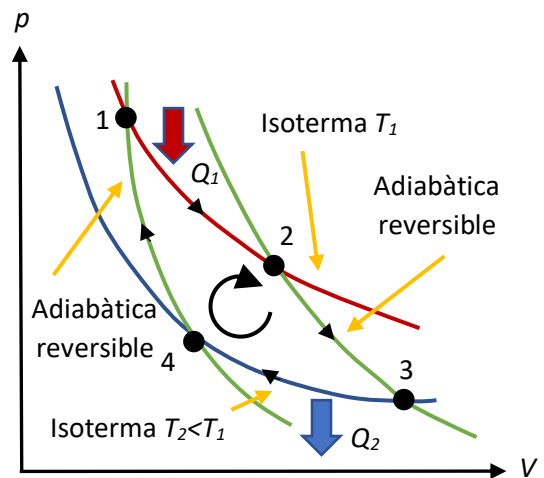
1.2.3 Exemple d'aplicació 1: cicle de Carnot

Tot seguit demostrarem el resultat del cicle de Carnot a partir del teorema de Clausius. Ara, com el cicle és reversible, es verifica la relació d'igualtat. És a dir:

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0 &= \\ &= \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q_R}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q_R}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q_R}{T} \end{aligned}$$

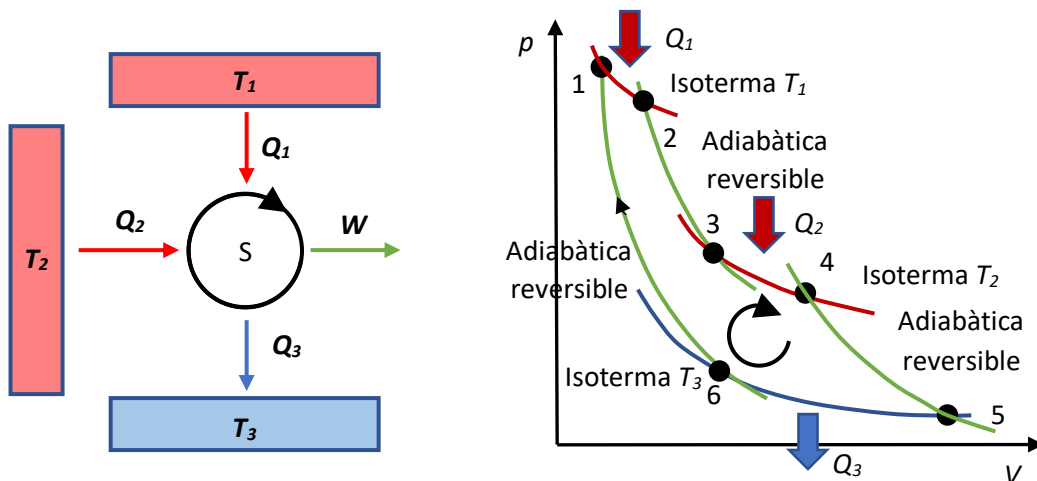
Les integrals de les etapes 2-3 i 4-1 són nul·les, ja que són processos adiabàtics. A més com les etapes 1-2 i 3-4 són isoterms, finalment tenim:

$$0 = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q_R + 0 + \frac{1}{T_2} \int_3^4 \delta Q_R + 0 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$



1.2.4 Exemple d'aplicació 2: cicle amb 3 adiabàtiques reversibles i 3 isoterms

A la figura es mostra una màquina tèrmica que segueix un cicle amb tres etapes isoterms i tres adiabàtiques reversibles, que es recorre en sentit horari, de forma que el sistema termodinàmic (que és un gas ideal) interactua amb tres fonts a temperatures T_1 , T_2 i T_3 diferents, bescanviant les calors Q_1 , Q_2 i Q_3 .



Com hi ha tres fonts, el teorema de Carnot no es pot aplicar. Tanmateix es pot emprar el de Clausius. Així doncs:

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0 = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q_R}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q_R}{T} + \int_4^5 \frac{\delta Q_R}{T} + \int_5^6 \frac{\delta Q_R}{T} + \int_6^1 \frac{\delta Q_R}{T}$$

Les integrals de les etapes 2-3, 4-5 i 6-1 són nul·les, ja que són processos adiabàtics. A més com les etapes 1-2, 3-4 i 5-6 són isotermes, tenim:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q_R + 0 + \frac{1}{T_2} \int_3^4 \delta Q_R + 0 + \frac{1}{T_3} \int_5^6 \delta Q_R + 0 &= 0 \rightarrow \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} &= 0 \end{aligned}$$

Fer a classe problema V-10 de la col·lecció

V.10.-Tenim un frigorífic reversible que absorbeix calor de dues fonts tèrmiques a 253 K i 278 K i cedeix calor a una tercera font a temperatura ambient (25 °C). Aquest frigorífic consumeix una potència de 200 W. Si la calor cedida a la font de 25 °C en una hora és de 5.4 MJ, calculeu els valors de les calors absorbides per segon.

2. Definició d'entropia

Una funció F qualsevol, com l'energia interna U o l'entalpia H , és funció d'estat si es verifica que la integral en una trajectòria tancada és nul·la $\oint dF = 0$.

Com el teorema de Clausius afirma que per un procés reversible

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

Es pot introduir una nova funció d'estat, que anomenem entropia S , que es defineix a partir de la seva variació infinitesimal.

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

De forma que com $\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0$, es conclou que

$$\oint dS = 0$$

COMENTARIS:

1. δQ_R és una variació infinitesimal de **calor bescanviada** pel sistema amb el seu entorn de forma **reversible** i T és la temperatura del **sistema** que està en equilibri amb les diferents fonts o focus tèrmics de l'entorn.
2. L'entropia va ser introduïda per Clausius l'any 1865.
3. S és una funció d'estat. És a dir, depèn de tantes variables com graus de llibertat del sistema. Així, per un sistema pVT tindrem $S(T, p)$, $S(T, V)$ o $S(T, p)$.

4. **Només es poden determinar variacions d'entropia entre dos estats d'equilibri:**

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T}$$

Per determinar l'**entropia absoluta** cal saber l'entropia en un determinat **estat de referència**, de forma que:

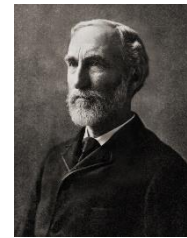
$$S = S_0 + \int_{Estat_0}^{Estat} \frac{\delta Q_R}{T}$$

5. És una **propietat extensiva**, ja que és proporcional a l'energia (calor), que també ho és, i la temperatura, que és intensiva.
6. Les **unitats** són J/K (SI) o cal/K.
7. Es pot definir una **entropia específica** (que, per exemple, s'expressa en cal/gK) o una **molar** (que, per exemple, s'expressa en cal/Kmol) dividint respectivament per la massa o pel nombre de mols.
8. El primer principi es pot expressar en termes de l'entropia. Efectivament, si el procés és reversible, el primer principi en la seva forma diferencial és:

$$\delta Q_R = dU + pdV$$

Com $dS = \frac{\delta Q_R}{T} \rightarrow \delta Q_R = TdS$, finalment tenim:

$$TdS = dU + pdV$$



Aquesta equació és una de les **formulacions entròpiques del primer principi** i va ser proposada l'any 1873 pel físic nord-americà **Josiah Gibbs** (1839-1903). Una altra formulació, que involucra l'**entalpia**, és:

$$\delta Q_R = dH - Vdp \rightarrow TdS = dH - Vdp$$

9. **La variació d'entropia només es pot calcular a partir de la calor bescanviada en processos reversibles.** És a dir:

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \neq \frac{\delta Q}{T} \quad !!!$$

10. Per calcular la **variació d'entropia entre dos estats d'equilibri**, que o bé **no estan connectats per cap procés termodinàmic** o ho estan per un **d'irreversible**, "**inventem**" un **procés reversible** entre aquests dos estats i en calculem la **variació d'entropia ΔS** segons aquest procés inventat.

3. Entropia d'un gas ideal

3.1 Formulació $S(T,V)$

Si combinem la definició d'una variació infinitesimal d'entropia $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$ amb la forma diferencial del primer principi, $\delta Q_R = dU + pdV$, tenim:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

Per un gas ideal:

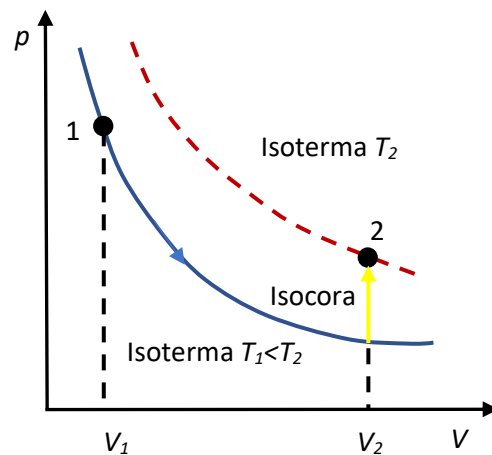
$$dS = \frac{nc_V dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

La **variació d'entropia** entre dos estats 1 i 2 és:

$$\Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$$

Si la calor molar és constant, tenim:

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} &= nc_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \\ &= nc_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned}$$



L'**entropia absoluta** S d'un estat en termes de l'entropia en un estat de referència S_0 és:

$$S = S_0 + nc_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

3.2 Formulació $S(p, T)$

Si combinem el primer principi en la seva forma diferencial en termes de l'entalpia amb la definició d'una variació infinitesimal d'entropia tenim:

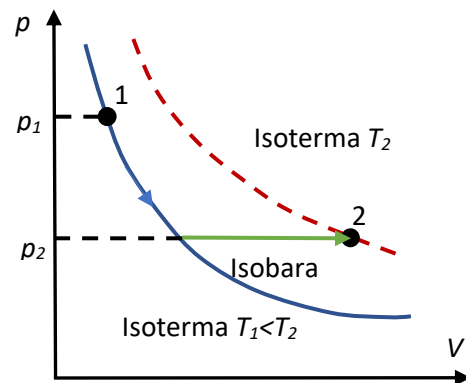
$$\delta Q_R = TdS = dH - Vdp \rightarrow dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp$$

Pel cas d'un gas ideal tenim:

$$dS = \frac{nc_p dT}{T} - \frac{nR}{p} dp$$

La **variació d'entropia** entre dos estats 1 i 2 és:

$$\Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} dp$$



Si la calor molar és constant, tenim:

$$\Delta S_{12} = nc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nc_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

L'**entropia absoluta** S d'un estat en termes de l'entropia en un estat de referència S_0 és:

$$S = S_0 + nc_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

3.3 Formulació $S(p, V)$ (treball autònom de l'estudiant)

Com es va demostrar a l'apartat 2.2 del tema 2, per un gas ideal les variacions relatives de la temperatura, volum i pressió verifiquen la relació $\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}$. Substituint en

l'equació $\Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} dp$, tenim:

$$\Delta S_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nc_p dV}{V} + \int_{p_1}^{p_2} \frac{nc_p dp}{p} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} dp = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nc_p dV}{V} + \int_{p_1}^{p_2} \frac{nc_V dp}{p}$$

Si les **calors molars són constants** tenim:

$$\Delta S_{12} = nc_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nc_V \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

L'entropia absoluta **S** d'un estat en termes de l'entropia en un estat de referència S_0 és:

$$S = S_0 + nc_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + nc_V \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

4. Altres variacions d'entropia

4.1 Font tèrmica

La **variació d'entropia d'una font tèrmica** és:

$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F}$$

COMENTARIS:

1. Q_F és la **calor bescanviada per la font de forma reversible (o irreversible)**, que és **positiva si la font l'absorbeix** i és **negativa si la cedeix**.
2. T_F és la **temperatura de la font, que es manté invariable**.

4.2 Resistència elèctrica

La temperatura de la resistència és la del sistema amb qui interactua. En dissipar energia en forma de treball dissipatiu la seva temperatura canvia. Ara bé, com la capacitat calorífica d'una resistència elèctrica en general és molt petita, la calor que bescanvia també ho és, i per tant es pot assumir en bona aproximació que **l'entropia d'una resistència elèctrica no varia**.

4.3 Agitador

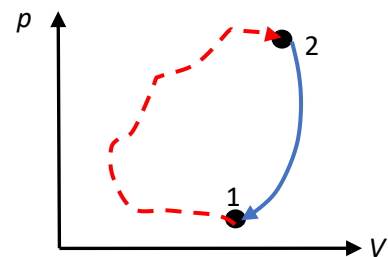
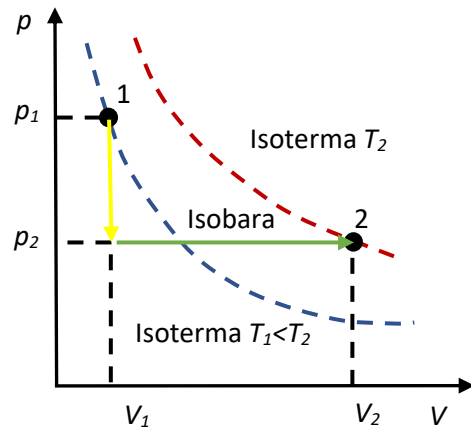
Pel mateix motiu la **variació d'entropia** d'un agitador o de qualsevol altre element, com un molinet, que faci un treball de dissipació és **nul·la**.

5. Entropia i segon principi

5.1 Enunciats entròpics del segon principi

Suposem dos processos, un reversible i l'altre irreversible, entre dos estats d'equilibri d'un determinat sistema termodinàmic, de forma que es va de l'estat 1 al 2 pel camí irreversible i del 2 al 1 pel reversible.

Com, en realitat, es tracta d'un cicle amb una **etapa irreversible**, el teorema de Clausius afirma que:



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{IR}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_R}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{IR}}{T} - \Delta S_{12} \leq 0 \rightarrow \Delta S_{12} \geq \int_1^2 \frac{\delta Q_{IR}}{T}$$

COMENTARIS:

1. En forma diferencial tenim que $dS \geq \frac{\delta Q_{IR}}{T} \rightarrow TdS \geq \delta Q_{IR} \rightarrow \delta Q_R \geq \delta Q_{IR}$. És a dir **la calor bescanviada de forma reversible és la màxima possible**.
2. Tanmateix, n'hi ha dos casos en què les calors bescanviades i irreversiblement són iguals. Efectivament, la calor bescanviada per un gas real en un procés irreversible, a volum constant i amb treball de dissipació nul, és igual a la d'un procés isocor $Q = \int nc_V dT$ (ho vam veure a l'apartat 5.2 del tema 4 per un gas ideal). D'altra banda, la calor bescanviada en un procés irreversible a pressió externa constant i igual a les inicial i final del sistema i amb treball de dissipació nul, és igual a la d'un procés isobàric $Q = \int nc_p dT$ (ho vam veure a l'apartat 5.3 del tema 4 per un gas ideal). Per aquest motiu en la desigualtat anterior s'inclou el signe igual.
3. Malgrat que en algunes poques situacions la calor bescanviada de forma reversible i irreversible és igual, l'entropia és una **funció d'estat que es defineix a partir de la calor bescanviada reversiblement**. Així doncs, per **qualsevol variació infinitesimal d'entropia** podem afirmar que:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \text{ cas general}$$

$$dS > \frac{\delta Q_{IR}}{T}, \text{ per processos irreversibles}$$

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}, \text{ només per processos reversibles}$$

PRIMER ENUNCIAT: *L'entropia d'un sistema tèrmicament aïllat (que, per tant, no bescanvia calor $\delta Q = 0$) es manté constant si el procés és reversible i augmenta si és irreversible:*

$$dS_{\text{sistema aïllat}} \geq 0; \Delta S_{\text{sistema aïllat}} \geq 0$$

$$dS_{\text{sistema aïllat}} = 0; \Delta S_{\text{sistema aïllat}} = 0 \text{ cas reversible}$$

$$dS_{\text{sistema aïllat}} > 0; \Delta S_{\text{sistema aïllat}} > 0 \text{ cas irreversible}$$

NOTA IMPORTANT: Un procés **isentropic** ($dS = 0$) és **adiabàtic reversible** ($\delta Q_R = 0$)

Al capítol 1 definíem l'univers termodinàmic com la suma d'un determinat sistema termodinàmic i el seu entorn. De fet **l'univers és un sistema tèrmicament aïllat**. El segon enunciat és una reescriptura del primer pel cas de l'univers, tot tractant-lo com a sistema aïllat.

