



UNIDAD 1. INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

1. ¿Cuál es el campo de estudio de la Fisicoquímica?
2. ¿Cuál es el campo de estudio de la Termodinámica?
3. ¿Qué es un sistema?
4. ¿Qué son alrededores?
5. ¿Cómo se clasifican los sistemas de acuerdo con su interacción con los alrededores?
6. ¿Qué son las paredes de un sistema? ¿Cómo se clasifican?
7. ¿Qué son las propiedades de un sistema?
8. ¿Cómo se clasifican las propiedades de un sistema?
9. ¿Qué es una propiedad extensiva? Dar ejemplos
10. ¿Qué es una propiedad intensiva? Dar ejemplos
11. ¿Qué es el estado de un sistema?
12. ¿Cómo se caracteriza o define el equilibrio termodinámico?
13. ¿Qué tipo de estados estudia la Termodinámica?
14. ¿Qué es una función de estado?
15. ¿Qué es una función de trayectoria?
16. ¿Qué es un cambio de estado?
17. ¿Qué es proceso o trayectoria?
18. ¿Qué es una ecuación de estado? ¿Para qué sirve?
19. ¿Qué es un proceso físico?
20. ¿Qué es un proceso químico?
21. ¿Qué es un proceso termodinámico?
22. ¿Qué es un ciclo o proceso cíclico?

Al final del estudio de esta unidad, el estudiante debe aprender las definiciones fundamentales de la Termodinámica.

Videos correspondientes:

1. https://drive.google.com/file/d/1vDZNK_kAGkRlGFydAmEq_iHubCFthcmd/view?usp=sharing

UNIDAD 2. COMPORTAMIENTO EMPÍRICO DE FLUIDOS

1. ¿Qué es presión?
2. ¿Con qué se mide la presión?
3. ¿Cuáles son las unidades de presión del Sistema Internacional (SI)?
4. ¿Cuáles son las unidades más frecuentes de la presión?
5. ¿Qué es presión barométrica o atmosférica?
6. ¿Qué es presión absoluta?
7. ¿Qué es presión manométrica y vacío relativo?
8. ¿Qué relación existe entre presión barométrica, presión absoluta y presión manométrica?
9. ¿Qué relación existe entre presión barométrica, presión absoluta y vacío relativo?
10. ¿Cómo se determina la presión manométrica a partir de la altura de una columna de fluido?
11. ¿Qué expresa la ley cero de la termodinámica?
12. ¿Qué aplicación tiene la ley cero de la termodinámica?
13. ¿Qué es temperatura?
14. ¿Cuáles son las escalas relativas de temperatura? ¿En qué se basan?
15. ¿Cuáles son las escalas absolutas de temperatura?
16. ¿Qué relación hay entre las escalas de temperatura Celsius, Kelvin, Rankine y Fahrenheit?
17. ¿Qué expresa la ley de Boyle-Mariotte? ¿Cómo se representa gráficamente en un diagrama P vs. V ; en un diagrama V vs. $1/P$, en un diagrama PV vs. V a temperatura constante.
18. ¿Qué expresan las leyes de Charles-Gay Lussac.
19. ¿Cómo se representan gráficamente en un diagrama V vs. T a P constante, P vs. T a V constante?
20. ¿Cómo se obtiene la escala absoluta de temperatura?
21. ¿Cuál es la ecuación de estado del modelo de gas ideal y en qué condiciones se aplica?
22. ¿Qué es la constante R ? ¿Cuáles son sus unidades más frecuentes?
23. ¿Cómo se determina la masa molar de un gas aplicando la ecuación de estado del modelo ideal?
24. ¿Cómo se define el coeficiente de expansión térmica (β) y el coeficiente de compresibilidad isotérmico (κ_T)?
25. ¿Cómo se representan los procesos isotérmico, isobárico e isométrico de un gas ideal en una gráfica PV ?
26. ¿Cuáles son las formas de expresar la concentración?
27. ¿Qué es fracción mol?
28. ¿Qué es fracción masa?
29. ¿Cómo se transforma de fracción masa a fracción mol?
30. ¿Qué es la masa molar promedio o masa molar aparente? ¿Cómo se calcula?
31. ¿Cómo se determina la densidad de una mezcla gaseosa de comportamiento ideal?

32. ¿Qué expresa la ley de Dalton?
33. ¿Qué es presión parcial?
34. ¿Cómo se calcula la presión total de una mezcla de gases ideales?
35. ¿Cómo se representan las desviaciones de un gas respecto al comportamiento ideal en una gráfica PV vs. P ?
36. ¿Qué es el factor de compresibilidad? ¿Cómo se calcula?
37. ¿Cuál es la ecuación de estado de van der Waals?

Al final del estudio de esta unidad, el estudiante sabrá calcular presiones absolutas, conocerá las escalas de temperatura, conocerá las ecuaciones de estado para un fluido gaseoso, y aplicará las ecuaciones para calcular propiedades del sistema.

Videos correspondientes:

1. Concepto de presión

https://drive.google.com/file/d/1uH9nbYQzI4zb0e_EVD6vnddJcth3dEPi/view?usp=sharing

2. Ley Cero y concepto de temperatura

<https://drive.google.com/file/d/19vDhIg2T5mp0IJCy1ZQi4BtVWJ8q3cF-/view?usp=sharing>

3. Leyes empíricas de los gases

https://drive.google.com/file/d/1U7ank0JkP93360Pri9Q9YvK5fjj0ihTo/view?usp=drive_link

4. Mezclas de gases ideales Parte I.

https://drive.google.com/file/d/1rNeVKMYMpFkP14FFU5u4Fi9l-SSzvFKT/view?usp=drive_link

5. Mezclas de gases ideales Parte II.

https://drive.google.com/file/d/1e_IRM4Aj7dqzxka04aBhPKRK20a1uVA/view?usp=drive_link

6. Mezclas de gases ideales Parte III.

https://drive.google.com/file/d/1yW134vklDNfkAIXA5PRWpG8x6k44dKU3/view?usp=drive_link

7. Factor de compresibilidad. Parte I

https://drive.google.com/file/d/1L1NNRik5M4T38k1RVUq0LvH8Ss8FYJXj/view?usp=drive_link

8. Factor de compresibilidad. Parte II

https://drive.google.com/file/d/1jae-iaVmM5LA_DRvmGTkNf88LQ10Xbvi/view?usp=drive_link

9. Ecuación de van der Waals Parte I.

https://drive.google.com/file/d/13ggVibSmFkRlh4L2CTkWRdCxwmK2bHgS/view?usp=drive_link

10. Ecuación de van der Waals Parte II.

https://drive.google.com/file/d/1mZjGApBfCZ9gDxpf5BfIDeWH_vHAeQQM/view?usp=drive_link

UNIDAD 3. PRIMERA LEY Y ECUACIÓN ENERGÉTICA

1. ¿Qué es la energía y cuáles son sus unidades?
2. ¿Cuáles son las manifestaciones de energía más comunes?
3. ¿Qué es calor?
4. ¿Qué es trabajo?
5. ¿Cuál es la diferencia entre calor y temperatura?
6. ¿Qué es capacidad térmica o capacidad calorífica?
7. ¿Qué es capacidad térmica específica o calor específico?
8. ¿Qué es capacidad térmica molar o capacidad calorífica molar?
9. ¿Qué relación hay entre la capacidad térmica específica y la capacidad térmica molar?
10. ¿Qué es calor latente?
11. ¿Qué es calor sensible?
12. ¿Cuál es la convención de signos para la transferencia de energía (calor y trabajo)?
13. ¿Qué es el equivalente mecánico del calor?
14. ¿Cuál es el experimento clásico de Joule del equivalente mecánico del calor?
15. ¿Cuál es la diferencia entre calor y trabajo?
16. ¿Qué es trabajo de expansión y de compresión?
17. ¿Cómo se evalúa el trabajo en una etapa y en varias etapas?
18. ¿Qué es el trabajo máximo y mínimo en un proceso isotérmico y cómo se evalúa?
19. ¿Qué es energía interna de un sistema?
20. ¿Qué expresa la primera ley de la termodinámica?
21. ¿Cómo se definen las capacidades térmicas a volumen (C_v) y a presión constante (C_p)?
22. ¿Cuáles son los valores para el C_p y el C_v de gases ideales mono, di y poliatómicos?
23. ¿Cómo se calcula el calor, el trabajo y la variación de energía interna en un proceso isométrico?
24. ¿Cuál es la característica de un proceso isobárico?
25. ¿Cómo se calcula el calor, el trabajo y la variación de energía interna en un proceso isobárico?
26. ¿Cómo se define a la entalpía?
27. ¿Cómo se puede evaluar el ΔH y el ΔU en procesos isocóricos e isobáricos?
28. ¿Cuál es la característica de un proceso isotérmico?

29. ¿Cómo se calcula el calor, el trabajo, la variación de energía interna y la variación de entalpía en procesos reversibles?
30. ¿Cuál es la característica de un proceso adiabático?
31. ¿Qué es un proceso politrópico?
32. ¿Cómo son las relaciones PV , PT y VT para un proceso adiabático?
33. ¿Cómo se calcula la variación de energía interna y entalpía para un proceso físico (cambios de fase), por ejemplo, evaporación, fusión, etc?
34. ¿Cuáles son las condiciones estándar que se utilizan en termoquímica?
35. ¿Qué son reacciones exotérmicas y reacciones endotérmicas?
36. ¿Cómo se representa una ecuación termoquímica?
37. ¿Cómo se expresa la energía asociada a reacciones que ocurren a volumen constante y a presión constante?
38. ¿Cómo se define ΔH de formación? Dar ejemplos.
39. ¿Cómo se define ΔH de combustión? Dar ejemplos.
40. ¿Cómo se calcula el ΔH de formación de una sustancia a partir de valores conocidos del ΔH de combustión? Definir los siguientes términos: ΔH de neutralización, ΔH de disolución, ΔH de dilución, ΔH de ionización y ΔH de enlace. Dar ejemplos para cada uno de ellos.
41. ¿Cuál es el enunciado de la ley de Hess?
42. ¿Cómo se aplica esta ley en el cálculo del ΔH de una reacción química?
43. ¿Qué expresa la ecuación de Kirchoff? Dar ejemplos cuando C_p se considera un valor constante y cuando C_p es función de la temperatura.
44. ¿Cómo se puede obtener el ΔH de reacción a volumen constante a partir del ΔH de reacción a presión constante o viceversa para un sistema ideal?

