

TEMA 7

POTENCIALS TERMODINÀMICS

Teoria i enunciats dels problemes de classe

0. Introducció

Començarem el tema introduint l'**entropia** com una nova **variable d'estat**. Tot seguit definirem dues noves funcions d'estat, que emprarem per estudiar processos a volum i temperatura constants (**funció de Helmholtz F**) i a pressió i temperatura constants (**funció de Gibbs G**).

Com hem vist al tema anterior, el segon principi afirma que la variació d'entropia d'un sistema aïllat és $\Delta S_{\text{sistema}}^{\text{aïllat}} \geq 0$. Tanmateix, en general els sistemes no estan aïllats i, per tant, l'entropia d'un sistema no sempre augmenta. Un exemple és el d'un sistema que **interactua tèrmicament** amb una **font tèrmica**. En aquest cas és més útil formular el segon principi en termes de les funcions de Helmholtz i de Gibbs. Concretament demostrarem que, si un sistema està en **contacte amb una font tèrmica** i el seu **volum és constant**, es verifica que $\Delta F_{\text{sist}} \leq 0$ i, si el sistema està en **contacte amb una font tèrmica** i està sotmès a una **pressió externa constant**, es compleix que $\Delta G_{\text{sist}} \leq 0$.

Més endavant derivarem les **relacions de Maxwell**, que ens permetran determinar **variacions d'entropia respecte de variables mecàniques**, com la pressió i el volum.

També deduirem expressions per les **derivades parcials** $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ i $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ en termes de variables d'estat i de derivades de variables d'estat. Recordem que la determinació experimental d'ambdues quantitats, introduïdes al tema 4, motivaren els experiments de Joule-Gay-Lussac i de Joule-Kelvin. Recordem també que ambdues derivades són nul·les per gasos ideals, però que en general no ho són per qualsevol sistema PVT. A partir de $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ i $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ també deduirem expressions genèriques pel **coeficient de Joule-Kelvin** i la relació entre les **capacitats calorífiques a volum i temperatura constants** per qualsevol sistema PVT.

Finalment derivarem **dues equacions TdS**, que ens permetran calcular **calors bescanviades reversiblement** i **variacions d'entropia** per qualsevol sistema pVT. Com a cas particular, explicarem com deduir l'**equació de les adiabàtiques reversibles** per qualsevol sistema pVT.

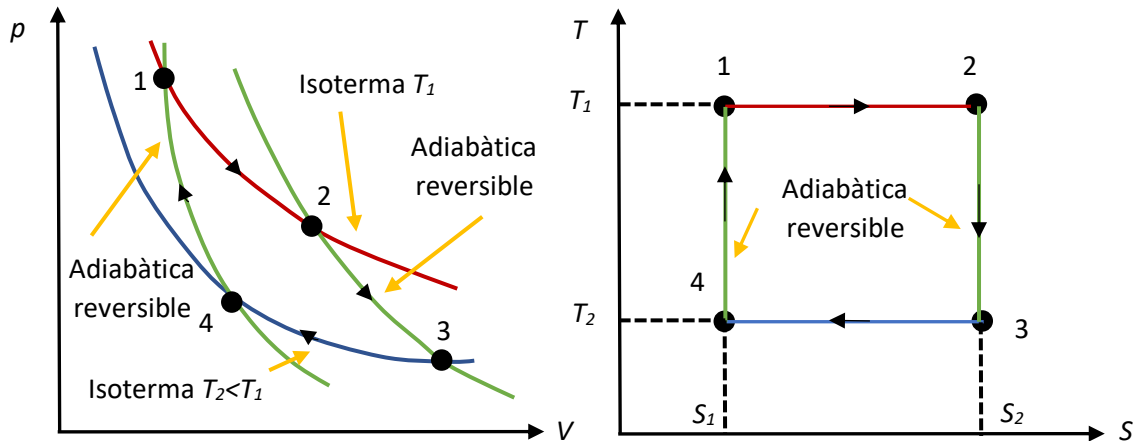
1. Potencials termodinàmics

1.1 Variables termodinàmiques naturals

Al tema 1 vam establir que la temperatura T i la pressió p són les variables termodinàmiques amb les quals es determina, respectivament, si un sistema està en **equilibri tèrmic i mecànic** amb l'entorn o un altre sistema. D'altra banda, la variable volum V ens indica si el sistema és dins un **recinte amb parets rígides o mòbils**.

Tot seguit introduïrem l'entropia S com una nova variable d'estat que ens mostrarà si el sistema està **aïllat tèrmicament**, ja que **les variacions infinitesimals d'entropia per qualsevol procés isentròpic** (adiabàtic reversible) són nul·les ($dS=0$). Per tant, les variables termodinàmiques ordinàries que utilitzarem per descriure qualsevol sistema termodinàmic pVT seran p , V , T i S . Així, a tall d'exemple, un cicle de Carnot es pot

representar en un **diagrama (T,S)** com els quatre costats d'un rectangle amb dues etapes a temperatura constant i a entropia constant.



Treball autònom de l'estudiant: En aquesta representació l'àrea també és el treball. En efecte, les calors absorbida i cedida pel sistema són les bescanviades en processos reversibles:

$$Q_{abs} = Q_{12} = \int_1^2 \delta Q_R = \int_1^2 T dS = T_1 (S_2 - S_1)$$

$$Q_{ced} = Q_{34} = \int_3^4 \delta Q_R = \int_3^4 T dS = -T_2 (S_2 - S_1)$$

Pel primer principi tenim que:

$$W = Q_{abs} + Q_{ced} = (S_2 - S_1)(T_1 - T_2) = \text{àrea del rectangle de la figura}$$

Observem, com el rendiment s'obté d'una forma directa:

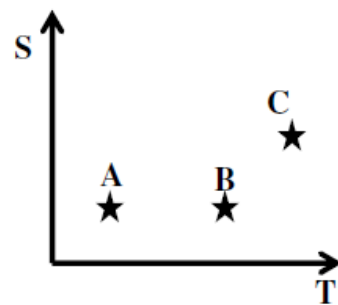
$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{Q_{12}} = \frac{(S_2 - S_1)(T_1 - T_2)}{(S_2 - S_1)T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Treball autònom de l'estudiant: quina és la solució del T1 del gener de 2017 ?

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:



Una **funció energètica d'estat** ϕ , com l'energia interna o l'entalpia, es pot expressar mitjançant les següents **equacions energètiques d'estat** $\phi(T,p)$, $\phi(T,V)$, $\phi(S,p)$ i $\phi(S,V)$. A més, com vam veure al tema 4, les **propietats energètiques** són les **primeres derivades parcials** de les funcions energètiques d'estat respecte les variables elegides. Així, per exemple, les equacions energètiques d'estat corresponents a l'energia interna U i

l'entalpia H en termes de T i V , i T i p són respectivament $U(T,V)$ i $H(T,p)$. En aquests dos casos les variacions infinitesimals són:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

Amb aquestes variables termodinàmiques d'estat les propietats energètiques de U són la capacitat calorífica a volum constant $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ i la derivada $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, mentre que les de H són la capacitat calorífica a pressió constant $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ i la derivada $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$.

Un exemple seria el problema 20 del tema 4 de la col·lecció. En aquest la **funció energètica d'estat** $U(T,p) = kT - bpT + ap^2/2$ s'expressa en termes de les **variables d'estat** p i T , que estan relacionades mitjançant l'**equació tèrmica d'estat** $V(T,p) = V_0 - ap + bT$. Utilitzant ambdues equacions es pot demostrar que les **propietats energètiques** C_V i C_p són: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k - \frac{b^2}{a}T$ i $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = k$.

Es diu que les **variables d'estat** d'una determinada funció d'estat són **variables termodinàmiques naturals** si les seves **propietats energètiques** també són **variables termodinàmiques d'estat ordinàries**. Així, per exemple, com les propietats energètiques de $U(T,V)$ i $H(T,p)$ no són variables d'estat, es conclou que **(T,V) i (p,T) no són les variables termodinàmiques naturals de l'energia interna i l'entalpia**.

1.2 Potencials termodinàmics

Un potencial termodinàmic és:

1. Una **equació energètica d'estat** extensiva que té **dimensions d'energia**.
2. **Representa l'energia potencial** d'un sistema termodinàmic.
3. S'expressa en termes de les seves **variables termodinàmiques naturals**

COMENTARIS:

1. Els potencials termodinàmics contenen alhora **informació tèrmica** (ja que ens permeten deduir equacions tèrmiques d'estat) i **energètica** d'un sistema.
2. Els **estats d'equilibri** es determinen **minimitzant** els potencials termodinàmics respecte de les seves variables.

Un exemple de potencial termodinàmic és l'**energia interna**, expressada en termes de **S** i **V** . Efectivament, una de les formulacions entròpiques del primer principi és $TdS = dU + pdV$. Per tant:

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

És a dir, U és funció de l'entropia i el volum: $U(S,V)$. A més, les propietats energètiques en termes d'aquestes variables termodinàmiques naturals són dues variables termodinàmiques d'estat ordinàries:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (3)$$

COMENTARIS:

1. **S i V són les variables termodinàmiques naturals de U**, ja que les propietats energètiques també són variables termodinàmiques d'estat ordinàries.
2. Ambdues igualtats permeten **deduir equacions tèrmiques d'estat**.
3. Per determinar els estats d'equilibri d'un sistema termodinàmic, que està dins un **recinte rígid i aïllat tèrmicament de l'entorn**, cal minimitzar l'energia interna **U expressada en termes de les variables S i V**. Per això s'imposa que les derivades parcials primeres de U en termes de l'entropia a volum constant $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ (recinte rígid) i del volum a entropia constant $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ (recinte aïllat tèrmicament) siguin nul·les.

1.3 Funció de Helmholtz

L'entropia és molt difícil de mesurar (i, per tant, controlar) experimentalment. Així doncs, en general no és recomanable treballar amb potencials termodinàmics que tenen l'entropia com a variable termodinàmica natural. Ens calen, per tant, potencials termodinàmics que s'expressin en termes de variables termodinàmiques naturals fàcilment mesurables (i per tant controlables) com, per exemple, p , T o V .

La **funció de Helmholtz** (en química sovint s'anomena energia lliure) és un **potencial termodinàmic** que té per **variables termodinàmiques naturals T i V**. Fou proposat pel físic alemany Hermann von Helmholtz (1821-1894) l'any 1882 i es defineix com:



$$F = U - TS \quad (4)$$

En el llenguatge matemàtic es diu que F és la transformada de Legendre de U via TS .

Derivant l'expressió (4), i tenint en compte la fórmula (1), obtenim:

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad (5)$$

És a dir, les **variables termodinàmiques naturals de F són T i V** i les **propietats energètiques** són les següents **variables termodinàmiques d'estat ordinàries**:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (7)$$

COMENTARIS:

1. L'equació 6 ens permetrà determinar **l'entropia del sistema** i, com veurem més endavant, també les **capacitats calorífiques** a pressió i volum constants.
2. L'equació 7 ens permetrà **deduir equacions tèrmiques d'estat**.

3. Per determinar els estats d'equilibri d'un sistema termodinàmic, que està dins un **recinte rígid** i en contacte amb una **font tèrmica** (de forma que la temperatura inicial i final del sistema és la de la font), cal minimitzar la **funció de Helmholtz, expressada en termes de les variables T i V** . Per això s'imposa que les derivades parcials primeres de F en termes de la temperatura a volum constant $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ (recinte rígid) i del volum a temperatura constant $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ (recinte en contacte amb una font a temperatura constant) siguin nul·les.

1.4 Entalpia

Una altra formulació entròpica del primer principi és $TdS = dH - Vdp$. Per tant:

$$dH = TdS + Vdp \quad (8)$$

En aquest cas les **variables termodinàmiques naturals de l'entalpia H són l'entropia S i la pressió p** , i per tant $H(S,p)$. Les **propietats energètiques** en termes d'aquestes dues variables termodinàmiques naturals són **dues variables termodinàmiques d'estat ordinàries**:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (10)$$

COMENTARIS:

1. Ambdues igualtats permeten **deduir equacions tèrmiques d'estat**.
2. Per determinar els estats d'equilibri d'un sistema termodinàmic, que està dins un **recinte de parets mòbils i tèrmicament aïllat**, cal minimitzar **l'entalpia, expressada en termes de les variables S i p** . Per això s'imposa que les derivades parcials primeres de H en termes de l'entropia a pressió constant $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ (recinte mòbil) i de la pressió a entropia constant $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ (recinte aïllat tèrmicament) siguin nul·les.

1.5 Funció de Gibbs

La **funció de Gibbs o entalpia lliure** (nomenclatura utilitzada en química) és un **potencial termodinàmic** que té per **variables termodinàmiques naturals T i p** . Fou proposada pel físic nord-americà Josiah Gibbs (1839-1903) l'any 1873 i es defineix com:

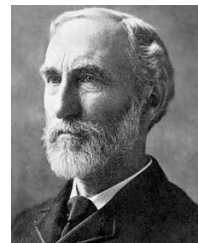
$$G = H - TS = U + pV - TS = F + pV \quad (11)$$

Derivant l'expressió anterior, i tenint en compte l'expressió (5), obtenim:

$$dG = dF + pdV + Vdp = -SdT + Vdp \quad (12)$$

Aquest resultat ens indica que les **variables naturals de G són T i p** i que les **propietats energètiques** són dues variables termodinàmiques d'estat ordinàries:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (13)$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (14)$$

COMENTARIS:

1. L'equació 13 ens permetrà determinar l'entropia del sistema i, com veurem més endavant, també les **capacitats calorífiques** a pressió i volum constants.
2. L'equació 14 ens permetrà **deduir equacions tèrmiques d'estat**.
3. Per determinar els estats d'equilibri d'un sistema termodinàmic, que està dins un **recinte de parets mòbils** i en contacte amb una **font tèrmica** (de forma que la temperatura inicial i final del sistema és la de la font), cal minimitzar la **funció de Gibbs, expressada en termes de les variables T i p**. Per això s'imposa que les derivades parcials primeres de G en termes de la temperatura a pressió constant $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ (recinte mòbil) i de la pressió a temperatura constant $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ (recinte en contacte amb una font a temperatura constant) siguin nul·les.

Fer a classe T4 part B del juliol de 2017

4. Per a un cert sistema pVT, la funció de Gibbs molar es troba descrita per la següent funció:

$$g(T, p) = (a - bT^2)p + RT \ln p$$

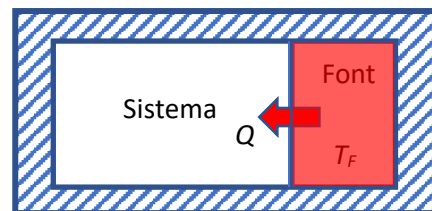
on *a* i *b* són constants positives. És cert que:

- a) $T_{\text{Boyle}} = (a/b)^{1/2}$.;
- b) L'equació tèrmica d'estat del sistema pVT és del virial, amb potències de *p*, amb tres coeficients independents de la temperatura;
- c) El segon coeficient del virial no depèn de la temperatura;
- d) El tercer coeficient del virial, en un desenvolupament en potències de *p*, és positiu;
- e) D'acord a la funció de Gibbs plantejada, no es pot determinar la temperatura de Boyle del sistema.

2. Funció de Helmholtz i segon principi.

Tot seguit formularem el segon principi en termes de la funció de Helmholtz pel cas d'un sistema que interactua tèrmicament amb una font i que es manté a volum constant.

Suposem que l'univers termodinàmic està format per un **sistema en contacte tèrmic amb una font tèrmica**, que està a una temperatura T_F , mitjançant una **paret diatèrmana**. Suposem que el sistema experimenta un **procés reversible o irreversible** en el qual la **font bescanvia una quantitat de calor Q amb el sistema**, de forma que aquest experimenta un procés entre dos estats d'equilibri, que anomenem 1 i 2. Com el sistema està en contacte tèrmic amb la font es verificarà que $T_1 = T_2 = T_F$.



Aplicant el segon principi, tot suposant que la **font cedeix calor al sistema**, tenim que la **variació d'entropia de l'univers** és:

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{FONT}} = (S_2 - S_1) - \frac{Q}{T_F} \geq 0$$

Aplicant el primer principi al sistema tenim:

$$Q = \Delta U + W = U_2 - U_1 + W$$

Combinant els dos resultats tenim:

$$(S_2 - S_1) - \frac{U_2 - U_1 + W}{T_F} \geq 0 \rightarrow T_2 S_2 - T_1 S_1 - U_2 + U_1 - W \geq 0 \rightarrow$$

$$(U_1 - T_1 S_1) - (U_2 - T_2 S_2) = F_1 - F_2 = -\Delta F \geq W$$

Si el procés és irreversible, pot haver-hi treball de dissipació $W = W_{DIL} + W_{DIS}$. Per tant, en general tenim:

$$F_1 - F_2 = -\Delta F \geq W_{DIL} + W_{DIS}$$

COMENTARIS:

1. **La màxima quantitat d'energia en forma de treball que un sistema en contacte amb una font tèrmica pot realitzar es produeix per un procés reversible** (en aquest cas isoterm i òbviament sense treball de dissipació). Aquest valor màxim, que correspondrà a treball de dilatació, és **igual a la variació de la funció de Helmholtz amb el signe canviat**.

$$F_1 - F_2 = -\Delta F = W_{isotermDIL}$$

Aquest resultat també es pot deduir a partir de la fórmula 5, imposant que la temperatura sigui constant:

$$dF = -SdT - pdV. \quad \text{Si } T = ct \rightarrow dF = -pdV = -\delta W \rightarrow$$

$$W_{isoterm} = F_1 - F_2$$

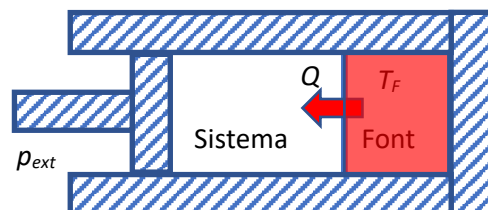
2. Qualsevol procés termodinàmic no sempre és en les condicions enunciades anteriorment (contacte amb font tèrmica i sense treball dissipatiu), pel que **en general la variació de la funció de Helmholtz amb el signe canviat no és igual al màxim treball possible que pot realitzar un sistema**.
3. **Si no hi ha treball de dissipació, i la paret que separa el sistema de la font és rígida i diatèrmana**, no hi haurà cap mena de treball. En aquest cas tindrem:

$$F_1 - F_2 = -\Delta F \geq 0 \rightarrow \Delta F \leq 0 \rightarrow F_2 \leq F_1$$

4. És a dir **qualsevol procés espontani d'un sistema que està dins un recinte rígida, en contacte amb una font tèrmica i pel que no es fa cap treball de dissipació, minimitza la funció F. Així, si el sistema està en equilibri, es verifica $\Delta F=0$ i si no ho està $\Delta F < 0$. Ara bé, mai es verificaria $\Delta F > 0$!!!**. Aquest és el criteri que s'utilitza per determinar si un determinat procés termodinàmic espontani sota aquestes condicions és o no possible i si el sistema està o no en equilibri.

3. Funció de Gibbs i segon principi.

Ara formularem el segon principi en termes de la funció de Gibbs pel cas d'un sistema que interactua tèrmicament amb una font i sobre el que es manté una pressió externa constant.