SEGON ENUNCIAT: *L'entropia de l'univers augmenta en els processos irreversibles i es manté constant en els reversibles, però mai disminueix.*

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} \geq 0$$

$$\Delta S_{univers} = 0; \text{ procés reversible}$$

$$\Delta S_{univers} > 0; \text{ procés irreversible}$$

COMENTARI: La variació d'entropia de l'univers ens permet quantificar el grau d'**irreversibilitat** de qualsevol procés termodinàmic.

5.2 Principi de degradació de l'energia

L'**energia de l'univers es conserva** però, pel cas de **processos irreversibles, es degrada**. En el sentit que deixa de ser útil per realitzar un treball.

L'energia no útil d'un determinat **procés termodinàmic irreversible** es pot calcular a partir de la variació d'entropia de l'univers:

$$E_{NU} = T_0 \Delta S_{univers}$$

T_0 és la **temperatura més baixa** en un estat d'equilibri que assoleix el sistema en el **procés termodinàmic**.

L'energia no útil també es pot referir a un **motor tèrmic**. En aquest cas T_0 és la temperatura menor del cicle.

Òbviament si el **procés és reversible, tota l'energia és útil**:

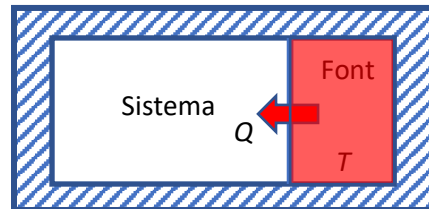
$$\Delta S_{univers} = 0 \rightarrow E_{NU} = T_0 \Delta S_{univers} = 0$$

Per tant, la **variació d'entropia de l'univers** és una mesura de l'**energia no útil** per a realitzar un treball.

5.3 Alguns exemples

5.3.1 Sistema en contacte amb una font tèrmica

Suposem un sistema pVT amb una capacitat calorífica a pressió constant C_p , que no varia amb la temperatura, que inicialment està a una temperatura T_0 i que bescanvia calor amb una font tèrmica que està a una temperatura superior T , de forma que la temperatura final del sistema és la de la font. A més, la pressió externa és constant i igual a la inicial i final del sistema. En aquest cas la calor absorbida pel sistema és:



$$Q = \int_{T_0}^T C_p dT = C_p (T - T_0)$$

La variació d'entropia del sistema és:

$$\Delta S_{sistema} = \int \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{T_0}^T \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

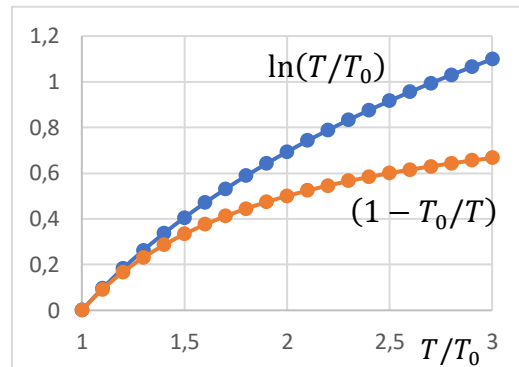
La calor cedida per la font és $-Q$ i la variació d'entropia és:

$$\Delta S_{font} = \int \frac{\delta Q_R}{T} = -\frac{Q}{T} = -\frac{C_p (T - T_0)}{T} = -C_p \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

La variació d'entropia de l'univers és:

$$\begin{aligned}\Delta S_{univers} &= \Delta S_{sistema} + \Delta S_{font} = \\ &= C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - C_p \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = C_p \left[\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \right]\end{aligned}$$

A la figura adjunta es representen les funcions $\ln(T/T_0)$ i $1-T_0/T$ en termes de T/T_0 . Com es pot observar els valors de la primera funció són més grans que els de la segona. Per tant, les variacions d'entropia de l'univers són positives.

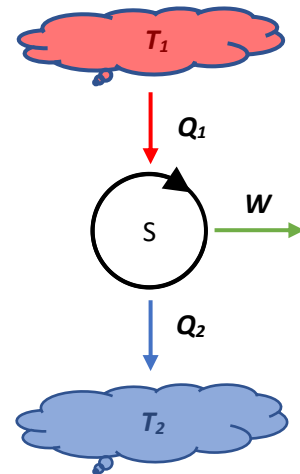


Fer a classe problema VI-1 de la col·lecció

Una massa de 5 kg de ferro, que s'ha escalfat prèviament a 100 °C, se submergeix en un gran llac que es troba a 17°C. Calculeu el canvi d'entropia de l'univers en aquest procés. Dada: $c_p(\text{Fe}) = 0.119 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

5.3.2 Màquina tèrmica reversible que funciona entre dos focus tèrmics (treball autònom de l'estudiant).

Suposem que fem funcionar una màquina tèrmica de forma reversible entre dos focus tèrmics de capacitats calorífiques C_1 i C_2 , que inicialment estan a temperatures T_1 i T_2 ($T_1 > T_2$) i que no experimenten cap canvi de fase. El sistema termodinàmic que hi ha dins la màquina absorbeix una calor Q_1 del focus calent i en cedeix una quantitat Q_2 al focus fred. La màquina funcionarà mentre les temperatures d'ambdós focus siguin diferents i s'aturarà quan ambdós assoleixin la mateixa temperatura T . Com la màquina funciona de forma reversible la variació d'entropia de l'univers és nul·la. Així, doncs:



$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} + \Delta S_{sistema} = 0 \rightarrow$$

$$\int_{T_1}^T \frac{C_1 dT}{T} + \int_{T_2}^T \frac{C_2 dT}{T} + 0 = C_1 \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T}{T_2}\right) = 0$$

Per tant, la temperatura final és:

$$T = [T_1^{C_1} T_2^{C_2}]^{1/(C_1+C_2)}$$

La calor cedida pel focus calent al sistema és:

$$Q_1 = \int_{T_1}^T C_1 dT = C_1(T - T_1)$$

La calor absorbida pel focus fred és:

$$Q_2 = \int_{T_2}^T C_2 dT = C_2(T - T_2)$$

El treball fet per la màquina és:

$$W = |Q_1| - |Q_2| = C_1(T_1 - T) - C_2(T - T_2)$$

Feu la qüestió T6 del juny de 2017 (treball autònom de l'estudiant)

6. -Es fa funcionar una màquina tèrmica entre dos cossos d'igual massa m i capacitat calorífica a pressió constant C_p , independent de la temperatura. Inicialment els cossos estan a temperatures diferents ($T_{1,\text{inicial}} = 4T_{2,\text{inicial}}$). Si no hi ha cap canvi d'estat d'agregació en els cossos i la màquina funciona reversiblement fins que les temperatures dels cossos s'igualen, és cert que:

a) La temperatura final d'equilibri és $T_{\text{final}} = 2,5T_{2,\text{inicial}}$; b) La calor cedida pel cos, que inicialment estava a la temperatura $T_{1,\text{inicial}}$, és $mC_pT_{2,\text{inicial}}$; c) La variació d'entropia del Univers és $C_p \ln 2$; d) El treball total realitzat per la màquina tèrmica és $2C_pT_{2,\text{inicial}}$; e) El rendiment global de la màquina tèrmica és del 50 %.

5.3.3 Entropia i enunciat de Clausius del segon principi

Al tema 5 vam introduir l'enunciat de Clausius del segon principi, que afirma que és impossible construir una màquina frigorífica o una termobomba perfectes, que tinguin com a únic objectiu el pas de calor d'una font freda a una de calenta sense que calgui fer un treball. Tot seguit veurem que la variació d'entropia de l'univers d'una màquina frigorífica o una termobomba que violi aquest enunciat és negativa, i per tant no és viable.

Efectivament, l'univers termodinàmic està format per dues fonts i el sistema termodinàmic. Així doncs, la font F_2 cedeix calor ($-Q$), la font F_1 l'absorbeix ($+Q$) i el sistema realitza cicles. Per tant, com $T_2 < T_1$ la variació d'entropia de l'univers és:

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{F_1} + \Delta S_{F_2} + \Delta S_{\text{sistema}} = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} + 0 < 0$$

Observem, però, que una màquina tèrmica que cedeixi calor de la font calenta a la font freda és perfectament viable des del punt de vista entròpic:

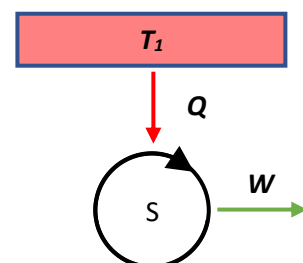
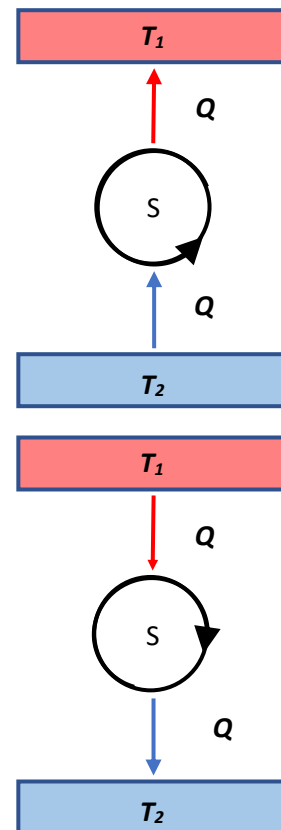
$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{F_1} + \Delta S_{F_2} + \Delta S_{\text{sistema}} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} + 0 > 0$$

A més, com Q és no nul·la, la variació d'entropia és estrictament positiva, indicant, per tant, que el procés és irreversible.

5.3.4 Entropia i enunciat de Kelvin-Planck del segon principi

Al tema 5 vam introduir l'enunciat de Kelvin-Planck del segon principi, que afirma que és impossible construir una màquina tèrmica que transformi íntegrament la calor absorbida d'una única font tèrmica en treball. Tot seguit veurem que la variació d'entropia de l'univers d'una màquina tèrmica que violi aquest enunciat és negativa, i per tant no és viable.

Efectivament, en aquest cas l'univers termodinàmic està format per la font i el sistema termodinàmic. Així doncs, la font cedeix calor ($-Q$) i el sistema realitza cicles. Per tant, la variació d'entropia de l'univers és:



$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{F1} + \Delta S_{sistema} = -\frac{Q}{T_1} + 0 < 0$$

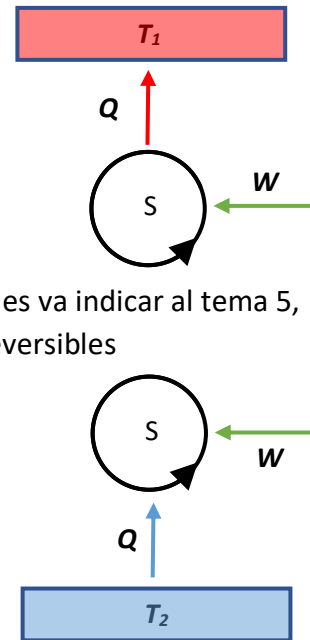
Observem, però, que una termobomba que funcioni amb una sola font és viable des del punt de vista entròpic, ja que en aquest cas la font absorbeix calor (+Q):

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} + \Delta S_{sistema} = \frac{Q}{T_1} + 0 + 0 > 0$$

A més com Q és no nul·la, la variació d'entropia és estrictament positiva, indicant, per tant, que la màquina és viable, però, com es va indicar al tema 5, funcionaria a partir de processos irreversibles o parcialment irreversibles

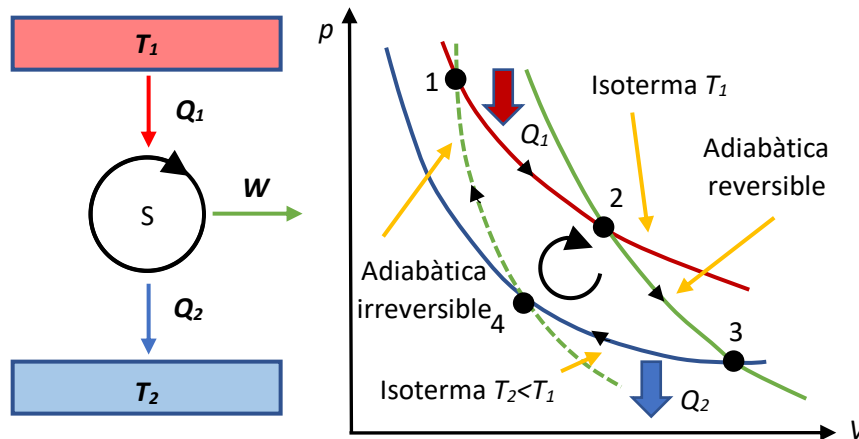
Finalment, observem que una màquina frigorífica que funcioni amb una sola font no és viable des del punt de vista entròpic, ja que en aquest cas la font cediria calor (-Q) i la variació d'entropia de l'univers seria negativa.

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} + \Delta S_{sistema} = 0 - \frac{Q}{T_2} + 0 < 0$$



5.3.5 Cicle de Carnot amb una etapa adiabàtica irreversible

Suposem un gas ideal que experimenta un cicle horari semblant al de Carnot, però amb una de les adiabàtiques irreversible, que interactua tèrmicament amb dues fonts que estan a temperatures T_1 i T_2 ($T_1 > T_2$), de forma que absorbeix reversiblement una quantitat de calor Q_1 de la font calenta i cedeix Q_2 a la freda.



L'univers termodinàmic està format pel sistema i les dues fonts. La variació d'entropia de l'univers es pot determinar seguint **dos procediments diferents**:

En el primer es té en compte que, com el **sistema realitza cicles, la seva variació d'entropia és nul·la**, pel que la variació d'entropia de l'univers és la de les dues fonts. En aquest cas la calenta cedeix una quantitat de calor Q_1 i la freda absorbeix Q_2 . Per tant, la variació d'entropia de l'univers és:

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} + \Delta S_{sistema} = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} + 0 = \frac{|Q_2|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1}$$

La calor Q_1 cedida per la font calenta en l'etapa 1-2 és absorbida de forma reversible pel sistema; el seu mòdul és $|Q_1| = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$. La calor Q_2 absorbida per la font freda en l'etapa 3-4 és cedida de forma reversible pel sistema; el seu mòdul és $|Q_2| = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$.

Per tant:

$$\Delta S_{univers} = nR \left[\ln \frac{V_3}{V_4} - \ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

Com l'etapa 3-4 és una adiabàtica irreversible es verifica que $\frac{V_3}{V_4} > \frac{V_2}{V_1}$ i no la igualtat, com passa en un cicle de Carnot; per tant $\Delta S_{univers} > 0$.