Al término del estudio en esta unidad, el estudiante debe conocer los términos de energía interna, calor, trabajo y entalpía, y calcular sus variaciones en distintos procesos termodinámicos para el sistema gas ideal. También podrá calcular los cambios de entalpía de procesos químicos y físicos.

Videos correspondientes:

1. Trabajo

https://drive.google.com/file/d/1KZBBGJ_yDB5rQpkQBbNJC5yqEurE0UT/view?usp=drive_link

2. Calor

https://drive.google.com/file/d/1Xj1dQcfzJovt5zpkPWFqVAE6a7tAgQFB/view?usp=drive_link

3. Calor latente y sensible

https://drive.google.com/file/d/15WBgzt9mtmg6rzzY1dYDTEAz0WIFxyL8/view?usp=drive_link

4. Energía interna y Primera ley

https://drive.google.com/file/d/1QAM48di6w_pp0TJ7oLfRz18zrpzj02TW/view?usp=drive_link

5. Primera ley y procesos físicos.

https://drive.google.com/file/d/1aF7Va9kRoelwhaHLySlqB4hZ1N3Et0C0/view?usp=drive_link

6. Primera y ley procesos químicos Parte 1

https://drive.google.com/file/d/1nK-IIa2sDbmrCe9NRU80P0eAioW008PE/view?usp=drive_link

7. Primera ley y procesos químicos Parte 2

https://drive.google.com/file/d/1N3ggga1dBtidQeNCKJA9CaL6Szx02i8j/view?usp=drive_link

8. Primera ley procesos químicos Parte 3

https://drive.google.com/file/d/1jX2YXWQhaFT6ttP4HDkpR_GpjdU-yZIA/view?usp=drive_link

UNIDAD 4. SEGUNDA LEY, FUNCIÓN ENTROPÍA

1. ¿Cómo se definen los conceptos de espontaneidad y equilibrio en termodinámica?
2. ¿Cuáles son los llamados procesos naturales?
3. ¿De dónde surge la necesidad de establecer una nueva función termodinámica para predecir la direccionalidad de los procesos?
4. ¿Qué es una máquina térmica?
5. ¿Cuál es el ciclo de Carnot directo y cuál el inverso?
6. ¿Cómo se analiza el ciclo de Carnot en un diagrama P vs. V ?
7. ¿Cómo se define y evalúa la eficiencia de una máquina térmica?
8. ¿Cuál es la escala de temperatura absoluta?
9. ¿Cómo se define la entropía?
10. ¿Cuál es la desigualdad de Clausius?
11. ¿Cómo se enuncia la Segunda Ley de la Termodinámica?
12. ¿Cuáles son los diferentes enunciados de la segunda ley de la termodinámica?
13. ¿Cómo se calcula el ΔS para procesos isocóricos, isobáricos, isotérmicos y adiabáticos para el gas ideal?
14. ¿Cuál es el enunciado de la tercera ley de la termodinámica?
15. ¿Cómo se calculan las entropías absolutas?
16. ¿Cómo se calcula el ΔS en transiciones de fase?
17. ¿Cómo se calcula ΔS para mezclas de gases ideales?
18. ¿Cómo se calcula el ΔS para una reacción química?
19. ¿Cómo se evalúa el ΔS de reacción a cualquier temperatura?

Al terminar de estudiar esta unidad, el estudiante debe conocer la definición de entropía, y su utilidad en la predicción de la espontaneidad para sistemas aislados. Calculará cambios de entropía para diversos procesos termodinámicos.

Videos correspondientes:

1. Concepto de Entropía

https://drive.google.com/file/d/14Szy6jpb6GRhCOFnGH5bbEXGd7YVaqVwY/view?usp=drive_link

2. Cálculo de Diferencias de Entropía

https://drive.google.com/file/d/1b6wmeVFyuwsGTt2EBYVTNMAeKTVFXftI/view?usp=drive_link

3. Segunda ley de la termodinámica Máquinas Térmicas

https://drive.google.com/file/d/11FOGcHmdwdPpKzWGd67CMkY1Tz5sdr6s/view?usp=drive_link

4. Entropía absoluta, tercera ley y cálculo de entropía en reacciones químicas

https://drive.google.com/file/d/1prxfm0aPACeJM5Phq_MjJEh7_recowsL/view?usp=drive_link

Problema 1. ΔS en reacciones químicas

https://drive.google.com/file/d/1Eq-GqF8iITeTHofaBQZXaCB-uPE5UXAY/view?usp=drive_link

Problema 2. ΔS en reacciones químicas

https://drive.google.com/file/d/1ENG-gL7QhpI2BSQr5NdORPhPomTVvCie/view?usp=drive_link

UNIDAD 5. POTENCIALES TERMODINÁMICOS Y CRITERIOS DE EQUILIBRIO

1. ¿Cuáles son las condiciones para el equilibrio termodinámico en sistemas con diversas restricciones?
2. ¿Cómo se definen las energías de Helmholtz y de Gibbs?
3. ¿Cuáles son las ecuaciones fundamentales de la termodinámica?
4. ¿Cómo se calculan los potenciales termodinámicos para el sistema gas ideal?
5. ¿Cómo se determinan los cambios de los distintos potenciales termodinámicos para reacciones químicas?

El estudiante conocerá los distintos potenciales termodinámicos, y los aplicará a procesos para el gas ideal. Será una introducción al curso subsecuente de Equilibrio.

Videos correspondientes:

1. Ecuaciones fundamentales

https://drive.google.com/file/d/12-IpYxDoP862BKSRD1GEnfyFT3MNaIQN/view?usp=drive_link

2. Cálculo de potenciales para un gas ideal

https://drive.google.com/file/d/1KxRvr8MGUQ-GvN9zM-Qn_JqxvcV0IU1v/view?usp=drive_link

Bibliografía básica

1. Atkins, P.W. Fisicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana, 3^a ed. U.S.A. 1991
2. Ball, D.W. Fisicoquímica. Thomson. México, 2004
3. Laidler, K.J. Fisicoquímica. CECSA, 1^a ed. México, 1997
4. Levine, I.N. Fisicoquímica. McGraw-Hill, 4^a ed. Vol. I. España, 1996
5. Castellan, G.W. Fisicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana, 2^a ed. U.S.A. 1987

Bibliografía complementaria

1. Garritz, Costas & Gázquez. Problemas resueltos de Castellan. Fondo Educativo Int. México. 1981
2. Hewitt, P.G. Física Conceptual. Addison Wesley Longman, 3a ed. México, 1999
3. Labowitz & Arents. Physical Chemistry. Problems and Solutions. Academic Press, Inc. N.Y. 1971
4. Levine, I.N. Problemas de Fisicoquímica. Serie Schaum. McGraw-Hill, 1^a ed. España, 2005

EJEMPLOS DE EJERCICIOS Y SU RESOLUCIÓN. ESTOS EJERCICIOS MUESTRAN EL NIVEL DE LOS PROBLEMAS A RESOLVER EN LOS EXÁMENES EXTRAORDINARIOS. EN LOS TEXTOS RECOMENDADOS, HAY MULTITUD DE PROBLEMAS QUE PUEDEN REVISAR PARA SU PREPARACIÓN.

1. En una caja cúbica de 75 cm de lado, se confinaron 25 mol de nitrógeno gaseoso a nivel del mar en el Ecuador ($P_{atm} = 76 \text{ cm Hg}$). Al conectar este tanque a un manómetro en U con agua líquida como líquido manométrico a 3.98°C , el tubo abierto registró 130 cm de altura, mientras que el tubo cerrado registró 10 cm de altura.

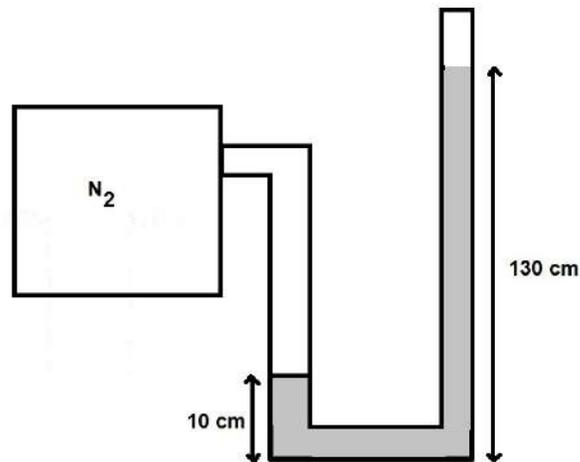
- Calcular la presión manométrica en atm.
- Calcular la presión absoluta en Torr.
- Considerando que el nitrógeno se comporta como un gas ideal, calcular la temperatura a la que se encuentra en gas en $^\circ\text{C}$.