Suposarem de nou les condicions de l'apartat anterior en què un sistema termodinàmic està en **contacte tèrmic amb una font** i hi bescanvia una quantitat de **calor** Q , de forma que el sistema experimenta un procés reversible o irreversible entre dos estats d'equilibri 1 i 2. Com hem vist anteriorment:

$$(F_1 - F_2) \geq W$$

Si el procés és irreversible, pot haver-hi treball de dissipació $W = W_{DIL} + W_{DIS}$. Si a més la **pressió externa és constant** i $p_1 = p_2 = p_{ext}$, el treball de dilatació es pot expressar com: $W_{DIL} = p_2 V_2 - p_1 V_1$. Per tant, en general tenim:

$$(F_1 - F_2) \geq W_{DIL} + W_{DIS} = p_2 V_2 - p_1 V_1 + W_{DIS} \rightarrow$$

$$(F_1 + p_1 V_1) - (F_2 + p_2 V_2) = G_1 - G_2 = -\Delta G \geq W_{DIS}$$

COMENTARIS:

1. Si el **treball de dissipació és nul** $G_1 - G_2 \geq 0 \rightarrow G_1 \geq G_2 \leftrightarrow \Delta G \leq 0$
2. Si el **procés és isoterm i isobàric la funció de Gibbs es manté constant**, com es dedueix de la fórmula 12:

$$dG = -SdT + Vdp; \quad \text{Si } T = ct \text{ i } p = ct \rightarrow dG = 0 \rightarrow$$

$$\Delta G = 0 \leftrightarrow G_2 = G_1$$

3. **Qualsevol procés espontani d'un sistema que està en contacte amb una font tèrmica i sotmès a una pressió externa constant i pel que no es fa cap treball de dissipació, minimitza la funció G. Així, si el sistema està en equilibri, es verifica $\Delta G=0$ i si no ho està $\Delta G < 0$. Ara bé, mai es verificaria $\Delta G > 0$!!!**. Aquest és el criteri que s'utilitza per determinar si un determinat procés termodinàmic espontani sota aquestes condicions és o no possible i si el sistema està o no en equilibri.
4. Com els canvis d'estat d'agregació es fan **isotèrmicament i isobàricament**, $\Delta G = 0$. És a dir **el valor de la funció de Gibbs per cadascuna de les fases d'un mateix sistema termodinàmic, que coexisteixen en equilibri, és el mateix**. En un canvi d'estat d'agregació la variació de la funció de Helmholtz és:

$$G = F + pV \rightarrow F = G - pV \rightarrow \Delta F = \Delta G - p\Delta V$$

Així doncs, si $\Delta V > 0$ (per exemple, el canvi d'estat de líquid a gas o vapor) tenim que $\Delta F < 0$. Pel cas contrari ($\Delta V < 0$, per exemple el canvi d'estat de vapor a líquid) tenim que $\Delta F > 0$

5. S'utilitza per estudiar processos o **reaccions químiques** que generalment tenen lloc a pressió i temperatura constants. En aquests casos s'utilitza el criteri de què $\Delta G < 0$ per saber si una **reacció espontània és termodinàmicament viable**.

Fer a classe T3 juny 2011

3. El volum ocupat per 20 mols de CCl_4 , al transformar de líquid a vapor a la pressió atmosfèrica ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) i a la temperatura d'ebullició de 345,5 K experimenta una variació de $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Si la calor latent de canvi d'estat a aquesta pressió i temperatura és de $30 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, es pot afirmar que:

a) $\Delta U > \Delta H$; $\Delta G = 0$; $\Delta S = -1736,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; b) $\Delta F = 0$; $\Delta H = 6 \cdot 10^5 \text{ J}$; $\Delta G = 202,6 \text{ J}$; $\Delta S = 0$; c) $\Delta H = 6 \cdot 10^5 \text{ J}$; $\Delta G = 0$; $\Delta S = 1736,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $\Delta U = \Delta H$; $\Delta G = 0$; $\Delta F > 0$; e) $\Delta U > 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta G = 0$.

Fer a classe P1 del gener de 2016

P1(16 punts). Dos mols de gas ideal diatòmic a 400 K i 10 atm (estat 1) s'expandeixen irreversible i adiabàticament fins arribar a 200 K i 1 atm (estat 2). En equilibri tèrmic amb una font de 200 K, es comprimeixen de forma que la variació de la funció de Helmholtz és de 903,1 J. Des d'aquest nou estat (estat 3), s'aïlla el gas tèrmicament i se li subministra, sense que canviï el seu volum, un determinat treball elèctric fins que la seva temperatura és de 400 K (estat 4). Des d'aquest estat i en contacte amb una font a 400 K, el gas es comprimeix fins a l'estat 1. Determineu:

- El treball bescanviat pel gas en el procés 1-2.
- El volum de l'estat 3 i la variació d'entropia del gas en el procés 2-3.
- El treball elèctric subministrat al gas en el procés 3-4 i la variació d'entropia de l'univers en aquest procés.
- La variació de la funció de Gibbs en el procés 4-1 i acoteu la calor bescanviada per la font a 400 K en el procés 4-1.
- Si és possible un procés d'estrangulament Joule-Kelvin del gas des de l'estat 1 a l'estat 4. Raoneu la resposta i, si és possible, calculeu pel procés Joule-Kelvin: la variació d'entropia, la variació de la funció de Helmholtz i la variació de la funció de Gibbs.

SOLUCIÓ: a) 8314,5 J; b) $V_3 = 25 \text{ l}$; $\Delta S_{23} = -4,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; c) $W_{\text{elec}} = -8314,5 \text{ J}$; $\Delta S_U = 28,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $\Delta G_{41} = 8899 \text{ J}$; $Q_{\text{font}} \geq 8899 \text{ J}$; e) GAS IDEAL; $T_1 = T_4$ amb $p_4 < p_1$ SI; $\Delta S_{14} = 22,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta F_{14} = \Delta G_{14} = -8899 \text{ J}$

4. Relacions de Maxwell

Es tracta d'unes equacions deduïdes pel físic escocès James Clerk Maxwell (1831-1879), que publicà en el seu influent llibre de termodinàmica *Theory of Heat* de l'any 1871. En aquestes fórmules se substitueixen les derivades parcials, on apareix l'entropia, per unes altres on hi ha variables termodinàmiques que es poden mesurar (i, per tant, controlar) fàcilment.



La deducció es basa en la condició de Schwarz per les derivades segones creuades, que afirma que per una funció qualsevol de dues variables $z=f(x,y)$ es verifica que:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) \right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) \right]_x$$

Aplicant aquest resultat pel cas de l'energia interna expressada en les seves variables naturals $U(S,V)$ i tenint en compte les fórmules 2 i 3, obtenim la **1a relació de Maxwell**:

$$\left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \right]_S \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad (15)$$

Aquesta equació també es pot expressar com:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S$$

És a dir, es poden determinar els canvis de la pressió d'un sistema respecte de l'entropia a volum constant fent experiments en què aïllant tèrmicament el sistema ($\Delta S = 0$) es mesuren els canvis de temperatura respecte del volum (amb el signe canviat).

Fent el mateix per l'entalpia $H(S,p)$ i tenint en compte les fórmules 9 i 10, obtenim la **2a relació de Maxwell**:

$$\left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) \right]_S \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \quad (16)$$

Aquesta equació també es pot expressar com:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$$

És a dir, es poden determinar els canvis del volum d'un sistema respecte de l'entropia a pressió constant fent experiments en què aïllant tèrmicament el sistema ($\Delta S = 0$) es mesuren els canvis de temperatura respecte de la pressió.

Fent el mateix per la funció de Helmholtz $F(T,V)$ i tenint en compte les fórmules 6 i 7, obtenim la **3a relació de Maxwell**:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (17)$$

És a dir la variació de l'entropia respecte del volum a temperatura constant és la derivada de la pressió respecte de la temperatura a volum constant.

Fent el mateix per la funció de Gibbs $G(T,p)$ i tenint en compte les fórmules 13 i 14, obtenim la **4a relació de Maxwell**:

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (18)$$

És a dir la variació de l'entropia respecte de la pressió a temperatura constant és la derivada del volum respecte de la temperatura a pressió constant (amb el signe canviat).

Fer a classe T9 part B juliol de 2017

9. A l'empresa Ailiketermosa es dediquen a l'estudi de les propietats tèrmiques dels materials. Han sintetitzat un nou material per a un client a qui li interessa conèixer experimentalment el comportament isocòric, sota canvis de pressió, de l'entropia del material. Si disposeu d'un recinte tèrmicament aïllat amb un èmbol, un manòmetre i un termòmetre, és cert que:

a) No és possible subministrar aquesta informació perquè no disposen d'un entropímetre per mesurar l'entropia.; b) És possible fer aquest experiment, però primer, amb el manòmetre i el termòmetre s'ha de construir un entropímetre.; c) És possible obtenir la informació demanada realitzant un experiment adiabàtic reversible en el qual avaluem els canvis de temperatura experimentats pel material sota canvis de volum.; d) No és possible obtenir la informació demanada perquè no podem mesurar l'entropia del material.; e) És possible obtenir la informació demanada realitzant un experiment adiabàtic reversible en el qual avaluem els canvis de temperatura experimentats pel material sota canvis de pressió.

Regles mnemotècniques (treball individual de l'estudiant)

1. Seguirem el criteri que en les quatre relacions la variable que es deriva, en la derivada parcial de l'esquerra de l'equació, sempre és l'entropia S :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_B = (\text{signe}) \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_D$$

2. A la derivada de l'esquerra la variable A respecte la qual es deriva S només pot ser p o V . La variable B que es manté constant pot ser p , V o T . Lògicament B és diferent de A .

3. A la derivada parcial de la dreta T sempre apareix com a variable respecte la que es deriva, de forma que S i T estan en disposició diagonal TS .
4. A la derivada parcial de la dreta C es complementa amb A , de forma que si A és V , C és p i viceversa. Observem també que C i A formen una disposició diagonal del tipus pV .
5. A la derivada parcial de la dreta la variable D que es manté constant és de naturalesa diferent de B . Així, si B és p o V (tipus mecànic), D serà S (tipus tèrmic), mentre que si B és T (tipus tèrmic), D serà p o V (tipus mecànic).
6. El signe és tal que si a la derivada de l'esquerra A és p serà negatiu i si és V , és positiu.

5. Equacions TdS

Com veurem més endavant aquestes equacions ens permetran calcular variacions d'entropia per qualsevol sistema pVT , determinar-ne la màxima calor bescanviada i deduir-ne les equacions de les adiabàtiques reversibles.

5.1 Primera equació amb variables independents T, V

Si elegim T i V com les variables independents amb les quals expressem l'energia interna, i fent ús de la següent formulació entròpica del primer principi $TdS = dU + pdV$, tenim:

$$TdS = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Si expressem l'entropia en termes de les variables independents temperatura i volum $S(T, V)$ i determinem dS en termes de les seves derivades parcials, obtenim:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Substituint en l'expressió anterior s'arriba al resultat següent:

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

T i V són variables independents. Per tant, si es considera un **procés isocòric** i es té en compte la 3a relació de Maxwell, s'obté:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (19)$$

Observem que aquesta és una re-definició de la capacitat calorífica a volum constant en termes de l'entropia. De la mateix forma, si es considera un **procés isoterm**, s'obté:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \end{aligned} \quad (20)$$

Aquesta equació és molt important, ja que permet expressar la derivada de l'energia interna respecte del volum a temperatura constant, que havíem vist al tema 3, en termes de derivades parcials de variables ordinàries.

La corresponent **equació TdS** en termes de la capacitat calorífica o la calor molar és:

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = n c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (21)$$

5.2 Segona equació amb variables independents T, p

Si elegim T i p com les variables independents amb les quals expressem l'entalpia, i fem ús de la següent formulació entròpica del primer principi $TdS = dH - Vdp$, tenim:

$$TdS = dH - Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp - Vdp = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

Si expressem l'entropia en termes de les variables independents temperatura i pressió $S(T, p)$ i determinem dS en termes de les seves derivades parcials, es dedueix:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

Substituint en l'expressió anterior s'obté:

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

T i p són variables independents. Per tant, si es considera un **procés isobàric** i es té en compte la 4^a relació de Maxwell, obtenim:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (22)$$

Aquesta és una re-definició de la capacitat calorífica a pressió constant en termes de l'entropia. De la mateixa forma, si es considera un **procés isoterm**, s'obté

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (23)$$

Aquesta equació és molt important, ja que permet expressar la derivada de l'entalpia respecte de la pressió a temperatura constant, que havíem vist al tema 3, en termes de derivades parcials de variables ordinàries.

La corresponent **equació TdS** en termes de la capacitat calorífica o la calor molar és:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = n c_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (24)$$

6. Utilitat de les equacions TdS

6.1 Equació de Mayer generalitzada

Al tema 4 vam deduir que la relació de Mayer generalitzada era:

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \alpha V$$

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ és el coeficient de dilatació isobàric. Si tenim en compte la fórmula 20, la relació de Mayer és:

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \alpha V = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \alpha V$$

Com el coeficient piezotèrmic és $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, tenim que la relació de Mayer generalitzada és:

$$C_p = C_V + \alpha \beta p V T$$

Si considerem l'expressió $\alpha = p \beta \chi_T$, que vam deduir al tema 2 i que relaciona els coeficients piezotèrmic i de dilatació isobàric amb la compressibilitat isoterma $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, finalment obtenim l'expressió de la relació generalitzada de Mayer:

$$C_p = C_V + \frac{\alpha^2}{\chi_T} V T$$

L'expressió en termes de les calors molars és:

$$c_p = c_V + \frac{\alpha^2}{\chi_T} v T$$

6.2 Coeficient de Joule-Kelvin

Al tema 4 vam definir el coeficient de Joule-Kelvin com $\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

Si tenim en compte la relació cíclica:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$

Per tant, el coeficient de Joule-Kelvin és:

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{C_p}$$

Si considerem la fórmula 23 el coeficient de Joule-Kelvin s'expressa com:

$$\mu_{JK} = -\frac{V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p}$$

Finalment, com el coeficient de dilatació isobàric és $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, obtenim el coeficient de Joule-Kelvin en termes de la capacitat calorífica i la calor molar.

$$\mu_{JK} = -\frac{V - VT\alpha}{C_p} = -\frac{V(1 - \alpha T)}{C_p} = -\frac{v(1 - \alpha T)}{c_p}$$

6.3 Càlcul de variacions d'entropia per qualsevol sistema pVT

Les equacions TdS ens permeten determinar les variacions d'entropia per qualsevol sistema termodinàmic a partir de les expressions:

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV = nc_v \frac{dT}{T} + n \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = nc_p \frac{dT}{T} - n \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

Integrant ambdues equacions entre dos estats 1 i 2, tenim:

$$\Delta S_{12} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v dT}{T} + n \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

$$\Delta S_{12} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} - n \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

Ambdues equacions generalitzen les expressions que vam deduir al tema 6 per un gas ideal amb c_v i c_p constants. Efectivament, com $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{nR}{v}$ i $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$, tenim que:

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

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

6.4 Determinació de les equacions de les adiabàtiques reversibles

Les equacions de les adiabàtiques reversibles per qualsevol sistema termodinàmic s'obtenen imposant a les fórmules anteriors la **condició $dS=0$** .

Així, per exemple, per un **gas ideal** s'obtenen fàcilment les equacions de les adiabàtiques reversibles (amb c_v i c_p constants) deduïdes al tema 4 (**treball autònom de l'estudiant**):

$$dS = 0 = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightarrow c_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

$$dS = 0 = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} \rightarrow c_p \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p}$$

Com per un gas ideal tenim que $c_p = c_v + R \rightarrow R = c_p - c_v$ i $\gamma = c_p/c_v$, la primera equació es pot escriure com:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{c_v} \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{c_p - c_v}{c_v} \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

Si integrem entre dos estats d'equilibri, tot suposant que γ és constant, obtenim una de les equacions que vam deduir al tema 4:

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = 0$$

$$\rightarrow \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\right] = 0 \rightarrow \left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1} = 1 \rightarrow TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1} = \text{ct}$$

D'altra banda, si dividim la segona equació TdS per la primera, tenim:

$$\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Si integrem entre dos estats d'equilibri, tot suposant que γ és constant, obtenim una de les equacions deduïdes al tema 4:

$$\int_{V_0}^V \gamma \frac{dV}{V} + \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = 0 \rightarrow \gamma \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = 0$$

$$\rightarrow \ln\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^\gamma\right] = 0 \rightarrow \left(\frac{p}{p_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^\gamma = 1 \rightarrow pV^\gamma = p_0V_0^\gamma = \text{ct}$$

6.5 Càlcul de la calor bescanviada en un procés reversible

Al tema 6 vam veure que la calor bescanviada de forma reversible és la màxima possible. Aquesta calor es determina integrant qualsevol de les equacions TdS:

$$Q_{\text{màx}} = Q_{\text{rev}} = \int \delta Q_R = \int T dS = n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT + n \int_{v_1}^{v_2} T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv =$$

$$= n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT - n \int_{p_1}^{p_2} T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

6.6 Exemple d'aplicació: gas de Clausius

Al tema 2 vam introduir l'equació d'estat d'un gas de Clausius, que en termes del volum molar s'expressa com: $p(v - b) = RT \leftrightarrow p(V - nb) = nRT$.

6.6.1 Equació de Mayer generalitzada

La relació de Mayer generalitzada en termes de les calors molars és:

$$c_p = c_V + \frac{\alpha^2}{\chi_T} vT$$

El coeficient de dilatació isobàric és: $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$.

Aïllant el volum en l'equació d'estat d'un gas de Clausius, tenim:

$$v = \frac{RT}{p} + b \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \rightarrow \alpha = \frac{R}{pv}$$

A més, el coeficient de compressibilitat és:

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v} \left(-\frac{RT}{p^2}\right) = \frac{RT}{vp^2}$$

Així doncs, la relació de Mayer queda:

$$c_p = c_V + \frac{R^2}{p^2 v^2} \frac{vp^2}{RT} vT = c_V + R$$

Que és el mateix resultat que obteníem pel cas d'un gas ideal.

6.6.2 Coeficient de Joule-Kelvin

Hem deduït que el coeficient de Joule-Kelvin és: $\mu_{JK} = -\frac{v(1-\alpha T)}{c_p}$. Com el coeficient de dilatació isobàric és $\alpha = \frac{R}{pv}$, tenim:

$$\mu_{JK} = -\frac{v(1-\alpha T)}{c_p} = -\frac{v}{c_p} \left(1 - \frac{RT}{pv}\right) = -\frac{v}{c_p pv} (pv - RT) = -\frac{v}{c_p pv} pb = -\frac{b}{c_p}$$

És a dir el **coeficient de Joule-Kelvin és constant i negatiu** (ja que b és positiu). Per tant, el model de Clausius prediu un escalfament per qualsevol expansió de Joule-Kelvin.

6.6.3 Variacions d'entropia

És fàcil veure que per un gas de Clausius la pressió i la derivada primera de la pressió respecte de la temperatura a volum constant són respectivament:

$$p = \frac{RT}{v-b} ; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

Per tant, la primera equació TdS per un gas de Clausius, en termes de la capacitat calorífica C_V o la calor molar c_V és:

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV = C_V dT + \frac{RT}{v-b} dV = nc_V dT + \frac{nRT}{v-b} dv$$

Si la calor molar no depèn de la temperatura, la variació d'entropia entre dos estats 1 i 2 és:

$$\Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_V dT}{T} + \int_{v_1}^{v_2} \frac{nR}{v-b} dv = nc_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{v_2-b}{v_1-b}\right)$$

6.6.4 Equació de les adiabàtiques reversibles

Si imposem que la variació d'entropia sigui nul·la, tenim:

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} = 0 &= nc_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{v_2-b}{v_1-b}\right) \rightarrow \ln\left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_V} \left(\frac{v_2-b}{v_1-b}\right)^R\right] = 0 \\ &\rightarrow T_2(v_2-b)^{R/c_V} = T_1(v_1-b)^{R/c_V} \rightarrow T(v-b)^{R/c_V} = \text{constant} \end{aligned}$$

Com $c_p = c_V + R \rightarrow R = c_p - c_V$. A més, com $\gamma = c_p/c_V$, tenim que en aquest cas l'equació de les adiabàtiques reversibles és:

$$T(v-b)^{R/c_V} = T(v-b)^{(c_p-c_V)/c_V} = \text{constant} \rightarrow T(v-b)^{(\gamma-1)} = \text{constant}$$

Aquesta equació, expressada en termes del volum total V, és

$$T(V-nb)^{(\gamma-1)} = \text{constant}$$

Observem que l'expressió és semblant a la d'un gas ideal: $TV^{\gamma-1} = \text{constant}$.

