

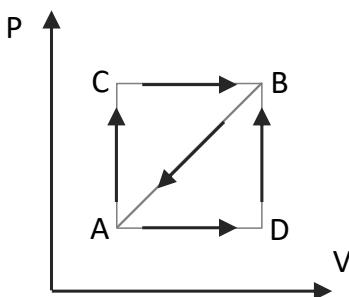
G4.A TERMODINÁMICA

1) Cuando un sistema pasa del estado A al estado B a lo largo de la trayectoria A-C-B, recibe 85 kJ de calor y realiza 30 kJ de trabajo.

a) ¿Cuánto calor recibe el sistema a lo largo de A-D-B si el trabajo es de 10 kJ?

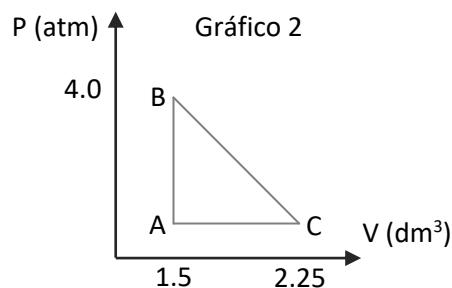
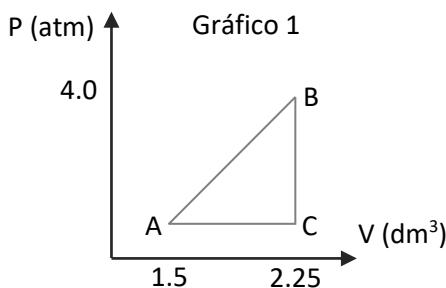
b) Cuando el sistema vuelve desde B hasta A por la trayectoria recta bajo la curva, el trabajo es de 20 kJ. ¿Qué cantidad de calor absorbe o libera el sistema?

c) Si U_A es 0 kJ y U_D es 42 kJ, calcule el calor absorbido en los procesos A-D y D-B.



Rta: a) 65 kJ b) -75 kJ c) $Q_{A-D} = 52 \text{ kJ}$; $Q_{D-B} = 13 \text{ kJ}$

2) Un sistema constituido por 0,2 moles de un gas ideal ($M_M = 30 \text{ g/mol}$) que posee $c_p = 0,97 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ y $c_v = 0,69 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ se encuentra inicialmente en el estado A con una temperatura de 200 K y realizan los siguientes ciclos



a) Calcular ΔU y ΔH en A → B para cada uno de los gráficos.

b) Calcular ΔU y ΔH en B → C para cada uno de los gráficos.

Rta: a) Gráfico 1: $\Delta H = 2030 \text{ J}$ y $\Delta U = 1444 \text{ J}$; Gráfico 2: $\Delta H = 965 \text{ J}$ y $\Delta U = 687 \text{ J}$ b) Gráfico 1: $\Delta H = -1448 \text{ J}$ y $\Delta U = -1030 \text{ J}$; Gráfico 2: $\Delta H = -383 \text{ J}$ y $\Delta U = -273 \text{ J}$

3) 2 moles de gas ideal monoatómico ($c_v(g) = (3/2)\cdot R$ y $c_p(g) = (5/2)\cdot R$) realizan de manera reversible las siguientes evoluciones: desde el punto A hasta el punto B por una isobara; desde el punto B hasta el punto C por una isotérmica; desde el punto C hasta el punto D por una isocora.

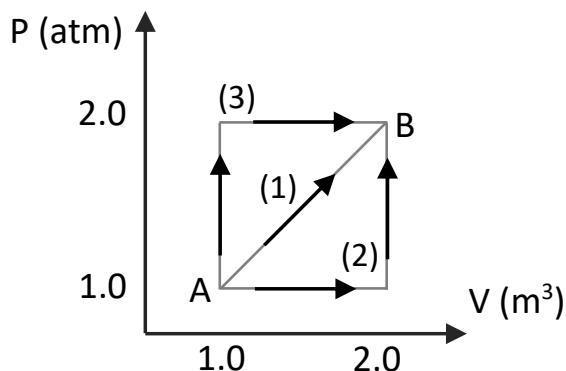
Además, se conocen algunos valores de las propiedades en estos puntos, que se reseñan en la siguiente tabla:

	A	B	C	D
P (atm)	1		0,5	1
V (L)		100		
T (K)	300			

- a) Completar la tabla de valores.
- b) Graficar la evolución total en un diagrama P-V.
- c) Hallar Q, W, ΔU y ΔH para toda la evolución.