Resolución:

25 mol de N_2 se colocan en una caja cúbica con 75 cm de lado; el volumen que ocupa el N_2 es

$$V = (75\text{cm})^3 = 421875\text{cm}^3 = 421.875\text{L}$$

La caja se conecta a un manómetro en U:



Por tanto, $\Delta h = 120 \text{ cm}$ de $\text{H}_2\text{O}(l)$ a condiciones estándar (1 atm).

a) La presión manométrica es 120 cm de $\text{H}_2\text{O}(l)$, y por tanto, para obtenerla en unidades de atm, se transforma:

$$\frac{120\text{cm H}_2\text{O}}{1033\text{cm H}_2\text{O}} 1\text{atm} = 0.1161\text{atm}$$

b) La presión absoluta será la suma

$$P_{abs} = P_{atm} + P_{man} = 1\text{atm} + 0.1161\text{atm} = 1.1161\text{atm} = 840.236\text{mm Hg}$$

c) Para calcular la temperatura a la cual se encuentra el gas, utilizamos la ecuación del gas ideal:

$$PV = nRT$$

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{(1.1161\text{atm})(421.875\text{L})}{(25\text{mol})(0.082\text{atm L/mol K})} = 229.685\text{K}$$

Por tanto, la temperatura es -43.46°C .

2. Se agrega una mezcla de nitrógeno y vapor de agua a un recipiente rígido que contiene un agente secante sólido muy eficiente y a temperatura constante de 20.0°C . La presión inicial de la mezcla en el recipiente es de 760 mm Hg. Luego de algunas horas, la presión alcanza un valor constante de equilibrio de 745 mm Hg. Suponer que el agente secante absorbe la totalidad del agua vapor.

a) Calcular la composición de la mezcla original en mol por ciento.

b) Si el experimento se realiza a 20.0°C y el agente secante aumenta su masa en 0.15 g ¿Cuál es el volumen del frasco? (Se puede desprestigiar el volumen ocupado por el agente secante y suponer que los gases se encuentran en el límite ideal $\rho \rightarrow 0$).

Resolución:

Para la mezcla de $\text{N}_2(\text{g})$ y H_2O vapor, se tienen los siguientes datos, a V constante:

$$P_T(\text{inicio}) = 760 \text{ mm Hg}$$

$$P_T(\text{final}) = 745 \text{ mm Hg}$$

$$\theta = 20^\circ\text{C}; T = 293.15 \text{ K}$$

a) Si el agente secante absorbe toda el agua, la presión final es la que ejerce el $\text{N}_2(\text{g})$. Como al principio los dos compuestos se encuentran mezclados en el recipiente, y como la presión parcial es la presión que ejerce el gas de la mezcla como si estuviera solo a las condiciones de T y V , entonces la presión final es igual a la presión parcial de N_2 en la mezcla inicial. Por tanto

$$P(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)P_T$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{P(\text{N}_2)}{P_T} = \frac{745\text{mmHg}}{760\text{mmHg}} = 0.98$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - x(\text{N}_2) = 0.02$$

Entonces, la composición de la mezcla es 98 % en mol de N_2 y 2 % en mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$.

b) La masa inicial de $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ es igual a la masa absorbida por el agente secante. Entonces

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0.15 \text{ g}}{18.015 \text{ g/mol}} = 0.0083 \text{ mol}$$

Por otro lado, la presión parcial del agua vapor se calcula como

$$P(\text{H}_2\text{O}) = P_T - P(\text{N}_2) = 760 \text{ mm Hg} - 745 \text{ mm Hg} = 15 \text{ mm Hg} = 0.0197 \text{ atm}$$

Este valor de presión del agua vapor, se puede utilizar para calcular el volumen de la mezcla, de la forma

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})RT}{V}$$

Por tanto

$$V = \frac{n(\text{H}_2\text{O})RT}{P(\text{H}_2\text{O})}$$

y sustituyendo

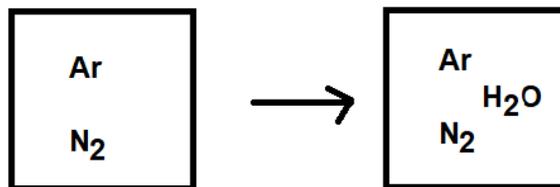
$$V = \frac{(0.0083 \text{ mol})(0.082 \text{ atm L/mol K})(293.15 \text{ K})}{0.0197 \text{ atm}} = 10.12 \text{ L}$$

3. En un recipiente aislado que contiene argón y nitrógeno a 400 K, se adicionan 10 g de agua líquida, que se evaporan completamente a esta temperatura. Antes de adicionar el agua, la presión parcial del argón es de 520 mm Hg y del nitrógeno es de 100 mmHg. Después de adicionar el agua y convertirse en vapor, la presión total resulta ser 900 mm Hg. La temperatura se mantiene constante e igual a 400 K durante todo el proceso. Para resolver el problema considere que los gases se encuentran en el límite ideal.

- Determine la presión parcial del agua.
- Determine la composición de la mezcla final (argón, nitrógeno y agua) en fracción mol.
- Determine el volumen del recipiente.

Resolución:

El esquema muestra los estados inicial y final de la mezcla:



$$T = 400 \text{ K}$$

$$T = 400 \text{ K}$$

$$P_{\text{Ar}} = 520 \text{ mm Hg}$$

$$P_T = 900 \text{ mm Hg}$$

$$P_{N_2} = 100 \text{ mm Hg}$$

El volumen y la temperatura son constantes. La presión parcial del agua vapor en la mezcla es:

$$P_T = P_{N_2} + P_{Ar} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2O} = 900 \text{ mm Hg} - 100 \text{ mm Hg} - 520 \text{ mm Hg} = 280 \text{ mm Hg}$$

Se calculan las fracciones mol:

$$x_{N_2} = \frac{100 \text{ mm Hg}}{900 \text{ mm Hg}} = 0.11; \quad x_{Ar} = \frac{520 \text{ mm Hg}}{900 \text{ mm Hg}} = 0.58; \quad x_{H_2O} = \frac{280 \text{ mm Hg}}{900 \text{ mm Hg}} = 0.31$$

Para determinar el volumen total, podemos calcular la cantidad de sustancia del agua vapor. Su masa es 10 g, y utilizando la masa molar (18.015 g/mol), la cantidad de sustancia del agua vapor es 0.56 mol. Por tanto, transformando la presión parcial del agua a atm, nos da

$$P_{H_2O}V = n_{H_2O}RT \quad V = \frac{n_{H_2O}RT}{P_{H_2O}}$$
$$V = \frac{(0.56 \text{ mol})(0.082 \text{ atm L/molK})}{0.368 \text{ atm}} = 49.89 \text{ L}$$

4. Aire, inicialmente a 75 kPa y 1000 K ocupa un volumen de 12 m³. El sistema se comprime isotérmicamente hasta reducir su volumen a la mitad. Luego, sufre un proceso a presión constante hasta disminuir de nuevo el volumen a la mitad. Suponiendo que el gas se comporta idealmente,

- Muestra los procesos en un diagrama PV
- Determina el trabajo total transferido en ambos procesos (kJ).

Resolución:

Los datos proporcionados son:

$$P_1 = 75 \text{ kPa} = 0.74 \text{ atm}$$

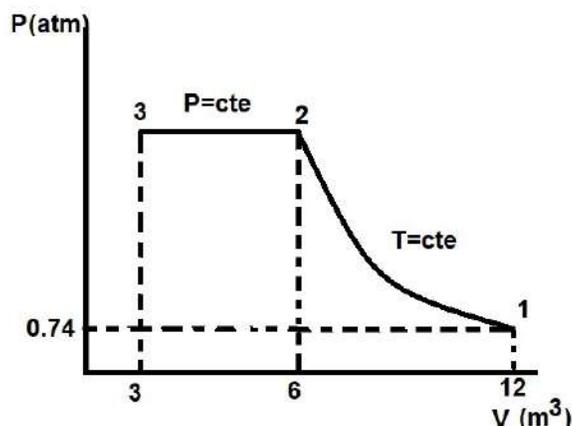
$$T_1 = 1000 \text{ K}$$

$$V_1 = 12 \text{ m}^3 = 12000 \text{ L}$$

$$V_2 = 6 \text{ m}^3 = 6000 \text{ L}$$

$$V_3 = 3 \text{ m}^3 = 3000 \text{ L}$$

a)



b) Calculamos la cantidad de sustancia con los datos en el punto (1):

$$n = \frac{PV}{RT} = 108.29 \text{ mol}$$

El trabajo transferido en el proceso isotérmico 1→2 es

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -(108.29 \text{ mol}) \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) (1000 \text{ K}) \ln \frac{6000 \text{ L}}{12000 \text{ L}} = +624056.39 \text{ J}$$

Podemos calcular la presión en el punto (2) utilizando la Ley de Boyle:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad ; \quad P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = 1.48 \text{ atm}$$

y por tanto, el trabajo transferido en el segundo proceso 2→3 se calcula a presión constante como:

$$W = -P\Delta V = -1.48 \text{ atm}(3000 \text{ L} - 6000 \text{ L}) = +4440 \text{ atm L} \frac{101.39 \text{ J}}{\text{atm L}} = +450171.5 \text{ J}$$

El trabajo total es

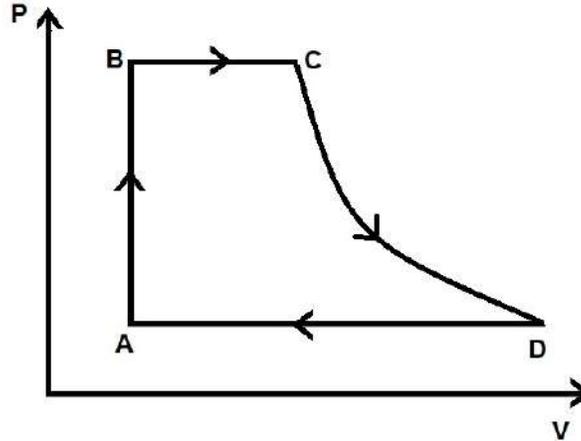
$$W = +624056.39 \text{ J} + 450171.5 \text{ J} = +1074227.89 \text{ J}$$

5. Un mol de un gas ideal ($\bar{C}_P = 5R/2$) aumenta su temperatura isométricamente desde 0.0°C (A) hasta 50.0°C (B); después, aumenta su temperatura isobáricamente hasta 100.0°C (C); posteriormente, en una expansión reduce su temperatura hasta 75.0°C (D); finalmente disminuye su temperatura isobáricamente hasta el estado inicial (A). En un ciclo completo, el sistema absorbe $Q_{\text{ciclo}} = 103.93 \text{ J}$ de energía térmica.