6.6.5 Càlcul de la derivada $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ i de les variacions d'energia interna

Aplicant la fórmula 20 tenim:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{RT}{v-b} - p = p - p = 0$$

És a dir, un gas de Clausius també verifica la llei de Joule, que com vam explicar al tema 4, també verifiquen els gasos ideals i que afirma que **l'energia interna d'un gas és funció exclusiva de la temperatura** $U = U(T)$. Per tant, la variació d'energia interna entre dos estats 1 i 2 només depèn de les temperatures T_1 i T_2 : $\Delta U_{12} = n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$

6.6.6 Càlcul de la derivada $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ i de les variacions d'entalpia

Aplicant la fórmula 23 tenim:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nRT}{p} + nb - T \frac{nR}{p} = nb$$

En aquest cas les variacions d'entalpia d'un gas de Clausius també depenen de les pressions:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = nc_p dT + nb dp \rightarrow$$

$$\Delta H_{12} = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + n \int_{p_1}^{p_2} b dp \rightarrow \Delta H_{12} = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + nb(p_2 - p_1)$$

6.7 Exemple d'aplicació: gas de van der Waals (treball autònom de l'estudiant)

6.7.1 Variació d'entropia

Al tema 2 vam introduir l'equació d'estat d'un gas de van der Waals, que en termes del volum molar s'expressa com: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$. En aquest cas la pressió i la derivada primera de la pressió respecte de la temperatura a volum constant són:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}$$

Per tant, la primera equació TdS per un gas de van der Waals, en termes de la capacitat calorífica C_V o la calor molar c_V és igual que la d'un gas de Clausius:

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV = C_V dT + \frac{RT}{v - b} dV = nc_V dT + \frac{nRT}{v - b} dv$$

Si la calor molar no depèn de la temperatura, la variació d'entropia entre dos estats 1 i 2 és:

$$\Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_V dT}{T} + \int_{v_1}^{v_2} \frac{nR}{v - b} dv = nc_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right)$$

6.7.2 Equació de les adiabàtiques reversibles

Si a l'expressió anterior imposem que la variació d'entropia entre els dos estats sigui nul·la tenim:

$$\Delta S_{12} = 0 = nc_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right) \rightarrow \ln\left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_V} \left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right)^R\right] = 0$$

$$\rightarrow T_2(v_2 - b)^{R/c_V} = T_1(v_1 - b)^{R/c_V} \rightarrow$$

$$T(v - b)^{R/c_V} = \text{constant}$$

6.7.3 Càlcul de la derivada $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ i de les variacions d'energia interna

Aplicant la fórmula 20 tenim:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2} = \frac{n^2}{V^2} a$$

És a dir, per un gas de van der Waals l'energia interna depèn de la temperatura i el volum. Per tant, les variacions d'energia interna entre dos estats són:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = nc_V dT + \frac{n^2}{V^2} a dV \rightarrow$$

$$\Delta U_{12} = n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT + an^2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT + an^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

6.7.4 Altres propietats Per determinar les altres propietats cal fer la derivada $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, que en el cas d'un gas de van der Waals és aparatosa.

Fer a classe P3 del gener de 2016

P3(17 punts). La funció de Helmholtz molar per a un sistema pVT en estat líquid a molt baixes temperatures, ve donada per:

$$f(T, v) = cT(1 - \ln T) + \frac{v}{k} \left[\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) - 1 - aT \right] - s_0 T + u_0$$

on $c=R$, $k=10^{-4} \text{ atm}^{-1}$, $a=2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $v_0=0.1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, i s_0 i u_0 són constants positives. Determineu:

a) L'equació tèrmica d'estat.

b) L'entropia molar $s(T, p)$.

Tenim 1 mol d'aquest sistema a 5 K i 1atm (estat 1) en un recipient rígid i adiabàtic. Mitjançant una resistència elèctrica, augmentem la temperatura fins a 10 K (estat 2). Determineu:

c) La pressió de l'estat 2.

d) El canvi d'entropia del sistema i de l'Univers en aquest procés 1-2.

A la temperatura i la pressió corresponents a l'estat 2, mitjançant una expansió isoterma i isobàrica, el sistema canvia de líquid a vapor, tot just fins que no hi ha excés de líquid (estat 3). A l'estat vapor, l'entalpia i l'entropia molars es poden expressar com

$$h(T, p) = (c + 3R)T + bp + h_0$$

$$s(T, p) = (c + 3R)\ln T - R \ln p + s_0$$

on $b=0.05 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ i h_0 és una constant. Determineu:

e) Els canvis d'entropia i d'energia de Gibbs del sistema en el procés 2-3.

SOLUCIÓ: a) $pk + \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = aT$; b) $s(T, p) = c \ln T + \frac{v_0}{k} a e^{(aT-kp)} + s_0$; c) 11 atm; d) $\Delta S_U = \Delta S_{12} = 5,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; e) $\Delta S_{23} = 17,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G_{23} = 0$

Fer a classe P3 del gener de 2015

P3(17 punts). Dos mols d'un sistema simple pVT es troben inicialment en l'estat 1 ($T_{\text{Boyle}}=600 \text{ K}$; 1l). Sabem que la seva funció de Helmholtz molar és:

$$f(T, v) = -RT \ln v + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{RT}{v} + A$$

on A , a , $b=0,05 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ són constants i que $c_v=2,5R$. Des de l'estat 1, en un recinte adiabàtic, el sistema experimenta una expansió Joule-Gay Lussac fins a un nou estat, estat 2 (T_2 ; $V_2=2V_1$). A continuació, experimenta una compressió adiabàtica reversible fins que la temperatura torna a ser la temperatura de Boyle (estat 3). Des de l'estat 3, en contacte amb una font tèrmica a la temperatura T_{Boyle} , el sistema es comprimeix molt lentament fins a un volum d'1 l (estat 1). Determineu:

a) L'equació tèrmica d'estat del sistema pVT, fent aparèixer explícitament el nombre de mols.

b) La constant a .

c) La temperatura de l'estat 2.

d) L'increment de l'entropia de l'Univers en el cicle.

e) Si aquest cicle verifica l'enunciat de Kelvin-Planck. Raoneu clarament la resposta, enunciant prèviament l'enunciat de Kelvin-Planck.

SOLUCIÓ: a) $pV = nRT \left\{ 1 + \left[b - \frac{a}{RT} \right] \frac{n}{V} \right\}$; b) $2,5 \text{ atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^2$; c) 588 K; d) $11,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; e) NO. És un cicle anti-horari irreversible i Kelvin-Planck fa referència a cicles horaris amb una única font de temperatura.

Fer a classe P3 del juny de 2016

P3 (20 punts). Un gas real ve descrit per la funció de Helmholtz molar:

$$f(T, v) = f_0 + cT - \frac{1}{av} - Ts_0 - cT \ln T - RT \ln(v - b)$$

on f_0 , $c=2R$, $a=1 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^2$, $b=0,03 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ i $s_0=R$, són constants. Determineu:

a) L'equació tèrmica d'estat del gas real.

Un mol d'aquest gas que es troba inicialment ocupant un volum d'2 l (Estat 1), en equilibri tèrmic amb una font tèrmica de temperatura $T_1=500 \text{ K}$ i evoluciona en contacte amb la font, fins a un Estat 2 de volum 4 l i bescanviant al llarg del procés una calor de 2500 J. A continuació, el gas experimenta una expansió adiabàtica reversible fins a un estat 3 de temperatura 250 K. Des d'aquest estat i en contacte amb una font tèrmica de 250 K es comprimeix el gas fins arribar a l'Estat 4. Per tancar el cicle es realitza finalment una compressió adiabàtica reversible. Determineu:

b) Si el procés 1-2 és reversible o irreversible raonant i justificant la resposta.

c) La cota superior per a la calor bescanviada per la font de 250 K i per al treball bescanviat pel gas en el cicle.

d) La variació de la funció de Helmholtz en el procés 1-2.

e) La calor molar a volum constant del gas real.

SOLUCIÓ: **a)** $(p+(1/av^2))(v-b)=RT$; **b)** IRREV.; **c)** $[Q_{34}]_{\text{REV}}=-1456,6; 1456,6 \text{ J} \leq [Q_{\text{Font},T_2}] < Q_{12}=2500 \text{ J}$; **d)** $\Delta F_{12}=-2887,8 \text{ J}$; **e)** $c_v=c=2R$.

P3 del gener de 2019

P3 (14 punts). La calor molar a volum constant de l'alumini sòlid a baixes temperatures ($T \ll 400 \text{ K}$) és $c_v = kRT^3$, on k és una constant i R la constant universal dels gasos. Sabem que:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = bv - c; \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = a; \text{ on } a, b \text{ i } c \text{ són constants positives, determineu:}$$

a) L'energia interna molar i l'entropia molar, ambdues en funció de les variables T i v .

b) La funció de Helmholtz molar en variables naturals.

c) L'equació tèrmica d'estat de l'alumini sòlid a baixes temperatures.

Un mol d'alumini sòlid, inicialment a 20 K i 1 l (estat 1), experimenta una expansió isoterma a 20 K fins que el volum arriba a 1,5 l (estat 2) i posteriorment, al llarg d'un procés isocòric, es refreda fins a una temperatura de 10 K (estat 3). A 10 K, de forma reversible, arriba al volum inicial (estat 4) i tanca el cicle amb una altra transformació isocòrica descrivint un cicle de Stirling. Calculeu (**justificant bé tots els passos**):

d) El rendiment del cicle, indicant clarament el procediment de càlcul.

e) La variació d'entropia molar de les fonts tèrmiques de 20 K (procés 1-2) i 10 K (procés 3-4) si la constant a val $50 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solució. **a)** $u(T, v) = \frac{kRT^4}{4} + \frac{bv^2}{2} - cv + u_0$; $s(T, v) = \frac{kRT^3}{3} + av + s_0$; **b)** $f(T, v) = -\frac{kRT^4}{12} + \frac{bv^2}{2} - cv - avT - s_0T + u_0$; **c)** $p = bv + aT + c$ **d)** $\eta = 0,5$; **e)** $\Delta S(20 \text{ K}) = -2534,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -\Delta S(10 \text{ K})$.

TEMA 7

POTENCIALS TERMODINÀMICS

Enunciats de qüestions i problemes d'exàmens

Qüestions d'exàmens

T1 del juny de 2011. Solució a

1. L'energia interna molar i l'entropia molar d'un gas real són, respectivament, $u(T,v) = u_0 + aT - (b/v)$ i $s(T,v) = s_0 + a \ln T + c \ln v$ on u_0 , s_0 , a , b i c són constants. És cert que:

- a) L'equació tèrmica d'estat és $(p + (b/v^2))v = kT$, on k és una constant; b) La calor molar a volum constant és $4a$; c) L'equació tèrmica d'estat és $(p + (b/v^2))v = kT$, on k és una constant; d) L'equació de les adiabàtiques irreversibles és $TV^{c/a} = K$, amb K constant; e) La calor molar a volum constant és $(2a+b)$.

T2 del juny de 2011. Solució d

2. Un mol de gas ideal està contingut en un recipient de parets diatèrmanes en contacte permanent amb una font a temperatura T_0 . El recipient disposa d'un èmbol mòbil sotmès a una pressió externa inicial P_0 , trobant-se el gas en un estat d'equilibri termodinàmic (estat 1). Reduïm la pressió externa a un valor $P_0/2$ i el gas arriba a un segon estat d'equilibri termodinàmic (estat 2). Finalment, modifiquem la pressió externa fins a un valor P_0 arribant el gas a un nou estat d'equilibri (estat 3). És cert que:

- a) El gas ha realitzat un cicle format per dos processos isotèrmics.; b) $W_{12} = -2W_{23}$.; c) La calor bescanviada per la font al llarg del cicle es nul·la.; d) $[E_{\text{no util}}]_{12} + [E_{\text{no util}}]_{23} = 0,5RT_0$, on R és la constant dels gasos.; e) $\Delta F_{12} + \Delta F_{23} = W_{\text{cicle}}$.

T3 del juny de 2011. Solució c

3. El volum ocupat per 20 mols de CCl_4 , al transformar de líquid a vapor a la pressió atmosfèrica ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) i a la temperatura d'ebullició de $345,5 \text{ K}$ experimenta una variació de $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Si la calor latent de canvi d'estat a aquesta pressió i temperatura és de $30 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, es pot afirmar que:

- a) $\Delta U > \Delta H$; $\Delta G = 0$; $\Delta S = -1736,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; b) $\Delta F = 0$; $\Delta H = 6 \cdot 10^5 \text{ J}$; $\Delta G = 202,6 \text{ J}$; $\Delta S = 0$; c) $\Delta H = 6 \cdot 10^5 \text{ J}$; $\Delta G = 0$; $\Delta S = 1736,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $\Delta U = \Delta H$; $\Delta G = 0$; $\Delta F > 0$; e) $\Delta U > 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta G = 0$.

T5 del gener de 2012. Solució c

5. És cert que:

- a) La variació de la Funció de Helmholtz representa l'energia disponible pel sistema en forma de treball.
b) Quan el gel a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ i 1 atm (estat 1) experimenta un procés isobàric fins a 10°C (estat 2), la variació de la Funció de Gibbs entre ambdós estats és nul·la.
c) La calor molar a volum constant és una funció d'estat intensiva.
d) El treball al llarg d'un procés adiabàtic entre dos estats d'equilibri correspon a la variació de la Funció de Gibbs entre aquests estats.
e) No n'hi ha cap sentència certa.

T4 del juny de 2012. Solució c

4. Quina de les següents afirmacions és certa?

- a) En un procés d'expansió adiabàtica d'un gas arbitrari contra el buit, les seves temperatures inicial i final són iguals.
b) La calor latent de canvi d'estat d'agregació i la calor específica a pressió constant són magnituds intensives mentre que el coeficient piezotèrmic és una magnitud extensiva.
c) En un procés isoterm d'un gas ideal, les variacions de les funcions de Helmholtz i de Gibbs són iguals.
d) En qualsevol procés irreversible, la variació d'entropia d'un gas arbitrari és sempre positiva.
e) La calor bescanviada per qualsevol gas en un procés contra una pressió externa constant és sempre la variació de la seva entalpia.

T4 del gener de 2013. Solució c

4. Un gas de Clausius $[p(v - b) = RT]$, inicialment en un estat d'equilibri a $300,0 \text{ K}$ i 10 atm , experimenta un procés Joule-Kelvin fins a un estat on la pressió es d'1 atm. Tenint en compte que el covolum, b , és $0,2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ i que $c_v = 3R$, la temperatura de l'estat final és:

- a) $300,0 \text{ K}$.; b) $292,7 \text{ K}$.; c) $305,5 \text{ K}$.; d) $294,5 \text{ K}$.; e) $307,3 \text{ K}$.

T1 del gener de 2014. Solució e

1. Considerem un gas real de Mary Delwarrior, d'equació d'estat $Pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P$ amb a i b constants. Una certa quantitat d'aquest gas es troba en un recinte de parets diatèrmanes, en contacte amb una font tèrmica ($T_0 = \text{cte}$). El recinte està tancat per un èmbol mòbil sotmès a una pressió P_0 . Mantenint aquestes condicions, es subministra una quantitat de treball elèctric al gas. Es pot afirmar que:

- a) El volum del gas augmenta en el procés.; b) L'increment d'entropia de la font tèrmica és negativa.; c) La variació de la funció de Helmholtz en el procés es igual al treball elèctric subministrat al gas.; d) La variació de l'entropia del gas es positiva.; e) La variació de la funció de Gibbs es nul·la.

T6 del gener de 2015. Solució d

6. Un gas ideal experimenta un procés d'expansió en contacte amb una font tèrmica T_0 , des de l'estat 1 fins l'estat 2. És fals que:

- a) $\Delta S_{12} > 0$; b) $\Delta U_{12} = \Delta H_{12} = 0$; c) $W_{12} \neq 0$; d) $\Delta F_{12} = \Delta G_{12} > 0$; e) $-\Delta F_{12} \geq W_{12}$

T3 part A del juliol de 2015. Solució e

3. Per a un sistema pVT, podem afirmar que:

- a) La calor molar a pressió constant es pot expressar com: $C_p = T \left[\frac{\partial Q}{\partial T} \right]_p$; b) La calor molar a volum constant es pot expressar com: $C_v = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_p$; c) Les variables naturals de la funció de Helmholtz són (T,p); d) Les variables naturals de la funció de Gibbs són (T,v); e) La calor molar a pressió constant es pot expressar com: $C_p = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_p$.

T5 part A del juliol de 2015. Solució e

5. En un sistema simple pVT, és cert que:

- a) L'increment de l'energia interna sempre és el treball fet per l'entorn sobre el sistema.; b) L'increment de l'entalpia sempre és la calor bescanviada pel sistema.; c) L'increment de la funció de Gibbs és el treball isotèrmic fet per l'entorn sobre el sistema.; d) L'increment de la funció de Helmholtz és el treball fet pel sistema sobre l'entorn.; e) L'increment de la funció de Gibbs en un canvi d'estat d'agregació és nul.

T9 part B del juliol de 2015. Solució d

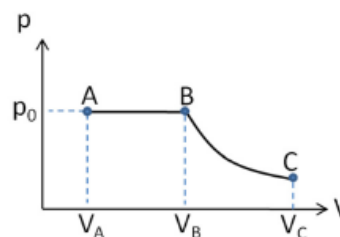
9. Es disposa de un mol de gas de Clausius $p(v-b) = RT$, on $b = 0,24 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'entalpia molar d'aquest gas és $h(p,T) = c_p T + bp + h_0$ i la seva entropia molar és $s(p,T) = s_0 + c_p \ln T - R \ln p$ ($c_p = 3R$, $s_0 = 2 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $h_0 = 5 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Per a escalfar el gas es proposen dos experiments: un experiment Joule-Kelvin (procés A) i una compressió adiabàtica reversible (procés B) que parteixen del mateix estat inicial (500K, 50 atm) i en els que experimenten una variació de pressió de 10 atm. És cert que:

- a) La temperatura final en el procés A és més alta que en el procés B.; b) La temperatura final del procés A és 531 K.; c) La temperatura final del procés B és 510 K.; d) La temperatura final al procés B és més alta que en el procés A.; e) És impossible que un procés reversible i un altre irreversible tinguin la mateixa variació de pressió.

T10 part B del juliol de 2015. Solució d

10. Un sistema simple pVT, en el que es verifica $H(T)$, experimenta un procés isotèrmic consistent en dos subprocessos: 1) canvi d'estat d'agregació d'A a B i 2) expansió isoterma en contacte amb una font a T_0 , segons la Llei de Boyle, fins a l'estat C. El sistema bescanvia amb la font, en el tram BC, una calor Q_0 . La variació de la Funció de Gibbs durant tot el procés ABC és:

- a) $\Delta G = 0$; b) $\Delta G = |Q_0|$; c) $\Delta G = |Q_0| - nRT_0 \left(1 - \frac{V_C}{V_B} \right)$;
d) $\Delta G = -|Q_0|$; e) $\Delta G = |Q_0| - nRT_0$.

**T1 del gener de 2016. Solució d**

1. El gas real de Ieronimus Masscup-Kapput verifica l'equació tèrmica d'estat molar del mateix nom ($pv^2 = KTv - a$; K i a són constants positives), en un ampli rang de pressions i temperatures. És cert que:

- a) En una expansió isoterma, la seva energia interna no es modifica.; b) L'energia interna només depèn de la pressió.; c) El coeficient de dilatació tèrmic és funció exclusiva de la temperatura.; d) Al llarg d'una expansió isoterma, l'energia interna augmenta.; e) Les capacitats a pressió i a volum constant són funcions exclusives de la temperatura.

T6 del gener de 2016. Solució c

6. Un mol de CCl_4 es troba en estat vapor a la pressió de saturació (sense excés de líquid), a una pressió reduïda de 0,5, en un recipient amb un èmbol mòbil en equilibri mecànic, sotmès a una pressió externa constant i en equilibri tèrmic amb una font de temperatura T . Si mitjançant una màquina tèrmica s'extreu la calor necessària per liquar tot el vapor (que es pot considerar gas ideal) és cert que:

a) La variació de l'entalpia del CCl_4 és 30900 J.; b) La variació d'entropia del CCl_4 és $61,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.; c) La variació de la funció de Helmholtz del CCl_4 és positiva.; d) La variació de la funció de Gibbs del CCl_4 és positiva.; e) La variació d'entropia de l'univers (màquina tèrmica i font) serà nul·la.