En el segon procediment es té en compte que la **variació d'entropia de l'univers d'un procés reversible és nul·la i la d'un irreversible no**. Per tant, en aquest cas la variació d'entropia total de l'univers serà la de l'única etapa irreversible que és la 4-1. A més en aquest procés l'univers només està format pel sistema. Per tant:

$$\begin{aligned} \Delta S_{univers} &= \Delta S_{univers}^{1-2} + \Delta S_{univers}^{2-3} + \Delta S_{univers}^{3-4} + \Delta S_{univers}^{4-1} = \\ &0 + 0 + 0 + \Delta S_{univers}^{4-1} = \Delta S_{univers}^{4-1} = \Delta S_{sistema}^{4-1} \end{aligned}$$

Com la variació d'entropia del sistema en un cicle és nul·la, la variació d'entropia en l'etapa 4-1 es pot determinar a partir de les altres tres etapes tenint en compte les fórmules de l'apartat 3.1, que les etapes 1-2 i 3-4 són isoterms i que la 2-3 és adiabàtica reversible. Per tant, tenim:

$$\begin{aligned} \Delta S_{sistema}^{1-2} + \Delta S_{sistema}^{2-3} + \Delta S_{sistema}^{3-4} + \Delta S_{sistema}^{4-1} &= 0 \rightarrow \\ \Delta S_{sistema}^{4-1} &= -\Delta S_{sistema}^{1-2} - \Delta S_{sistema}^{2-3} - \Delta S_{sistema}^{3-4} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 + nR \ln \frac{V_3}{V_4} \end{aligned}$$

Així doncs, de nou, la variació d'entropia de l'univers és:

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{univers}^{4-1} = nR \left[\ln \frac{V_3}{V_4} - \ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

Cal dir que hauríem arribat al mateix resultat si a l'etapa 4-1 haguéssim utilitzat directament l'expressió de la variació d'entropia per un gas ideal de l'apartat 3.1:

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{univers}^{4-1} = \Delta S_{sistema}^{4-1} = nC_V \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + nR \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right)$$

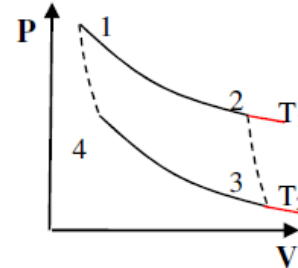
Com l'etapa 2-3 és adiabàtica reversible, es verifica que: $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$. Per tant: $T_1 / T_2 = (V_3 / V_2)^{\gamma-1}$. Així, doncs:

$$\begin{aligned} \Delta S_{univers} &= nC_V \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} + nR \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right) = nC_V (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) + nR \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right) = \\ &nC_V \left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right) \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) + nR \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right) = \\ &nR \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) + nR \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right) = nR \left[\ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) + \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right) \right] = \end{aligned}$$

$$nR[\ln V_3 - \ln V_2 + \ln V_1 - \ln V_4] = nR \left[\ln \frac{V_3}{V_4} - \ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

Treball autònom de l'estudiant: Quina és la solució correcta de la qüestió T1 part A del juliol de 2015 ?

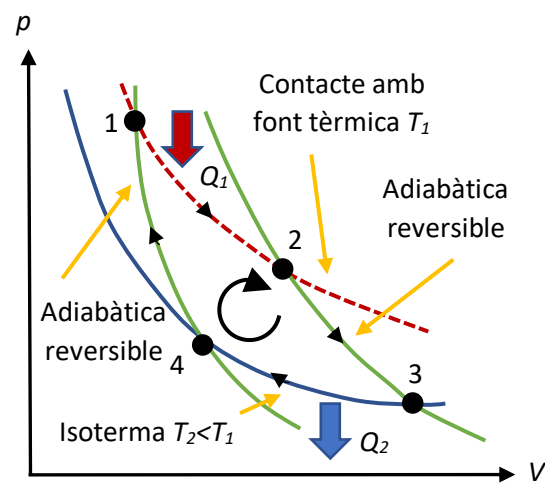
1. Suposem el cicle recorregut per un GAS IDEAL, en sentit horari, de la figura (2 isoterms T_1 i T_2 ; 2 adiabàtiques irreversibles). És cert que:



- a) La relació entre els volums serà $(V_3/V_2) > (V_4/V_1)$;
- b) El rendiment serà el mateix que el de un cicle de Carnot que funcioni entre T_1 i T_2 ;
- c) El rendiment es pot calcular com $\eta = (T_1 - T_2)/T_2$;
- d) L'increment d'entropia del gas que recorre el cicle és major que zero;
- e) L'increment d'entropia del gas en els processos isoterms és zero.

5.3.6 Cicle de Carnot amb una etapa en contacte amb una font tèrmica (no isoterma)

Suposem un gas ideal que experimenta un cicle horari semblant al de Carnot, amb una primera etapa en la qual el gas bescanvia calor de forma irreversible amb una font que està a una temperatura T_1 , dues adiabàtiques reversibles i una etapa isotèrmica amb una font a una temperatura T_2 ($T_1 > T_2$). Com abans, el sistema absorbeix una quantitat de calor Q_1 de la font calenta, ara de forma irreversible, i cedeix Q_2 a la freda, de forma reversible.



En aquest cas la variació d'entropia de l'univers la calcularem aplicant **el segon mètode**. Ara l'única etapa irreversible és la 1-2. Per tant, la variació d'entropia de l'univers és la corresponent a aquesta etapa. Com en aquesta l'univers és constituït per la font calenta i el sistema tenim:

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{univers}^{1-2} = \Delta S_{sistema}^{1-2} + \Delta S_{F1}^{1-2}$$

La variació d'entropia del sistema es calcula a partir de les fórmules de l'apartat 3.1, tenint en compte que les temperatures dels estats 1 i 2 són iguals. Per tant, $\Delta S_{sistema}^{1-2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$. La variació d'entropia de la font és la calor bescanviada per la font (en aquest cas cedida) de forma irreversible dividit per la temperatura: $\Delta S_{F1}^{1-2} = -\frac{|Q_1|}{T_1}$. Per tant la variació d'entropia de l'univers és:

$$\Delta S_{univers} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{|Q_1|}{T_1}$$

Així doncs, si coneixem Q_1 podem determinar $\Delta S_{univers}$. O bé, si coneixem $\Delta S_{univers}$ podem determinar la calor bescanviada Q_1 :

$$|Q_1| = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_1 \Delta S_{univers} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - E_{NU}$$

Com la temperatura és constant en tot el procés, l'energia no útil és $T_1 \Delta S_{univers}$. Per tant, la calor bescanviada en un procés irreversible, en contacte amb una font tèrmica a temperatura constant, és la corresponent a un procés isoterm (que al ser reversible, és la màxima possible) menys l'energia no útil. És a dir l'energia no útil en un procés com aquest és la diferència entre les calors bescanviades reversiblement i irreversiblement.

5.3.7 Càlcul de l'energia no útil d'una màquina tèrmica simple irreversible

Suposem una màquina tèrmica, que funciona de forma irreversible entre dos fonts tèrmiques, de forma que absorbeix una calor $|Q_1|$ d'una font que està a una temperatura T_1 i cedeix una calor $|Q_2|$ a una altra font que està a una temperatura menor T_2 . L'energia no útil és $E_{NU} = T_2 \Delta S_{univers}$.

Com l'univers termodinàmic està format per les dues fonts i el sistema (que fa cicles), la variació d'entropia és: $\Delta S_{univers} = \frac{|Q_2|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} + 0$. Per tant, l'energia no útil és:

$$E_{NU} = T_2 \left[\frac{|Q_2|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} \right] = |Q_2| - \frac{T_2}{T_1} |Q_1|$$

Resoleu l'apartat "e" del problema 2 de l'examen de juny de 2019 (treball autònom de l'estudiant). Tingueu en compte que es tracta d'una bomba de calor i que $|Q_2| = 9903$ cal i $|Q_1| = 10485$ cal.

P2(16 punts). Un mol de vapor d'aigua (considerat com a gas ideal mentre sigui vapor) no saturat a 10°C i temperatura de rosada de 5°C , s'utilitza com a font tèrmica freda d'una màquina frigorífica, el sistema de la qual cedeix calor a l'exterior que es troba sempre a 20°C . El sistema de la màquina absorbeix calor comprimint isotèrmicament el vapor d'aigua i la màquina funciona fins que el vapor queda líquid completament a 10°C , sent la seva eficiència del 60% de la que tindria una màquina frigorífica reversible treballant entre les mateixes temperatures. Determineu:

- El volum inicial que ocupa el mol de vapor d'aigua, el volum quan satura (sense líquid) i el volum final quan tot el vapor ha transformat a aigua líquida.
- La calor total que el sistema de la màquina extreu del mol de vapor fins que es liqua completament.
- La variació de les funcions de Gibbs i de Helmholtz pel vapor fins que liqua completament.
- La calor total cedida pel sistema de la màquina a l'exterior.
- L'energia no útil durant el funcionament de la màquina.

Dades.-Corba de vaporització de l'aigua: $\ln p_s = 13,721 - \left(\frac{5120}{T}\right)$; (p_s en atm; T en K).

Massa molar de l'aigua $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $L_{\text{vaporització}} = 540 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$; $\rho_{\text{aigua}}(10^\circ\text{C}) = 999,77 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Fer a classe P3 del juny de 2011

P3 (20 punts). Dos mols d'un gas ideal, amb $c_v = c_0 + aT$ ($c_0 = 6 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $a = 10^{-5} \text{ cal}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$), es troben a 10 atm i 500 K (Estat 1). A partir de l'estat 1, el gas realitza un cicle, en sentit horari, format per dues isoterms ($T_1 = 500 \text{ K}$ i $T_3 = 273,16 \text{ K}$) i dues adiabàtiques, una irreversible de l'estat 2 al 3 i l'altra reversible, de l'estat 4 al 1. El volum ocupat pel gas a l'estat 2 és 100 l i l'increment de l'entropia de l'Univers en un cicle és $1 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$. Determineu:

- L'equació del procés adiabàtic reversible en variables T i V .
- Les variables termodinàmiques dels diferents estats d'equilibri.
- Si és possible invertir el cicle? Raoneu la resposta
- El rendiment del cicle i compareu-lo amb el del cicle de Carnot que funciona entre les mateixes isoterms.

SOLUCIÓ: $c_0 \ln T + aT + R \ln V = \text{cte}$; b) $V_1 = 8,2 \text{ l}$; $p_2 = 0,82 \text{ atm}$; $V_3 = 790,6 \text{ l}$; $p_3 = 0,056 \text{ atm}$; $V_4 = 50,8 \text{ l}$; $p_4 = 0,88 \text{ atm}$; c) No; d) $\eta_{\text{Carnot}} = 0,45$; $\eta_{\text{IRREV}} = 0,40$; $\eta_{\text{CARNOT}} \leq \eta_{\text{Carnot}}$

P1 examen final del gener de 2017

P1 (17 punts). Un mol d'un gas ideal monoatòmic, inicialment a p_1 , V_1 , $T_1=250$ K, $S_1=7,9$ cal·K⁻¹ (estat 1), s'expandeix en contacte amb una font tèrmica (250 K) fins a un nou estat d'equilibri p_2 , $V_2=2V_1$, $T_2=T_1$ (estat 2). L'energia no útil en aquest primer procés és de 100 cal. Posteriorment, es torna a expandir el gas adiabàtic i reversiblement fins que la seva pressió coincideix amb la pressió externa d'1 atm (estat 3). A aquesta pressió externa constant, el gas es comprimeix fins a un nou estat $p_4=1$ atm, V_4 , T_4 , $S_4=1$ cal·K⁻¹ (estat 4) de tal manera que pot rebre energia en forma de treball dissipatiu i la calor bescanviada en aquest procés és $Q_{34}=2,5R(T_4-T_3)$. Finalment, es tanca el cicle mitjançant un procés isocòric. Determineu:

- Els valors de pressió, volum i temperatura dels estats 1 i 4.
- Els valors de l'entropia als estats 2 i 3 (S_2 i S_3).
- Els valors de pressió, volum i temperatura dels estats 2 i 3.
- La calor bescanviada pel gas en el procés 1-2.
- El treball dissipatiu en el procés 3-4.
- El rendiment del cicle. Compareu-lo amb el rendiment del cicle reversible equivalent.

SOLUCIÓ: a) $p_1=10,1$ atm; $V_1=V_4=2$ l; $T_4=24,8$ K; b) $S_2= S_3=9,3$ cal·K⁻¹; c) $p_2=5,1$ atm; $V_2=2V_1$; $T_2=250$ K; $p_3=1$ atm; $V_3=10,8$ l; $T_3=131,4$ K; d) 244,8 cal; e) 0; f) $\eta=0,42$; $\eta_{REV}=0,48$.

P2 examen final del gener de 2014

P2(20 punts). Un motor treballa entre una font tèrmica de 100 K i una massa m de vapor d'una substància a la seva temperatura d'ebullició normal de 250 K. Quan el motor deixa de funcionar ha realitzat un treball de 783 cal i la variació d'entropia de l'univers ha estat de 1,9 cal·K⁻¹. Determineu:

- La massa de vapor de que es disposava inicialment.
- El rendiment total del motor.

El treball realitzat pel motor es subministra a un dispositiu que funciona com a bomba tèrmica entre les temperatures límits de la font de 100 K i la de un recinte que es vol mantenir a la temperatura constant de 300 K. El sistema termodinàmic que descriu el cicle és un mol d'un gas ideal monoatòmic. El cicle està format pels següents processos: (1-2) compressió isotèrmica en contacte amb el recinte de 300 K; (2-3) procés isocòric (reversible) fins a la temperatura de 100 K; (3-4) expansió brusca en contacte amb la font a 100 K; (4-1) procés isocòric (reversible) fins a la temperatura de 300 K. Sabent que $V_2/V_1= 0,2$, determineu:

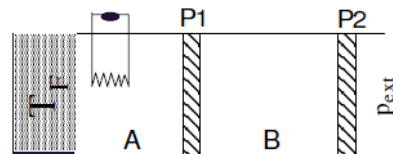
- La calor bescanviada en el procés 3-4.
- La variació d'entropia de l'Univers en el cicle.
- L'energia no utilitzable en el procés 3-4.

Dades : $c_p(\text{liquid})= 0,75$ cal·K⁻¹·g⁻¹; $L_{\text{vaporitzacio}}=739$ cal·g⁻¹.

SOLUCIÓ: a) 2g; b) 46%; c) 177,8 cal; d) 1,425 cal·K⁻¹; e) 142,5 cal

Fer a classe P1 del juny de 2013

P1 (16 punts). El sistema de la figura adjunta està format per dos recipients, A i B, separats per una paret mòbil i adiabàtica (P1), en equilibri mecànic. El recipient A es troba en equilibri tèrmic amb una font T_F , i B es troba inicialment a la mateixa temperatura i en equilibri mecànic, a través d'una paret mòbil i adiabàtica (P2), amb el medi extern, la pressió del qual és d'1 atm. Inicialment, el recipient A conté vapor saturat d'aigua (sense líquid), mentre que B conté 2 mols de He, ambdós amb comportament de gasos ideals. Inicialment, el conjunt A+B ocupa 100 l i al recipient A hi ha una resistència elèctrica d'una potència de 1000 W. Determineu, tenint en compte que la resistència elèctrica està desconnectada:



- La temperatura inicial del vapor i de l'Heli, la humitat absoluta i el nombre de mols de vapor.

Seguidament es connecta la resistència elèctrica durant 10 s. Determineu

- La calor bescanviada per la font en aquest procés
- La variació d'entropia de l'univers en aquest procés.

Amb la resistència elèctrica desconnectada, es canvia la font per una altra de 300 K alhora que se substitueix la paret P1 per una paret diatèrmica i mòbil. Determineu:

- La variació d'entropia de l'Heli en aquest darrer procés.

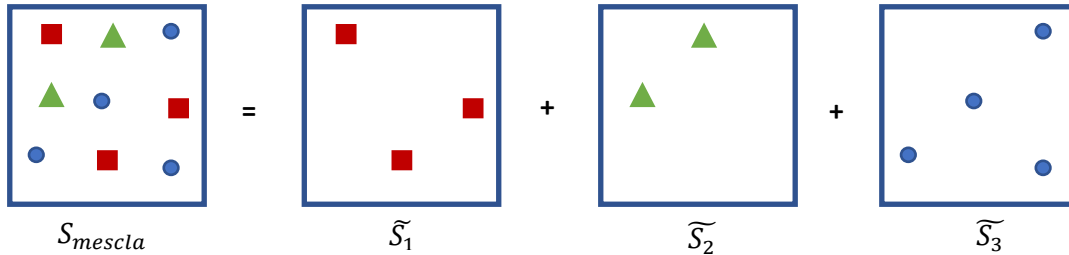
Dades: Pressió de saturació del vapor (p_v) en funció de la temperatura (T): $\ln p_v=13,721-5120/T$, on p_v està en atm i T en K.