- Dibujar un esquema (sin valores) del ciclo descrito en una gráfica PV .
- Determinar Q , W y ΔU en cada etapa y en un ciclo completo.
- Especificar qué clase de proceso es la etapa CD y JUSTIFICARLO.

Resolución:

a)



b) Para este gas (1 mol), $\bar{C}_P = 5R/2$, y por tanto $\bar{C}_V = 3R/2$. Los procesos se pueden enlistar de la forma siguiente:

1. Proceso A→B: Isométrico de 0.0°C a 50°C
2. Proceso B→C: Isobárico de 50.0°C a 100°C
3. Proceso C→D: ?? de 100.0°C a 75°C
4. Proceso D→A: Isobárico de 75.0°C a 0.0°C

y sabemos que $Q_{ciclo} = +103.93$ J.

Realizamos los cálculos en cada proceso

1. Proceso A→B: Isométrico de 0.0°C a 50°C

A volumen constante,

$$W = 0 \quad \Delta U = Q = n\bar{C}_V\Delta T = (1 \text{ mol})(3R/2)(50 \text{ K}) = +623.55 \text{ J}$$

2. Proceso B→C: Isobárico de 50°C a 100°C

A presión constante,

$$W = -P\Delta V = -\frac{PnR\Delta T}{P} = -nR\Delta T = -(1 \text{ mol})R(50 \text{ K}) = -415.70 \text{ J}$$

$$\Delta U = n\bar{C}_V\Delta T = (1 \text{ mol})(3R/2)(50 \text{ K}) = +623.55 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = +1039.25 \text{ J}$$

Antes de trabajar la etapa C→D, calculamos para el proceso D→A.

4. Proceso D→A: Isobárico de 75.0°C a 0.0°C

A presión constante,

$$W = -P\Delta V = -\frac{PnR\Delta T}{P} = -nR\Delta T = -(1 \text{ mol})R(-75 \text{ K}) = +623.55 \text{ J}$$

$$\Delta U = n\bar{C}_V\Delta T = (1 \text{ mol})(3R/2)(-75 \text{ K}) = -935.32 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = +1558.87 \text{ J}$$

Ahora bien, como

$$Q_{total} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

$$Q_{CD} = Q_{total} - Q_{AB} - Q_{BC} - Q_{DA} = 103.93 \text{ J} - 623.55 \text{ J} - 1039.25 \text{ J} + 1558.87 \text{ J} \approx 0$$

Por tanto, el proceso C→D es adiabático. Calculamos entonces el cambio de energía interna y el trabajo para este proceso:

$$\Delta U = n\bar{C}_V\Delta T = (1 \text{ mol})(3R/2)(-25 \text{ K}) = -311.77 \text{ J} = W$$

Para el ciclo,

$$W_{ciclo} = 0 - 415.70 \text{ J} + 623.55 \text{ J} - 311.77 \text{ J} = -103.92 \text{ J} = -Q_{ciclo}$$

$$\Delta U_{ciclo} = 623.55 \text{ J} + 623.55 \text{ J} - 935.32 \text{ J} - 311.92 \text{ J} \approx 0 \text{ J}$$

6. Se está diseñando una máquina de Carnot que usa dos mol de CO₂ como sustancia de trabajo, con una temperatura máxima de 527°C y una presión máxima de 5 atm. Con un aporte de 400 J de energía térmica por ciclo, se desea obtener un trabajo útil de 300 J por ciclo. Calcular:

- La temperatura a la que debe estar la fuente fría.
- El número de ciclos que tiene que efectuar la máquina para elevar la temperatura de 10 kg H₂O(s) a 0.0°C, hasta H₂O(l) a 25.0°C. ($\Delta H_{fus} = +333.5915 \text{ J/g}$, $C_P(\text{H}_2\text{O}(l)) = 4.1985 \text{ J/gK}$, valor promedio en 0.0-25.0°C).

Resolución:

Los datos proporcionados para 2 mol de CO₂ son (utilizamos c para las cantidades de la fuente a alta temperatura, y f para la fuente de baja temperatura):

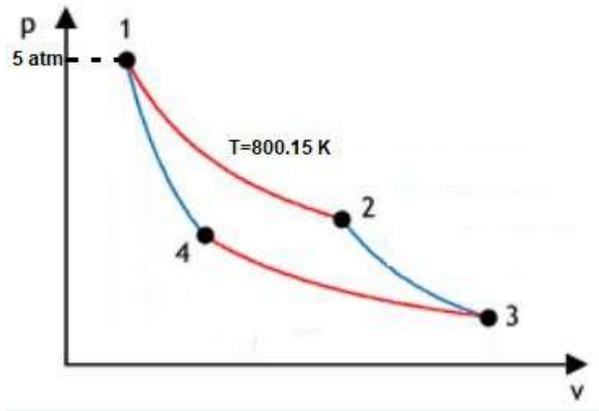
$$\theta_{max} = 527\text{C} = 800.15 \text{ K}$$

$$P_{max} = 5 \text{ atm}$$

$$Q_c = +400 \text{ J}$$

$$W_{ciclo} = -300 \text{ J}$$

La gráfica siguiente muestra el ciclo



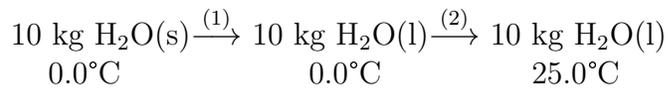
a) La temperatura de la fuente fría, se calcula a través de la eficiencia térmica de la máquina:

$$\epsilon = \frac{|W|}{Q_c} = \frac{300\text{J}}{400\text{J}} = 0.75$$

$$\epsilon = 1 - \frac{T_f}{T_c}, \quad \frac{T_f}{T_c} = 1 - \epsilon, \quad T_f = (1 - \epsilon)T_c$$

$$T_f = 800.15\text{K}(1 - 0.75) = 200.03\text{K}$$

b) El proceso que se indica, se puede esquematizar como



Para el proceso (1)

$$Q = m\Delta H_{fus} = (10000 \text{ g})(333.5915 \text{ J/g}) = 3335915\text{J}$$

Para el proceso (2)

$$Q = mC_P\Delta\theta = (10000 \text{ g})(4.1985 \text{ J/g}^\circ\text{C})(25.0 - 0.0)^\circ\text{C} = 1049625.0 \text{ J}$$

$$Q_{total} = 4385540 \text{ J}$$

Por tanto, si en cada ciclo se obtienen 300 J de trabajo, para el proceso descrito se requieren

$$\# \text{ de ciclos} = \frac{4385540 \text{ J}}{300 \text{ J/ciclo}} = 14618.4 \text{ ciclos} = 14619 \text{ ciclos}$$

7. Una mezcla gaseosa cuya masa molar promedio es de 33 g/mol ocupa un volumen de 0.1 m³ a 300 K y 300 kPa. El gas duplica su volumen durante un proceso politrópico $PV^\gamma = C$, de exponente $\gamma = 1.3$. Suponga válido el modelo de gas ideal en donde $C_V = 0.6 + (2.5 \times 10^{-4})T$ en donde la temperatura se expresa en K y el calor específico a volumen constante en kJ/kg K. Determine

- la presión (atm) y temperatura (K) final de la mezcla
- el trabajo (J) y el calor (J) involucrados en el proceso, así como el cambio de energía interna de la mezcla.

Resolución:

a) Los datos son los siguientes

$$M_{promedio} = 33 \text{ g/mol } V = 0.1 \text{ m}^3 = 100 \text{ L } T = 300 \text{ K } P = 300 \text{ kPa} = 2.96 \text{ atm}$$

El gas duplica el volumen en un proceso politrópico con $\gamma = 1.3$. Notar que el C_V no es constante, es decir, depende de la temperatura.