Dades: Calor de vaporització del CCl_4 $L(\text{J/mol})=30900$; $P_{\text{crítica}}(\text{atm})=45,0$; $T_{\text{crítica}}(\text{K})=556,3$; densitat del líquid $d(\text{g/cm}^3)=1,63$; Massa molecular: 153,82 g/mol.

T1 part A del juliol de 2016. Solució d

1. Un gas real experimenta un procés d'estrangulament Joule-Kelvin des d'un estat 1 (P_1, T_1) fins a un estat 2 (P_2, T_2). Es pot afirmar que:

a) La temperatura T_2 sempre és diferent de la temperatura T_1 .; b) Si $T_2=T_1$ es pot calcular la calor bescanviada pel gas mitjançant $Q= T_2 \cdot \Delta S_{12}$.; c) Si $T_2=T_1$ la variació de la Funció de Helmholtz serà positiva.; d) La variació de la funció de Gibbs serà $\Delta G=-T_2 S_2+T_1 S_1$.; e) La temperatura T_2 serà superior a T_1 sempre que el coeficient Joule-Kelvin a l'estat inicial sigui negatiu.

T3 part A del juliol de 2016. Solució d

3. Un sistema pVT es troba a l'estat 1 ($T_1, p_1, 1 \text{ l}$). Des d'aquest estat experimenta un procés adiabàtic irreversible fins l'estat 2 ($T_2, p_2, 1,5 \text{ l}$). A continuació experimenta una compressió adiabàtica reversible fins a l'estat 3 (T_1, p_3, V_3). Des de l'estat 3 es tanca el cicle mitjançant una compressió isoterma en la que cedeix Q a la font tèrmica. És cert que:

a) El cicle és impossible perquè no verifica l'enunciat de Kelvin-Planck.; b) El treball fet per l'entorn sobre el sistema en el cicle és l'increment de la funció de Helmholtz en l'etapa 3-1.; c) La calor bescanviada pel sistema en el cicle és l'increment de la funció de Helmholtz en l'etapa 3-1.; d) $\Delta S_{\text{UNIVERS}}=-Q/T_1$.; e) La calor bescanviada pel sistema en el cicle és l'increment de la funció de Gibbs en l'etapa 3-1.

T5 part A del juliol de 2016. Solució d

5. En un canvi d'estat d'agregació d'un sistema pVT, es verifica que:

a) $\Delta H=0$; $\Delta G=0$; $\Delta S \neq 0$.; b) $\Delta H \neq 0$; $\Delta G=0$; $\Delta F < 0$.; c) $\Delta H \neq 0$; $W=0$; $\Delta F > 0$.; d) $\Delta H \neq 0$; $\Delta G=0$; $\Delta F=-W$.; e) $\Delta U=0$; $\Delta G > 0$; $\Delta F=-W$.

T2 part B del juliol de 2016. Solució c

2. Per a un cert sistema pVT, la funció de Helmholtz es troba descrita per la següent funció:

$$f = \frac{a - bT^2}{v} - RT \ln v$$

on $a=1000 \text{ atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ i $b=0,5 \text{ atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^2$. La temperatura de Boyle per aquest sistema pVT és:

a) 100 K.; b) 2000 K.; c) 44,7 K.; d) 156,2 K.; e) Impossible de conèixer.

T5 part B del juliol de 2016. Solució e

5. Una quantitat de n mols de gas ideal experimenten un procés entre ($T_0, 2V_0$) i (T_0, V_0), en contacte amb una font tèrmica a T_0 . És cert que:

a) El treball bescanviat pel gas serà $nRT_0 \ln 2$.; b) El treball bescanviat pel gas serà superior a $-nRT_0 \ln 2$.; c) La variació d'entropia de la font serà inferior a $nR \ln 2$.; d) La variació de la funció de Helmholtz serà $-nRT_0 \ln 2$.; e) La variació de la funció de Gibbs serà $nRT_0 \ln 2$.

T10 part B del juliol de 2016. Solució b

10. Un sistema simple pVT experimenta un canvi d'estat en el que absorbeix calor a pressió i temperatura constants i disminueix el volum. Es pot afirmar que:

a) El sistema proposat viola el Segon Principi de la termodinàmica.; b) L'increment d'energia interna és positiu.; c) L'increment d'entalpia és negatiu.; d) L'increment de la funció de Gibbs és la mateixa que l'increment de la funció de Helmholtz.; e) El sistema fa treball mecànic sobre l'entorn.

T4 del gener de 2017. Solució d

4. La funció de Helmholtz molar d'un sistema simple pVT és:

$$f(T, v) = -KT^2 - \frac{a}{v} - RT \ln(v - b) + c - dT$$

on K , a , b , c i d són constants positives i les variables són v (volum molar) i T (temperatura). Aquest sistema simple PVT és:

a) Un gas ideal amb la calor molar a volum constant (c_v) independent de la temperatura.; b) Un gas ideal amb la calor molar a volum constant (c_v) dependent de la temperatura.; c) Un gas de Clausius amb la calor molar a volum constant (c_v) independent de la temperatura.; d) Un gas de van der Waals amb la calor molar a volum constant (c_v) tal que $c_v=2KT$.; e) Un gas de Clausius amb la calor molar a volum constant (c_v) tal que $c_v=KT$.

T4 part A del juliol de 2017. Solució b

4. Un mol de gas de Clausius $p(v-b)=RT$ experimenta una expansió Joule-Kelvin des d'un estat d'equilibri a 300 K i 20 atm (estat 1) fins a un nou estat d'equilibri pel que la pressió és de 5 atm (estat 2). Si l'energia interna molar del gas és $u(T) = a + 3RT$ (on a és una constant i $b = 0,2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$), la temperatura T_2 de l'estat final és:

a) 305 K.; b) 309 K.; c) 250 K.; d) 300 K.; e) 325 K.

T5 part A del juliol de 2017. Solució e

5. Un estudiant de termodinàmica fa un resum de la teoria de l'examen. De les següents sentències, la que està equivocada és:

a) El Primer Principi de la Termodinàmica nega l'existència del Mòbil Perpetu de 1^a Espècie.; b) El Segon Principi de la Termodinàmica prohibeix els processos adiabàtics en els que hi ha disminució d'entropia.; c) Els increments de les funcions de Helmholtz i de Gibbs són iguals en un procés isotèrmic d'un gas ideal.; d) La calor és una forma de transferència d'energia conseqüència d'una interacció tèrmica entre el sistema i l'entorn.; e) L'energia interna d'un sistema pVT, expressada en funció de les variables volum i temperatura ($U(T,V)$) permet obtenir la informació tèrmica (coeficients tèrmics) i energètica (propietats energètiques) del sistema.

T3 part B del juliol de 2017. Solució c

3. Un determinat sistema pVT experimenta un procés Joule-Kelvin entre dos estats d'equilibri. Les corbes isentàlpiques tenen la següent expressió:

$$\frac{kT^2}{2} + bp = D$$

on k , b i D són constants positives. Podem assegurar que:

a) La calor molar a pressió constant és independent de la temperatura.; b) L'equació tèrmica d'estat del sistema és $p(v-b)=RT$, on v és el volum molar.; c) Si la calor molar a pressió constant és kT , el coeficient de dilatació tèrmica del sistema és $\alpha=(v-b)/Tv$, on v és el volum molar.; d) El coeficient Joule-Kelvin és una constant.; e) El coeficient de compressibilitat isotèrmic del sistema és $\chi_T=(pv)^{-1}$ on v és el volum molar.

T4 part B del juliol de 2017. Solució a

4. Per a un cert sistema pVT, la funció de Gibbs molar es troba descrita per la següent funció:

$$g(T, p) = (a - bT^2)p + RT \ln p$$

on a i b són constants positives. És cert que:

a) $T_{\text{Boyle}} = (a/b)^{1/2}$; **b)** L'equació tèrmica d'estat del sistema pVT és del virial, amb potències de p , amb tres coeficients independents de la temperatura.; **c)** El segon coeficient del virial no depèn de la temperatura.; **d)** El tercer coeficient del virial, en un desenvolupament en potències de p , és positiu.; **e)** D'acord a la funció de Gibbs plantejada, no es pot determinar la temperatura de Boyle del sistema.

T8 part B del juliol de 2017. Solució d

8. Sigui un sistema pVT en un recipient adiabàtic amb un pistó mòbil (sense massa) que està sempre sotmès a la pressió externa, p_{ext} . Inicialment (estat 1), el sistema està en equilibri mecànic amb l'exterior, a temperatura molt baixa, de manera que podem dir que és aproximadament $T_1=0$ K i també que $S_1=0$ J·K⁻¹. Es fa funcionar una resistència elèctrica durant un temps determinat fins a arribar a un nou estat d'equilibri mecànic (estat 2). Sabent que la calor molar a pressió constant del sistema és $c_p=kT^3$ on T és la temperatura absoluta, és cert que:

a) $\Delta H_{12}=0$, $\Delta G_{12}=0$.; **b)** $\Delta H_{12}=0$, $\Delta G_{12}\neq 0$.; **c)** $\Delta H_{12}>0$, $\Delta G_{12}=0$.; **d)** $\Delta H_{12}>0$, $\Delta G_{12}<0$.; **e)** $\Delta H_{12}>0$, ΔG_{12} potser positiu, negatiu o zero.

T9 part B del juliol de 2017. Solució c

9. A l'empresa Ailiketermosa es dediquen a l'estudi de les propietats tèrmiques dels materials. Han sintetitzat un nou material per a un client a qui li interessa conèixer experimentalment el comportament isocòric, sota canvis de pressió, de l'entropia del material. Si disposesu d'un recinte tèrmicament aïllat amb un èmbol, un manòmetre i un termòmetre, és cert que:

a) No és possible subministrar aquesta informació perquè no disposen d'un entropímetre per mesurar l'entropia.; **b)** És possible fer aquest experiment, però primer, amb el manòmetre i el termòmetre s'ha de construir un entropímetre.; **c)** És possible obtenir la informació demanada realitzant un experiment adiabàtic reversible en el qual avaluem els canvis de temperatura experimentats pel material sota canvis de volum.; **d)** No és possible obtenir la informació demanada perquè no podem mesurar l'entropia del material.; **e)** És possible obtenir la informació demanada realitzant un experiment adiabàtic reversible en el qual avaluem els canvis de temperatura experimentats pel material sota canvis de pressió.

T4 del gener de 2018. Solució b

4. La funció de Helmholtz d'un sistema simple pVT és:

$$F(T, V) = nKT(1 - \ln T) - nRT \ln V + aV - bT + c$$

on K , a , b , i c són constants positives i R és la constant universal dels gasos. És cert que:

a) Aquest sistema compleix la Llei de Joule.; **b)** La calor molar a pressió constant (c_p) és: $c_p = K+R$.; **c)** L'equació tèrmica d'estat és la d'un gas de van der Waals.; **d)** L'energia de Gibbs (G) del sistema és: $G=F+nRT$.; **e)** L'equació tèrmica d'estat del sistema és: $p(V-nb)=nRT$.

T2 del juny de 2018. Solució b

2. A l'empresa ATC (Avenços en Termodinàmica de Catalunya) es dediquen a l'estudi de les propietats dels materials. En la síntesi d'un nou material volen estudiar com canvia l'ordre molecular amb la pressió a l'interior del mar. Saben que l'entropia és una variable termodinàmica que informa de l'ordre molecular del material, però no saben com mesurar-la. Un estudiant de pràctiques curriculars de l'ETSEIB a l'ATC diu que té la solució. L'estudiant afirma que la solució correcta és:

a) Comparar un entropímetre resistent a l'aigua de mar i mesurar l'entropia.; **b)** Fer un experiment molt senzill, a pressió atmosfèrica, en el que avaluïn com varia el volum del material al modificar la temperatura.; **c)** Consultar al MIT (Massachusetts Institute of Technology) perquè és un problema d'una gran complexitat.; **d)** Fer un experiment senzill en el que s'utilitza un calorímetre adiabàtic i en el que s'estudia com es modifiquen la temperatura i la pressió del material.; **e)** Fer un experiment molt senzill en el que es registren els canvis de pressió del material amb la temperatura a volum constant.

T5 del juny de 2018. Solució e

5. Un sistema pVT té la següent equació tèrmica d'estat: $(p + a)v = RT$, on a és una constant positiva i v és el volum molar. Sabem: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3nR$ i $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = a$. La calor molar a pressió constant d'aquest gas és:

a) Funció només de la temperatura.; b) $\left(3 + \frac{p}{p+a}\right)R$.; c) No es pot calcular.; d) $2R$.; e) $4R$.

T3 part A del juliol de 2018. Solució a

3. En el repàs final, un alumne confecciona un petit formulari en el que consigna un conjunt de conceptes importants. El concepte incorrecte és:

a) Els potencials termodinàmics són les funcions energètiques d'estat expressades en variables ordinàries del sistema.; b) El punt de rosada és la temperatura a la que una massa de vapor saturaria si es refredés a pressió de vapor constant.; c) La calor és una magnitud física que no és funció d'estat.; d) L'equació de Mayer generalitzada només és vàlida per a sistemes pVT.; e) Els coeficients tèrmics estan relacionats amb els pendents de la superfície característica del sistema.

T4 part A del juliol de 2018. Solució b

4. En un reduït rang de pressions, volums i temperatures, n mols d'un determinat gas real pot ser descrit per l'equació tèrmica d'estat: $p^2(v - b) = KT$ on v és el volum molar, b i K són constants i la seva calor molar a volum constant, c_V és independent de la temperatura. L'expressió del coeficient Joule-Kelvin és:

a) 0.; b) $-\frac{b}{c_V + \frac{K}{2p}}$.; c) $-\frac{b}{c_V}$.; d) $-\frac{(v-b)}{2c_V}$.; e) $\frac{2(v-b)}{c_V - \frac{K}{p}}$.

T3 part B del juliol de 2018. Solució c

3. Un nombre n de mols d'un determinat sistema pVT, experimenta un procés Joule-Kelvin entre dos estats d'equilibri. El coeficient Joule-Kelvin és $-(b/KT)$, on b (covolum) i K són constants positives i T és la temperatura absoluta. És cert que:

a) Cap de les altres respostes és vàlida.; b) El coeficient de dilatació tèrmica és $(v-b)/(Tv)$, on v és el volum molar.; c) Si c_p és KT , la variació isotèrmica de l'entropia del sistema amb la pressió és $-(V-nb)/T$, on V és el volum.; d) Si c_p és K , el coeficient de dilatació tèrmica és $-(V-nb)/(TV)$, on V és el volum.; e) Si c_p és KT , es tracta d'un gas de Clausius.

T4 part B del juliol de 2018. Solució d

4. La funció de Helmholtz molar d'un gas s'expressa en funció del volum molar v i de la temperatura T com $f(v, T) = -RT \left[\ln \left(\frac{avT^2}{R} \right) + b \right]$, on R és la constant universal dels gasos i a i b són constants amb les unitats adequades. Podem afirmar que:

a) L'equació tèrmica d'estat del gas és la de Van der Waals.; b) És impossible calcular l'equació tèrmica d'estat.; c) Si el sistema es troba en contacte amb una font tèrmica i en un recinte rígid, aleshores $\Delta f_{\text{procés}} > 0$.; d) La calor molar a volum constant és $2R$.; e) Cap de les altres respostes és vàlida.

T5 part B del juliol de 2018. Solució e

5. Un sistema pVT es troba dins d'un recinte cilíndric adiabàtic tancat per un pistó mòbil, també adiabàtic, en equilibri mecànic amb l'exterior (estat 1). Dins del recinte hi ha una resistència elèctrica que dissipa 1000 J. Com a resultat, el gas s'expansiona contra la pressió externa constant, assolint un nou estat d'equilibri (estat 2). És cert que:

a) $\Delta U_{12} = 1000$ J.; b) $\Delta F_{12} = -1000$ J.; c) Només si és un gas ideal, $\Delta H_{12} = 1000$ J.; d) $\Delta G_{12} = -1000$ J.; e) Cap de les altres respostes és vàlida.

T2 del gener de 2019. Solució d

2. Digueu quina de les següents afirmacions és falsa:

- a) L'energia interna d'un sistema simple depèn, com a màxim, de dues variables.; b) La capacitat calorífica, a pressió constant, d'un sistema és una funció d'estat.; c) Les propietats energètiques d'un sistema són funcions d'estat.; d) Els processos de canvi d'estat d'agregació són irreversibles.; e) L'entropia de l'Univers no pot disminuir mai.

T3 del gener de 2019. Solució c

3. En un reduït rang de pressions, volums i temperatures, n mols d'un determinat gas real pot ser descrit per l'equació tèrmica d'estat: $p^2(v - b) = KT$ on v és el volum molar, b i K són constants i la seva calor molar a volum constant, c_V és independent de la temperatura. La calor molar a pressió constant, c_p , és:

- a) Només funció de la pressió i el volum.; b) Funció exclusiva de la temperatura.; c) Funció exclusiva de la pressió.; d) Funció exclusiva del volum.; e) Constant.

T2 del juny de 2019. Solució d

2. Un mol d'un sistema simple pVT es troba en un estat d'equilibri a 1 atm i ocupant 1 l (Estat 1). Per aquest estat sabem també que: $c_{p,1} - c_{v,1} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. El sistema té un coeficient piezotèrmic (β) de $A p^{-1}$ (on $A = 10 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1}$) i un coeficient de compressibilitat isotèrmic de 10^{-7} atm^{-1} . És cert que:

- a) El coeficient de dilatació tèrmica és funció de la temperatura.; b) La calor molar a pressió constant c_p és $3 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.; c) En l'estat 1, la $\left[\frac{\partial H}{\partial p}\right]_{T,1} = 1,2 \text{ l}$.; d) En l'estat 1, la $\left[\frac{\partial U}{\partial v}\right]_{T,1} = 1 \text{ atm}$.; e) La calor molar a volum constant c_v és $10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

T5 del juny de 2019. Solució c

5. Per a un cert sistema pVT, la funció de Helmholtz molar es troba descrita per la següent funció:

$$f(T, v) = \frac{(a - bT^2)}{v} - RT \ln v$$

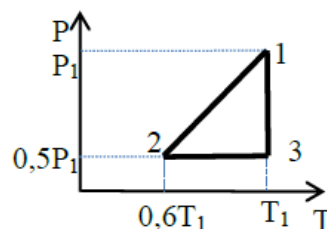
on a i b són constants positives. És cert que:

- a) L'equació tèrmica d'estat és del virial i la calor molar a volum constant és $2bT$.; b) L'energia interna molar és: $u(T, v) = (a + bT^2)/v^2$.; c) L'equació tèrmica d'estat és del virial i la calor molar a volum constant és $2bT/v$.; d) Les unitats de la constant a poden ser: $\text{atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.; e) L'energia interna molar és: $u(T, v) = (a - bT^2)/v$.

T2 part A del juliol de 2019. Solució b

2. Un mol d'un sistema pVT, descrit per l'equació tèrmica d'estat $\left(p + \frac{a}{v^3}\right)(v - b) = RT$; a i b constants positives), experimenta les transformacions termodinàmiques esquematitzades a la figura adjunta. És cert que:

- a) La constant a es pot determinar a partir del coneixement de la pressió de l'estat 1.; b) $Q_{12} = \Delta U_{12}$.; c) $Q_{31} = \Delta F_{31}$.; d) $W_{23} = \Delta H_{23}$.; e) Cap de les altres respostes és certa.