Rta: a) $V_A = 49,2 \text{ L}$; $P_B = 1 \text{ atm}$; $T_B = 609,7 \text{ K}$; $V_C = 200 \text{ L}$; $T_C = 609,7 \text{ K}$; $V_D = 200 \text{ L}$; $T_D = 1219,5 \text{ K}$ c) $Q_{ABCD} = 8398 \text{ cal}$; $W_{ABCD} = -2915 \text{ cal}$; $\Delta U_{ABCD} = 5483 \text{ cal}$; $\Delta H_{ABCD} = 9149 \text{ cal}$.

4) Un kilogramo de N_2 se encuentra a 1 atm de presión y ocupa 1 m^3 . Evoluciona de manera reversible hasta alcanzar un volumen de 2 m^3 y una presión de 2 atm. En el diagrama siguiente se muestran diferentes evoluciones entre estos dos estados del sistema.



- a) Calcular Q, W, ΔU y ΔH para cada una de las evoluciones.

Datos: $c_v N_2 \text{ (g)} = (5/2) \cdot R$, $c_p N_2 \text{ (g)} = (7/2) \cdot R$

Rta: a) $Q(1) = 917 \text{ kJ}$; $W(1) = -152 \text{ kJ}$; $Q(2) = 866 \text{ kJ}$; $W(2) = -101 \text{ kJ}$; $Q(3) = 968 \text{ kJ}$; $W(3) = -203 \text{ kJ}$; $\Delta U(1) = \Delta U(2) = \Delta U(3) = 765 \text{ kJ}$; $\Delta H(1) = \Delta H(2) = \Delta H(3) = 1069 \text{ kJ}$

5) 1,0 mol de O_2 realiza reversiblemente los siguientes procesos: I) Se comprime isotérmicamente desde 10 atm y 10 dm³ hasta la mitad del volumen; II) Se enfriá a volumen constante hasta 4 atm de presión; III) Se expande a presión constante hasta el volumen inicial. Resolver los siguientes enunciados

- a) Dibujar los procesos I), II) y III) en un gráfico P-V.
- b) Calcular para cada proceso W, Q, ΔU y ΔH .

Datos: $c_v O_2 \text{ (g)} = (5/2) \cdot R$, $c_p O_2 \text{ (g)} = (7/2) \cdot R$

Rta: b) Proceso I): $W = 7,02 \text{ kJ}$; $Q = -7,02 \text{ kJ}$; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; Proceso II) $W = 0$; $Q = -20,27 \text{ kJ}$; $\Delta U = -20,27 \text{ kJ}$; $\Delta H = -28,37 \text{ kJ}$; Proceso III) $W = -2,03 \text{ kJ}$; $Q = 7,09 \text{ kJ}$; $\Delta U = 5,07 \text{ kJ}$; $\Delta H = 7,09 \text{ kJ}$

6) 4,0 moles de N_2 están contenidos en un recipiente (con pistón móvil y supuesto sin peso) de 200 L. El gas sufre las siguientes transformaciones de manera reversible: I) Se lo lleva isotérmicamente a un volumen de 100 L y una presión de 3 atm; II) A continuación evoluciona isobáricamente hasta ocupar un volumen de 50 L. Resolver los siguientes enunciados

a) Dibujar la evolución en un diagrama P-V y ubicar cualitativamente los puntos característicos. Calcular V, P y T para cada punto característico.

b) Calcular W, Q, ΔU y ΔH para todo el proceso.

Datos: $c_v N_2 (g) = (5/2) \cdot R$, $c_p N_2 (g) = (7/2) \cdot R$

Rta: **a)** Punto 0: $V = 200 \text{ L}$; $T = 914,6 \text{ K}$; $P = 1,5 \text{ atm}$; Punto 1: $V = 100 \text{ L}$; $T = 914,6 \text{ K}$; $P = 3 \text{ atm}$; Punto 2: $V = 50 \text{ L}$; $T = 457,3 \text{ K}$; $P = 3 \text{ atm}$ **b)** $Q = -74,32 \text{ kJ}$; $W = 36,27 \text{ kJ}$; $\Delta U = -38,05 \text{ kJ}$; $\Delta H = -53,27 \text{ kJ}$

7) Calcular la cantidad de calor que hay que entregarle a 1 kg de agua que se encuentra a 20°C para llevarla hasta una temperatura de 30°C , a presión de 1 atm. Comparar con la cantidad de calor que hay que entregarle a 1 kg de alcohol, 1 kg de petróleo y 1 kg de plomo.