La cantidad de sustancia se calcula como

$$n = \frac{PV}{RT} = 12.03 \text{ mol}$$

Con los datos iniciales, calculamos la constante C :

$$PV^\gamma = C = (2.96 \text{ atm})(100 \text{ L})^{1.3} = 1178.397 \text{ atm L}^{1.3}$$

Con este valor, calculamos la presión final, dado que el volumen se duplica, es decir, $V_2 = 200 \text{ L}$

$$P_2 = \frac{C}{V_2^\gamma} = \frac{1178.397 \text{ atm L}^{1.3}}{(200 \text{ L})^{1.3}} = 1.2021 \text{ atm}$$

Con este valor se calcula la temperatura en el estado final

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = 243.71 \text{ K}$$

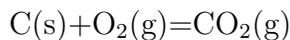
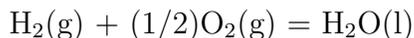
b) Ahora si podemos calcular el trabajo y calor transferidos.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} = - \int_{V_1}^{V_2} C V^{-\gamma} = - \left[\frac{C V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2} = -185.33 \text{ J}$$

$$\Delta U = m \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = m \int_{T_1}^{T_2} (0.6 + 2.5 \times 10^{-4} T) dT = -13414.467 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -13414.467 \text{ J} + 185.33 \text{ J} = -13229.13 \text{ J} = -13.22913 \text{ kJ}$$

8. Las entalpías normales de combustión del $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}(\text{s})$, $\text{CH}_4(\text{g})$ y $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ (en kJ/mol) a 298.15 K y 1 atm de presión son, respectivamente: -285.8, -393.5, -889.5 y -1558.3. Para los dos primeras, las reacciones de combustión son

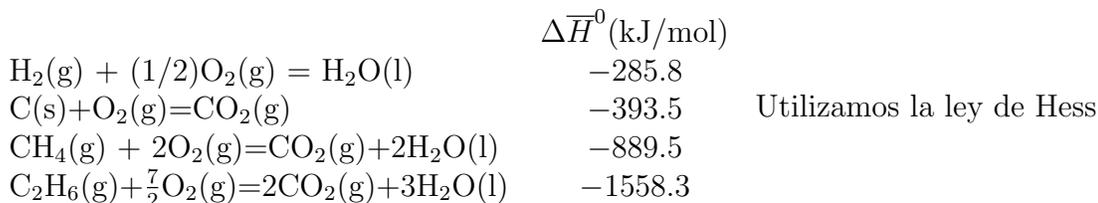


y para la combustión de $\text{CH}_4(\text{g})$ y $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, los productos son $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. Calcular:

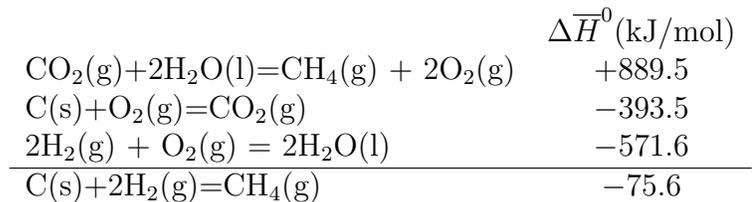
- La entalpía estándar de formación del metano $\text{CH}_4(\text{g})$ y etano $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ gaseosos.
- El ΔH^0 de la reacción $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{CH}_4(\text{g})$
- ΔG^0 de esta reacción a 298.15K y 1 atm, si ΔS^0 es +12.3 J/K a las mismas condiciones.
- ¿Es espontánea a estas condiciones? ¿Por qué?

Resolución:

Escribimos las reacciones y entalpías de combustión:

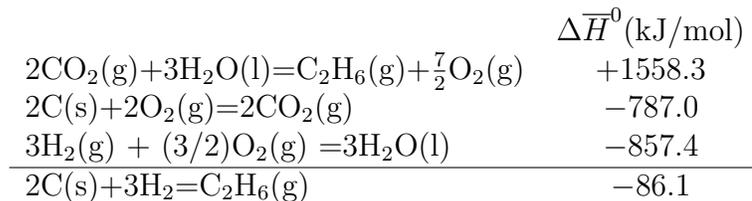


a) Para $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$



Por tanto el calor de formación de $\text{CH}_4(\text{g})$ es $\Delta \bar{H}^0 = -75.6$ (kJ/mol).

Para $2\text{C}(\text{s}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$



Por tanto el calor de formación de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ es $\Delta \bar{H}^0 = -86.1$ (kJ/mol).

Para la reacción $C_2H_6(g)+H_2(g)=2CH_4(g)$, utilizamos los calores de formación:

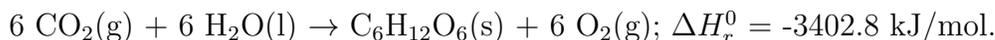
$$\Delta\bar{H}_r^0 = 2\Delta\bar{H}_f^0(CH_4(g)) - \Delta\bar{H}_f^0(C_2H_6(g)) = 2(-75.6 \text{ kJ/mol}) - (-86.1 \text{ kJ/mol}) = +65.1 \text{ kJ/mol}$$

c) Para calcular el cambio de energía de Gibbs

$$\Delta\bar{G}^0 = \Delta\bar{H}^0 - T\Delta\bar{S}^0 = -65.1 \text{ kJ/mol} - 298.15 \text{ K}(+0.01230 \text{ kJ/mol}) = -68.76 \text{ kJ/mol}$$

d) A temperatura y presión constante, $\Delta\bar{G}^0$ es el criterio de espontaneidad adecuado. Por tanto, la reacción es espontánea, ya que $\Delta\bar{G}^0 < 0$.

9. En el proceso de fotosíntesis a 298.15 K, el dióxido de carbono reacciona con agua para formar glucosa y oxígeno según la reacción:



a) Calcular la entalpía de formación estándar de la glucosa a 298.15 K.

b) La energía necesaria para formar 500 g glucosa mediante fotosíntesis a 298.15 K.

Datos: Entalpías de formación estándar (298.15 K): $(\text{CO}_2(g)) = -393.5 \text{ kJ/mol}$; $(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.5 \text{ kJ/mol}$.

Resolución:

El calor de reacción de la transformación del $\text{CO}_2(g)$ mediante la fotosíntesis, se puede escribir como

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)) - 6\Delta H_f^0(\text{CO}_2(g)) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(l))$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)) &= -3402.8 \text{ kJ/mol} - 6(-393.5 \text{ kJ/mol}) - 6(-285.5 \text{ kJ/mol}) \\ &= -671.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

b) La masa molar de la glucosa es 180.156 g/mol. Si se requiere formar 500 g, es equivalente a formar 2.77 mol. Por tanto, la energía que se requiere se calcula multiplicando los 2.77 mol por el calor de formación, es decir 1859.22 kJ/mol.

10. Un mol de gas ideal cambia de estado independientemente en estos dos procesos:

a) Si se expande isotérmicamente y reversiblemente de 4 litros a 9 litros a 300 K, calcular los cambios de entropía para el gas, los alrededores y el universo.

b) Cuando se realiza el mismo cambio que en a) pero el proceso es irreversible adiabático, se realiza un trabajo de 770 J sobre los alrededores y la presión final es de 2.4 atm. Calcular en este caso el cambio de entropía para el gas, los alrededores y el universo. Suponer $C_V=20.8 \text{ J/K mol}$ constante para este gas.

Resolución:

a) Los datos son:

$$V_1 = 4 \text{ L}$$

$$V_2 = 9 \text{ L}$$

$$T = 300 \text{ K constante}$$

$$\Delta S_{gas} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \text{ mol}(8.314 \text{ J/ mol K}) \ln \frac{9 \text{ L}}{4 \text{ L}} = +6.74 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Como el proceso es reversible, $\Delta S_{univ} = 0$ y por tanto

$$\Delta S_{alr} = -6.74 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

b) Para el proceso irreversible adiabático $Q = 0$. Por otro lado, y debemos calcular la temperatura final del proceso, si $W = -770 \text{ J}$.

$$\Delta U = Q + W = W = nC_V \Delta T = -770 \text{ J}$$

Por tanto

$$-770 \text{ J} = 1 \text{ mol}(20.8 \text{ J/mol K})(T - 300) \text{ K}$$

$$T_2 = 262.98 \text{ K}$$

$$\Delta S_{sist} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = +4.0 \text{ J/K}$$

Como $Q = 0$, $\Delta S_{alr} = 0$, y entonces

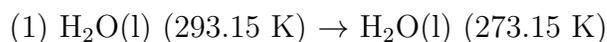
$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} = +4.0 \text{ J/K}$$

que es el resultado esperado, ya que para un proceso irreversible, $\Delta S_{univ} > 0$.

11. Dentro de un recipiente con paredes diatérmicas e impermeables, se coloca 1 kg de agua líquida a 20°C , en contacto con una fuente térmica cuya temperatura se mantiene constante a -20°C . Ambos, se encuentran rodeados de paredes adiabáticas. Calcular la variación de entropía del agua en el recipiente y de la fuente (en J/K) hasta que ambos queden en equilibrio (capacidad calorífica específica del agua líquida = $4.1417 \text{ J/g}^\circ\text{C}$; capacidad calorífica específica del hielo = $2.2186 \text{ J/g}^\circ\text{C}$; calor de fusión del hielo = 333.591 J/g).

Resolución:

El cambio completo consta de tres procesos:



- (2) $\text{H}_2\text{O}(l) (273.15 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s) (273.15 \text{ K})$
 (3) $\text{H}_2\text{O}(s) (273.15 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s) (253.15 \text{ K})$

El cálculo para el cambio de entropía del sistema y la fuente:

Proceso (1):

$$Q_1 = mC_P\Delta T = -83634.0 \text{ J}$$

$$\Delta S_1 = mC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = -295.49 \text{ J/K}$$

Proceso (2):

$$Q_2 = -\Delta H_{fus} \text{ J} = -333591.0 \text{ J}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T} = -1221.27 \text{ J/K}$$

Proceso (3):

$$Q_3 = mC_P\Delta T = -44372 \text{ J}$$

$$\Delta S_3 = mC_p \ln \frac{T_3}{T_2} = -168.69 \text{ J/K}$$

Por tanto,

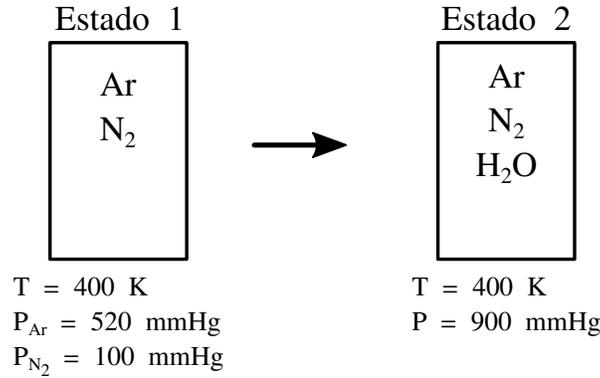
$$\Delta S_T(\text{agua}) = -1685.45 \text{ J/K}$$

Para la fuente, se calcula a través de calor transferido y la temperatura de la fuente:

$$Q_T = -461597 \text{ J} \quad \therefore \quad \Delta S_{fuente} = \frac{Q_T}{T} = +1823.413 \text{ J/K}$$

12. En un recipiente aislado que contiene argón y nitrógeno a 400 K, se adicionan 10 g de agua líquida, que se evaporan completamente a esta temperatura. Antes de adicionar el agua, la presión parcial del argón es de 520 mmHg y del nitrógeno es de 100 mmHg. Después de adicionar el agua y convertirse en vapor la presión total resulta ser 900 mmHg. La temperatura se mantiene constante e igual a 400 K durante todo el proceso. Para resolver el problema considere que los gases se encuentran en el límite ideal.