**T4 part A del juliol de 2019. Solució c**

4. En un reduït rang de pressions, volums i temperatures, n mols d'un determinat gas real pot ser descrit per l'equació tèrmica d'estat: $p^2(v - b) = KT$ on v és el volum molar, p la pressió, T la temperatura absoluta, b i K són constants i la seva calor molar a pressió constant, c_p és $2K$. L'expressió de l'entalpia molar $h(T, p)$ del gas real és:

- a) Cap de les altres respostes és correcta.; b) $2nKT + bp + C$, on C és una constant amb dimensions d'energia.; c) $2KT + bp + C$, on C és una constant amb dimensions d'energia per unitat de mol.; d) $2KT + nbp + C$, on C és una constant amb dimensions d'energia.; e) $2nKT + nbp + C = 0$, on C és una constant amb dimensions d'energia per unitat de mol.

T6 part B del juliol de 2019. Solució c

6. Un científic es proposa a realitzar l'experiment de Joule-Gay Lussac amb dos mols d'un gas que obeeix l'equació tèrmica d'estat de van der Waals $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$; on a és $1,8 \text{ atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ i b és $0,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$, de capacitat calorífica $C_v=2R$. Els dos recintes rígids de l'experiment tenen 1 l de capacitat, i es troben submergits en un 1 mol de líquid de calor molar $c_{v,LIQ}=R$. En l'estat 1, el gas de van der Waals es troba ocupant un dels recintes mentre que en l'altra s'ha fet el buit. S'obre la clau de pas que comunica els dos recintes rígids i el gas de van der Waals arriba a l'equilibri termodinàmic (estat 2). La variació de temperatura (ΔT) experimentada pel gas de van der Waals ha estat:

a) $8,1 \text{ K}$.; b) $-18,1 \text{ K}$.; c) $14,6 \text{ K}$.; d) $3,7 \text{ K}$.; e) Un valor que no es troba entre les respostes proposades.

T7 part B del juliol de 2019. Solució e

7. Tenim un gas ideal en equilibri tèrmic amb una font tèrmica de temperatura T_0 en un estat d'equilibri (estat 1). Des d'aquest estat, el gas experimenta un procés en contacte amb la font tèrmica de manera que dobla el seu volum (estat 2). Podem afirmar que:

a) $\Delta F = nRT_0 \ln 2$.; b) $\Delta G = RT_0 \ln 2$.; c) Cap resposta és correcta.; d) $W \leq -T_0 \ln 2$.; e) $-\Delta F \geq Q$.

T8 part B del juliol de 2019. Solució a

8. El coeficient de Joule $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U$ és una forma de quantificar l'expansió de Joule-Gay Lussac. L'expressió del coeficient de Joule en funció de la capacitat calorífica a volum o a pressió constant i dels coeficients tèrmics és:

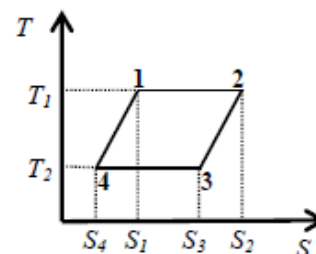
a) $-\frac{1}{c_v} \left(\frac{\alpha}{\chi_T} T - p\right)$.; b) $-\frac{1}{c_v} (\alpha T - \chi_T p)$.; c) $-\frac{1}{c_v} (1 - \beta T)p$.; d) $-\frac{v}{c_p} (1 - \alpha T)$.;

e) $-\frac{1}{c_v} \left(\frac{\alpha^2}{\chi_T} VT\right)$.

T9 part B del juliol de 2019. Solució e

9. Un nombre n de mols d'un gas ideal amb la calor molar a volum constant $c_v=KT$, on K és una constant positiva i T la temperatura absoluta, descriu el procés cíclic de la figura adjunta. Un professor vol identificar clarament el tipus de cicle termodinàmic i ens demana ajuda. Podem afirmar que:

a) És un cicle de Carnot.; b) Cap de les altres respostes és correcta.; c) És un cicle amb dos processos adiabàtics irreversibles i dues isotermes.; d) És un cicle d'Otto (dues adiabàtiques i dues isocòriques).; e) És un cicle de Stirling.

**T10 part B del juliol de 2019. Solució b**

10. Un recipient de parets diatèrmanes està en contacte amb una font tèrmica de 400 K en un ambient d' 1 atm de pressió. El recipient cilíndric, proveït d'un èmbol que es pot desplaçar sense fregament, conté un gas ideal. Inicialment l'èmbol està fixat i el gas es troba a $p_1 = 5 \text{ atm}$ i $V_1 = 0,75 \text{ l}$ (estat 1). Alliberem l'èmbol i el gas s'expandeix fins a assolir un nou estat d'equilibri mecànic (estat 2). Sabem que en aquest procés d'expansió el gas realitza un treball de 450 J sobre l'entorn. És cert que:

a) La variació d'entropia experimentada pel gas és de $1,375 \text{ J/K}$.; b) El procés és irreversible, ja que en cas que fos isotèrmic el treball fet sobre l'entorn seria superior a 450 J .; c) El procés és reversible perquè les temperatures inicial i final són iguals.; d) La variació d'entropia de l'univers és nul·la, ja que és un procés reversible.; e) La variació de l'energia de Helmholtz serà nul·la.

T3 del gener de 2020. Solució e

3. D'un gas real coneixem $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3a$ i el seu coeficient de dilatació tèrmica $\alpha = \frac{3(V-nb)}{2VT}$. El coeficient piezotèrmic (β) i el de compressibilitat isotèrmica (χ_T) són:

a) $\beta = \frac{a+p}{pT}$ i $\chi_T = \frac{3(V-nb)}{V(a+p)}$; **b)** $\beta = \frac{3a-p}{pT}$ i $\chi_T = \frac{3(V-nb)}{2V(3a-p)}$; **c)** $\beta = \frac{3a+p}{pT}$ i $\chi_T = \frac{(V-nb)}{2V(a+p)}$; **d)**

Impossibles de conèixer.; **e)** $\beta = \frac{3a+p}{pT}$ i $\chi_T = \frac{3(V-nb)}{2V(3a+p)}$.

T4 del gener de 2020. Solució c

4. Un mol d'un sistema pVT es troba en contacte amb una font tèrmica en un estat 1 i experimenta un procés de expansió Joule-Gay Lussac fins a un estat 2. És cert que:

a) El sistema no bescanvia calor.; **b)** El sistema ha absorbit calor de la font.; **c)** Amb les dades subministrades, és impossible saber si el sistema bescanvia calor amb la font.; **d)** El sistema ha cedit calor a la font.; **e)** L'increment de la funció de Helmholtz és nul·la.

Problemes d'exàmens

Q del juny de 2011

Q(15 punts). Una expansió Joule-Kelvin d'un gas real consisteix en un procés d'estrangulació del gas a través d'un envà porós. Es considera com a estat inicial d'equilibri del gas, l'estat estacionari del flux de gas abans de passar l'envà i com a estat final d'equilibri, l'estat estacionari del flux de gas després de passar l'envà. Definiu, clarament i amb una frase:

- El procés termodinàmic en una expansió Joule-Kelvin
- Les variables mesurades en l'experiment i la condició entre elles.
- Coefficient Joule-Kelvin (μ_{JK}).

Determineu:

d) Demostreu la relació
$$\mu_{JK} = -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial H}{\partial p} \right]_T$$

Donat el gas real de Guat-Japens, l'equació d'estat del qual és:

$$(p+a)(v-b) = RT; \quad c_p = (1/20) T \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}); \quad a=0,25 \text{ atm}; \quad b=0,05 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Si considerem dos mols d'aquest gas a 300 K i 2 atm que experimenten una expansió Joule-Kelvin, determineu:

- El coeficient Joule-Kelvin.
- Les equacions de les isentàlpiques d'aquest gas.

P1 del juny de 2011

P1 (20 punts). Dos mols de gas ideal diatòmic, inicialment a $p_1=1$ atm i $T_1=300$ K (Estat 1), experimenten una compressió adiabàtica reversible fins a una pressió $p_2=2,5$ atm (Estat 2). A continuació, el gas realitza una transformació isobàrica reversible en la que absorbeix 23300 J, fins arribar a l'estat 3. Seguidament, el gas s'expandeix adiabàticament contra una pressió externa constant d'1 atm, fins assolir aquesta pressió (Estat 4). Finalment, el gas es posa en contacte amb una font de 300K i mantenint sobre ell la pressió externa d'1 atm, torna a l'estat inicial (Estat 1). Determineu:

- Les temperatures al final dels processos 1-2, 2-3 i 3-4.
- La variació d'entropia de l'Univers en els processos 3-4 i 4-1.
- L'energia no utilitzable en els processos 3-4 i 4-1.

Si fixem com a valor de referència per a l'entropia de l'estat inicial (Estat 1) $S_1=5,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, determineu:

- La variació de la funció de Gibbs en el procés 3-4.

SOLUCIÓ: $T_2=389,8 \text{ K}$; $T_3=790,1 \text{ K}$; $T_4=654,7 \text{ K}$; b) $\Delta S_{U,34}=4,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{U,41}=23,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; c) $E_{NU,34}=2815,2 \text{ J}$; $E_{NU,41}=7020 \text{ J}$; d) $\Delta G_{34}=-4386,1 \text{ J}$

P1 del gener de 2012

P1 (15 punts). Un sistema simple verifica l'equació tèrmica d'estat de van der Waals en un ampli rang de pressions i temperatures. Les coordenades crítiques del sistema són: $1,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$, $72,27 \text{ K}$ i $1,481 \text{ atm}$ i l'equació de la corba d'equilibri líquid-vapor és: $\ln p = 4,195 - [273,8/T]$ (p en atm; T en K).

Amb aquest sistema en estat GAS, construïm un termòmetre de gas a volum constant. A la taula següent es mostren els valors de les pressions determinades amb aquest termòmetre per diferents mols del sistema, mesurades a una temperatura $T(p_T)$ i a la temperatura del punt triple de l'aigua (p_3). Determineu:

- La temperatura T mesurada en l'Escala Termomètrica del Gas Ideal.

Considerem 0,08 mols d'aquest sistema simple ocupant un volum d'1 l a

la temperatura de 335 K (Estat 1). Refredem el sistema, mantenint el volum constant fins a arribar a la corba d'equilibri líquid-vapor, on la temperatura és de 50 K (Estat 2). Determineu:

- Sabent que no n'hi ha coexistència de fases, l'estat d'agregació en què es troba el sistema a l'estat 2. Raoneu la resposta.
- La pressió a l'estat 2.

- La temperatura a la que estaria el sistema si la temperatura de rosada fos de 50 K i la humitat relativa del 50 %.

Des de l'estat 2, comprimim reversible i isotèrmicament el sistema fins que tot el vapor s'ha transformat en líquid (Estat 3). Determineu:

- La variació de la funció de Gibbs en aquest darrer procés (2-3).

SOLUCIÓ: a) 335K; b) Vap. Saturat sense liq.; c) $p_2=0,28$ atm; d) 57,3 K; e) 0 J.

	n_1	$n_2 < n_1$
P_T (atm)	43,00	28,93
p_3 (atm)	34,80	23,47

P3 del gener de 2012

P3 (20 punts). Dos mols d'un gas venen descrits per la funció de Gibbs molar:

$$g(T, p) = RT \ln p + \left(b - \frac{a}{RT} \right) p + A$$

on $a=2,71 \text{ atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$, $b=0,055 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ i A , són constants característiques del gas i la calor molar a pressió constant és $3R$.

El gas es troba inicialment a 300 K i 10 atm (Estat 1) i es comprimeix isotèrmicament fins que la seva pressió és de 90 atm (Estat 2). Seguidament el gas s'expandeix irreversible i adiabàticament fins a la seva temperatura de Boyle i fins una pressió igual a p_2 (Estat 3). En contacte amb una font a la temperatura de Boyle, el gas s'expandeix fins l'estat 4, per al que $p_4=p_1$. Determineu:

- L'equació d'estat del gas.
- La temperatura de Boyle.
- El coeficient Joule-Kelvin i la temperatura d'inversió. El gas en una expansió Joule-Kelvin des de l'estat 1, s'escalfarà o es refredarà? Raoneu breument la resposta.
- La variació d'entropia de l'univers en el procés 2-3.
- La calor bescanviada pel gas en el procés 1-2. Acoteu la calor bescanviada pel gas en el procés 3-4.

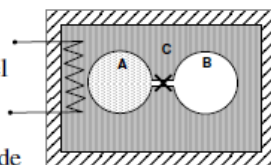
SOLUCIÓ: a) $pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) p$; b) 600,9 K; c) $\mu_{JK} = -\frac{1}{3R} \left[b - \frac{2a}{RT} \right]$; $T_{inv}=1201,8 \text{ K}$; Es refreda; d) $34,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; e) $Q_{12}=-12746,8 \text{ J}$; $Q_{34}\leq 22846,5 \text{ J}$

P3 del juny de 2012

P3 (20 punts). El dispositiu de Joule-Gay Lussac (veure figura) conté, en el recinte rígid A, 2 mols d'un gas real d'Aididant Noouit, l'equació tèrmica d'estat del qual és:

$(p+a)(v-b)=RT$; on a i b són constants, essent $b=0,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $c_v=2R$.

En el recinte rígid B s'ha practicat el buit i tots dos, recinte A i B, tenen el mateix volum de 2 l cadascun, mentre que el capil·lar que els uneix té volum menyspreable. Inicialment el gas real es troba en equilibri tèrmic, a 400 K, amb un mol d'un líquid ($c_v=5R$) contingut en el recinte C, ocupant un volum de 10 l (Estat 1). El conjunt A+B+C es troba termodinàmicament aïllat. El gas real d'Aididant Noouit s'expansiona contra el buit fins a omplir totalment el recinte B, arribant a un nou estat d'equilibri (Estat 2). Si la temperatura final ha disminuït en 5 K, Determineu:



- El treball bescanviat pel gas real i el líquid.
- La calor bescanviada pel gas real.
- La constant a de l'equació tèrmica d'estat d'Aididant Noouit.
- La variació d'entropia experimentada pel gas real i pel líquid.

Amb el gas real i el líquid en l'estat 2, fem circular un corrent elèctric per la resistència elèctrica introduïda en el recinte C, de tal manera que es dissipen 50 W durant 10 s , arribant a un nou estat d'equilibri (Estat 3). Determineu:

- La temperatura del gas real i del líquid.

Nota.- El líquid no experimenta cap canvi d'estat d'agregació en tots els processos a que és sotmès.

SOLUCIÓ: a) $W_{GR}=W_{liq}=0$; b) $-207,9 \text{ J}$; c) $1,85 \text{ atm}$; d) $\Delta S_{GR}=17,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{liq}=-0,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; e) $401,7 \text{ K}$

P1 del gener de 2013

P1 (18 punts). Un gas ideal poliàtom (n=0,87) es troba inicialment en un estat d'equilibri, estat 1 ($T_1=300 \text{ K}$; p_1 ; $V_1=2,14 \text{ l}$) i experimenta un procés Joule-Kelvin fins a un nou estat d'equilibri, estat 2 (T_2 ; $p_2=5 \text{ atm}$; V_2). A continuació, des de l'estat 2, el gas experimenta un procés isobàric fins a l'estat 3 (T_3 ; p_3 ; V_3). Seguidament el gas, molt lentament i en contacte amb la font tèrmica de temperatura T_3 , es comprimeix fins a l'estat 4 (T_4 ; $p_4=p_1$; V_4), cedint $3008,38 \text{ J}$. Finalment es tanca el cicle amb un procés isobàric. Determineu:

- Pel procés (1-2), la calor bescanviada pel gas, l'increment d'entalpia i l'increment d'energia interna.
- La temperatura T_2 .
- La temperatura T_3 .
- L'increment de l'entropia de l'Univers en el cicle.
- L'increment de la funció de Helmholtz en el procés (3-4).

Un alumnes volen utilitzar aquest cicle recorregut en sentit horari.

- És possible? Raoneu, **demostrant clara i concisament** la resposta.

SOLUCIÓ: a) $Q_{12}=\Delta U_{12}=\Delta H_{12}=0$; b) 300 K ; c) 600 K ; d) $5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; e) $3008,4 \text{ J}$; f) NO

P3 del gener de 2013

P3 (18 punts). Dos mols del gas real de van Fouquing-Güell es troben inicialment a 300 K, 5 atm i 10 l (estat 1). D'aquest gas coneixem:

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T = a; \alpha = \frac{3(V-nb)}{VT}; a = 1,85 \text{ atm}; b = 1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Demostreu que:

a) El coeficient piezotèrmic d'aquest gas és $\beta = \frac{(p+a)}{pT}$.

Determineu:

b) El coeficient de compressibilitat isotèrmica en funció de p i V .

c) L'equació tèrmica d'estat de van Fouquing-Güell, donant el valor de totes les constants i les seves unitats.

Des de l'estat 1, aquest gas experimenta successivament: 1) Una expansió en contacte amb una font tèrmica de temperatura $T_1=300$ K, fins que arriba a l'estat 2. En el procés el gas absorbeix de la font 2000 cal; 2) Un procés adiabàtic reversible fins l'estat 3; 3) Una compressió isoterma fins l'estat 4 en el que el gas cedeix a la font 1500 cal; 4) Un procés adiabàtic reversible, tancant el cicle. Aquest cicle, recorregut en sentit horari, té un rendiment del 50% del cicle reversible equivalent. Determineu:

d) La temperatura de l'estat 3.

e) L'increment d'entropia del gas en el procés (1-2).

f) L'increment de l'entropia de l'Univers en el cicle.

SOLUCIÓ: b) $\chi_T = \frac{3(V-nb)}{V(p+a)}$; c) $(p+a)(V-nb)=KT$; $K=0,046 \text{ atm} \cdot \text{l}^{1/3} \cdot \text{K}^{-1}$; d) 150 K; e) 10 cal·K⁻¹;

f) 0,3 cal·K⁻¹

Q del juny de 2013

Q (25 punts). Les funcions d'estat amb dimensions d'energia d'un sistema simple PVT depenen, en general, de com a màxim dues variables termodinàmiques. El significat d'aquestes funcions depèn de les variables triades. Diguen:

a) Les **variables naturals** de la funció energia interna.

Determineu (justificant tots els passos):

b) La forma diferencial de la funció energia interna expressada en **variables naturals**.

c) La relació de Maxwell que es deriva del potencial termodinàmic energia interna.

Demostreu (justificant tots els passos i fent servir la informació del formulari annex. La informació del formulari no cal justificar-la) que:

d) $C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V$

e) $TdS = C_V dT + T \left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_V dV$

SOLUCIÓ: a) S, V; b) $dU=TdS-pdV$; c) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

P3 del juny de 2013

P3 (16 punts). D'un sistema PVT coneixem la funció de Helmholtz molar:

$$f(T, v) = u_0 + c_0 T + \frac{RTB(T)}{v} - RT \ln v + A(T)$$

On u_0 i c_0 són constants, $B(T)=b-(a/RT)$, amb $a=20,5 \text{ atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$; $b=0,5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$. Determineu:

a) L'equació tèrmica d'estat.

Dos mols d'aquest gas real, anomenat de Kissap, es troben a la temperatura de Boyle ocupant 1 l (estat 1). Molt lentament, s'expandeixen en contacte amb una font tèrmica fins que el seu volum es duplica (estat 2). A continuació experimenten una compressió isobàrica fins a una temperatura de 450 K (estat 3). Seguidament i en contacte amb una font tèrmica de 450 K, molt lentament es comprimeixen fins a un estat 4, amb la mateixa pressió que la de l'estat 1. Finalment el gas s'expandeix adiabàticament i bruscament a la pressió externa constant p_1 fins que arriba a l'estat 1, tancant el cicle. Sabem que l'increment de l'entropia de l'Univers en tot el cicle ha estat de 24,4 J·K⁻¹ i que la calor cedida a la font tèrmica de 450 K ha estat de 8923,5 J. Determineu:

b) L'increment de la funció de Helmholtz en el procés 1-2.

c) La calor absorbida en el procés 1-2.

d) La calor molar a pressió constant, suposant que és constant.