SOLUCIÓ: a) 373,15 K; 0,59 g·l⁻¹; 1,3 mols; b) 10⁴ J; c) 26,8 J·K⁻¹; d) -9,1 J·K⁻¹

6. Entropia d'una mescla de gasos ideals

6.1 Teorema de Gibbs

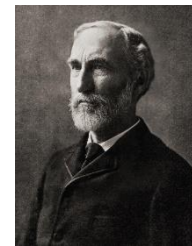
L'entropia parcial d'un gas "i" \tilde{S}_i que forma part d'una mescla de N gasos ideals (és a dir que no interactuen) que ocupen un volum V i estan a una temperatura T , es defineix com la que tindria el gas "i" si ocupés tot el volum V i estigués a la temperatura T i tingués una pressió parcial p_i .



El teorema, introduït pel físic nord-americà **Josiah Gibbs** (1839-1903), afirma que:

L'entropia total d'una mescla de gasos ideals és la suma de les entropies parcials.

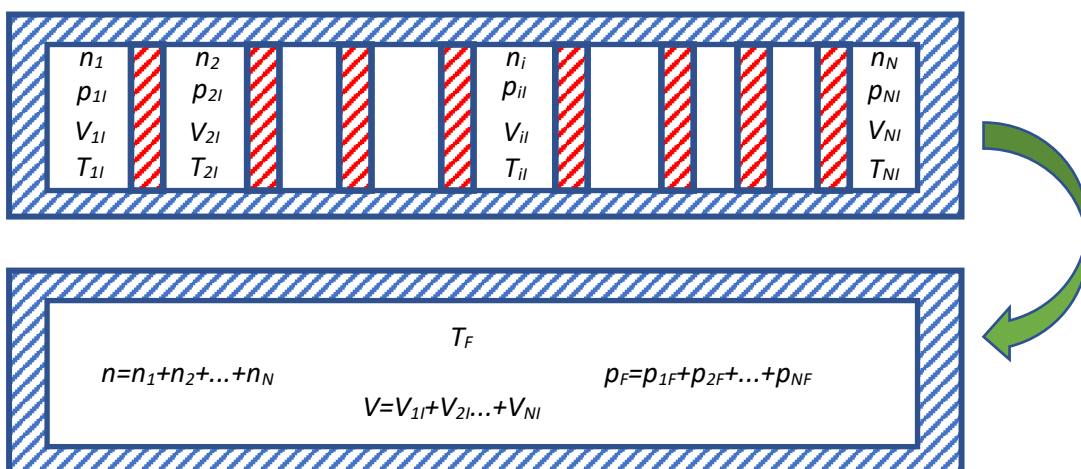
$$S_{mescla} = \sum_{i=1}^N \tilde{S}_i$$



COMENTARI: El teorema és equivalent a la llei de Dalton per les entropies. Tanmateix la seva demostració és laboriosa.

6.2 Entropia d'una mescla de gasos ideals

Suposem que inicialment tenim un conjunt de N gasos ideals que estan dins N compartiments separats per **parets rígides i adiabàtiques** de volums $V_{1i}, V_{2i}, \dots, V_{ii}, \dots, V_{Ni}$ i que el **conjunt també està dins un recipient rígid i adiabàtic**. Suposem també que inicialment les pressions i temperatures dels gasos són respectivament: $p_{1i}, p_{2i}, \dots, p_{ii}, \dots, p_{Ni}$ i $T_{1i}, T_{2i}, \dots, T_{ii}, \dots, T_{Ni}$ i que el nombre de mols de cada espècie és: $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N$.



Si **traiem les parets internes** (que suposem que ocupen un volum negligible) els gasos es mesclaran (sense interactuar, ja que són ideals) i tindrem una **mescla** amb un nombre

total de mols igual a la suma de mols de cada gas component $n = \sum_{i=1}^N n_i$, que estan a una temperatura T_F (temperatura final d'equilibri de la mescla) i que ocupen un volum $V = \sum_{i=1}^N V_{iI}$. Si p_F és la pressió total de la mescla, segons la llei de Dalton aquesta es pot expressar com a suma de pressions parcials $p_F = \sum_{i=1}^N p_{iF}$, de forma que per un determinat gas "i" la pressió parcial és $p_{iF} = x_i p_F$, essent $x_i = n_i/n$ la fracció molar corresponent al gas "i".

La **variació d'entropia total** del sistema és:

$$\Delta S = S_{mescla} - S_{inicial}$$

L'**entropia inicial** és la suma de les entropies de cada gas. Si utilitzem la formulació en termes de la **pressió i la temperatura** tenim:

$$S_{inicial} = \sum_{i=1}^N S_{0i} + \sum_{i=1}^N n_i c_{pi} \ln\left(\frac{T_{iI}}{T_{i0}}\right) - \sum_{i=1}^N n_i R \ln\left(\frac{p_{iI}}{p_{i0}}\right)$$

$S_0 = \sum_{i=1}^N S_{0i}$ és l'entropia total del sistema format pels N gasos ideals descrits anteriorment, quan individualment estan a unes temperatures T_{i0} i unes pressions p_{i0} , i que prendrem com a referència per determinar l'entropia del sistema en qualsevol altre estat.

Aplicant el teorema de Gibbs l'entropia de la mescla, referida al mateix origen d'entropies, és la suma de les entropies parcials, que són funcions de la temperatura i les pressions parcials $\tilde{S}_i(T, p_i)$. Per tant:

$$S_{mescla} = \sum_{i=1}^N \tilde{S}_i = \sum_{i=1}^N S_{0i} + \sum_{i=1}^N n_i c_{pi} \ln\left(\frac{T_F}{T_{i0}}\right) - \sum_{i=1}^N n_i R \ln\left(\frac{p_{iF}}{p_{i0}}\right)$$

La **variació d'entropia total** en termes de les **temperatures i les pressions** és:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^N n_i c_{pi} \ln\left(\frac{T_F}{T_{iI}}\right) - \sum_{i=1}^N n_i R \ln\left(\frac{p_{iF}}{p_{iI}}\right)$$

COMENTARIS:

1. Si el gas que hi ha a tots els compartiments és el mateix, la pressió parcial final és la pressió final de la mescla. Per tant, en aquest cas tindrem:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^N n_i c_{pi} \ln\left(\frac{T_F}{T_{iI}}\right) - \sum_{i=1}^N n_i R \ln\left(\frac{p_F}{p_{iI}}\right)$$

2. Si **tots els gasos** que hi ha als diferents compartiments **són diferents (ATENCIÓ, només és vàlid en aquest cas!!!)**, un cop s'ha fet la mescla **cadascun d'ells ocupa tot el volum V**. En aquest cas pot ser útil utilitzar la següent expressió en termes de la temperatura i el volum:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^N n_i c_{Vi} \ln\left(\frac{T_F}{T_{iI}}\right) + \sum_{i=1}^N n_i R \ln\left(\frac{V}{V_{iI}}\right)$$

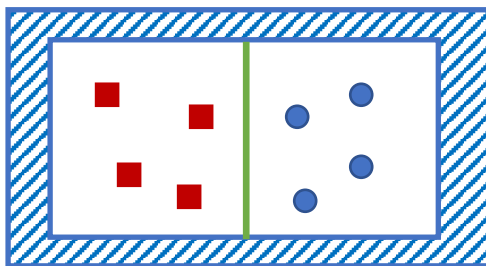
3. Pel cas de gasos diferents amb temperatures i pressions inicials iguals (parets diatèrmanes i mòbils), la temperatura i pressions finals són les inicials: $T_{1I} = T_{2I} = \dots = T_{NI} = T_F = T$ i $p_{1I} = p_{2I} = \dots = p_{NI} = p_F = p$. La variació d'entropia en el procés de mescla és:

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^N n_i \ln\left(\frac{x_i p}{p}\right) = -R \sum_{i=1}^N n_i \ln(x_i)$$

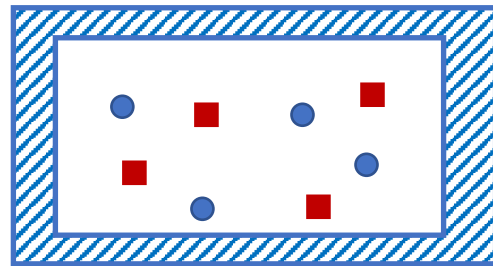
- Com $x_i < 1 \rightarrow \ln x_i < 0 \rightarrow \Delta S > 0$. Per tant, en un **procés de mescla adiabàtica de gasos diferents augmenta l'entropia**, i per tant és un **procés irreversible**.
- Si el **gas en tots els compartiments és el mateix i inicialment hi ha equilibri mecànic i tèrmic, la variació d'entropia és nul·la**. En efecte, com en aquest cas la pressió parcial és la pressió final de la mescla, tenim:

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^N n_i \ln\left(\frac{p_F}{p_{iI}}\right) = -R \sum_{i=1}^N n_i \ln\left(\frac{p}{p}\right) = 0$$

Per exemple, si inicialment tenim dos gasos diferents en dos compartiments, de forma que el nombre de mols de cadascun d'ells és $n/2$ i que estan separats per una paret diatèrmana i mòbil, la variació d'entropia és: $\Delta S = nR \ln 2$.

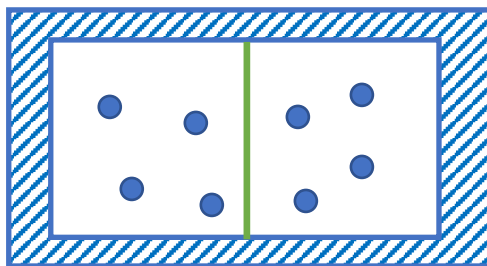


$P, T, n/2, V/2$ $P, T, n/2, V/2$

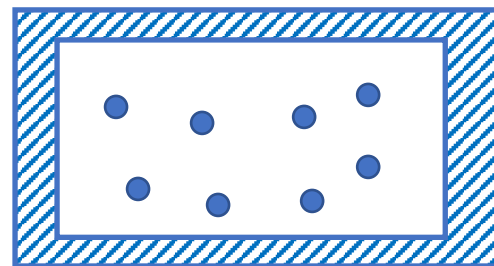


P, T, n, V

Per contra, si dins els dos compartiments hi ha el mateix gas i la paret és diatèrmana i mòbil, $\Delta S = 0$.



$P, T, n/2, V/2$ $P, T, n/2, V/2$



P, T, n, V

Fer a classe alhora T4 del gener de 2019 i T8 part B del juliol de 2018

4. Un recipient rígid està dividit en dos compartiments (A i B) mitjançant una paret mòbil i adiabàtica. El compartiment A, que està sempre en contacte tèrmic amb una font de temperatura T_0 , conté 2 mols d'Ar (estat inicial). El compartiment B, aïllat tèrmicament, conté 1 mol d'He a una temperatura $2T_0$ (estat inicial). Eliminem la paret que separa els dos compartiments i s'arriba a un nou estat d'equilibri (estat final). Considerant l'Ar i l'He com a gasos ideals, la variació d'entropia de l'univers ha estat:

- a) Nu·la.; b) $-7,23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.; c) $5,24 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.; d) $21,12 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.; e) $29,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

8. Un recipient rígid està dividit en dos compartiments (A i B) mitjançant una paret mòbil i adiabàtica. El compartiment A, que està sempre en contacte tèrmic amb una font de temperatura T_0 , conté 2 mols d'He (estat inicial). El compartiment B, aïllat tèrmicament, conté 1 mol d'He a una temperatura $2T_0$ (estat inicial). Eliminem la paret que separa els dos compartiments i s'arriba a un nou estat d'equilibri (estat final). Considerant l'He com un gas ideal, la variació d'entropia de l'univers ha estat:
 a) Nu·la.; b) $-7,23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.; c) $5,24 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.; d) $21,12 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.; e) $15,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Treball autònom de l'estudiant: quina és la solució del T3 del juny de 2016 ?

3. Tenim un recipient rígid i diatèrman, en contacte amb una font tèrmica ($T=100 \text{ K}$) i dividit en dos compartiments mitjançant una paret mòbil. A cada costat d'aquesta paret hi ha un mol d'un mateix gas ideal monoatòmic (estat d'equilibri 1). Eliminem la paret i deixem que el sistema evolucioni fins a arribar a un nou estat d'equilibri (estat 2). Les variacions d'entropia dels 2 mols de gas i de la font són:

a) $\Delta S_{\text{gas}} = \Delta S_{\text{font}} = 0$.; b) $\Delta S_{\text{gas}} = 4,14 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{font}} = -4,14 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$.; c) $\Delta S_{\text{gas}} = -4,14 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{font}} = 4,14 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$.; d) $\Delta S_{\text{gas}} = 4,14 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{font}} = 0$.; e) $\Delta S_{\text{gas}} = 0$, $\Delta S_{\text{font}} = 4,14 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$.

TEMA 6

SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA ENTROPIA

Enunciats de qüestions i problemes d'exàmens

Qüestions d'exàmens

T4 del juny de 2011. Solució d

4.- Un motor tèrmic funciona entre un cos de capacitat calorífica $C=10 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$ inicialment a $T_1=500\text{K}$ i una font tèrmica $T_2=250 \text{ K}$. Quan el motor deixa de funcionar, es pot afirmar que:

- a) La temperatura final assolida pel cos dependrà de que el funcionament del motor sigui reversible o irreversible.
- b) La calor bescanviada pel motor reversible, amb el cos, es més gran que si treballa irreversiblement.
- c) El rendiment global del motor serà (1- 250/500).
- d) La variació d'entropia del focus serà més gran o igual, en mòdul, que la variació d'entropia del cos.
- e) Les variacions d'entropia del cos i de la font són iguals en mòdul i de signe canviat.

T1 del gener de 2012. Solució d

1. Un gas ideal monoatòmic realitza un cicle format pels següents processos: (1-2) Expansió adiabàtica irreversible contra una pressió externa constant P_2 , des de l'estat 1 fins assolir aquest valor. (2-3) Procés adiabàtic a volum constant en el que es subministra treball elèctric fins arribar a la pressió P_1 . (3-1) Compensió a pressió externa constant P_1 , en contacte amb una font tèrmica de temperatura T_1 fins arribar a l'equilibri termodinàmic. És cert que:

- a) El treball global bescanviat pel gas amb l'entorn és positiu.
- b) En el procés 3-1 el gas absorbeix calor de la font.
- c) El cicle contradu l'enunciat de Kelvin-Planck del Segon Principi.
- d) En el procés 3-1, $T_1 \Delta S_{31} - \Delta H_{31} > 0$; (ΔS_{31} i ΔH_{31} estan referides al gas).
- e) Per al gas, $\Delta S_{31} = -\Delta S_{23}$.

T3 del gener de 2012. Solució d

3. Per a un determinat procés d'un gas real la seva variació d'entropia és de $-10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Podem afirmar que:

- a) El procés és adiabàtic irreversible.
- b) El procés és adiabàtic reversible.
- c) El procés és en contacte amb una font, per a la qual $\Delta S_F \geq -10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.
- d) El procés no pot ser adiabàtic.
- e) El procés no pot ser reversible.

T1 del gener de 2013. Solució e

1. El Segon Principi de la Termodinàmica estableix que:

- a) Un sistema A en contacte tèrmic amb un altre sistema B, sempre arriba a l'equilibri termodinàmic.;
- b) L'energia de l'Univers es conserva.;
- c) L'entropia de l'Univers ha de disminuir sempre.;
- d) No són possibles aquells processos en els que el sistema disminueix la seva entropia.;
- e) Cap de les altres respostes conté sentències establertes pel Segon Principi de la Termodinàmica.