1. Determine la composición de mezcla final (argón, nitrógeno y agua).
2. Determine la presión parcial del agua.
3. Determine el volumen del recipiente.



Resolución:

Esquema del proceso:

Este proceso se realiza a volumen y temperatura constante, por tanto, es posible aplicar la *Ley de Dalton* (esta se basa en que la cantidad de sustancia total al final de proceso se conserva). La ley de Dalton indica que:

$$P = P_{N_2} + P_{Ar} + P_{H_2O} \quad (1)$$

Dado que el volumen y la temperatura son constantes, las presiones parciales del nitrógeno (100 mmHg) y del argón (520 mmHg) no cambian de pasar del estado inicial al estado final, de esta forma es posible despejar la presión parcial del agua de la ecuación 1:

$$P_{H_2O} = P - P_{N_2} - P_{Ar} = 900 \text{ mmHg} - 100 \text{ mmHg} - 520 \text{ mmHg} = 280 \text{ mmHg} \quad (2)$$

Para el cálculo de la composición en estado final, es necesario recurrir a la siguiente ecuación, que resulta ser una consecuencia de la ley de Dalton:

$$P_i = x_i P$$

donde P_i corresponde a la presión parcial y x_i la fracción molar del componente i y P es la presión total del sistema. Conocidas las presiones parciales de cada componente en el estado final es posible determinar las fracciones molares:

$$x_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P} = \frac{280 \text{ mmHg}}{900 \text{ mmHg}} = 0.31$$

$$x_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{P} = \frac{100 \text{ mmHg}}{900 \text{ mmHg}} = 0.11$$

$$x_{Ar} = \frac{P_{Ar}}{P} = \frac{520 \text{ mmHg}}{900 \text{ mmHg}} = 0.58$$

Finalmente, para el cálculo del volumen del recipiente al vapor de agua como gas en el límite ideal, por tanto la ecuación de estado para el vapor de agua se puede escribir como:

$$P_{H_2O}V = n_{H_2O}RT \quad (3)$$

La cantidad de sustancia n_{H_2O} se puede obtener de la masa de agua evaporada $m_{H_2O} = 10$ g y la masa molar del agua 18 g mol⁻¹:

$$M_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{n_{H_2O}}$$

de forma que:

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{10 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0.56 \text{ mol}$$

De la ecuación 3 se despeja el volumen:

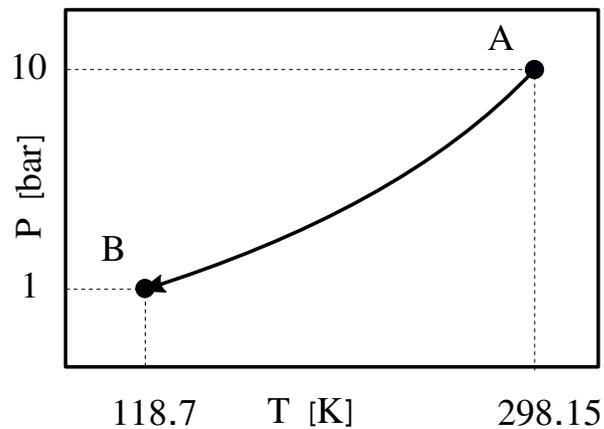
$$V = \frac{n_{H_2O}RT}{P_{H_2O}} = \frac{(0.56 \text{ mol}) (62.364 \text{ mmHg L mol}^{-1}\text{K}^{-1}) (400 \text{ K})}{280 \text{ mmHg}} = 49.89 \text{ L}$$

Donde $R = 62.364$ mmHg L mol⁻¹K⁻¹

13. Un mol de Argón se expande adiabáticamente desde una presión de 10 bar y 298.15 K hasta una presión de 1 bar. ¿Cuál es la temperatura final y cuanto trabajo se hace durante la expansión? Considere que el argón es un gas en el límite ideal.

Resolución:

Diagrama del proceso:



Para el Argón el $c_p = \frac{5}{2}R$ y el $c_v = \frac{3}{2}R$, por tanto el coeficiente adiabático es:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

En una expansión adiabática se cumple que:

$$P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma \quad (4)$$

donde los subíndices A y B indican los estados inicial y final, respectivamente. Para este caso particular, se requiere determinar la temperatura final durante el proceso de expansión, por tanto, de la ecuación 4 se despeja la temperatura T_B :

$$T_B = \left(\frac{P_A^{1-\gamma}}{P_B^{1-\gamma}} T_A^\gamma \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

reordenando:

$$T_B = T_A \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

donde:

$$\frac{1-\gamma}{\gamma} = \frac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}} = -\frac{2}{5}$$

sustituyendo los datos

$$T_B = 298.15 \text{ K} \left(\frac{10}{1} \right)^{-\frac{2}{5}} = 118.7 \text{ K}$$

Para determinar el trabajo en este proceso, se retoma la primera ley de la Termodinámica:

$$\Delta U = Q + W$$

para un proceso adiabático $Q = 0$, de forma que $\Delta U = W$. El cambio de la energía interna se puede determinar mediante:

$$\Delta U = N c_v (T_B - T_A) = (1 \text{ mol}) \left(\frac{3}{2} \right) \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) (118.7 - 298.15) \text{ K} = -2238 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

donde $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$. Por lo tanto el trabajo de expansión adiabática es $W = -2238 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$.

14. El coeficiente de expansión térmico isobárico del mercurio a 18°C es $\beta = 18 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y el coeficiente de compresibilidad isotérmica es $\kappa = 5.39 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$. Determine el aumento de presión a volumen constante si la temperatura aumenta de 0°C a 1°C .

Resolución:

Partimos de la siguiente ecuación:

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa} d \ln V$$

a volumen constante se cumple que $d \ln V = 0$ de forma que la ecuación se reduce a:

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} dT$$

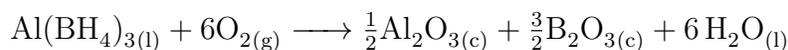
para un cambio discreto de presión y temperatura la ecuación se puede escribir como:

$$\Delta P = \frac{\beta}{\kappa} \Delta T$$

Si el cambio en temperatura es $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, el cambio de presión es:

$$\Delta P = \left(\frac{18 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}}{5.39 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}} \right) (1^\circ\text{C}) = 33.4 \text{ atm}$$

15. La entalpía estándar de combustión del borohidruro de aluminio $\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{l})$ es $-989.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 298.15 K



Determine la entalpía estándar de formación del $\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{g})$ en fase gas. La entalpía de vaporización del $\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{l})$ es $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Considere los siguiente datos para realizar el calculo.

Compuesto	Entalpía estándar de formación (kcal mol^{-1}) a 298.15 K
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$	-399.09
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{c})$	-303.00
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-68.31

Resolución:

El cambio de la entalpía de combustión es:

$$\Delta h_{com} = \frac{1}{2}\Delta h_{f,\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})} + \frac{3}{2}\Delta h_{f,\text{B}_2\text{O}_3(\text{c})} + 6\Delta h_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta h_{f,\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{l})} - 6\Delta h_{f,\text{O}_2(\text{g})}$$

sustituyendo lo valores de entalpía de formación reportados:

$$-989.1 = \frac{1}{2}(-399.09) + \frac{3}{2}(-303.00) + 6(-68.31) - \Delta h_{f,\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{l})} - 6(0)$$

donde las entalpías están dadas en kcal mol^{-1} .

Despejando el valor de la entalpía de formación del borohidruro de aluminio en fase líquida:

$$\Delta h_{f,\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{l})} = -74.81 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Para determinar la entalpía de formación del borohidruro de aluminio en fase vapor, se requiere considerar el proceso de evaporación:

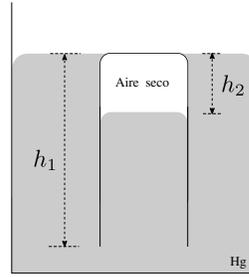
$$\Delta h_{\text{evaporación}} = \Delta h_{f,\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{v})} - \Delta h_{f,\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{l})}$$

despejando $\Delta h_{f,\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{v})}$ se obtiene:

$$\Delta h_{f,\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{v})} = \Delta h_{\text{evaporación}} + \Delta h_{f,\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{l})} = 7.2 - 74.81 = -67.61 \text{ kcal mol}^{-1}$$

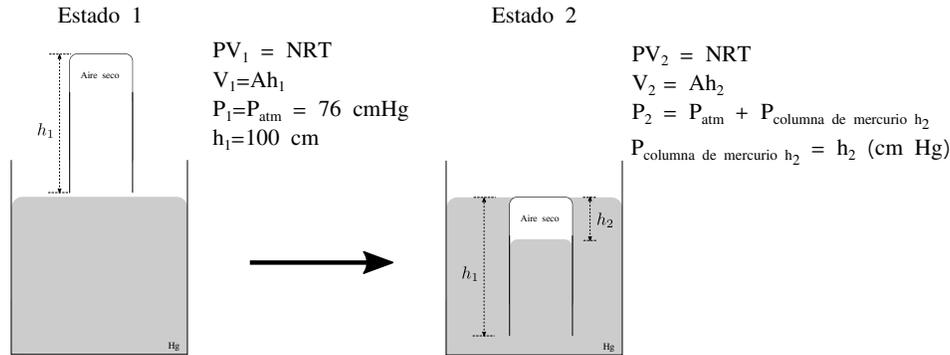
16. Un cilindro de (h_1) 100 cm de largo, cerrado en uno de los extremos y lleno con aire seco (considerado en el límite ideal) a 76 cmHg y $0.0 \text{ }^\circ\text{C}$ (condiciones estándar), se sumerge del lado abierto en un recipiente lleno con mercurio hasta que la parte cerrada del tubo coincida con el nivel del mercurio, como se muestra en la figura. La presión atmosférica es de 76 cmHg a $0.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. ¿Cuál es la altura (h_2 en cm) del aire comprimido dentro del cilindro?
2. ¿Cuál es la presión final (en cmHg) del aire comprimido dentro del cilindro?