SOLUCIÓ: a) $pv = RT \left\{1 + \frac{B(T)}{v}\right\}$; b) -5763,2 J; c) 9915 J; d) 115,8 J·K⁻¹·mol⁻¹

P1 del gener de 2014

P1(15 punts). Un sistema PVT compleix l'equació tèrmica d'estat del gas ideal en l'estat vapor, i en els estats sòlid i líquid verifica $v = A_{sol/liq} (1 + \alpha_{sol/liq} T - \chi_{sol/liq} p)$, on T és la temperatura en K, P la pressió en atm, $\alpha_{sol/liq}$ i $\chi_{sol/liq}$ són els coeficients de dilatació tèrmica i de compressibilitat isotèrmica en la fase sòlida o líquida i, $A_{sol/liq}$ una constant (0,812 l·mol⁻¹ per al sòlid i 0,816 l·mol⁻¹ per al líquid). Inicialment tenim 1 mol de sistema, en estat sòlid, a l'interior d'un cilindre, proveït d'un èmbol mòbil en el seu punt de fusió (T_{Fusió}=60 K i P_{Fusió}=1 atm), estat 1. Mantenint la pressió externa d'1 atm constant, augmentem molt lentament la temperatura fins a 90 K (estat 2) on el volum del cilindre que conté el sistema és de 6 l. Sabent que a aquesta pressió, la vaporització té lloc a 90 K, determineu:

- La diferència dels volums molars de l'estat líquid i sòlid a 1 atm i 60 K.
- Les variacions de les funcions de Helmholtz i de Gibbs en el canvi d'estat sòlid-líquid.
- El nombre de mols de l'estat o estats d'agregació en què es troba el sistema en l'estat 2.
- La calor, el treball i les variacions d'entalpia i d'energia interna en el procés d'1 a 2.

Finalment, des de l'estat 2 augmentem la temperatura a pressió externa d'1 atm constant, fins que la temperatura és de 100 K (estat 3). Determineu:

- La variació d'entropia en el procés de 2-3.

Dades: $\alpha_{Liq}=10^{-4} K^{-1}$, $\chi_{Liq}=10^{-5} atm^{-1}$; $\alpha_{Sol}=10^{-6} K^{-1}$, $\chi_{Sol}=10^{-7} atm^{-1}$; $l_{fusio}(1 atm)=25 cal \cdot mol^{-1}$, $l_{vaporitzacio}(1 atm)=500 cal \cdot mol^{-1}$; $c_p(líquid)=1 cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $c_p(vapor)=0,05 T cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

SOLUCIÓ: a) $8,8 \cdot 10^{-5} l \cdot mol^{-1}$; b) $\Delta F=-0,9 J$; $\Delta G=0$; c) $n_{vap}=0,79$; $n_{liq}=0,21$; d) $Q=449,5 cal$; $W=125,5 cal$; $\Delta H=Q$; $\Delta U=323,9 cal$; e) $1,7 cal \cdot K^{-1}$

P3 del gener de 2014

P3(15 punts). Dos mols d'un sistema PVT es troben inicialment en l'estat 1 (600 K; 1 atm). Sabem que la seva entalpia molar és:

$$h(T, P) = h_0 + \frac{7}{2} RT + bP$$

on h_0 , $b=1,5 l \cdot mol^{-1}$ són constants. Des de l'estat 1, el sistema experimenta una expansió Joule-Kelvin fins a un nou estat, estat 2 (T₂; P₂=P₁/2). A continuació, experimenta una expansió isobàrica fins l'estat 3, en la que absorbeix 2000 cal. Des de l'estat 3, en contacte amb una font tèrmica T₃, el sistema es comprimeix molt lentament fins a una pressió d'1 atm (estat 4). Finalment, una compressió isobàrica tanca el cicle. Determineu:

- La calor molar a pressió constant.
- La temperatura de l'estat 2.
- El coeficient Joule-Kelvin en l'estat 2.
- La temperatura de la font tèrmica T₃.
- El coeficient de dilatació tèrmic isobàric $\alpha(T, V)$.

SOLUCIÓ: a) $c_p=(7/2)R$; b) 602,6 K; c) -5,2 K·atm⁻¹; d) 746,2 K; e) $\alpha = \frac{v-nb}{TV}$

Q del juny de 2014

Q (25 punts). L'equació tèrmica d'estat d'un sistema simple pVT ens proporciona quins són els possibles estats d'equilibri del sistema. Digueu:

- El nom que donem a la representació gràfica de tots els estats d'equilibri del sistema. Els coeficients tèrmics estan relacionats amb els pendents d'aquesta representació gràfica. Digueu:

- Els dos coeficients tèrmics relacionats amb els pendents de la representació gràfica de l'equació tèrmica d'estat, en forma explícita, representada com $p=p(V, T)$. (Justifiqueu l'elecció amb les definicions d'aquests coeficients tèrmics).

Demostreu (justificant tots els passos):

- La relació $\alpha = p\beta\chi_T$.

Tenint en compte que 2 mols d'un sistema pVT es troben en un estat d'equilibri, estat 1 (600 K, 1 atm, 55 l·mol⁻¹) i que per aquest sistema:

$$\beta = \frac{1}{2T}; \chi_T = \frac{2(v-b)}{vp} \text{ (on } v \text{ és el volum molar)}$$

Determineu:

- L'equació tèrmica d'estat amb totes les constants, si b és 1,5 l·mol⁻¹. (En aquest apartat no determineu el coeficient de dilatació tèrmic ni l'utilitzeu).

Els 2 mols de sistema pVT, a partir de l'estat 1, experimenten una expansió Joule-Gay Lussac, en contacte amb una font tèrmica de 600 K, fins que arriben a un nou estat d'equilibri, estat 2, a 0,73 atm. Determineu:

- La calor bescanviada pel sistema amb la font tèrmica.

SOLUCIÓ: a) Superfície característica pVT; b) χ_T , β ; d) $p^2(v-b)=KT$; $K=0,089 atm^2 \cdot l \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; e) -3995,2 J

P3 del juny de 2014

P3 (20 punts). Per a un gas de Clausius, $p(v-b) = RT$, obtenim l'energia de Gibbs molar ($g(T, v) = a + 3RT - 3RT \ln T - RT \ln(v-b) + \frac{RTv}{v-b} - cT$) on a , b , c i R són constants positives. Dos mols d'aquest gas es troben a 300 K i 2 atm (estat 1) i experimenten un procés Joule-Kelvin fins a un estat 2 en el que la seva temperatura ha variat 5 K i la seva pressió 1 atm. Des d'aquest estat 2, el gas experimenta un procés adiabàtic reversible fins a un estat 3, tal que la seva temperatura és la de l'estat 1. Finalment es tanca el cicle mitjançant un procés isotèrmic. Determineu:

- Que la calor molar a volum constant és $3R$. (Justifiqueu tots els passos seguits)
- La calor molar a pressió constant.
- El covolum.
- L'equació de les adiabàtiques reversibles en variables (p, T) .
- Les variables termodinàmiques de cada estat d'equilibri i l'esquema del cicle en un diagrama de Clapeyron.
- Si el cicle proposat contradia els enuncis de Clausius o Kelvin-Planck del 2^{on} Principi de la Termodinàmica. Raoneu clarament la resposta.

SOLUCIÓ: b) $4R$; c) $1,6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$; d) $T^2 = Kp$; e) $V_1 = 27,9 \text{ l}$; $V_2 = 53,3 \text{ l}$; $T_2 = 305 \text{ K}$; $p_2 = 1 \text{ atm}$; $V_3 = 55,8 \text{ l}$; $p_3 = 0,94 \text{ atm}$; f) Cicle anti-horari. No contradia l'enunciat de Kelvin-Planck

Q del gener de 2015

Q (25 punts). Una mescla d'un conjunt de k gasos ideals inerts, amb n_1 mols de gas 1, n_2 mols de gas 2 i successivament fins n_k mols de gas k , es troba en un recipient de volum V_0 a una temperatura T_0 . La pressió mesurada de la mescla és p_0 . Digueu, per a aquest estat d'equilibri (Estat 0):

- Les variables termodinàmiques del gas j -èssim de la mescla.

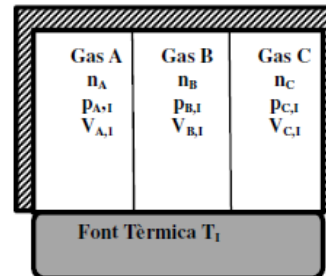
Enuncieu (clarament i amb una frase):

- La Llei de Dalton
- El Teorema de Gibbs per a una mescla de gasos ideals.

Considerem un recipient rígid i adiabàtic, excepte pel costat inferior que és diatèrman i està en contacte amb una font tèrmica de temperatura T_1 , subdividit, per èmbols mòbils i diatèrmans, en tres sub-recintes, tants com gasos ideals diferents (veure figura). Tots tres gasos es troben en equilibri en l'estat I. Si traiem tots els èmbols, els gasos ideals es mesclen arribant a un estat F. Determineu:

(raonada i justificadament)

- L'increment d'entropia de mescla, com a funció exclusiva del nombre de mols dels gasos i la constant R .
- L'increment de les funcions de Helmholtz i de Gibbs en el procés de mescla.



SOLUCIÓ: a) T_0 , V_0 , p_j ; b) $p_0 = \sum_{j=1}^K p_j$; c) $S_{\text{Mescla}} = \sum_{j=1}^K \tilde{S}_j$;
 d) $\Delta S_{\text{Mescla}} = -R \sum_{j=1}^K n_j \ln \frac{n_j}{n_{\text{TOT}}}$; e) $\Delta F_{\text{Mescla}} = \Delta G_{\text{Mescla}} = T_0 R \sum_{j=1}^K n_j \ln \frac{n_j}{n_{\text{TOT}}}$

P3 del gener de 2015

P3(17 punts). Dos mols d'un sistema simple pVT es troben inicialment en l'estat 1 ($T_{\text{Boyle}}=600 \text{ K}$; 1 l). Sabem que la seva funció de Helmholtz molar és:

$$f(T, v) = -RT \ln v + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{RT}{v} + A$$

on A , a , $b=0,05 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ són constants i que $c_v=2,5R$. Des de l'estat 1, en un recinte adiabàtic, el sistema experimenta una expansió Joule-Gay Lussac fins a un nou estat, estat 2 (T_2 ; $V_2=2V_1$). A continuació, experimenta una compressió adiabàtica reversible fins que la temperatura torna a ser la temperatura de Bolye (estat 3). Des de l'estat 3, en contacte amb una font tèrmica a la temperatura T_{Boyle} , el sistema es comprimeix molt lentament fins a un volum d'1 l (estat 1). Determineu:

- L'equació tèrmica d'estat del sistema pVT, fent aparèixer explícitament el nombre de mols.
- La constant a .
- La temperatura de l'estat 2.
- L'increment de l'entropia de l'Univers en el cicle.
- Si aquest cicle verifica l'enunciat de Kelvin-Planck. Raoneu clarament la resposta, enunciant prèviament l'enunciat de Kelvin-Planck.

SOLUCIÓ: a) $pV = nRT \left\{ 1 + \left[b - \frac{a}{RT} \right] \frac{n}{V} \right\}$; b) $2,5 \text{ atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^2$; c) 588 K ; d) $11,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; e) NO. És un cicle anti-horari irreversible i Kelvin-Planck fa referència a cicles horaris amb una única font de temperatura.

Q del juny de 2015

Q (25 punts). Els potencials termodinàmics són funcions d'estat amb dimensions d'energia expressades com a funció de les anomenades variables naturals. Enuncieu:

- a) La definició de la Funció de Gibbs en relació a l'entalpia, entropia i temperatura.
b) Les variables naturals de la Funció de Gibbs.

Determineu (**Expliqueu i justifiqueu tots el passos seguits**):

- c) La forma diferencial de la funció de Gibbs en variables naturals.

Demostreu (**Expliqueu i justifiqueu tots el passos seguits**):

- d) La relació de Maxwell corresponent al potencial de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- e) La relació (a partir de la forma entàlpica del Primer Principi i de la 2^a eq. Tds):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Per a n mols d'un determinat sistema pVT coneixem $\alpha(p,V)=nR/(p+a)V$, on R i a són constants positives i que $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = nb$ (b constant positiva). Determineu (**Expliqueu i justifiqueu tots el passos seguits**):

- f) L'equació tèrmica d'estat del sistema pVT

SOLUCIÓ: a) $G=H-TS$; b) T, P; c) $dG=-SdT+Vdp$; f) $(p+a)(V-nb)=nRT$

P3 del juny de 2015

P3 (20 punts). Un mol de gas ($c_p=3R$) que verifica l'equació de Clausius, $p(v-b) = RT$, ($b=0,05 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$), es troba a $p_1=20 \text{ atm}$, $T=T_1$ i experimenta una expansió en contacte amb una font a la temperatura T_1 fins a $p_2=10 \text{ atm}$. En aquest procés la variació de la funció de Gibbs del gas és de $-2932,3 \text{ J}$. Des de l'estat 2 el gas realitza una expansió adiabàtica reversible fins a una temperatura T_3 . A partir de l'estat 3, el sistema es comprimeix en contacte amb una font a T_3 , fins un estat 4 tal que un procés adiabàtic reversible des d'aquest estat 4 porta el gas a l'estat 1. En el procés 3-4 la variació de la funció de Helmholtz del gas és de $1440,8 \text{ J}$ i la calor absorbida per la font T_3 és de 1729 J . Determineu:

- a) La temperatura T_1 .
b) La variació d'entalpia del gas en el procés 1-2.
c) La temperatura T_3 .
d) Acoteu la calor bescanviada per la font a T_1 i digueu, raonant la resposta, si el procés 3-4 és reversible o irreversible.

Si, a partir de l'estat 1, el gas experimentés un procés d'estrangulament Joule-Kelvin fins una pressió $p'_2=10 \text{ atm}$ (estat 2'), determineu

- e) La temperatura de l'estat 2'.

SOLUCIÓ: a) 500 K ; b) $-50,7 \text{ J}$; c) 250 K ; d) $Q_{\text{rev},34}=-1440,8 \text{ J} \geq Q_{34}$ (IRREV); $Q_{\text{Font},T_1} \geq -2881,5 \text{ J}$; e) 502 K

P1 del gener de 2016

P1(16 punts). Dos mols de gas ideal diatòmic a 400 K i 10 atm (estat 1) s'expandeixen irreversiblement i adiabàticament fins arribar a 200 K i 1 atm (estat 2). En equilibri tèrmic amb una font de 200 K, es comprimeixen de forma que la variació de la funció de Helmholtz és de 903,1 J. Des d'aquest nou estat (estat 3), s'aïlla el gas tèrmicament i se li subministra, sense que canviï el seu volum, un determinat treball elèctric fins que la seva temperatura és de 400 K (estat 4). Des d'aquest estat i en contacte amb una font a 400 K, el gas es comprimeix fins a l'estat 1. Determineu:

- El treball bescanviat pel gas en el procés 1-2.
- El volum de l'estat 3 i la variació d'entropia del gas en el procés 2-3.
- El treball elèctric subministrat al gas en el procés 3-4 i la variació d'entropia de l'univers en aquest procés.
- La variació de la funció de Gibbs en el procés 4-1 i acoteu la calor bescanviada per la font a 400 K en el procés 4-1.
- Si és possible un procés d'estrangulament Joule-Kelvin del gas des de l'estat 1 a l'estat 4. Raoneu la resposta i, si és possible, calculeu pel procés Joule-Kelvin: la variació d'entropia, la variació de la funció de Helmholtz i la variació de la funció de Gibbs.

SOLUCIÓ: a) 8314,5 J; b) $V_3 = 25 \text{ l}$; $\Delta S_{23} = -4,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; c) $W_{\text{elec}} = -8314,5 \text{ J}$; $\Delta S_U = 28,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $\Delta G_{41} = 8899 \text{ J}$; $Q_{\text{font}} \geq 8899 \text{ J}$; e) GAS IDEAL; $T_1 = T_4$ amb $p_4 < p_1$ SI; $\Delta S_{14} = 22,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta F_{14} = \Delta G_{14} = -8899 \text{ J}$

P3 del gener de 2016

P3(17 punts). La funció de Helmholtz molar per a un sistema pVT en estat líquid a molt baixes temperatures, ve donada per:

$$f(T, v) = cT(1 - \ln T) + \frac{v}{k} \left[\ln \left(\frac{v}{v_0} \right) - 1 - aT \right] - s_0 T + u_0$$

on $c=R$, $k=10^{-4} \text{ atm}^{-1}$, $a=2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $v_0=0,1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, i s_0 i u_0 són constants positives. Determineu:

- L'equació tèrmica d'estat.
- L'entropia molar $s(T, p)$.

Tenim 1 mol d'aquest sistema a 5 K i 1 atm (estat 1) en un recipient rígid i adiabàtic. Mitjançant una resistència elèctrica, augmentem la temperatura fins a 10 K (estat 2). Determineu:

- La pressió de l'estat 2.
 - El canvi d'entropia del sistema i de l'Univers en aquest procés 1-2.
- A la temperatura i la pressió corresponents a l'estat 2, mitjançant una expansió isoterma i isobàrica, el sistema canvia de líquid a vapor, tot just fins que no hi ha excés de líquid (estat 3). A l'estat vapor, l'entalpia i l'entropia molars es poden expressar com

$$h(T, p) = (c + 3R)T + bp + h_0$$

$$s(T, p) = (c + 3R)\ln T - R \ln p + s_0$$

on $b=0,05 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ i h_0 és una constant. Determineu:

- Els canvis d'entropia i d'energia de Gibbs del sistema en el procés 2-3.

SOLUCIÓ: a) $pk + \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) = aT$; b) $s(T, p) = c \ln T + \frac{v_0}{k} a e^{(aT - kp)} + s_0$; c) 11 atm; d) $\Delta S_U = \Delta S_{12} = 5,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; e) $\Delta S_{23} = 17,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G_{23} = 0$

Q del juny de 2016

Q (25 punts). L'experiment de Joule-Gay Lussac va ser un intent de determinar experimentalment la propietat energètica $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ per a qualsevol sistema pVT. Enuncieu (clarament i amb una frase) en que consisteix:

- Una expansió Joule-Gay Lussac.
- La Llei de Joule.

En l'experiment de Joule-Gay Lussac, el sistema pVT es trobava, en tot moment, en contacte tèrmic amb una certa massa d'aigua continguda en un recipient rígid i tèrmicament aïllat de l'exterior. Si el sistema pVT és un GAS IDEAL en un estat d'equilibri (estat 1) de variables (300 K, 40 atm, 2 l), determineu:

- La temperatura T_2 i la pressió p_2 de l'estat 2, després de que el GAS ha experimentat una expansió Joule-Gay Lussac en el que el volum final és el doble que l'inicial.
- La calor bescanviada per l'aigua.

Considerem com a sistema pVT, 2 mols d'un GAS REAL per al qual $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = a$; a és una constant que val 2 atm; $c_v = 2R$; $\beta = \frac{nR}{p(v-nb)}$; b és una constant que val $0,5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, en equilibri tèrmic amb 20 g d'aigua. El GAS REAL es troba en un estat inicial (estat 1) a 300 K, ocupant un volum d'2 l. Si el GAS REAL experimenta una expansió Joule-Gay Lussac en el que el volum final (estat 2) és el doble que l'inicial, determineu (justificant tots els passos següents):

- La temperatura de l'estat 2.
- La calor bescanviada per l'aigua.
- La equació tèrmica d'estat del GAS REAL i la pressió en l'estat 2.

SOLUCIÓ: c) $T_2 = T_1 = 300 \text{ K}$; $p_2 = 20 \text{ atm}$; d) $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$; e) $T_2 = 246,5 \text{ K}$; f) $Q_{\text{H}_2\text{O}} = -291,3 \text{ J}$; g) $(p+a)(v-nb) = nRT$; $p_2 = 14,2 \text{ atm}$.