Datos: c_p Agua (l) = $1,00 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$, c_p Alcohol (l) = $0,50 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$, c_p Petróleo (l) = $0,50 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$, c_p Plomo (s) = $0,031 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$

Rta: Agua = 10 kcal, Alcohol = 5 kcal, Petróleo = 5 kcal, Plomo = 0,31 kcal

8) Se extrae un cubo de hielo del freezer, a una temperatura de -18°C . Sabiendo que la masa del cubo es de 30 g y que la presión se mantiene constante e igual a 1 atm, calcular:

a) Cantidad de calor que hay que entregarle al cubo de hielo para que llegue a la temperatura de fusión (0°C).

b) Cantidad de calor que hay que entregarle al cubo que se encuentra a la temperatura de fusión para fundirlo totalmente.

c) Dibujar la curva de calentamiento en forma cualitativa.

d) Calcular la cantidad de agua líquida a 80°C que se debe poner en contacto con el cubo de hielo para que todo el sistema quede en 10°C Suponer que no hay pérdidas con el medio.

Datos: $c_p H_2O (s) = 0,50 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{fusion}} = 79,5 \text{ cal/g}$, $c_p H_2O (l) = 1,0 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

Rta: **a)** 270 cal **b)** 2385 cal **d)** 42,5 g

9) Una pava contiene agua a 20°C y se la coloca sobre el mechero de gas encendido. Suponer que la potencia calorífica del mechero es constante (calor entregado/unidad de tiempo) y que durante toda la experiencia la presión se mantiene constante e igual a la normal. Se observa que el agua alcanza su temperatura de ebullición en 10 min y que 67,5 min después ha pasado totalmente al estado vapor, siendo la temperatura del vapor de 100°C . Calcular el calor de vaporización del agua.

Datos: $c_p H_2O (l) = 1,0 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

Rta: 540 cal/g.

10) Un atleta disipa toda su energía en una dieta de 17000 kJ/día. Calcular la potencia que disipa el atleta ¿Cómo se compara ese valor con la energía disipada por una bombilla eléctrica de 100 W? Suponga que la energía de la bombilla se transforma totalmente en calor.

Dato: $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$.

Rta: El atleta disipa 196,75 W. La energía que disipa el atleta es mayor que la energía que disipa la bombilla.

- 11)** 10 g de hielo a 0°C se agregan a 20 g de agua a 90°C en un calorímetro de capacidad calorífica despreciable (recipiente aislado que no intercambia calor ni materia con el medio). Calcular la temperatura final del sistema.

Datos: $\Delta H_{\text{Fusión}} = 80 \text{ cal/g}$, $c_p \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = 1,0 \text{ cal/g°C}$

Rta: 33,3°C

- 12)** Un sistema formado por 100 g de hielo a 0°C recibe de una fuente caliente 16,27 kJ. ¿Cuál es la temperatura final del sistema y cuánto hielo fundió?

Dato: $\Delta H_{\text{Fusión}} \text{ H}_2\text{O} = 6,02 \text{ kJ/mol}$

Rta: La temperatura final es 0°C y funden 48,6 g

- 13)** Calcular la energía necesaria para realizar cada uno de los siguientes cambios:

a) Elevar la temperatura de 100 g de Zn (s) desde 410°C hasta 420°C.

b) Descender la temperatura de 100 g de SO₂ (g) desde 30°C hasta 15°C.

Datos: $c_p \text{ Zn} (\text{s}) = 25,5 \text{ J/mol·K}$, $c_p \text{ SO}_2 (\text{g}) = 39,87 \text{ J/mol·K}$

Rta: **a)** 390,1 J **b)** -934,4 J

- 14)** Cuando se colocan 10 g de Ni a 100°C en un recipiente aislado que contiene 80 g de agua a 20°C, el sistema alcanza el equilibrio a la temperatura de 21,1°C. Calcular el calor específico del Ni. Suponer que es despreciable la capacidad calorífica del calorímetro.

Dato: $c_p \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = 4,18 \text{ J/g°C}$

Rta: 0,47 J/g°C.

- 15)** Se calentaron 45 g de hielo desde -15°C hasta convertirlo totalmente en vapor de agua a 120°C y 1 atm de presión. La vaporización se efectuó a presión constante de 1 atm.

a) Calcular la cantidad de calor absorbido y el trabajo realizado.

Datos: $c_p \text{ H}_2\text{O} (\text{g}) = 36,28 \text{ J/mol·K}$, $c_p \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = 75,23 \text{ J/mol·K}$, $c_p \text{ H}_2\text{O} (\text{s}) = 33,60 \text{ J/mol·K}$, $\Delta H_{\text{Fusión}} \text{ H}_2\text{O} = 80 \text{ cal/g}$, $\Delta H_{\text{Vaporización}} \text{ H}_2\text{O} = 540 \text{ cal/g}$

Rta: a) Q = 138,5 kJ y W = -8,16 kJ

- 16)** Calcular el trabajo que producen 0,1 m³ de agua al vaporizarse a la temperatura de ebullición normal y el rendimiento del proceso (es decir, el porcentaje del calor que se convirtió en trabajo).