T3 del gener de 2013. Solució a

3. En un recipient de parets *no rígides* i diatèrmanes tenim dos gasos ideals, oxigen i heli separats per una paret fixa i adiabàtica. Ambdós gasos es troben en equilibri tèrmic amb una font tèrmica a 373 K . L'oxigen ocupa 6 l i es troba a 1 atm , mentre que l'heli ocupa 2 l i es troba a 4 atm . Si eliminem la paret fixa i adiabàtica, ambdós gasos es mesclen i ocupen un volum final de 8 l . La variació d'entropia experimentada pels dos gasos ideals és:

- a) $\Delta S=3,48 \text{ J/K}$.;
- b) $\Delta S=1,70 \text{ J/K}$.;
- c) $\Delta S=7,75 \text{ J/K}$.;
- d) $\Delta S=1,53 \text{ J/K}$.;
- e) $\Delta S= -1.75 \text{ J/K}$.

T2 del juny de 2013. Solució c

1. Per a un gas que no obeeix la llei de Joule, el coeficient Joule-Kelvin (μ_{JK}) és constant. En un procés d'estrangulament (efecte Joule-Kelvin) és cert que:

- a) El gas sempre es refreda.;
- b) El gas sempre s'escalfa.;
- c) L'energia interna és funció exclusiva de la temperatura.;
- d) L'entalpia és funció exclusiva de la temperatura.;
- e) La variació de temperatura del gas per una variació de pressió determinada és independent de la temperatura inicial del gas.

T3 del juny de 2013. Solució a

3. Un mol de un gas ideal es troba inicialment a T_0 , V_0 i P_0 (estat 0). S'expandeix adiabàticament contra una pressió externa constant P_1 fins assolir l'equilibri mecànic amb l'entorn, estat 1 (P_1, T_1, V_1). Seguidament es comprimeix adiabàticament i reversiblement fins arribar a la temperatura inicial T_0 , estat 2. Finalment tanquem el cicle mitjançant una compressió isotèrmica en la que bescanvia una calor Q amb la font tèrmica de temperatura T_0 . És cert que :
a) $\Delta S_{0-1}(\text{GAS}) = \Delta S_{\text{Font}}$; **b)** Amb aquest cicle es construeix un dispositiu que contradueix l'enunciat de Kelvin-Planck.; **c)** Pel gas es verifica que: $W_{0-1} + W_{1-2} < W_{2-0}$; **d)** En el cicle el gas absorbeix calor de la font.; **e)** Pel gas es verifica que: $\Delta S_{0-1} = \Delta S_{2-1}$.

T5 del juny de 2013. Solució e

5. El Segon Principi de la Termodinàmica estableix que:

a) És impossible construir un dispositiu que bescanviï calor a una temperatura.; **b)** És impossible un procés en el que l'entropia disminueixi.; **c)** És impossible construir un dispositiu que generi més energia en forma de treball que la que bescanvia en forma de calor.; **d)** L'entropia de l'Univers sempre augmenta en qualsevol procés.; **e)** En els processos adiabàtics, l'entropia no pot disminuir.

T4 del gener de 2014. Solució c

4. Un gas ideal amb $c_v = (1 + 10^{-2}T)R$, realitza un procés adiabàtic des de l'estat 1 ($p_1, V_1, 100 \text{ K}$) fins a l'estat 2 ($p_2, 3V_1, 50 \text{ K}$). És cert que:

a) Aquest procés viola el Primer Principi de la Termodinàmica.; **b)** El canvi d'entropia de l'univers és zero.; **c)** Aquest procés viola el Segon Principi de la Termodinàmica.; **d)** El canvi d'entropia molar del gas és $0,405R$.; **e)** El canvi d'entropia molar del gas és $0,059R$.

T1 del juny de 2014. Solució d

1. Un mol de gas ideal se sotmet a un procés de compressió de manera que, en tot moment, està en contacte amb una font tèrmica a 1000 K . Sabent que en aquest procés el treball realitzat per l'entorn sobre el gas ha estat de 6000 J i que el seu volum s'ha reduït a la meitat, és **FALS** que:
a) El procés experimentat pel gas és irreversible.; **b)** El procés compleix el Primer Principi de la Termodinàmica.; **c)** L'entropia de la font és $6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ al llarg del procés.; **d)** L'energia no utilitzable en el procés és de 24 J .; **e)** L'entropia de l'univers al llarg del procés ha augmentat en $0,24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

T2 del juny de 2014. Solució a

2. Un mol de gas ideal experimenta una compressió isotèrmica, des d'un estat 1 a un estat 2. A continuació s'expansiona reversible i adiabàticament fins a un estat 3 i finalment, es torna a posar en contacte amb la font de temperatura T_1 , de manera que el sistema torna irreversiblement a l'estat inicial (estat 1). Si sabem que $V_2/V_1 = 0,15$ i que l'increment d'entropia de l'univers en tot el cicle és de 2 cal/K , els increments d'entropia del gas i de la font durant el procés irreversible 3-1 són:

a) $\Delta S_{\text{gas}}^{3-1} = 3,78 \text{ cal/K}$, $\Delta S_{\text{font}}^{3-1} = -1,78 \text{ cal/K}$.; **b)** $\Delta S_{\text{gas}}^{3-1} = 0 \text{ cal/K}$, $\Delta S_{\text{font}}^{3-1} = 2 \text{ cal/K}$.; **c)** $\Delta S_{\text{gas}}^{3-1} = -2,35 \text{ cal/K}$, $\Delta S_{\text{font}}^{3-1} = 4,35 \text{ cal/K}$.; **d)** $\Delta S_{\text{gas}}^{3-1} = 2 \text{ cal/K}$, $\Delta S_{\text{font}}^{3-1} = 0 \text{ cal/K}$.; **e)** $\Delta S_{\text{gas}}^{3-1} = 2,35 \text{ cal/K}$, $\Delta S_{\text{font}}^{3-1} = -4,35 \text{ cal/K}$.

T6 del juny de 2014. Solució a

6. Un motor tèrmic treballa entre dues fonts tèrmiques amb una diferència de temperatures de 100 K . Quina de les següents afirmacions és certa:

a) L'increment d'entropia de les fonts serà igual a l'increment d'entropia de l'univers.; **b)** L'increment d'entropia de l'univers es manté constant durant el funcionament del motor tèrmic.; **c)** L'increment d'entropia del gas que recorre el cicle augmenta en cada cicle.; **d)** L'increment d'entropia de la font d'alta temperatura és igual a l'increment d'entropia de la font de baixa temperatura canviada de signe.; **e)** L'increment d'entropia del sistema es igual a l'increment d'entropia de les fonts canviada de signe.

T3 del gener de 2015. Solució c

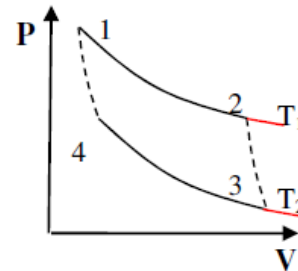
3. El Segon Principi de la Termodinàmica es verifica en:

a) Dispositius de funcionament cíclic antihorari, en els que un sistema termodinàmic realitzi cicles reversibles bescanviant calor amb només una font tèrmica ($T=ct$).; b) Dispositius de funcionament cíclic horari, en els que un sistema termodinàmic realitzi cicles reversibles bescanviant calor amb només una font tèrmica ($T=ct$).; c) Dispositius de funcionament cíclic antihorari, en els que un sistema termodinàmic realitzi cicles irreversibles bescanviant calor amb només una font tèrmica ($T=ct$).; d) Dispositius de funcionament cíclic horari, en els que un sistema termodinàmic realitzi cicles irreversibles bescanviant calor amb només una font tèrmica ($T=ct$).; e) Dispositius de funcionament cíclic horari, en els que un sistema termodinàmic realitzi cicles reversibles o irreversibles, bescanviant calor amb només una font tèrmica ($T=ct$) i rebent treball de l'entorn.

T1 part A del juliol de 2015. Solució a

1. Suposem el cicle recorregut per un GAS IDEAL, en sentit horari, de la figura (2 isoterms T_1 i T_2 ; 2 adiabàtiques irreversibles). És cert que:

a) La relació entre els volums serà $(V_3/V_2) > (V_4/V_1)$.; b) El rendiment serà el mateix que el de un cicle de Carnot que funcioni entre T_1 i T_2 .; c) El rendiment es pot calcular com $\eta = (T_1 - T_2)/T_2$.; d) L'increment d'entropia del gas que recorre el cicle és major que zero. e) L'increment d'entropia del gas en els processos isoterms és zero.

**T4 part A del juliol de 2015. Solució c**

4. Per a un sistema simple pVT, és cert que:

a) Si el sistema recorre un cicle parcialment reversible, es pot assegurar que l'increment d'entropia que experimenta serà sempre positiu. b) En qualsevol procés irreversible, l'entropia del sistema sempre augmenta. c) L'entropia d'un sistema mecànicament aïllat pot disminuir. d) L'entropia, la calor molar a volum constant i l'energia no utilitzable són variables termodinàmiques extensives. e) Per a qualsevol procés adiabàtic, la variació d'entropia del sistema és sempre nul·la.

T5 part B del juliol de 2015. Solució e

5. Una màquina tèrmica funciona entre tres fonts tèrmiques: $T_1 = 1000$ K, $T_2 = 500$ K i $T_3 = 200$ K. En cada cicle, el seu sistema actiu absorbeix 4000 cal de T_1 i 3000 cal de T_2 , i cedeix 2000 cal a T_3 . És cert que:

a) Aquesta màquina treballa irreversiblement. b) Aquesta màquina viola el Segon Principi. c) El seu rendiment és del 75%. d) Si la màquina empra 10 s en cada cicle, la seva potència és de 400 W. e) Com es tracta d'una màquina reversible, podem invertir el cicle i fer que funcioni com una màquina frigorífica amb una eficiència de 0,4.

T2 del gener de 2016. Solució d

2. Un cos de capacitat calorífica a pressió constant (C_p) independent de la temperatura, es troba en equilibri tèrmic amb una font a la temperatura T_0 . Es treu aquesta font i es posa en contacte amb una altra font a la temperatura T , fins arribar a un nou estat d'equilibri. Finalment, canviem aquesta font per la de T_0 i el cos arriba a un nou estat d'equilibri. Es pot afirmar que:

a) $\Delta S_{Univers} = \sum_i \Delta S_{Fonts,i}$, essent positiva només si $T > T_0$.; b) $\Delta S_{cos} = 0$ només si $T_0 = T$.; c) $\Delta S_{cos} > 0$ si $T_0 > T$.; d) La variació d'entropia de l'univers es $\Delta S_{Univers} = C_p \frac{(T-T_0)^2}{TT_0}$.; e) $\Delta S_{cos} < 0$ si $T_0 < T$.

T3 del juny de 2016. Solució a

3. Tenim un recipient rígid i diatèrman, en contacte amb una font tèrmica ($T=100$ K) i dividit en dos compartiments mitjançant una paret mòbil. A cada costat d'aquesta paret hi ha un mol d'un mateix gas ideal monoatòmic (estat d'equilibri 1). Eliminem la paret i deixem que el sistema evolucioni fins a arribar a un nou estat d'equilibri (estat 2). Les variacions d'entropia dels 2 mols de gas i de la font són:

a) $\Delta S_{gas} = \Delta S_{font} = 0$.; b) $\Delta S_{gas} = 4,14 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{font} = -4,14 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$.; c) $\Delta S_{gas} = -4,14 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{font} = 4,14 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$.; d) $\Delta S_{gas} = 4,14 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{font} = 0$.; e) $\Delta S_{gas} = 0$, $\Delta S_{font} = 4,14 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$.

T2 part A del juliol de 2016. Solució a

2. Un recipient rígid i adiabàtic està dividit en dues parts A i B mitjançant una paret mòbil i adiabàtica. Inicialment tots dos recipients s'omplen amb un mateix gas ideal, amb els mateixos mols i a igual pressió i temperatura. Al compartiment A s'introdueix una resistència elèctrica per la què circula un corrent durant un cert temps, produint-se un desplaçament sobtat del pistó. És cert que:

a) $\Delta S_A > 0$ i $\Delta S_B > 0$.; b) $\Delta S_A > 0$ i $\Delta S_B < 0$ amb $\Delta S_{\text{Univers}} > 0$.; c) $\Delta S_A < 0$ i $\Delta S_B > 0$ amb $\Delta S_{\text{Univers}} > 0$.; d) L'energia interna del conjunt disminueix.; e) $\Delta H_A = \Delta H_B$.

T8 part B del juliol de 2016. Solució d

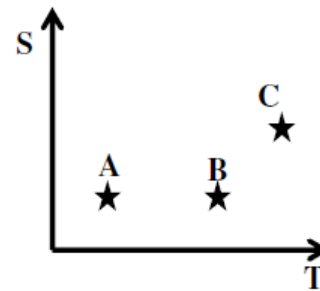
8. Per a un sistema simple pVT, és cert que:

a) Si el deixem evolucionar i les variables termodinàmiques canvien molt lentament amb el temps, mai arribarà a un estat d'equilibri termodinàmic.; b) Si està separat de l'entorn per parets adiabàtiques, en qualsevol procés la seva entropia augmentarà.; c) Si està separat de l'entorn per parets adiabàtiques i li subministrem energia en forma de treball dissipatiu, la variació de la seva entropia podria ser nul·la.; d) Si la pressió augmenta en un procés a temperatura constant, el volum no pot augmentar.; e) Cap de les altres respostes és correcta.

T1 del gener de 2017. Solució c

1. Un sistema PVT, tèrmicament aïllat, experimenta diferents processos termodinàmics entre els estats d'equilibri A, B i C, representats a la figura adjunta, en un diagrama Entropia (S)-Temperatura (T). És cert que:

a) El procés d'A a B pot ser irreversible.; b) El procés de B a C pot ser reversible.; c) El procés de B a A és possible.; d) El procés de C a B és possible.; e) El cicle A-B-C-A és possible.



2. Un sistema PVT experimenta un procés Joule-Kelvin entre l'estat 1 i l'estat 2. Si es verifica que $T_1 = T_2$, és cert que:

T3 del gener de 2017. Solució d

3. De les afirmacions següents, la que **contradiu** el Primer Principi de la Termodinàmica és:

a) Un sistema que realitza processos cíclics, fa un treball sobre l'entorn bescanviant calor només a una temperatura.; b) Dos sistemes en contacte tèrmic, mai no arriben a l'equilibri tèrmic.; c) L'entropia d'un sistema en un procés adiabàtic, mai no pot disminuir.; d) L'energia interna d'un sistema rígid i adiabàtic sobre el qual es produeix un treball dissipatiu, disminueix.; e) L'entalpia d'un sistema aïllat tèrmicament, al llarg d'un procés a pressió externa constant ($p_{\text{inicial}} = p_{\text{final}} = p_{\text{externa}}$), no canvia.

T2 del juny de 2017. Solució b

2. Una màquina tèrmica funciona entre dues fonts tèrmiques, T_1 i T_2 ($T_1 > T_2$), amb una diferència de temperatures de 120 K. És cert que:

a) L'entropia de l'univers es manté constant durant el funcionament de la màquina tèrmica.; b) L'increment d'entropia de les fonts serà igual a l'increment d'entropia de l'univers.; c) L'increment d'entropia del gas augmenta en cada cicle.; d) L'increment d'entropia de la font T_1 és igual a l'increment d'entropia de la font T_2 , canviada de signe.; e) L'increment d'entropia del sistema es igual a l'increment d'entropia de les fonts canviada de signe.