P1 del juny de 2016

P1 (15 punts). Es confinen 2 mols de Cl_2 (Gas ideal) en un recinte adiabàtic de volum 49,2 l, a una pressió de 0,53 atm (Estat 1), tancat per un èmbol, inicialment adiabàtic i fixat per uns topalls. Mantenint els topalls, des de l'estat 1, el Cl_2 rep un treball elèctric durant 3 s, arribant a un nou estat d'equilibri (Estat 2) i produint-se un augment de l'entropia de l'Univers en aquest procés de $26,38 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. A continuació, simultàniament es treu el recobriment adiabàtic, s'allibera l'èmbol i es posa el Cl_2 en contacte amb una font tèrmica a la temperatura de l'estat 2, evolucionant a pressió externa constant fins arribar a un nou estat de equilibri mecànic amb la pressió externa (Estat 3). Finalment, es torna a posar el recobriment adiabàtic i s'expansiona reversiblement el Cl_2 fins a l'estat inicial, tancant el cicle termodinàmic. Determineu:

- Les variables de l'estat 2 i el treball elèctric bescanviat pel Cl_2 .
- Les variables de l'estat 3 i la variació d'entropia del Cl_2 al procés 2-3.
- La variació de las funcions de Helmholtz i Gibbs al procés 2-3.
- Si el procés 2-3 és reversible o irreversible raonant i justificant la resposta.
- La variació d'entropia de l'Univers en el cicle.

SOLUCIÓ: a) $T_2=300 \text{ K}$; $p_2=1 \text{ atm}$; $W_{\text{elec}}=-5862 \text{ J}$; b) $T_3= T_2$; $V_3=10 \text{ l}$; $p_3=4,9 \text{ atm}$; $\Delta S_{23}=-\Delta S_{12,U}$; c) $\Delta F_{23}=\Delta G_{23}=7914 \text{ J}$; d) Irrev; e) $\Delta S_{\text{cicle,U}}=64,8 \text{ J/K}$

P2 del juny de 2016

P2 (15 punts). Un mol d'un gas de Clausius ($pV=RT+bp$; $b=0,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$) amb $c_v=2R$, realitza un cicle de Carnot, en sentit horari, entre dos fonts tèrmiques $T_1=200 \text{ K}$ i $T_2=100 \text{ K}$. Considerem que en l'etapa isotèrmica T_1 del cicle, el volum augmenta de $V_1= 2 \text{ l}$ a $V_2= 4 \text{ l}$. Determineu:

- El rendiment del cicle de Carnot.
 - Les calors bescanviades en tots els processos del cicle.
- Canviem el procés 2-3 per una adiabàtica irreversible, de manera que el rendiment del cicle sigui el 90% del cicle de Carnot que funcionaria entre les mateixes fonts tèrmiques. Determineu:
- Les calors bescanviades en tots els processos del cicle.

Canviem les fonts tèrmiques per dos sòlids amb la mateixa capacitat calorífica a pressió constant (C_p) i independent de la temperatura, inicialment a les temperatures $T_{1,T}=200 \text{ K}$ i $T_{2,T}=100 \text{ K}$. Fem servir un dispositiu cíclic reversible horari per portar tots dos cossos a l'equilibri tèrmic. Determineu

- La temperatura dels sòlids a les que la màquina deixarà de funcionar.
- El rendiment global de la màquina.

SOLUCIÓ: a) $\eta_{\text{Carnot}}=0,5$; b) $Q_{12}= 1409 \text{ J}$; $Q_{34}=-704,5 \text{ J}$; c) $Q_{12}'= 1409 \text{ J}$; $Q_{34}'=-775 \text{ J}$; d) $T_{\text{eq}}=141,4 \text{ K}$; e) $\eta_{\text{Carnot}}=0,29$.

P3 del juny de 2016

P3 (20 punts). Un gas real ve descrit per la funció de Helmholtz molar:

$$f(T, v) = f_0 + cT - \frac{1}{av} - Ts_0 - cT \ln T - RT \ln(v - b)$$

on f_0 , $c=2R$, $a=1 \text{ atm}^{-1}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^2$, $b=0,03 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $s_0=R$, són constants. Determineu:

- L'equació tèrmica d'estat del gas real.

Un mol d'aquest gas que es troba inicialment ocupant un volum d'2 l (Estat 1), en equilibri tèrmic amb una font tèrmica de temperatura $T_1=500 \text{ K}$ i evoluciona en contacte amb la font, fins a un Estat 2 de volum 4 l i bescanviant al llarg del procés una calor de 2500 J. A continuació, el gas experimenta una expansió adiabàtica reversible fins a un estat 3 de temperatura 250 K. Des d'aquest estat i en contacte amb una font tèrmica de 250 K es comprimeix el gas fins arribar a l'Estat 4. Per tancar el cicle es realitza finalment una compressió adiabàtica reversible. Determineu:

- Si el procés 1-2 és reversible o irreversible raonant i justificant la resposta.
- La cota superior per a la calor bescanviada per la font de 250 K i per al treball bescanviat pel gas en el cicle.
- La variació de la funció de Helmholtz en el procés 1-2.
- La calor molar a volum constant del gas real.

SOLUCIÓ: a) $(p+(1/av^2))(v-b)=RT$; b) IRREV.; c) $[Q_{34}]_{\text{REV}}=-1456,6; 1456,6 \text{ J} \leq [Q_{\text{Font},T_2}] < Q_{12}=2500 \text{ J}$; d) $\Delta F_{12}=-2887,8 \text{ J}$; e) $c_v=c=2R$.

Q del gener de 2017

Q (25 punts). L'energia interna d'un sistema PVT, expressada en funció de les variables temperatura i volum ($U(T,V)$), és considerada com una de les equacions energètiques d'estat del sistema. Definiu (**clarament i amb una frase**):

a) Propietat energètica del sistema.

De les dues propietats energètiques associades a $U(T,V)$, una d'elles és la capacitat calorífica a volum constant (C_V). Digueu (**clarament i amb una frase**):

b) El nombre màxim de variables de les que pot dependre C_V .

Les variables T i V són les variables naturals de l'energia de Helmholtz (F). Deduïu (**justificant tots els passos seguits**):

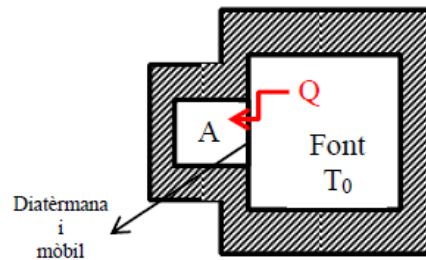
c) La forma diferencial de F en variables naturals. Identifiqueu les propietats energètiques (derivades parcials) de F expressada en variables naturals.

Per tal de conèixer el significat físic de la funció de Helmholtz, considerarem un sistema A en contacte tèrmic amb una font tèrmica de temperatura T_0 (veure figura adjunta). Suposarem un procés termodinàmic (reversible o irreversible) en el que el sistema A rep una calor Q de la font tèrmica. Demostreu que (**justificant tots els passos seguits**):

d) $-\Delta F_A \geq W$.

L'expressió de l'apartat d és de cabdal importància per entendre què representa l'energia de Helmholtz. De fet, alguns membres de la comunitat científica i tecnològica es refereixen a l'energia de Helmholtz com l'energia lliure disponible pel sistema en forma de treball. Raoneu (**clarament i amb una frase**):

e) En quines condicions ΔF_A pot ser vista com energia lliure disponible en forma de treball.

**P2 del gener de 2017**

P2 (16 punts). Una certa quantitat (M_S) d'un sistema simple PVT a 20 atm, 1000 K i ocupant 5 l (estat 1) es refreda isocòricament fins que les seves pressió i temperatura són, respectivament, 0,5 atm i 200 K (estat 2). Posteriorment, a pressió i temperatura constants, es comprimeix el sistema fins que canvia totalment el seu estat d'agregació (estat3). Si el sistema PVT no es troba coexistent amb cap altre estat d'agregació en els estats d'equilibri mencionats, encara que pot trobar-se saturat, determineu:

a) El valor de la pressió crítica si la temperatura crítica és $T_c=498,9$ K.

b) L'estat d'agregació del sistema en l'estat 1 i en l'estat 2. Raoneu la resposta.

c) La humitat relativa del sistema a l'estat 2.

d) La variació de la funció de Gibbs en el procés 2-3.

Des de l'estat 3, volem portar el sistema PVT de nou a l'estat 2 mitjançant una màquina tèrmica reversible que funcioni amb una massa d'aigua (M_{aigua}), inicialment a 300 K. Per fer-ho, la màquina realitza un treball de 240 cal de tal manera que la aigua arribi a 0 °C, sense canviar d'estat d'agregació. Determineu:

e) La massa del sistema PVT (M_S) i la massa d'aigua (M_{aigua}).

Dades: $L_{\text{vaporització}}(\text{sistema PVT}) = 1000 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$; Corba d'equilibri líquid-vapor: $\ln(p[\text{atm}]) = 4,307 - 1000/T[\text{K}]$ suposada vàlida des del punt triple fins el punt crític. Volum crític ($V_c=3$ l).

SOLUCIÓ: a) $p_c=10$ atm; b) Vap. Saturat; c) 100%; d) 0; e) $M_{\text{aigua}}=29,6$ g; $M_S=0,56$ g.

P3 del gener de 2017

P3 (17 punts). Un determinat gas real obeeix, per un determinat rang de pressions i temperatures, una equació del tipus:

$$(p + a)^2(v - b) = KT$$

on a i K són constants i $b=1,85 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ és el covolum. Dos mols d'aquest gas es troben inicialment en un estat (estat 1) a 300 K, 4 atm en equilibri mecànic amb la pressió externa i ocupant un volum de 7 l. Mantenint aquesta pressió externa constant, es posa el gas en contacte tèrmic amb una font de temperatura T_2 fins que arriba a l'equilibri tèrmic i mecànic (estat 2). Des d'aquest estat, de forma molt lenta, s'expandeix el gas en contacte tèrmic amb la font de temperatura T_2 fins que arriba a un nou estat d'equilibri (estat 3). Des d'aquest estat es comprimeix el gas isobàricament fins a la temperatura de 300 K (estat 3) i molt lentament en contacte amb aquesta font de 300 K, es tanca el cicle. Sabent que la $c_p=0,2T \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ i que en el procés 3-4 el gas cedeix 2400 cal, determineu:

a) La temperatura de l'estat 2.

b) L'increment de l'entropia de l'univers en un cicle.

c) L'energia no útil en els processos 1-2 i 3-4.

d) El volum de l'estat 2 i l'increment d'energia interna en el procés 1-2.

SOLUCIÓ: a) $T_2=374,5\text{K}$; b) $\Delta S_{\text{Univ}}^{\text{Cicle}} = 2,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; c) $E_{\text{NU},12}=888,7 \text{ J}$; $E_{\text{NU},34}=0 \text{ J}$; d) $V_2=7,8 \text{ l}$; $\Delta U_{12}=9714,4 \text{ J}$.

Q del juny de 2017

Q (25 punts). Els cicles termodinàmics són la base teòrica en la que es fonamenten els motors tèrmics. El seu funcionament implica el compliment del Primer i Segon principis de la Termodinàmica. Digueu (**clarament i amb una frase**):

a) L'enunciat Entròpic general del Segon Principi.

El cicle ideal d'Ericsson, al igual que el cicle ideal de Stirling, permet el disseny d'una màquina tèrmica de combustió externa amb dues fonts tèrmiques de temperatures T_1 i T_2 ($T_1 > T_2$) i la utilització d'un dispositiu anomenat *regenerador*, que suposarem ideal. Considerem n mols d'un gas de Clausius ($p(v-b)=RT$; $b > 0$ i v és el volum molar; $c_p = kT \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ amb $k > 0$ i T la temperatura absoluta) que es troben en un estat inicial d'equilibri (Estat 1) en contacte amb una font tèrmica de temperatura T_1 , a partir del qual, descriu un cicle ideal d'Ericsson en sentit horari, format per quatre etapes reversibles: dues transformacions isoterms (1-2 a T_1 i 3-4 a T_2) i dues transformacions isobàriques (2-3 a p_2 i 4-1 a p_1). Determineu:

b) Les calors bescanviades en les etapes isoterms en funció de les pressions dels estats 1 i 2 i les corresponents temperatures. (**mantenint la nomenclatura proposada i justificant tots els passos seguits**)

c) El rendiment del cicle d'Ericsson com a funció exclusiva de T_1 i T_2 (**justificant tots els passos seguits tals com: treball total, calculeu totes les calors absorbides i cedides, calculeu la calor absorbida no compensada per produir treball, etc...**).

d) Enuncieu (**clarament i amb una frase**) el Teorema de Clausius per a cicles reversibles.

e) Demostreu, utilitzant el Teorema de Clausius, que el cicle d'Ericsson proposat anteriorment, compleix (**justificant clara i ordenadament tots els passos seguits**):

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

on Q_1 i Q_2 són les calors bescanviades en les etapes isoterms 1-2 i 3-4, respectivament.

Sol.- b) $Q_1 = -nRT_1 \ln(p_2/p_1)$; $Q_2 = nRT_2 \ln(p_2/p_1)$. c) $\eta_{\text{Ericsson}} = 1 - (T_2/T_1)$.

P2 del juny de 2017

P2 (16 punts). Tenim una màquina frigorífica reversible que funciona entre dues masses d'aigua líquida, $m_1 = 2 \text{ g}$ i $m_2 = 10 \text{ g}$. Inicialment, m_1 es troba a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ i m_2 a $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Aturem el frigorífic quan totes dues masses han canviat d'estat d'agregació. Tenint en compte que la pressió externa d'1 atm es manté sempre constant i que el vapor d'aigua es pot considerar un gas ideal, determineu:

a) La variació d'entropia de m_1 i de m_2 en els processos respectius de canvi d'estat d'agregació (**amb tres decimals**).

b) L'estat final de m_1 i m_2 un cop la màquina frigorífica s'ha aturat.

c) El treball necessari per fer funcionar la màquina frigorífica i la seva eficiència.

d) La variació de la funció de Gibbs per a la massa m_2 .

e) La variació de la funció de Helmholtz per a la massa m_2 .

Dades: Calor latent de fusió de l'aigua: $L_{\text{fus}} = 80 \text{ cal/g}$; Calor latent de vaporització de l'aigua: $L_{\text{vap}} = 540 \text{ cal/g}$; Calor específica del gel a pressió constant, $c_{p,\text{gel}} = 0.5 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Calor específica del vapor d'aigua a pressió constant, $c_{p,\text{vapor}} = 0.46 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Densitat del gel, $\rho_{\text{gel}} = 0.9 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; $T_{\text{C,aigua}} = 647 \text{ K}$

Sol. a) $\Delta S_{m_1}^{\text{ce}} = 2,895 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta S_{m_2}^{\text{ce}} = -2,929 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$. b) m_2 sòlid a $273,15 \text{ K}$; m_1 vapor a $387,2 \text{ K}$; c) $W = -292,9 \text{ cal}$, $\epsilon_{\text{Mf}} = 2,73$. d) $\Delta G_{m_2}^{\text{cr}} = 0$. e) $\Delta F_{m_2}^{\text{cr}} = -1124,7 \text{ J}$.

P3 del juny de 2017

P3 (18 punts). La funció de Helmholtz molar per a un sistema pV,T , ve donada per:

$$f(T, v) = -KT^2 - \frac{a}{2v^2} - RT \ln(v - b) + c - dT$$

on $K=0,02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$; $b=0,05 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ i a, c, d són constants positives. Determineu:

- L'equació tèrmica d'estat.
- L'energia interna molar $u(T,v)$.
- Les propietats energètiques del sistema relacionades amb $u(T,v)$.

Dos mols d'aquest sistema es troben a 300 K i 1 l (estat 1) en un recipient cilíndric vertical tancat superiorment per un èmbol, sense massa, inicialment fixat. Posem el sistema en contacte amb una font tèrmica de 600 K fins que arriba a l'equilibri (estat 2). A partir d'aquest estat, alliberem l'èmbol i el sistema s'expansiona isotèrmicament fins a l'estat 3, bescanviant amb la font 17000 J. A l'estat 3, fixem de nou l'èmbol i molt lentament es redueix la temperatura del sistema fins a 300 K (estat 4). Finalment alliberem l'èmbol de nou i el sistema es comprimeix isotèrmicament a 300 K fins que es tanca el cicle. Determineu:

- El volum de l'estat 3.
- L'increment d'entropia de l'univers en un cicle.

Sol. a) $\left(p + \frac{a}{v^3}\right)(v - b) = RT$. b) $u(T, v) = KT^2 - \frac{a}{2v^2} + c$. c) $c_v = 2KT$; $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^3}$. d) $V_3=5,04 \text{ l}$. e) $\Delta S_{\text{UNIV}}^{\text{cicle}} = 6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Q del gener de 2018

Q (25 punts). La calor i el treball són magnituds físiques que no són funcions d'estat del sistema. Definiu (clarament i amb una frase):

- Calor i treball de dilatació.

L'energia interna és una funció d'estat extensiva del sistema que es va introduir a partir del Primer Principi aplicat a sistemes tèrmicament aïllats. Expresseu (amb una equació):

- L'enunciat general del Primer Principi per a sistemes no aïllats.

Les propietats energètiques són les primeres derivades de les funcions energètiques d'estat i en la majoria dels casos es poden mesurar al laboratori. Digueu (no cal justificar res):

- La propietat energètica que es va intentar mesurar amb l'experiment de Joule-Gay-Lussac.

Demostreu (justificant tots els passos seguits):

- L'equació de Mayer generalitzada a partir d'alguna de les equacions TdS (les trobareu al formulari de la part superior d'aquest full i no s'acceptaran altres possibles formes de deducció que no parteixen d'una de les equacions TdS). Expresseu-la en funció dels coeficients tèrmics α (coeficient de dilatació tèrmica) i χ_T (coeficient de compressibilitat isotèrmica).

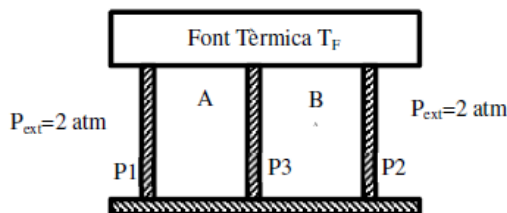
Considereu n mols d'un sistema simple que verifica l'equació tèrmica d'estat de Clausius ($p(v-b)=RT$, on b és el covolum i v el volum molar). Determineu (justificant tots els passos seguits i no donant per suposat cap informació sobre el gas de Clausius que l'expressada a l'enunciat):

- La diferència entre les capacitats calorífiques a pressió i volum constant ($C_p - C_v$).

SOL.- b) $Q = \Delta U + W$; c) $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$; d) $C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{\chi_T}$; e) $C_p - C_v = nR$

P3 del gener de 2018

P3 (17 punts). El cilindre horitzontal de la figura adjunta, té com a parets laterals una paret inferior adiabàtica i una superior diatèrmana, en contacte amb una font tèrmica de 300 K. El cilindre està delimitat per dos èmbols P1 i P2 i un altre central P3 que el divideix en dos recintes A i B iguals. Inicialment, tots els èmbols són adiabàtics i P1 és mòbil, mentre que P2 i P3 estan fixats. En el recinte A tenim 2 mols de gas real ($\mu_{JK} = b/c_p$; $\beta = (p+a)/pT$ $a=1,5 \text{ atm}$; $b=0,05 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$) ocupant 2 l (estat 1), mentre que en el B tenim el buit. Mitjançant una resistència elèctrica situada en el recinte A, es dissipen 100 W en 10 s, de tal manera que el gas assoleix un nou estat d'equilibri (estat 2). Determineu:



a) La calor bescanviada per la font tèrmica i l'increment d'entropia del gas i de l'univers. A continuació, es fa un forat a l'èmbol P3 i es disposen uns topalls al mig del recinte A de tal manera que el gas real experimenta un procés Joule Gay-Lussac fins a un nou estat d'equilibri (estat 3). Determineu:

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

c) L'equació tèrmica d'estat del gas real amb el valor de totes les constants.

d) L'increment d'entropia del gas.

e) L'energia no útil.