Datos: $\rho \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = 1,0 \text{ g/cm}^3$, $\Delta H_{\text{Vaporización}} \text{ H}_2\text{O} = 2257 \text{ J/g}$

Rta: W = -17210 kJ y Rendimiento del proceso = 7,62%

- 17)** Calcular W, Q, ΔU y ΔH de los siguientes procesos

a) 1 mol de agua en estado gaseoso a 110°C y 1 atm se enfrián a 25°C y 1 atm.

b) 20 g de etanol (C₂H₅OH) a 100°C y 1 atm se enfrián hasta a 25°C y 1 atm

c) Dibujar en forma cualitativa las curvas de enfriamiento de los dos procesos, con la mayor información posible.

Datos: $C_p \text{ H}_2\text{O} (\text{g}) = 0,17 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$, $C_p \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = 1,0 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$, $\Delta H_{\text{vaporización}} \text{ H}_2\text{O} = 540 \text{ cal/g}$, $\Delta H_{\text{vaporización}} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} = 222 \text{ cal/g}$, $T_{\text{ebullición}} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} = 78,6^\circ\text{C}$, $C_p \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) = 0,6 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$, $C_p \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{g}) = 0,28 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$.

Rta: a) $W = 761 \text{ cal}$; $Q = -11100 \text{ cal}$; $\Delta H = -11100 \text{ cal}$; $\Delta U = -10339 \text{ cal}$ b) $W = 324 \text{ cal}$; $Q = -5203 \text{ cal}$; $\Delta H = -5203 \text{ cal}$; $\Delta U = -4879 \text{ cal}$

18) Clasificar los siguientes cambios en espontáneos y no espontáneos. Asignar el signo que corresponde a las variaciones de entropía del sistema.

- a) Manzanas muy maduras que se convierten en manzanas no maduras.
- b) El secado de la ropa tendida en una terraza en un día de baja humedad.
- c) 200 fósforos desparramados en el suelo que se acomodan en su caja.
- d) El aroma de un tradicional "asado" que se percibe a 10 metros de la parrilla.
- e) Los vidrios de las ventanas en una habitación muy calefaccionada que se empañan en días muy fríos y húmedos.
- f) Una cucharadita de azúcar que se disuelve en un litro de té.
- g) Una gota grande de aceite sobre la superficie de agua en un recipiente que se dispersa en varias gotas más pequeñas.

19) Dado que la entropía está relacionada con el grado de caos o desorden térmico de las partículas, prediga el signo de ΔS de los siguientes procesos químicos a presión y temperatura constantes.

- a) $X (\text{s}) \rightarrow X (\text{l})$
- b) $X (\text{s}) \rightarrow X (\text{g})$
- c) $X (\text{g}) \rightarrow X (\text{l})$
- d) $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$
- e) $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NO}_2 (\text{g})$
- f) $2 \text{ CO} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$
- g) $2 \text{ CO} (\text{g}) \rightarrow \text{C} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

Para los procesos a), b) y c), asignar también el signo de ΔH .

Rta: a) ΔS positivo, ΔH positivo b) ΔS positivo, ΔH positivo c) ΔS negativo, ΔH negativo d) ΔS positivo. e) ΔS positivo f) ΔS negativo. g) ΔS negativo.

20) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas justificando la respuesta

- a) Comparando dos sistemas en los que ambos reciben igual cantidad de calor, aquel que está a mayor temperatura experimentará un mayor incremento de la entropía
- b) La temperatura puede ser un factor determinante para que cierto proceso sea o no espontáneo.

21) 200 g de Sn ($c_p = 6,1 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$) inicialmente a 100°C y 100 g de H_2O ($c_p = 18,0 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$) inicialmente a 25°C se mezclan en un calorímetro. Sabiendo que el calorímetro es ideal, que opera a presión constante y suponiendo que las capacidades caloríficas son constantes:

- a) Calcular la temperatura final (T_{final}) del sistema

b) Calcular el ΔS del Sn, el ΔS del H₂O y el ΔS del universo.