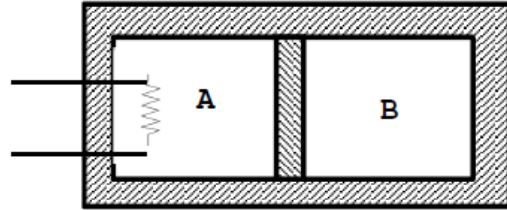
T6 del juny de 2017. Solució e

6. -Es fa funcionar una màquina tèrmica entre dos cossos d'igual massa m i capacitat calorífica a pressió constant C_p , independent de la temperatura. Inicialment els cossos estan a temperatures diferents ($T_{1,\text{inicial}} = 4T_{2,\text{inicial}}$). Si no hi ha cap canvi d'estat d'agregació en els cossos i la màquina funciona reversiblement fins que les temperatures dels cossos s'igualen, és cert que:

a) La temperatura final d'equilibri és $T_{\text{final}} = 2,5T_{2,\text{inicial}}$.; b) La calor cedida pel cos, que inicialment estava a la temperatura $T_{1,\text{inicial}}$, és $mC_pT_{2,\text{inicial}}$.; c) La variació d'entropia del Univers és $C_p \ln 2$.; d) El treball total realitzat per la màquina tèrmica és $2C_pT_{2,\text{inicial}}$.; e) El rendiment global de la màquina tèrmica és del 50 %.

T6 part B del juliol de 2017. Solució e

6. En el recinte A hi tenim 1 mol de gas N_2 (suposat ideal) a 1 atm i 300 K i en el recinte B hi tenim 2 mols de gas He (suposat també ideal) en equilibri mecànic amb el N_2 , a través d'un èmbol mòbil i adiabàtic. Tots dos gasos ocupen inicialment el mateix volum i el conjunt A+B és rígid i adiabàtic. Dissipem 100 W durant 10 s en el recinte A, alhora que traiem l'èmbol, mesclant-se ambdós gasos. És cert que l'increment d'entropia en el procés de mescla ha estat:



a) $44,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.; b) Impossible de calcular.; c) $38,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.; d) nul·la.; e) $24,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

T7 part B del juliol de 2017. Solució b

7. El sistema actiu d'una màquina tèrmica extreu $1,5\cdot 10^6$ cal d'una font a una temperatura de 300 K i cedeix 10^6 cal a una font a una temperatura de 250 K, és cert que:

a) El treball realitzat és 10^6 cal.; b) La màquina plantejada és impossible.; c) L'increment d'entropia de la font d'alta temperatura és igual a l'increment d'entropia de la font de baixa temperatura canviada de signe.; d) Per a que funcioni la màquina, l'entorn ha de subministrar un treball de $0,5\cdot 10^6$ cal.; e) La màquina tèrmica proposada es pot construir amb un rendiment del 33,3 %.

T1 del gener de 2018. Solució d

1. Un sistema PVT experimenta diferents processos termodinàmics entre els estats d'equilibri A, B i C, amb entropies S_A , S_B i S_C , respectivament. És pot assegurar que:

a) Si el procés d'A a B és adiabàtic, $S_A > S_B$.; b) Si el procés de B a C és en contacte amb una font tèrmica de temperatura T_C , tal que $T_B \neq T_C$, $S_B = S_C$.; c) Si el procés de B a A és possible, d'A a B només és possible si el procés no és adiabàtic.; d) Si el procés de C a B és en contacte amb una font tèrmica $T_B = T_C$, tal que l'energia degrada és nul·la, $S_C \neq S_B$.; e) Si el procés de B a C és adiabàtic, $S_B = S_C$.

T1 del juny de 2018. Solució d

1. Un gas ideal disminueix la seva entropia en realitzar una certa transformació. La transformació pot ser:

a) Una transformació adiabàtica reversible durant la qual disminueix la temperatura del gas.; b) Un procés isotèrmic durant el qual, el gas absorbeix calor d'una font tèrmica.; c) Una transformació adiabàtica irreversible d'expansió brusca del gas.; d) Un procés en el que el gas es troba, des de l'estat inicial fins l'estat final, en contacte amb una font tèrmica i durant el qual, augmenta la seva pressió.; e) Una transformació isocora durant la qual augmenta la temperatura del gas.

T4 del juny de 2018. Solució d

4. Indiqueu quina de les següents respostes és conseqüència directa del Primer Principi de la Termodinàmica aplicat a un sistema termodinàmic:

a) Si $T_A = T_C$ i $T_B = T_C$, aleshores $T_A = T_B$.; b) L'entropia d'un gas ideal només depèn de la temperatura.; c) L'entropia de l'univers augmenta en els processos irreversibles i es manté constant en els reversibles.; d) En dues transformacions adiabàtiques que connectin els mateixos estats inicial i final d'un sistema termodinàmic, el treball bescanviat ha de ser el mateix.; e) És impossible passar calor d'una font tèrmica de baixa temperatura a una d'alta temperatura sense que existeixi un treball fet sobre el sistema.

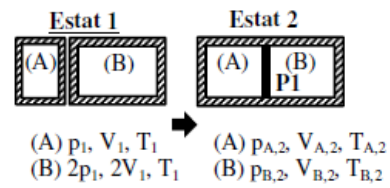
T6 del juny de 2018. Solució b

6. Un dispositiu tèrmic funciona entre tres fonts tèrmiques $T_1 = 325 \text{ K}$, $T_2 = 300 \text{ K}$ i $T_3 = 280 \text{ K}$. Les variacions d'entropia de les fonts són $\Delta S_1 = 17 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta S_2 = -6 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$ i $\Delta S_3 = -5 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$. És cert que:

a) El dispositiu és una màquina tèrmica reversible que produeix 2325 J de treball.; b) El dispositiu és una bomba tèrmica irreversible amb una eficiència de 2,4%.; c) El dispositiu és una màquina tèrmica irreversible amb un rendiment del 72,6%.; d) El dispositiu és una màquina frigorífica irreversible d'eficiència 2,4%.; e) El dispositiu és una bomba tèrmica que produeix 3325 J de treball.

T2 part A del juliol de 2018. Solució e

2. Dos gasos ideals monoatòmics es troben inicialment en dos recintes A i B de parets adiabàtiques i rígides, en un estat d'equilibri (Estat 1), tal com es pot observar a la figura adjunta. Els posem en contacte mitjançant una paret P1 impermeable, mòbil i diatèrmana, de tal manera que finalment ambdós gasos ideals arriben a l'estat d'equilibri (Estat 2) on: $V_{A,2} + V_{B,2} = 3V_1$. Es cert que:



- a) $T_{A,2} = T_{B,2} = 3T_1$; b) $\Delta S_{12} = -0,33n_A R$, on n_A són el nombre de mols d'A.; c) $\Delta S_{12} = 0$ i $\Delta U_{12} = 0$; d) $p_{A,2} = p_{B,2} = (3/5)p_1$; e) $\Delta S_{12} = 0,22n_A R$, on n_A són el nombre de mols d'A.

T8 part B del juliol de 2018. Solució c

8. Un recipient rígid està dividit en dos compartiments (A i B) mitjançant una paret mòbil i adiabàtica. El compartiment A, que està sempre en contacte tèrmic amb una font de temperatura T_0 , conté 2 mols d'He (estat inicial). El compartiment B, aïllat tèrmicament, conté 1 mol d'He a una temperatura $2T_0$ (estat inicial). Eliminem la paret que separa els dos compartiments i s'arriba a un nou estat d'equilibri (estat final). Considerant l'He com un gas ideal, la variació d'entropia de l'univers ha estat:

- a) Nu·la.; b) $-7,23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; c) $5,24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $21,12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; e) $15,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

T1 del gener de 2019. Solució b

1. Un sistema PVT experimenta diferents processos termodinàmics entre els estats d'equilibri 1, 2 i 3. Es pot assegurar que:

- a) Si el procés de l'estat 1 al 2 és una expansió $PV=K$, la calor bescanviada és el treball realitzat pel sistema sobre l'entorn.; b) Si el procés de l'estat 2 al 3 es realitza en contacte amb una font tèrmica de temperatura T_3 , tal que $T_2 = T_3$, l'energia no útil pot ser nul·la.; c) Si el procés des de l'estat 2 al 1 és possible, el invers d'1 a 2 només és possible si el procés és reversible.; d) Si el procés de l'estat 3 al 2 és en contacte amb una font tèrmica $T_3 = T_2$, tal que l'energia no útil és nul·la, $\Delta S_{32} = 0$; e) Si el procés de l'estat 1 al 2 és adiabàtic, no és possible el procés invers de 2 a 1.

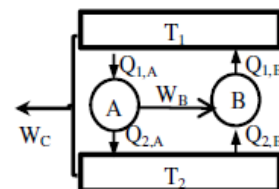
T4 del gener de 2019. Solució d

4. Un recipient rígid està dividit en dos compartiments (A i B) mitjançant una paret mòbil i adiabàtica. El compartiment A, que està sempre en contacte tèrmic amb una font de temperatura T_0 , conté 2 mols d'Ar (estat inicial). El compartiment B, aïllat tèrmicament, conté 1 mol d'He a una temperatura $2T_0$ (estat inicial). Eliminem la paret que separa els dos compartiments i s'arriba a un nou estat d'equilibri (estat final). Considerant l'Ar i l'He com a gasos ideals, la variació d'entropia de l'univers ha estat:

- a) Nu·la.; b) $-7,23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; c) $5,24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $21,12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; e) $29,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

T5 del gener de 2019. Solució a

5. Una màquina tèrmica C funciona entre T_1 i T_2 ($T_1 > T_2$) com a combinació, en paral·lel, de dos motors A i B que utilitzen sistemes simples que descriuen un **cicle reversible horari** (A) amb un treball $|W_A|$ i un altre **irreversible antihorari** (B) amb un treball $|W_B|$ (veure figura adjunta), tal que $|W_A| > |W_B|$. És cert que l'increment d'entropia de l'UNIVERS de la màquina tèrmica C és:



- a) $\frac{|Q_{1,B}|}{T_1} - \frac{|Q_{2,B}|}{T_2}$; b) $\frac{|Q_{1,A}|}{T_1} - \frac{|Q_{2,A}|}{T_2}$; c) $-\frac{|Q_{1,A}|}{T_1} + \frac{|Q_{2,A}|}{T_2}$; d) La d'una

màquina de Carnot que funciona entre les mateixes temperatures.; e) $-\frac{|Q_{1,B}|}{T_1} + \frac{|Q_{2,B}|}{T_2}$.

T4 del juny de 2019. Solució a

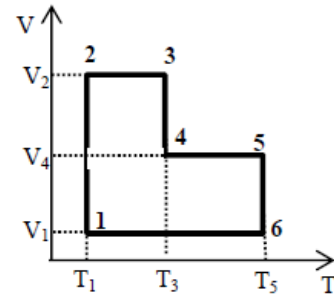
4. Dins d'un recipient cilíndric de parets adiabàtiques hi ha un pistó fixat, de volum negligible, també tèrmicament aïllat, que separa l'espai disponible en dues parts A i B de volums iguals, de forma que a la part A hi ha 1 mol de O_2 a 1 atm i 273 K. A la part B hi ha 1 mol de O_2 a 2 atm i 546 K. Tot seguit, es treu el pistó i es deixa que els gasos, considerats com a ideals, assoleixin un nou estat d'equilibri. La variació d'entropia de l'univers en el procés ha estat de:

- a) $2,45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; b) $0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; c) $-8,45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $6,02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; e) $-2,83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

T2 part B del juliol de 2019. Solució d

2. Un nombre n de mols d'un gas ideal recorre el cicle de la figura adjunta, en sentit 1-2-3-4-5-6-1. Tenint en compte que la calor molar a volum constant (c_v) és KT , on K és una constant positiva, es verifica que:

a) L'eficiència de la màquina frigorífica és $T_1/(T_5-T_1)$.; **b)** L'eficiència de la bomba tèrmica és $T_3/(T_5-T_1)$.; **c)** El rendiment de la màquina tèrmica és $1-(T_5/T_1)$.; **d)** El teorema de Clausius aplicat al cicle de la figura estableix que: $(Q_{12}/T_1) + (Q_{34}/T_3) + (Q_{56}/T_5) = 0$.; **e)** El teorema de Clausius aplicat al cicle de la figura estableix que: $(Q_{23}/T_3) + (Q_{45}/T_5) + (Q_{61}/T_1) = 0$.

**T2 del gener de 2020. Solució a**

2. Un gas real ($(\frac{\partial U}{\partial V})_T > 0$) es troba en un estat d'equilibri (estat 1) en contacte amb una font tèrmica (de temperatura T_F) i a una pressió p_1 . S'expandeix contra una pressió externa p_2 tal que $p_2 < p_1$, fins que arriba a un nou estat, estat 2, d'equilibri tèrmic i mecànic amb l'entorn. En el procés es bescanvia un treball total $W > 0$. Podem afirmar que:

a) $\Delta S_{12} > (W/T_F)$.; **b)** $\Delta U_{12} = 0$.; **c)** $Q_{12} = W$.; **d)** $Q_{Font} > -W$.; **e)** Cap de les altres respostes la podem afirmar.

T5 del gener de 2020. Solució a

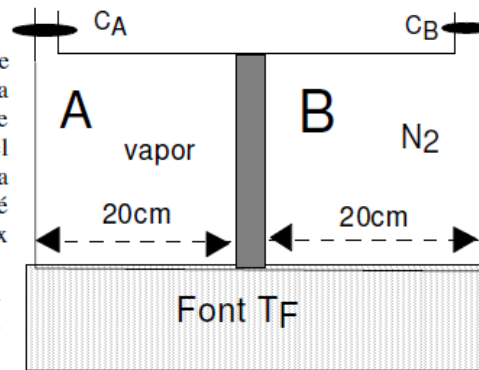
5. Tenim un recinte rígid de parets diatèrmanes envoltat per una font tèrmica de temperatura 100 K. El recipient es troba dividit en dues parts A i B per un envà adiabàtic i fixat. A la part A tenim 1 mol d'He (considerat com a gas ideal) a una pressió p_0 i una resistència elèctrica i a la part B, 2 mols d'O₂ (considerat com a gas ideal) a una pressió de $2 p_0$. Si al temps que la resistència dissipa 100 W en 10 s, retirem l'envà, els gasos assoleixen un nou estat d'equilibri. L'increment de l'entropia de l'univers ha estat:

a) 27,3 J·K⁻¹.; **b)** 17,3 J·K⁻¹.; **c)** Nulla.; **d)** 1,4 J·K⁻¹.; **e)** 11,4 J·K⁻¹.

Problemes d'exàmens

P2 del juny de 2011

P2 (20 punts). El sistema de la figura consisteix en dos compartiments A i B de parets externes rígides diatèrmanes, en equilibri tèrmic amb una font de temperatura $T_F = 373,15$ K. Aquests compartiments estan separats per un èmbol mòbil i adiabàtic de secció 750 cm² i gruix negligible (figura). Cada compartiment disposa d'una clau (C_A i C_B) per la que es pot fer entrar un gas. A l'estat inicial, el compartiment A conté només vapor d'aigua amb una humitat relativa del 75% i el compartiment B conté únicament gas nitrogen, ocupant tots dos el mateix volum. Determineu:



a) Els mols de vapor d'aigua i nitrogen que hi ha, en els compartiments A i B, respectivament, així com la temperatura de rosada en el compartiment A.

Mantenint la font de $373,15$ K, obrim la clau C_B ,

introduint nitrogen en el recinte B fins arribar a un nou volum per a B de 21 l, Determineu:

b) Els mols de N_2 introduïts a B i els mols de vapor que han condensat a A.

Amb les claus tancades, es substitueix la font de temperatura per un altra a $T_F = 650$ K. Sabent que les coordenades del punt crític de l'aigua són $647,4$ K i $218,3$ atm, determineu:

c) Les coordenades dels nous estats assolits pel nitrogen i l'aigua.

En contacte amb la font de 650 K, s'elimina l'èmbol de separació dels gasos. Determineu:

d) La variació d'entropia de l'Univers en aquest procés.

Dades: Pressió de saturació del vapor d'aigua $\ln p_v = 13,721 - 5120/T$, on p_v està en atm i T en K.