SOL.- a) $Q_{\text{font}}=1000\text{J}$; $\Delta S_{\text{UNIV}}=10/3\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; b) $Q_{\text{font}}=152,1\text{J}$; $\Delta S_{\text{Font}}=0,51\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; c) $(p+a)(v-b) = KT$; $K=0,011\text{atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; d) $\Delta S_{\text{GAS}}=0,94\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; e) $E_{\text{NU}}=130 \text{ J}$.

Q del juny de 2018

Q (25 punts). Els sistemes simples pVT poden existir en diferents estats d'agregació. Digueu (Sense justificar res):

a) El nom corresponent al canvi d'estat de líquid a vapor i una diferència entre el fenomen anomenat EBULLICIÓ i l'EVAPORACIÓ.

L'estat GAS i l'estat VAPOR no es poden diferenciar a simple vista. Digueu (Sense justificar res):

b) Una diferència fonamental entre l'estat GAS i l'estat VAPOR d'un sistema pVT.

Enuncieu (amb una frase i òbviament sense justificar res) els concepte següents:

c) Punt de rosada i humitat absoluta.

Considerem a continuació n mols d'un sistema pVT pel qual, tant l'estat VAPOR com l'estat GAS i la isoterma crítica venen descrits quantitativament per la següent funció de Helmholtz molar:

$$f(T, v) = -KT^2 - \frac{a}{2v^2} - RT \ln(v - b) + c - dT$$

on K , a , b , c i d són constants positives i les variables són v (volum molar) i T (temperatura). Determineu (justificant tots els passos seguits):

d) El coeficient piezotèrmic (β) en funció de la pressió (p) i del volum (V), sense determinar l'equació tèrmica d'estat del sistema ni els altres coeficients tèrmics α i χ_T .

e) La calor molar a volum constant (c_v) sense determinar l'energia interna del sistema ($U(T, V)$).

Les constants a i b de l'equació corresponent a la funció de Helmholtz molar poden ser determinades a partir de la temperatura crítica (T_c) i de la pressió crítica (p_c) del sistema. Determineu (justificant tots els passos seguits):

f) La relació entre la temperatura crítica i les constants a i b .

P1 del juny de 2018

P1(18 punts). Un mol d'un gas ideal monoatòmic, inicialment a 400 K ocupa un volum d'1 l. Des d'aquest estat 1, el gas experimenta una expansió en contacte amb una font tèrmica de 400 K, de la que absorbeix una calor de 5000 J fins a un volum de 5 l (estat 2). A continuació, el gas experimenta una expansió adiabàtica reversible assolint una temperatura de 252 K (estat 3). Tot seguit es comprimeix el gas isotèrmicament fins a un volum d'1 l (estat 4). El gas retorna al seu estat inicial mitjançant un procés en el que no es modifica el volum del recipient que s'aïlla tèrmicament de l'exterior i a on es connecta una resistència elèctrica per on es fa circular un corrent. Determineu:

- El volum del gas a l'estat 3.
- El treball a l'etapa 4-1, així com la variació d'entropia de l'univers en aquest procés.
- La variació d'entropia del gas, de la font i de l'univers a l'etapa 1-2. És l'etapa 1-2 reversible o irreversible? Raona la resposta.
- El treball a l'etapa 1-2 i les variacions de les funcions de Gibbs i de Helmholtz.

Si enlloc de fer un cicle amb quatre etapes es fa en tres, de forma que se substitueixen les etapes 2-3 i 3-4 per un procés adiabàtic irreversible que connecta directament els estats 2 i 4, calculeu:

- La variació d'entropia de l'univers d'aquest nou cicle. És possible aquesta màquina? Raona la resposta (**entre d'altres coses cita l'enunciat de Kelvin-Planck**).

SOL.-a) 10 l; **b)** $W_{41}=-1845,8$ J; $\Delta S_{41,UNIV}=5,8$ J·K⁻¹; **c)** $\Delta S_{12}=13,4$ J·K⁻¹; $\Delta S_{12,F}=-12,5$ J·K⁻¹; $\Delta S_{12,UNIV}=0,9$ J·K⁻¹; IR; **d)** $W_{12}=5000$ J; $\Delta F_{12}=\Delta G_{12}=-5352,7$ J; **e)** -12,5 J·K⁻¹; No és possible.

P3 del juny de 2018

P3 (17 punts). La funció de Gibbs d'un sistema pVT és:

$$G(T, p) = a + nRT \left(1 - \ln T + \ln p + bp + \frac{cp^2}{2} \right) - dT$$

on $a, b=0.1$ atm⁻¹, $c=10^{-3}$ atm⁻² i d són constants. Un mol d'aquest gas es troba a 400 K i 10 atm (estat 1) en un recipient rígid i adiabàtic tapat per un èmbol (també adiabàtic) que es pot desplaçar sense fregament. A partir d'aquí, es transforma de manera reversible fins a arribar a una pressió de 2 atm (estat 2). Posteriorment s'expansiona mitjançant un procés Joule-Kelvin on la pressió final és 1 atm (estat 3). Eliminem el recobriment adiabàtic i molt lentament el sistema s'expandeix a pressió externa constant d' 1 atm fins que s'assoleix l'equilibri mecànic a 400 K (estat 4). Finalment, posem el sistema en contacte tèrmic amb una font de 400 K i tornem molt lentament a l'estat 1. En aquest darrer procés el treball fet sobre el sistema és de 7488 J. Determineu:

- L'equació tèrmica d'estat del sistema pVT i la seva entropia en funció de T i p.
- La temperatura de l'estat 2.
- La calor molar a pressió constant.
- La temperatura de l'estat 3.
- La variació de la funció de Helmholtz i de Gibbs en el procés 4-1.

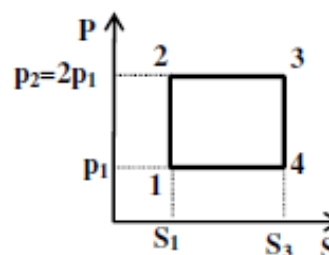
SOL.-a) $pV = nRT \left\{ 1 + \frac{b}{nRT} p + \frac{c}{nRT} p^2 \right\}$; $S = nR \left[\ln T - \ln p - bp - \frac{cp^2}{2} \right] + d$; **b)** 34,3 K; **c)** R;

Q del gener de 2019

Q (25 punts). El cicle termodinàmic de Brayton és la base del funcionament d'una turbina de gas i consisteix en quatre etapes: dues adiabàtiques i dues a pressió constant. Considerem un cicle ideal de Brayton en un diagrama P-S (veure figura). El sistema que descriu el cicle són n mols d'un gas real per al qual coneixem la seva entropia molar i el coeficient de dilatació tèrmic:

$$s(T, p) = 2R \ln T - K p^{-1} + C; \quad \alpha = \frac{v-b}{T v}$$

On b , K i C són constants positives, R la constant universal dels gasos i T , p i v són la temperatura, pressió i volum molar, respectivament. Determineu (**justificant tots els passos**):



- La calor molar a pressió constant.
- La relació entre les temperatures dels quatre estats d'equilibri (T_1, T_2, T_3, T_4).
- Les calors bescanviades pel gas real en cada procés en funció de les temperatures (**justificant tots els passos i recordant que es tracta d'un GAS REAL**).
- El rendiment del cicle de Brayton (segons la figura) com a funció exclusiva de les temperatures dels estats d'equilibri 1 i 2 (T_1, T_2) (**justificant tots els passos seguits i calculant, el treball en el cicle i la calor absorbida no compensada**).
- El rendiment del cicle de Brayton com a funció exclusiva de la pressió p_1 i de les constants K i b .

En general, en les turbines, un dels processos sol ser un procés Joule-Kelvin i, per tant, el cicle ideal de Brayton canvia lleugerament. Digueu (**clarament i amb una frase**):

- En què consisteix un procés Joule-Kelvin.
- Quin dels quatre processos especificats a la figura del Cicle ideal de Brayton es podria substituir pel procés Joule-Kelvin.

Determineu:

- El valor del coeficient Joule Kelvin amb les unitats corresponents si $b=0,05 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solució.- a) $2R$; b) $T_1 T_3 = T_2 T_4$; c) $Q_{12}=Q_{34}=0$; $Q_{23}=2nR (T_3-T_2)$; $Q_{41}=2nR (T_1-T_4)$; d) $\eta=1-(T_1/T_2)$; e) $\eta=1-\exp(K/(4Rp_1))$; f) Adiabàtic irreversible, $H_{inicial}=H_{final}$; g) Procés 3-4; h) $\mu_{JK}=-0,31 \text{ K} \cdot \text{atm}^{-1}$.

P1 del gener de 2019

P1(20 punts). Un mol d' O_2 (gas ideal) experimenta un procés adiabàtic des d'un estat 1 (300 K, 1 atm) fins a un estat 2 (600 K, 2 atm). A partir d'aquest estat, el gas es posa en contacte amb una font tèrmica de 600 K i s'expansiona fins a $V_3=1,5V_2$ (estat 3), bescanviant 400 cal amb la font tèrmica. Posteriorment, de manera reversible i sense bescanviar calor, torna a la pressió d'1 atm (estat 4). Per tancar el cicle, mantenint la pressió externa d'1 atm, es posa el gas en contacte amb una font de 300 K fins arribar a l'estat 1. Determineu:

- La variació de la funció F al procés 2-3. És aquest procés reversible? Raoneu la resposta.
- La temperatura i el volum de l'estat 4.
- La calor bescanviada al procés 4-1. És aquest procés reversible? Raoneu la resposta.
- Si el procés 1-2 és reversible o irreversible.
- La variació d'entropia de l'univers en un cicle.

Un cop acabat el cicle, el mol d' O_2 s'introdueix en un dels dos compartiments d'un recipient rígid i adiabàtic (amb la paret separadora també rígida i adiabàtica) de manera que l' O_2 es manté a 300 K i 1 atm. A l'altre compartiment hi ha 2 mols d' He (gas ideal), ocupant el mateix volum que l' O_2 i a 1 atm. Eliminem la paret separadora de manera que s'arriba a un nou estat d'equilibri de mescla. Determineu:

- L'increment d'entropia de l'univers.

Solució.- a)-2022,7 J; Irrev.; b) $T_4=552,7 \text{ K}$; $V_4=45,3 \text{ l}$; c)-7351,4 J; Irrev.; d)Irrev.; e)21,7J·K⁻¹; f)20,02 J·K⁻¹.

P2 del gener de 2019

P2 (16 punts). Dues masses iguals, m_1 i m_2 , d'1 g d'aigua líquida, es troben a $T_1=373,15$ K i $T_2=273,15$ K, respectivament i ambdues a la pressió d'1 atm. Si bescanvien calor només amb un gas real que descriu cicles termodinàmics de tal manera que les temperatures de les masses m_1 i m_2 no es modifiquen i l'increment d'entropia de l'univers (les masses i el gas real) és zero, raoneu:

a) Si el gas real realitza treball sobre l'entorn o si és l'entorn qui realitza treball sobre ell i quin tipus de motor tenim.

Dibuixeu:

b) Un dels possibles cicles del gas real en un diagrama T-S (T en ordenades-S en abscesses).

Mantenint la condició de que les masses no poden canviar la seva temperatura, encara que si poden canviar l'estat d'agregació, el motor proposat pot funcionar un determinat nombre de cicles sense violar la premissa del canvi de temperatures. Determineu:

c) L'estat final de les masses m_1 i m_2 .

d) El volum que ocupen les masses m_1 i m_2 a l'estat final (considereu el vapor com un gas ideal). Doneu el resultat amb 3 decimals.

e) L'increment de les funcions de Helmholtz i de Gibbs de les masses.

Dades: $L_{\text{Fusió}}=80 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$; $L_{\text{Vaporització}}=540 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$; $\rho_{\text{gel}}(0^\circ\text{C})=917 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho_{\text{aigua}}(0^\circ\text{C})=1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\alpha_{\text{aigua}}=2\cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; No considereu vàlida l'aproximació $e^x=1+x$.

Solució.- a) $W < 0$; MF o BT.; c) m_1 té 0,2 g vap. i 0,8 g Liq.; m_2 1 g gel; d) $V(m_1)=0.341$ l; $V(m_2)=1.091\cdot 10^{-3}$ l e) $\Delta G(m_1)=\Delta G(m_2)=0$; $\Delta F(m_1)=-34,5$ J; $\Delta F(m_2)=-9,2\cdot 10^{-3}$ J.

P3 del gener de 2019

P3 (14 punts). La calor molar a volum constant de l'alumini sòlid a baixes temperatures ($T \ll 400$ K) és $c_v = kRT^3$, on k és una constant i R la constant universal dels gasos. Sabem que:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = bv - c; \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = a; \text{ on } a, b \text{ i } c \text{ són constants positives, determineu:}$$

a) L'energia interna molar i l'entropia molar, ambdues en funció de les variables T i v .

b) La funció de Helmholtz molar en variables naturals.

c) L'equació tèrmica d'estat de l'alumini sòlid a baixes temperatures.

Un mol d'alumini sòlid, inicialment a 20 K i 1 l (estat 1), experimenta una expansió isoterma a 20 K fins que el volum arriba a 1,5 l (estat 2) i posteriorment, al llarg d'un procés isocòric, es refreda fins a una temperatura de 10 K (estat 3). A 10 K, de forma reversible, arriba al volum inicial (estat 4) i tanca el cicle amb una altra transformació isocòrica descrivint un cicle de Stirling. Calculeu (justificant bé tots els passos):

d) El rendiment del cicle, indicant clarament el procediment de càlcul.

e) La variació d'entropia molar de les fonts tèrmiques de 20 K (procés 1-2) i 10 K (procés 3-4) si la constant a val $50 \text{ atm}\cdot\text{K}^{-1}$.

Solució.- a) $u(T, v) = \frac{kRT^4}{4} + \frac{bv^2}{2} - cv + u_0$; $s(T, v) = \frac{kRT^3}{3} + av + s_0$; b) $f(T, v) = -\frac{kRT^4}{12} + \frac{bv^2}{2} - cv - avT - s_0T + u_0$; c) $p = bv + aT + c$ d) $\eta = 0,5$; e) $\Delta S(20 \text{ K}) = -2534,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -\Delta S(10 \text{ K})$.

P1 del juny de 2019

P1(17 punts). Un mol d'un gas ideal monoatòmic, inicialment a 400 K ocupa un volum de 10 l (estat 1). Des d'aquest estat, experimenta una expansió en contacte amb una font tèrmica de 400 K, de la que absorbeix una calor de 2000 J fins que ocupa un volum de 20 l (estat 2). A continuació experimenta un procés isocòric fins que la temperatura és de 200 K (estat 3). Tot seguit el gas es comprimeix isobàricament fins que ocupa un volum de 10 l (estat 4). Finalment, el gas retorna al seu estat inicial mitjançant una compressió isocòrica. Determineu:

a) Si el procés 1-2 és reversible o irreversible. Raoneu la resposta.

b) Les pressions dels estats 1, 2 i 3 i la temperatura de l'estat 4. Dibuixeu el diagrama de Clapeyron del cicle.

c) Totes les calors absorbides i cedides pel gas, el treball realitzat pel sistema i el rendiment del cicle.

d) L'increment d'entropia de l'univers en el cicle i l'energia no útil a l'etapa 1-2.

e) La variació de les funcions de Gibbs i de Helmholtz a l'etapa 1-2. $\eta = 1$

P2 del juny de 2019

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

P3 del juny de 2019

P3(17 punts). D'un sistema simple pVT coneixem: $c_p = 2KT$; $\alpha = R \frac{bp+1}{vp}$, on c_p és la calor molar a pressió constant, α el coeficient de dilatació, p la pressió, T la temperatura, v el volum molar, K una constant positiva, R la constant universal dels gasos i b és $0,1 \text{ atm}^{-1}$. Dos mols del sistema es troben a la temperatura de Boyle i a una pressió de 2 atm (Estat 1). Des d'aquest estat, el sistema experimenta un procés Joule-Kelvin fins a una pressió d'1 atm i una temperatura que difereix en 1 K respecte de T_1 (Estat 2), essent el coeficient Joule-Kelvin $a/2KT$, on a val $0,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$. Des de l'estat 2, el sistema experimenta un procés isentròpic fins a T_3 (Estat 3). Des d'aquest estat, el sistema experimenta un procés isotèrmic fins a l'estat 4, seguit d'un procés isentròpic que tanca el cicle. Determineu:

- L'entropia molar i l'entalpia molar, ambdues com a funció de T i p .
- L'energia de Gibbs molar com a funció de T i p i l'equació tèrmica d'estat del sistema pVT.
- La temperatura i volum de l'estat 1.
- La constant K .
- L'increment d'entropia de l'univers en el cicle.
- Si el cicle plantejat és horari o antihorari en un diagrama PV. Raoneu adequadament la resposta.

P1 del gener de 2020

P1(16 punts). Dos mols d'un gas ideal amb calors molars a pressió i volum constant, independents de la temperatura es troba a l'estat 1: $p_1=1 \text{ atm}$, $T_1=150 \text{ K}$ i $S_1=0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. A partir d'aquest estat 1, experimenta una compressió isentròpica fins a una pressió $p_2=2 \text{ atm}$ i $T_2=197,92 \text{ K}$ (estat 2). Seguidament, el gas experimenta un procés isobàric en el qual absorbeix 19000 J fins arribar a l'estat 3. A continuació, el gas s'expandeix adiabàticament fins a arribar a la pressió d'1 atm (estat 4) de manera que l'increment d'entropia de l'univers en el procés és de $0,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Finalment, des de l'estat 4, el gas es posa en contacte amb una font tèrmica de 150 K i mantenint la pressió externa constant, torna a l'estat inicial. Determineu:

- L'atomicitat del gas ideal.
- Les coordenades termodinàmiques (p, v, T) desconegudes en els diferents estats d'equilibri.
- L'increment de l'entropia de l'univers en el cicle.
- L'energia no útil en els processos 1-2 i 4-1.
- L'increment de l'energia de Gibbs en el procés 3-4.

Sol.- a) Monoatòmic.; b) $V_1=24,6 \text{ l}$; $V_2=16,2 \text{ l}$; $V_3=53,7 \text{ l}$; $T_3=655 \text{ K}$; $V_4=82 \text{ l}$; $T_4=500 \text{ K}$
 c) $\Delta S_{\text{UNIV}}^{\text{Cicle}} = 47,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; d) $E_{\text{NU},12}=0$; $E_{\text{NU},41}=7050 \text{ J}$; e) $\Delta G_{34}=1109,4 \text{ J}$.

P3 del gener de 2020

P3 (17 punts). L'energia de Gibbs molar d'un sistema pVT ve donada per l'expressió:

$$g(T, p) = 9RT(1 - \ln T) + (a + bT)p - \frac{c}{2}p^2 - zT + k$$

on els valors de les diferents constants són: $a=1,69 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $b=3,6 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $c=9 \cdot 10^{-7} \text{ l} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $z=-4,14 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ i $k=-200 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$. Determineu:

- L'equació tèrmica d'estat i l'entropia molar en funció de T i p .
- L'entalpia molar en funció de T i p i la calor molar a pressió constant, c_p .
- La diferència entre les calors molars a pressió i volum constant ($c_p - c_v$). Doneu el valor d'aquesta diferència a l'estat 1 a 300 K i 1 atm (**vigileu les unitats**).

Des de l'estat 1, un mol del sistema experimenta un procés Joule-Kelvin fins a un nou estat d'equilibri (estat 2) tal que la pressió és 0,5 atm. Determineu:

- La temperatura de l'estat 2 aproximada a un decimal en unitats del sistema internacional.
- L'increment de la funció de Helmholtz en el procés Joule-Kelvin.

Sol.-a) $v+cp=a+bT$; $s=9R \ln T - bp + z$; b) $h=9RT+ap-\frac{1}{2}cp^2+k$; $c_p=9R$. c) $c_p - c_v = (Tb^2)/c$; $c_{p1} - c_{v1} = 0,438 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; d) $T_2=300 \text{ K}$; $Q_2=441,3 \text{ cal}$; e) $\Delta F_{12} = -3,4 \cdot 10^{-5} \text{ J}$.