Resolución:

Esquema del proceso:



Para un proceso a temperatura y cantidad de sustancia constante y bajo la suposición de un comportamiento en el límite ideal se puede escribir que:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \tag{5}$$

donde los subíndices 1 y 2 indican el estado inicial y final respectivamente. Debido a que los datos del problema indican la altura del recipiente del aire se debe expresar al volumen como $V = Ah$ de forma que la ecuación 5 se puede escribir como:

$$P_1 Ah_1 = P_2 Ah_2$$

de donde se puede despejar la presión en el estado 2:

$$P_2 = P_1 \frac{h_1}{h_2} \tag{6}$$

donde $P_1 = 76 \text{ cmHg}$, que corresponde a la presión atmosférica. La presión en el estado 2 corresponde a la presión atmosférica más la presión ejercida por una columna de mercurio de altura h_2 de forma que la presión se puede expresar como:

$$P_2 = P_1 + h_2 \tag{7}$$

Sustituyendo la ecuación 7 en la ecuación 5 y el valor de presión P_1 se tiene que:

$$76 + h_2 = 76 \frac{h_1}{h_2} \tag{8}$$

Arreglando términos tenemos que:

$$76h_2 + h_2^2 = 76h_1 \tag{9}$$

donde $h_1 = 100$ cm

$$h_2^2 + 76h_2 - 7600 = 0 \quad (10)$$

resolviendo esta ecuación para h_2 mediante la ecuación general de segundo grado:

$$h_2 = \frac{-76 \pm \sqrt{76^2 - 4(1)(-7600)}}{2(1)} = \frac{-76 \pm 190}{2}$$

una de las soluciones de esta ecuación de segundo grado es un valor negativo, que no tiene sentido físico, la segunda solución es un valor positivo e igual a $h_2 = 57$ cm, por lo tanto la presión en estado 2 es:

$$P_2 = 133 \text{ cmHg}$$

17. Un mol de un gas ideal monoatómico ($c_p = \frac{5}{2}R$) se calienta isométricamente de 298.15 K (estado 1) a 596.15 K (estado 2) con un volumen de 22.4 litros. Luego es enfriado isobáricamente a 298.15 K alcanzando un volumen de 12.2 litros (estado 3), finalmente se expande isotérmicamente a 22.4 litros.

1. Dibuje el diagrama de ciclo en la representación T-V y P-V.
2. Determine el calor (q), trabajo (w), cambio de la energía interna Δu y cambio de la entalpía Δh (intensivas) en cada etapa y del ciclo completo. La respuesta debe anotarlas en la tabla.

	1→2	2→3	3→1	Total
Δu [cal mol ⁻¹]				
Δh [cal mol ⁻¹]				
q [cal mol ⁻¹]				
w [cal mol ⁻¹]				

Resolución:

Se determinan las presiones de los estados 1, 2 y 3. Para la presión del estado 1, se emplea la ecuación de estado del gas en el límite ideal:

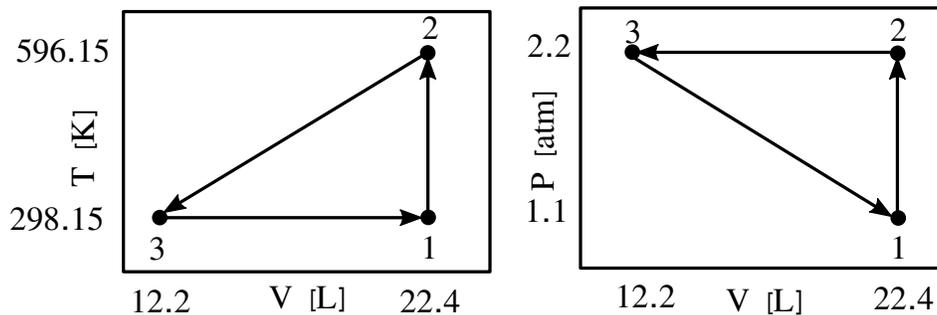
$$P_1 = \frac{nRT}{V} = \frac{(1 \text{ mol}) (0.082057 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}) (298.15 \text{ K})}{22.4 \text{ L}} = 1.0922 \text{ atm}$$

Para el estado 2, de la misma forma se usa la ecuación de estado en el límite ideal:

$$P_2 = \frac{nRT}{V} = \frac{(1 \text{ mol}) (0.082057 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}) (596.15 \text{ K})}{22.4 \text{ L}} = 2.1838 \text{ atm}$$

La presión del estado 3 es igual a la presión en estado dos debido a que es proceso isobárico: $P_2 = P_3$

Tabla de datos:



Estado	1	2	3
P [atm]	1.1	2.2	2.2
V [L]	22.4	22.4	12.2
T [K]	298.15	596.15	298.15

Proceso de isométrico de 1 a 2

Para el proceso de 1 a 2, debido a que es un proceso isométrico, volumen constante, el trabajo es cero $w = 0$. El cambio de energía interna se puede determinar con la ecuación:

$$\Delta u = c_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} (1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} (596.15 - 298.15)) = 888.2 \text{ cal mol}^{-1}$$

Como el trabajo es cero $q = \Delta U = 888.2 \text{ cal mol}^{-1}$. El cambio de entalpía se determina con:

$$\Delta h = c_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} (1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} (596.15 - 298.15)) = 1480.31 \text{ cal mol}^{-1}$$

Proceso isobárico de 2 a 3:

El trabajo se determina con la siguiente ecuación:

$$W = P (V_3 - V_2) = 2.184 \text{ atm} (12.2 - 22.4) \text{ L} = -22.2768 \text{ atm L}$$

Las unidades atm L son unidades de energía y se pueden transformar a cal

$$W = (-22.2768 \text{ atm L}) \frac{24.201 \text{ cal}}{1 \text{ atm L}} = -539.12 \text{ cal}$$

el resultado obtenido se refiere a un trabajo extensivo, para determinar el trabajo intensivo se divide por la cantidad de sustancia:

$$w = \frac{W}{N} = \frac{-539.12 \text{ cal}}{1 \text{ mol}} = -539.12 \text{ cal mol}^{-1}$$

para determinar el cambio de energía interna, usamos la siguiente ecuación:

$$\Delta u = c_v (T_3 - T_2) = \frac{3}{2} (1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} (298.15 - 596.15)) = -888.2 \text{ cal mol}^{-1}$$

El calor intercambiado en este proceso se puede determinar con la primera ley de la termodinámica $\Delta u = q + w$ de forma que:

$$q = \Delta u - w = -888.2 \text{ cal mol}^{-1} - (-539.12) \text{ cal mol}^{-1} = -349.08 \text{ cal mol}^{-1}$$

En cambio en la entalpía de este proceso se puede determinar con:

$$\Delta h = c_p (T_3 - T_2) = \frac{5}{2} (1.9872 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}) (298.15 - 596.15) = -1480.31 \text{ cal mol}^{-1}$$

Proceso isotérmico de 3 a 1

Para este tipo de proceso el trabajo se puede determinar como:

$$w = -RT \ln \frac{V_3}{V_1} = - (1.9872 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}) (298.15 \text{ K}) \left(\ln \frac{22.4 \text{ L}}{12.2 \text{ L}} \right) = -359.4 \text{ cal mol}^{-1}$$

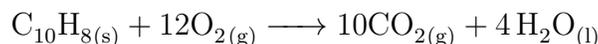
Para un proceso isotérmico $\Delta u = 0$ y $\Delta h = 0$ y de la primera Ley de la Termodinámica el calor se puede calcular como:

$$w = -q = -(-359.4 \text{ cal mol}^{-1}) = 359.4 \text{ cal mol}^{-1}$$

Los resultados para todos los procesos de muestran en la siguiente tabla:

	1→2	2 →3	3 →1	Total
Δu [cal mol ⁻¹]	888.2	-888.2	0	0
Δh [cal mol ⁻¹]	1480.3	-1480.30	0	0
q [cal mol ⁻¹]	888.2	-349.1	+359.4	+898.5
w [cal mol ⁻¹]	0	-539.1	-359.4	-898.5

18. El cambio de entalpía estándar de combustión del naftaleno sólido (C₁₀H₈) es -1231.6 kcal mol⁻¹. Los productos de la combustión son CO_{2(g)} en H₂O_(l). Determine el cambio de entalpía estándar de formación del naftaleno a 25 °C . La reacción de combustión es:



Sustancia	Cambio de entalpía de formación $\Delta h_{f,298.15 \text{ K}}$ [kcal mol ⁻¹]
O _{2(g)}	0
CO _{2(g)}	-94.0518
H ₂ O _(g)	-57.7979
H ₂ O _(l)	-68.3174

Resolución:

El cambio en la entalpía de la reacción de combustión es:

$$\Delta h_c = 10\Delta h_{f,\text{O}_2(g)} + 4\Delta h_{f,\text{H}_2\text{O}(l)} - 12\Delta h_{f,\text{O}_2(g)} - \Delta h_{f,\text{C}_{10}\text{H}_8(s)}$$

Sustituyendo los valores de la tabla, se tiene:

$$-1231.6 \text{ kcal mol}^{-1} = 10 (-94.0518 \text{ kcal mol}^{-1}) + 4 (-68.3174 \text{ kcal mol}^{-1}) - 12 (0) - \Delta h_{f,\text{C}_{10}\text{H}_8(s)}$$

De donde se despeja la entalpía de formación del naftaleno:

$$\Delta h_{f,C_{10}H_8(s)} = -940.518 \text{ kcal mol}^{-1} - 276.261 \text{ kcal mol}^{-1} + 1231.6 \text{ kcal mol}^{-1} = 17.821 \text{ kcal mol}^{-1}$$

19. ¿Cuál es la variación de la entropía en la transformación de 0.5 mol de $H_2O_{(s)}$ a -10°C y 1 atm en $H_2O_{(v)}$ a 150°C y 1 atm? Suponer que las capacidades caloríficas del agua en cada fase son constante e iguales a:

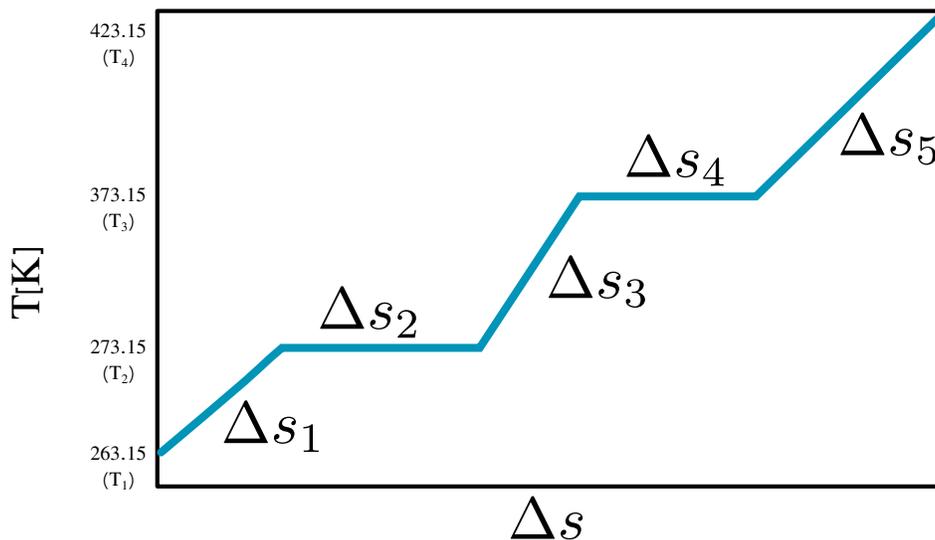
- $c_p(s) = 9.0 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $c_p(l) = 18.015 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $c_p(v) = 8.64 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

y se tienen los siguientes datos:

- $\Delta h_{\text{fusión}}(H_2O, 1 \text{ atm}, 273.15 \text{ K}) = 1436.15 \text{ cal mol}^{-1}$
- $\Delta h_{\text{evaporación}}(H_2O, 1 \text{ atm}, 373.15 \text{ K}) = 9728.1 \text{ cal mol}^{-1}$

Resolución:

Diagrama del proceso:



Los cambios de entropía para cada etapa se pueden determinar de la siguiente forma:

Para el primer proceso:

$$\Delta s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \ln \frac{275.15 \text{ K}}{263.15 \text{ K}} = 0.3356 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Para el segundo proceso:

$$\Delta s_2 = \frac{\Delta h_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}} = \frac{1436.15 \text{ cal mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 5.2577 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Para el tercer proceso:

$$\Delta s_3 = c_{p,L} \ln \frac{T_3}{T_2} = 18.015 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \ln \frac{373.15 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} = 5.612 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

Para el cuarto proceso:

$$\Delta s_4 = \frac{\Delta h_{\text{evaporación}}}{T_{\text{evaporación}}} = \frac{9728.1 \text{ cal mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 26.070 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

Para el quinto proceso:

$$\Delta s_5 = c_{p,v} \ln \frac{T_4}{T_3} = 8.64 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \ln \frac{423.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K}} = 1.086 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

El cambio de entropía para todo el proceso resulta de la suma:

$$\Delta s = 0.33567 + 5.2577 + 5.612 + 26.070 + 1.086 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} = 38.361 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

el cambio de entropía extensiva:

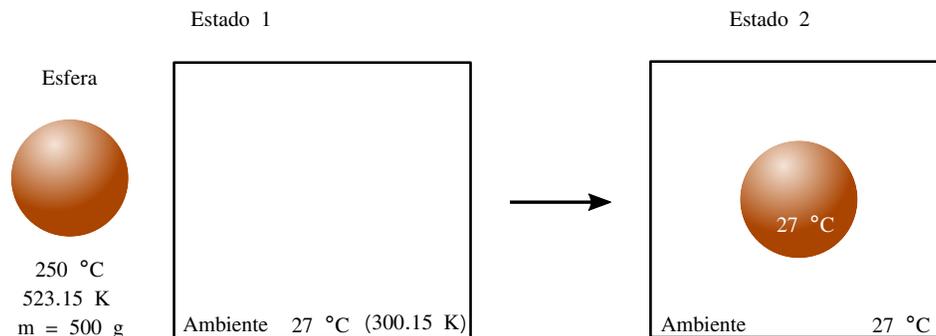
$$\Delta S = N \Delta s = (0.5 \text{ mol}) (38.361 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) = 19.18 \text{ cal }^\circ\text{C}^{-1}$$

20. Una esfera de cobre de 500 g de masa se encuentra inicialmente a la temperatura de 250 °C y es dejada enfriar en el ambiente cuya temperatura es de 27 °C. Puede establecerse que dada la gran cantidad de masa del ambiente la temperatura final de ambos será de 27 °C. Calcular el cambio de entropía de la esfera, el cambio de entropía del medio ambiente y el cambio de entropía del universo.

$$c_{p(\text{cobre})} = 0.0951 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Resolución:

Esquema del proceso:



El cambio de entropía en de la esfera:

$$\Delta s_{\text{esfera}} = c_p \ln \frac{T_1}{T_2} = (0.0951 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}) \left(\ln \frac{300.15 \text{ K}}{523.15 \text{ K}} \right) = -0.0528 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

el cambio de entropía extensiva es:

$$\Delta S_{\text{esfera}} = m\Delta s_{\text{esfera}} = (500\text{g}) (-0.0528 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}) = -26.4 \text{ cal K}^{-1}$$

El cambio de entalpía del ambiente se puede determinar como:

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q}{T_{\text{amb}}} \quad (11)$$

donde el calor Q se puede determinar como:

$$Q = -Q_{\text{esfera}} = -mc_p(T_f - T_i) = -(500 \text{ g}) (0.0951 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}) (300.15 - 523.15) \text{ K} = 10603.65 \text{ cal}$$

sustituyendo el valor de calor en la ecuación 11:

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{10603.65 \text{ cal}}{300.15 \text{ K}} = 35.328 \text{ cal K}^{-1}$$

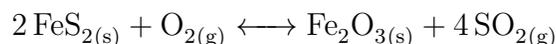
El cambio de entropía total es:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{esfera}} + \Delta S_{\text{amb}} = -26.4 + 35.33 \text{ cal K}^{-1} = 8.92 \text{ cal K}^{-1}$$

21. A 25 °C y 1 atm se tienen los siguiente datos:

	Fe _(s)	FeS _{2(s)}	Fe ₂ O _{3(s)}	S _{rómico}	SO _{2(g)}
Δh_f [kJ mol ⁻¹]	-	-	-824.2	-	-296.81
c_p [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]	3.02 R	7.28 R	-	2.72 R	-

Para la reacción a 25 °C



el cambio de entalpía es -1655 kJ mol⁻¹. Determinar el calor de formación del FeS_{2(s)} [kJ mol⁻¹] a 300 °C.

Resolución:

El cambio de entalpía de reacción a 298.15 K:

$$\Delta h_r^o = \Delta h_{f,\text{Fe}_2\text{O}_3(s)} + 4\Delta h_{f,\text{SO}_2(g)} - 2\Delta h_{f,\text{FeS}_2(s)} - \Delta h_{f,\text{O}_2(g)}$$

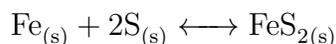
sustituyendo los valores:

$$-1655 = 4(-296.81) + (-824.2) - 2\Delta h_{f,\text{FeS}_2(s)} - 0$$

despejando la entalpía de formación del FeS_{2(s)}:

$$\Delta h_{f,\text{FeS}_2(s)} = -178.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para determinar la entalpía de reacción a 300 °C (573.15 K)



el cambio del c_p de la reacción de formación:

$$\Delta c_p = c_{p,\text{FeS}_{2(s)}} - c_{p,\text{Fe}_{(s)}} - 2c_{p,\text{S}_{(s)}}$$

$$\Delta c_p = 7.28R - 3.02R - 2(2.72R) = -1.18R$$

Para el calcular el cambio de entalpía a 573.15 K:

$$\Delta h_r(573.15 \text{ K}) = \Delta h_r(298.15 \text{ K}) + \Delta c_p(T - T_o)$$

sustituyendo datos:

$$\Delta h_r(573.15 \text{ K}) = -178.22 + 1.18(0.00831415 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1})(573.15 - 298.15) \text{ K} = -180.91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El calor de formación del $\text{FeS}_{2(s)}$ a 300 °C es $-180.91 \text{ kJ mol}^{-1}$