SOLUCIÓ: $n_{\text{vap}}=0,37= n_{N_2}$; b) $n_C=0,08$; $n_{N_2}=0,32$; c) L' H_2O és GAS; $p_3= 1,87$ atm; $V_{A,3}=10,5$ l; $V_{B,3}=19,5$ l;

d) $\Delta S_U=5,61$ J·K⁻¹

P3 del juny de 2011

P3 (20 punts). Dos mols d'un gas ideal, amb $c_v=c_0+aT$ ($c_0=6$ cal·K⁻¹·mol⁻¹, $a=10^{-5}$ cal·K⁻²·mol⁻¹), es troben a 10 atm i 500 K (Estat 1). A partir de l'estat 1, el gas realitza un cicle, en sentit horari, format per dues isotermes ($T_1=500$ K i $T_3=273,16$ K) i dues adiabàtiques, una irreversible de l'estat 2 al 3 i l'altra reversible, de l'estat 4 al 1. El volum ocupat pel gas a l'estat 2 és 100 l i l'increment de l'entropia de l'Univers en un cicle és $d'1$ cal·K⁻¹. Determineu:

a) L'equació del procés adiabàtic reversible en variables T i V.

b) Les variables termodinàmiques dels diferents estats d'equilibri.

c) Si és possible invertir el cicle? Raoneu la resposta

d) El rendiment del cicle i compareu-lo amb el del cicle de Carnot que funciona entre les mateixes isotermes.

SOLUCIÓ: $c_0 \ln T + aT + R \ln V = \text{cte}$; b) $V_1=8,2$ l; $p_2=0,82$ atm; $V_3=790,6$ l; $p_3=0,056$ atm; $V_4=50,8$ l; $p_4=0,88$

atm; c) No; d) $\eta_{\text{Carnot}}=0,45$; $\eta_{\text{C,IRREV}}=0,40$; $\eta_{\text{C,IRREV}} \leq \eta_{\text{Carnot}}$

P2 del gener de 2012

P2 (20 punts). Una massa de 6 g d'aigua líquida, inicialment a 100°C , es porta a l'equilibri tèrmic amb una massa de 4 g de gel, inicialment a 0°C , mitjançant una màquina tèrmica que utilitza aquestes masses, sotmeses a una pressió constant d' 1 atm, com a focus tèrmics. Si en el moment en que la màquina deixa de funcionar la variació d'entropia de l'univers ha estat de $0,18$ cal·K⁻¹. Determineu:

a) La temperatura d'equilibri.

b) El treball i el rendiment global de la màquina.

El treball produït per la màquina es subministra a un mol de gas ideal que realitza una compressió en contacte amb una font tèrmica de 100 K, des d'un volum V_1 fins a un volum V_2 , essent la variació d'entropia de l'univers, en el procés, de $0,12$ cal·K⁻¹. Determineu:

c) La calor bescanviada per la font tèrmica.

d) La variació de volum experimentada pel gas.

Dades: Calor latent de fusió del gel: 80 cal·g⁻¹.

SOLUCIÓ: a) $298,3$ K; b) $W=120,1$ J; $\eta=06,4\%$; c) $28,7$ cal; d) $0,29$ cal·K⁻¹

Q del juny de 2012

Q (20 punts). El Segon Principi de la termodinàmica va ser històricament establert a partir del funcionament de les màquines tèrmiques. Enuncieu, clarament i amb una frase:

- L'enunciat de Kelvin-Planck.
- L'enunciat de Clausius.
- Demostreu l'equivalència entre tots dos enunciats.

Justifiqueu, de forma breu, a partir de la Igualtat de Clausius, que :

- L'entropia és una funció d'estat. (No demostreu la Igualtat de Clausius)

Calculeu:

- La variació d'entropia per a un mol d'un gas ideal ($c_v = AT^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; A és una constant) entre l'estat d'equilibri 1 (p_1, V_1) i l'estat 2 (p_2, V_2).

$$\text{SOLUCIÓ: } \Delta S = \frac{A}{2} (T_2^2 - T_1^2) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

P2 del juny de 2012

P2 (15 punts). Un cilindre que disposa d'un èmbol mòbil, inicialment fixat, conté 10 mol d'un gas ideal a 1 atm i en equilibri tèrmic amb una font a 500 K. S'allibera l'èmbol de forma que el gas assoleix un nou estat d'equilibri mecànic amb la pressió externa de 10 atm.

- Determineu la calor bescanviada per la font.

Construïm una màquina tèrmica arbitrària amb la font tèrmica de 500 K, de tal manera que el sistema actiu, que descriu cicles horaris, absorbeix $3 \cdot 10^5 \text{ J}$, fa treball i cedeix calor a una massa de 200 g de gel a 0°C i 1 atm. Durant el funcionament de la màquina, la variació d'entropia de l'univers ha estat de 10 cal/K. Determineu:

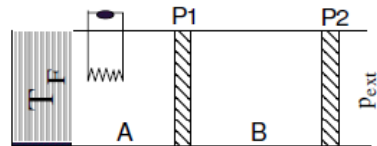
- L'estat final de la massa de gel?
- El treball global bescanviat per la màquina?
- El rendiment global?

Dades: Calor latent de fusió del gel : $80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$; Calor latent de vaporització de l'aigua: $540 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$; Calor específica del vapor d'aigua: $0,5 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

SOLUCIÓ: a) $Q_{\text{FONT}} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ J}$; b) $T_{\text{final}} = 100^\circ\text{C}$; $m_{\text{liq}} = 177,6 \text{ g}$ i $m_{\text{vap}} = 23,4 \text{ g}$; c) 23589,7 cal; 33%

P1 del juny de 2013

P1 (16 punts). El sistema de la figura adjunta està format per dos recipients, A i B, separats per una paret mòbil i adiabàtica (P1), en equilibri mecànic. El recipient A es troba en equilibri tèrmic amb una font T_F , i B es troba inicialment a la mateixa temperatura i en equilibri mecànic, a través d'una paret mòbil i adiabàtica (P2), amb el medi extern, la pressió del qual és d'1 atm. Inicialment, el recipient A conté vapor saturat d'aigua (sense líquid), mentre que B conté 2 mols de He, ambdós amb comportament de gasos ideals. Inicialment, el conjunt A+B ocupa 100 l i al recipient A hi ha una resistència elèctrica d'una potència de 1000 W. Determineu, tenint en compte que la resistència elèctrica està desconnectada:



- La temperatura inicial del vapor i de l'Heli, la humitat absoluta i el nombre de mols de vapor.

Seguidament es connecta la resistència elèctrica durant 10 s. Determineu

- La calor bescanviada per la font en aquest procés
- La variació d'entropia de l'univers en aquest procés.

Amb la resistència elèctrica desconnectada, es canvia la font per una altra de 300 K alhora que se substitueix la paret P1 per una paret diatèrmica i mòbil. Determineu:

- La variació d'entropia de l'Heli en aquest darrer procés.

Dades: Pressió de saturació del vapor (p_v) en funció de la temperatura (T): $\ln p_v = 13,721 - 5120/T$, on p_v està en atm i T en K.

SOLUCIÓ: a) 373,15 K; 0,59 g \cdot l $^{-1}$; 1,3 mols; b) 10^4 J ; c) $26,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $-9,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

P2 del gener de 2014

P2(20 punts). Un motor treballa entre una font tèrmica de 100 K i una massa m de vapor d'una substància a la seva temperatura d'ebullició normal de 250 K. Quan el motor deixa de funcionar ha realitzat un treball de 783 cal i la variació d'entropia de l'univers ha estat de $1,9 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$. Determineu:

- a) La massa de vapor de que es disposava inicialment.
b) El rendiment total del motor.

El treball realitzat pel motor es subministra a un dispositiu que funciona com a bomba tèrmica entre les temperatures límits de la font de 100 K i la de un recinte que es vol mantenir a la temperatura constant de 300 K. El sistema termodinàmic que descriu el cicle és un mol d'un gas ideal monoatòmic. El cicle està format pels següents processos: (1-2) compressió isotèrmica en contacte amb el recinte de 300 K; (2-3) procés isocòric (reversible) fins a la temperatura de 100 K; (3-4) expansió brusca en contacte amb la font a 100 K; (4-1) procés isocòric (reversible) fins a la temperatura de 300 K. Sabent que $V_2/V_1 = 0,2$, determineu:

- c) La calor bescanviada en el procés 3-4.
d) La variació d'entropia de l'Univers en el cicle.
e) L'energia no utilitzable en el procés 3-4.

Dades : $c_p(\text{liquid}) = 0,75 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; $L_{\text{vaporització}} = 739 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$.

SOLUCIÓ: a) 2g; b) 46%; c) 177,8 cal; d) $1,425 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$; e) 142,5 cal

P1 del juny de 2014

P1 (15 punts). Un dipòsit de $0,20 \text{ m}^3$ conté un gas ideal diatòmic a 2000 kPa i $500 \text{ }^\circ\text{C}$. El dipòsit està connectat, a través d'una vàlvula (inicialment tancada), amb un cilindre proveït d'un pistó adiabàtic de 20 kN de pes, la secció del qual és de $0,1 \text{ m}^2$ i no presenta fregament amb el cilindre. Sobre el pistó actua una pressió externa de 100 kPa. Inicialment (veure figura), el cilindre no conté gas ideal i tant ell com el dipòsit estan tèrmicament aïllats.

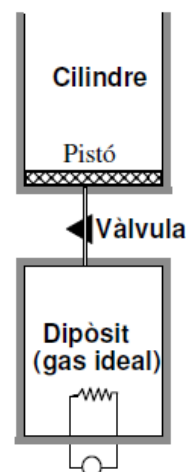
S'obre la vàlvula, de manera que el gas ideal flueix cap al cilindre fins assolir un nou estat d'equilibri (estat 1). Determineu

- a) La temperatura T_1 .
b) El desplaçament de pistó.

A continuació, es posa el conjunt cilindre+dipòsit en contacte tèrmic amb una font de 300 K, es posa un pes adicional de 10 kN sobre el pistó i es connecta, durant 10 s, una resistència elèctrica ubicada en el dipòsit, de tal manera que la font ha augmentat la seva entropia en $2500 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, assolint el gas un nou estat d'equilibri (estat 2). Calculeu:

- c) La nova posició del pistó.
d) La variació d'entropia de l'univers en aquest últim procés.

SOLUCIÓ: a) 585,4 K; b) 8,1 m; c) 1,88 m; d) $1140,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

**P2 del juny de 2014**

P2 (15 punts). Un frigorífic funciona entre 10 g d'aigua, inicialment a 298K i 1 mol de Heli, inicialment a 300K i 1 atm, contingut en un recipient rígid. Durant un temps, el frigorífic transfereix a l'Heli una calor de 1154 cal, congelant-se la meitat del aigua que hi havia al focus fred. Determineu:

- a) La temperatura final a la que arriba l'Heli.
b) L'eficiència del frigorífic.
c) Si el funcionament del frigorífic ha estat reversible o irreversible.

A continuació, el recipient que conté l'Heli s'aïlla tèrmicament i s'acosta a un altre recipient rígid i aïllat tèrmicament que conté 2 mols de Nitrogen a 300K i 2 atm. Conectem ambdós recipients amb un capil·lar adiabàtic de volum negligible, arribant a un nou estat d'equilibri. Determineu:

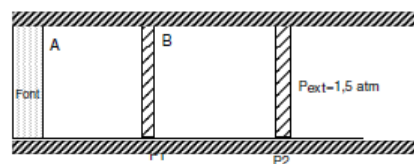
- d) Les variables termodinàmiques del nou estat d'equilibri.
e) La variació d'entropia de l'univers.

Dades: $L_{\text{Fusió}} = 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$

SOLUCIÓ: a) 686,6 K; b) 1,3; c) Irreversible; d) $V = 49,2 \text{ l}$; $p = 1,95 \text{ atm}$; $T = 389,2 \text{ K}$; e) $21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

P1 del gener de 2015

P1(18 punts). El cilindre de la figura adjunta, de parets laterals adiabàtiques, està dividit en 2 compartiments A i B, mitjançant dos èmbols mòbils i adiabàtics **P1** (sense massa) i **P2**, de 200 Kg de massa i 400 cm² de secció. En el compartiment A, en contacte tèrmic amb una font a 450 K, hi ha 1 mol d'O₂ i al compartiment B, 2 mols d'He (considerat tots dos gasos ideals) a la temperatura de 300 K (**Estat 1**).



Mitjançant una resistència elèctrica situada en el recinte A es dissipen 1200 J, de tal manera que els gasos assoleixen un nou estat d'equilibri (**Estat 2**). Determineu:

a) Les variables termodinàmiques, en tots dos recintes, corresponents als estats 1 i 2.

b) La calor bescanviada per la font i l'increment de l'entropia de l'Univers.

Es treu la resistència elèctrica i es disminueix molt lentament la pressió sobre l'èmbol **P2**, des d'1,5 fins a 0,5 atm, assolint un nou estat d'equilibri (**Estat 3**). Determineu:

c) Els valors de les variables en els recintes A i B i el treball bescanviat pels gasos.

Finalment l'èmbol **P1** es fa diatèrman i es fixa. Mantenint, tant el contacte amb la font com la pressió externa de 0,5 atm, es situa molt ràpidament el cilindre en posició vertical, amb la font en la part inferior, arribant a un nou estat d'equilibri (**Estat 4**). Determineu:

d) La calor bescanviada per la font.

SOLUCIÓ: a) No ha passat res; b) $Q_{\text{Font}}=1200 \text{ J}$; $\Delta S_U=2,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; c) $V_A=73,8 \text{ l}$; $V_B=63,4 \text{ l}$; $T_B=193,3 \text{ K}$; $W=6772 \text{ J}$; d) $-7557,7 \text{ J}$

P2 del gener de 2015

P2(15 punts). Una màquina tèrmica reversible bescanvia calor amb una massa M de CH₃Cl en fase vapor, inicialment a la seva temperatura d'ebullició de 249 K i 1 atm, i amb una font a 200 K. Quan la màquina tèrmica deixa de funcionar, el treball realitzat ha estat de 544 J. Determineu:

a) L'estat final que assoleix el CH₃Cl i la massa M .

b) El rendiment de la màquina tèrmica.

El treball realitzat per la màquina tèrmica es fa servir per posar en marxa un frigorífic que treballa entre dues fonts de 50 i 100 K. El sistema actiu del frigorífic és un mol gas de Clausius ($p(v-b)=RT$, $b=0,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$) que realitza el següent cicle: **Procés 1-2** Compensió adiabàtica reversible des de 50 K fins a 100 K; **procés 2-3** Compensió isoterma a 100 K; **procés 3-4** Expansió adiabàtica reversible des de 100 K fins a 50 K; **procés 4-1** Expansió del gas en contacte amb la font a 50 K. Si l'eficiència del dispositiu es d'un 25% del corresponent a un frigorífic ideal que funcionés entre les mateixes fonts tèrmiques, determineu:

c) Les calors bescanviades amb les fonts i la variació d'entropia de l'univers.

Dades: $L_{\text{vaporització}}(\text{CH}_3\text{Cl})=439 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_{p,\text{liq}}(\text{CH}_3\text{Cl})=2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

SOLUCIÓ: a) 200 K; $M_{\text{CH}_3\text{Cl}}=5,6$ en estat liq; b) 18%; c) $Q_{41}=136 \text{ J}$; $Q_{23}=-680 \text{ J}$; $\Delta S_U=4,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

P1 del juny de 2015

P1 (15 punts). Construïm una màquina tèrmica reversible on el sistema actiu bescanvia calor amb una font tèrmica (300 K) i dues masses iguals d'aigua (10 g), inicialment una a 320 K i l'altra a la temperatura del gel fonent. A l'estat final totes dues masses d'aigua es troben a 300 K. Sabent que la pressió externa és sempre 1 atm i que la calor latent de fusió de l'aigua és 80 cal/g, determineu:

a) Les variacions d'entropia de les masses d'aigua i de la font tèrmica.

b) El treball realitzat per la màquina tèrmica i el seu rendiment. Es compleix el teorema de Carnot? Raoneu la resposta.