Rta: a) $T_{\text{final}} = 32,0^{\circ}\text{C}$ b) $\Delta S_{\text{Sn}} = -2,08 \text{ cal/K}$; $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 2,32 \text{ cal/K}$; $\Delta S_{\text{universo}} = 0,24 \text{ cal/K}$ (espontáneo)

22) Dados los siguientes procesos indica sobre la tabla los signos de ΔH , ΔS y ΔG

		T (°C)	ΔH	ΔS	ΔG
1)	H ₂ O (l) → H ₂ O (g)	20			
2)	H ₂ O (l) → H ₂ O (g)	110			
3)	H ₂ O (l) → H ₂ O (s)	20			
4)	H ₂ O (l) → H ₂ O (s)	-10			

Rta: 1) ΔH positivo, ΔS positivo, ΔG positivo; 2) ΔH positivo, ΔS positivo, ΔG negativo; 3) 1) ΔH negativo, ΔS negativo, ΔG positivo; 1) ΔH negativo, ΔS negativo, ΔG negativo.

23) Predice si la ebullición de PCl₃ a 90°C y 1 atm es un proceso espontáneo y calcule de forma aproximada la temperatura de ebullición normal (T_{eb}) del PCl₃. Representa la ecuación del proceso

Datos: $\Delta H_{\text{vaporización}} \text{PCl}_3 = 32,1 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ \text{PCl}_3 (\text{g}) = 311,7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $S^\circ \text{PCl}_3 (\text{l}) = 217,0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Rta: Es espontáneo. $T_{\text{eb}} = 66,0^{\circ}\text{C}$

24) Dado el siguiente proceso a 65°C y 1 atm: Br₂ (l) → Br₂ (g)

a) Predecir si la vaporización del Br₂ a 65°C y 1 atm es un proceso espontáneo.

b) Calcular en forma aproximada la temperatura de vaporización del Br₂ (l) a 1 atm.

Datos: $\Delta H_{\text{vaporización}} \text{Br}_2 = 30,91 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ \text{Br}_2 (\text{l}) = 152,23 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $S^\circ \text{Br}_2 (\text{g}) = 245,35 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Rta: a) sí, es espontánea ($\Delta G = -0,564 \text{ kJ/K}$) **b)** 332 K.

25) Sabiendo que la temperatura normal de fusión del NH₃ es -78°C, escoge los signos de ΔH , ΔS y ΔG para la solidificación del NH₃ a -80°C y 1 atm.

Rta: ΔH negativo, ΔS negativo, ΔG negativo

26) Un mol de gas ideal que se encuentra inicialmente a 25°C se expande:

a) isotérmicamente y reversiblemente desde 20 L hasta 40 L

b) isotérmicamente contra una presión de oposición nula (expansión de Joule) desde 20 L hasta 40 L.

c) isotérmicamente contra una presión de oposición igual a la presión final del gas desde 20 L hasta 40 L.

Calcular ΔS_{sist} , $\Delta S_{\text{entorno}}$, ΔS_{univ} , Q y W para ambos procesos. Observe la relación entre ΔS_{sist} y Q entre los procesos.

Rta: a) $W = -1717 \text{ J}$; $Q = 1717 \text{ J}$; $\Delta S_{\text{sist}} = 5,76 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{ent}} = -5,76 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{univ}} = 0 \text{ J/K}$ **b)** $W = 0 \text{ J}$; $Q = 0 \text{ J}$; $\Delta S_{\text{sist}} = 5,76 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{ent}} = 0 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{univ}} = 5,76 \text{ J/K}$ **c)** $W = -1238 \text{ J}$; $Q = 1238 \text{ J}$; $\Delta S_{\text{sist}} = 5,76 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{ent}} = -4,16 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{univ}} = 1,59 \text{ J/K}$

27) Un mol de gas ideal con $C_v = (3/2)\cdot R$ se expande adiabáticamente y reversiblemente desde un estado inicial con 300 K y 1 atm, hasta un estado final con 0,5 atm.

a) Calcular Q, W, ΔU y ΔS (sistema, entorno y universo) del proceso

b) Calcular Q, W, ΔU y ΔS (sistema, entorno y universo) si ahora el mismo gas se expande adiabáticamente contra una presión constante de 0,5 atm hasta alcanzar el equilibrio mecánico ($P_{\text{Ext}} = P_{\text{Final}}$).

Rta: a) $W = -905,9 \text{ J}$; $Q = 0 \text{ J}$; $\Delta U = -905,9 \text{ J}$; $\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S_{\text{ent}} = \Delta S_{\text{univ}} = 0 \text{ J/K}$ **b)** $W = -748,3 \text{ J}$; $Q = 0 \text{ J}$; $\Delta U = -748,3 \text{ J}$; $\Delta S_{\text{ent}} = 0 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S_{\text{univ}} = 1,125 \text{ J/K}$