A partir d'aquest estat final, revertim el funcionament del cicle i tornem a portar les masses d'aigua als seus estats inicials respectius. Determineu, en aquest segon procés:

c) Les variacions d'entropia de les masses d'aigua i de la font tèrmica.

d) El treball subministrat a la màquina.

e) L'eficiència de la màquina treballant com a bomba tèrmica i com a frigorífic.

SOLUCIÓ: a) $\Delta S_{M1}=-0,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{\text{Font}}=-3,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{M2}=3,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; b) $W=97,8 \text{ cal}$; $\eta=8,3\%$; NO;

c) $\Delta S_{M1}=0,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{\text{Font}}=3,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{M2}=-3,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; d) $-97,8 \text{ cal}$; e) $\epsilon_{\text{MT}}=10,9$; $\epsilon_{\text{BT}}=12,1$

P2 del gener de 2016

P2(17 punts). A la temperatura de 273 K s'introdueixen 20 g de vapor de Nitrogen (N_2) en un recipient proveït d'un èmbol mòbil, en equilibri mecànic amb la pressió atmosfèrica. Es fa funcionar una màquina frigorífica entre un cos, també sotmès a la pressió atmosfèrica, de capacitat calorífica $500 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ i temperatura inicial 293 K i els 20 g de vapor de N_2 , fins que la temperatura del cos augmenta en 50 K. Si la variació d'entropia de l'univers ha estat de $18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Determineu:

- a) L'estat final del vapor de N_2 .
 b) El treball subministrat a la màquina i la seva eficiència.
 Si suposem que el vapor de N_2 verifica una equació del Virial: $pv = RT[1 + (bT)p]$, on $b = 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Determineu:

- c) El treball bescanviat per un mol de vapor de N_2 en el procés de condensació a pressió atmosfèrica i a la temperatura d'ebullició

Per disposar del vapor de Nitrogen a 273 K i 1 atm, aquest vapor prèviament ha estat sotmès a un procés Joule-Kelvin des de 353 K. Determineu:

- d) La variació de pressió que ha experimentat en el procés Joule-Kelvin.

Dades Nitrogen: $T_{\text{ebullició}}=77,4 \text{ K}$ a 1 atm; $L_{\text{vaporització}}= 266,8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$; $c_{\text{VAP,P}}=1,04 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. $M_{\text{Molar}}=28\text{g/mol}$; $v_{\text{Líquid}}=0,035 \text{ l/mol}$ a 77,4 K i 1 atm

SOLUCIÓ: a) Ebullició; $M_{\text{van}}=9,7 \text{ g}$; $M_{\text{tir}}=10,3 \text{ g}$; b) $W=-18197 \text{ J}$; $\epsilon_{\text{Mf}}=0,37$; c) $-667,6 \text{ J}$; d) $-5,2 \text{ atm}$

P1 del gener de 2017

P1 (17 punts). Un mol d'un gas ideal monoatòmic, inicialment a p_1 , V_1 , $T_1=250 \text{ K}$, $S_1=7,9 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$ (estat 1), s'expandeix en contacte amb una font tèrmica (250 K) fins a un nou estat d'equilibri p_2 , $V_2=2V_1$, $T_2=T_1$ (estat 2). L'energia no útil en aquest primer procés és de 100 cal. Posteriorment, es torna a expandir el gas adiabàtica i reversiblement fins que la seva pressió coincideix amb la pressió externa d'1 atm (estat 3). A aquesta pressió externa constant, el gas es comprimeix fins a un nou estat $p_4=1 \text{ atm}$, V_4 , T_4 , $S_4=1 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$ (estat 4) de tal manera que pot rebre energia en forma de treball dissipatiu i la calor bescanviada en aquest procés és $Q_{34}=2,5R(T_4-T_3)$. Finalment, es tanca el cicle mitjançant un procés isocòric. Determineu:

- a) Els valors de pressió, volum i temperatura dels estats 1 i 4.
 b) Els valors de l'entropia als estats 2 i 3 (S_2 i S_3).
 c) Els valors de pressió, volum i temperatura dels estats 2 i 3.
 d) La calor bescanviada pel gas en el procés 1-2.
 e) El treball dissipatiu en el procés 3-4.
 f) El rendiment del cicle. Compareu-lo amb el rendiment del cicle reversible equivalent.

SOLUCIÓ: a) $p_1=10,1 \text{ atm}$; $V_1=V_4=2 \text{ l}$; $T_4=24,8\text{K}$; b) $S_2= S_3=9,3 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$; c) $p_2=5,1 \text{ atm}$; $V_2=2V_1$; $T_2=250\text{K}$; $p_3=1 \text{ atm}$; $V_3=10,8 \text{ l}$; $T_3=131,4\text{K}$; d) $244,8 \text{ cal}$; e) 0; f) $\eta=0,42$; $\eta_{\text{REV}}=0,48$.

P1 del juny de 2017

P1(16 punts). 1 mol de gas He (suposat com a gas ideal), inicialment a 2 atm i 300 K (estat 1), experimenta un procés Joule-Kelvin fins a un nou estat d'equilibri on la seva pressió és la meitat que la pressió inicial (estat 2). Seguidament s'expandeix adiabàtica i reversiblement fins a un nou estat (estat 3), on la seva temperatura és de 200 K. A partir d'aquí es comprimeix isotèrmicament fins a arribar a un estat on el seu volum és el mateix que el de l'estat 1 (estat 4). Finalment, el gas envoltat per parets rígides i adiabàtiques, torna a l'estat 1 mitjançant una resistència elèctrica que funciona durant 1 minut. Determineu:

- a) Les pressions dels estats 3 i 4.
 b) Les calors i treballs de cada procés.
 c) La potència elèctrica subministrada per la resistència elèctrica al gas He.
 d) La variació d'entropia de l'univers en el cicle.
 e) L'energia no utilitzable en el procés Joule-Kelvin.

Sol. a) $p_3=0,4 \text{ atm}$; $p_4=1,3 \text{ atm}$. b) $Q_{12}=0$; $W_{12}=0$; $Q_{23}=0$; $W_{23}=1247,2 \text{ J}$; $Q_{34}= W_{34}=-2135,2 \text{ J}$; $Q_{41}=0$; $W_{41}=-1247,2 \text{ J}$. c) $\text{Pot}_{\text{sub}}=20,8 \text{ W}$. d) $\Delta S_{\text{UNIV}}^{\text{cicle}}=10,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. e) $E_{\text{Noutil}}=1728,9 \text{ J}$

P1 del gener de 2018

P1(17 punts). Una massa d'He (considerat com a gas ideal) es comprimeix reversible i adiabàticament des d'un estat 1 ($p_1=1 \text{ atm}$, $V_1=8,2 \text{ l}$, $T_1=100 \text{ K}$) fins a un estat 2 ($V_2=2,9 \text{ l}$, T_2). Posteriorment i en contacte amb una font de temperatura T_2 amb la qual el gas bescanvia una calor de 500 cal , es comprimeix fins a un estat 3 (V_3 , $T_3=T_2$). Des de l'estat 3 experimenta una expansió adiabàtica reversible fins a un estat 4 (V_4 , T_4). Finalment, es tanca el cicle mitjançant un procés Joule-Kelvin. Determineu:

- Les temperatures dels estats 2 i 4.
- El quocient de volums V_4/V_3 .
- Si es tracta d'un cicle horari o antihorari (diagrama PV)? Raoneu la resposta. Digueu quin tipus de motor es podria construir amb aquest cicle i calculeu, segons el que correspongui, el rendiment o l'eficiència.
- L'increment d'entropia de l'univers en el cicle.
- El volum de l'estat 3 (V_3) més petit possible, d'acord amb l'enunciat.

SOL.-a) $T_2=200\text{K}; T_4=100\text{K}$; b) $2,83$; c) Bomba Tèrmica; $\epsilon_{BT}=1$; d) $2,5 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$; e) $0,83 \text{ l}$.

P2 del gener de 2018

P2 (16 punts). Un mol de gas real ($\left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T = \frac{n^2 a}{V^2}$ on a és $1,5 \text{ atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$) experimenta, des de l'estat 1 a 600 K i 1 l , una expansió isoterma descrivint un cicle de Carnot, amb un rendiment de $2/3$ i produint un treball de 100 J . Determineu (**Raoneu els passos seguits**):

- La temperatura de la font tèrmica (T_2) de més baixa temperatura i les calors bescanviades amb les fonts tèrmiques.
- L'increment d'entropia del gas en cadascuna de les etapes del cicle.

Utilitzem el gas real anterior com a sistema actiu d'una màquina tèrmica reversible per portar a l'equilibri tèrmic una massa m_2 d'1 g de gel fonent (calor latent de fusió $80 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$) amb una quantitat m_1 d'un líquid A de capacitat calorífica $10^2 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$, inicialment a 350 K . Determineu:

- L'estat final de l'aigua i del líquid A.
- Les calors totals bescanviats pel gas real així com el treball realitzat per la màquina tèrmica i el rendiment global de l'operació.

SOL.-a) $T_2=200\text{K}; Q_1=150\text{J}; Q_2=-50\text{J}$; b) $\Delta S_{12}=-\Delta S_{34}=0,25\text{J}\cdot\text{K}^{-1}; \Delta S_{23}=\Delta S_{41}=0$; c) $348,1\text{K}$; d) $Q_1=187 \text{ cal}; Q_2=-155 \text{ cal}; W=32 \text{ cal}; \eta=0,17$

P2 del juny de 2018

P2 (15 punts). Es fa funcionar una màquina tèrmica entre una massa d'1 g de vapor d'aigua inicialment a 110°C i una massa de 4 g de gel inicialment a -4°C . Quan la màquina deixa de funcionar, la temperatura d'equilibri és de 50°C . Determineu:

- El treball i el rendiment global de la màquina.
 - La variació d'entropia de l'univers mentre ha funcionat la màquina.
- Suposem que el treball realitzat per la màquina ha estat de $66,6 \text{ cal}$. Amb aquest treball es comprimeix isotèrmicament un mol d'aire humit no saturat que es troba a 50°C i 1 atm (Estat 1) fins que arriba a tenir una humitat relativa del 100% sense líquid (Estat 2). Determineu:
- Els volums de l'aire humit a cada estat.
 - El punt de rosada de l'aire humit a l'estat inicial.

Dades: $c_{p,\text{gel}} = 0,5 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $c_{p,\text{vapor}} = 0,46 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $L_{\text{fusió}} = 80 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$; $L_{\text{vaporització}} = 540 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$; $\ln p_V = 13,721 - 5120/T$ on p_V està en atm i T en K

SOL.-a) $W=66,6 \text{ cal}; \eta=0,11$; b) $\Delta S_{\text{UNIV}}=0,27 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$; c) $V_1=26,5 \text{ l}; V_2=23,9 \text{ l}$; d) $321,05 \text{ K}$.

Q del gener de 2020

Q (25 punts). El Segon Principi de la Termodinàmica va ser enunciat històricament basant-se en el funcionament d'uns dispositius tecnològics, anomenats genèricament MOTORS. Digueu (amb una frase):

a) L'enunciat de Kelvin-Planck del Segon Principi.

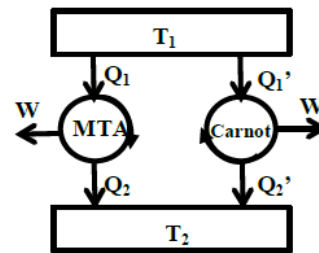
b) L'enunciat de Clausius del Segon Principi.

Considerant l'Enunciat General Entròpic del Segon Principi, demostreu (Justificant bé tots els passos seguits):

c) La validesa de l'enunciat de Kelvin-Planck del Segon Principi.

Nicolas Léonard Sadi Carnot va ser un enginyer militar francès que va enunciar un teorema, el Teorema de Carnot, de gran transcendència en la comprensió del funcionament dels motors. En ell es diu que: **(Primera part)** Totes les màquines tèrmiques que produeixen treball a partir de les calors bescanviades a només dues temperatures, tenen un rendiment màxim que és el de la màquina de Carnot. **(Segona part)** El rendiment d'una màquina de Carnot és independent del sistema termodinàmic que recorre el cicle de Carnot. Demostreu (Justificant bé tots els passos seguits):

d) La primera part del Teorema de Carnot utilitzant el següent esquema de la figura adjunta on $T_1 > T_2$ i MTA es refereix a una màquina tèrmica arbitrària. (Utilitzeu la nomenclatura de la figura).



La segona part del Teorema de Carnot té una gran transcendència ja que permet definir una Escala Termodinàmica i Absoluta de Temperatures on el termòmetre és una màquina tèrmica reversible que segueix el Teorema de Carnot. Doneu:

e) L'equació de l'Escala Termodinàmica i Absoluta de temperatures (Considerem com a punt fix d'un sistema patró, el punt triple de l'aigua i indiqueu clarament la propietat termomètrica del termòmetre).

Sol.- a) És impossible la construcció del mòbil Perpetu de 2^a espècie.; b) És impossible la construcció d'una màquina frigorífica o bomba tèrmica perfectes.; c) Si existís el mòbil Perpetu de 2^a espècie $\rightarrow \Delta S_{UNIVERS} < 0$ i això està en contradicció amb $\Delta S_{UNIVERS} \geq 0$.; e) $T = 273,16 \text{ K} \left| \frac{Q_1}{Q_3} \right|$; La calor és la propietat termomètrica.

P2 del gener de 2020

P2 (17 punts). Una massa m_1 d'1 g d'aigua líquida es troba inicialment a la temperatura d'ebullició normal, a l'interior d'un recipient cilíndric de parets laterals adiabàtiques i tapat superiorment per un èmbol mòbil i adiabàtic sense pes, **sofmès en tot moment a la pressió externa d'1 atm**. La part inferior del recipient cilíndric és diatèrmana, fet que permet bescanviar calor amb el sistema actiu d'un motor reversible que funciona amb aquesta aigua i amb una font tèrmica de 300 K. El motor està dissenyat amb la finalitat de que la massa m_1 arribi a un estat final amb una humitat relativa del 50 %. Determineu:

a) L'estat final de l'aigua, indicant el seu estat d'agregació, la seva pressió y temperatura.

b) El tipus de motor, raonant si funciona realitzant treball sobre l'entorn o, és l'entorn qui fa treball sobre el sistema.

c) L'increment d'entropia de la massa m_1 i de la font tèrmica.

d) Les calors bescanviades pel sistema del motor amb la massa m_1 i amb la font tèrmica.

e) El treball global del motor i el rendiment o eficiència, segons correspongui.

f) L'increment de l'energia interna i entalpia de la massa m_1 , durant el funcionament del dispositiu. (Justifica clarament el procediment de càlcul).

NOTA.- El vapor d'aigua es considerarà com un gas ideal. Dades: Corba vaporització:

$$\ln p_s = 13,721 - \frac{5120}{T} \quad (T \text{ en K i } p_s \text{ en atm}); \quad L_{\text{vaporització}} = 540 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}; \quad C_{p,\text{VAPOR}} = 0,46 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\rho_{\text{aigua}} (373 \text{ K}) = 980 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Sol.-a) Vap; $P_{1F} = 1 \text{ atm}$; $T_{1F} = 393 \text{ K}$.; b) Bomba tèrmica doncs $W < 0$.; c) $\Delta S_{m1} = -\Delta S_{\text{Font}} = 1,47 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$.; d) $Q_1 = -549,1 \text{ cal}$; $Q_2 = 441,3 \text{ cal}$.; e) $W = -107,8 \text{ cal}$; $\epsilon_{BT} = 5,1$.; f) $\Delta H_{m1} = -Q_1$; $\Delta U_{m1} = 505,8 \text{ cal}$.