

FISICOQUÍMICA - 2008
MÓDULO I: TERMODINÁMICA
SEMINARIO 1

Conceptos Importantes

- Sistema, alrededores y paredes.
- Relación entre el tipo de paredes y los procesos que puede sufrir un sistema.
- Estados de equilibrio y funciones de estado.
- Calor y trabajo.
- Capacidad calorífica, energía interna y entalpía.
- Gases ideales y reales.

Formulas básicas

- $\Delta E = E_f - E_i = Q + W$
- $H \equiv E + PV$
- $W_{PV} = -\int_i^f P_{ext} dV$
- $Q_\alpha = \int_i^f C_\alpha dT$

Preguntas Conceptuales

- 1) ¿Son el calor y el trabajo formas de energía? ¿Qué unidades de calor, trabajo y energía conoce?
- 2) Represente gráficamente en un diagrama P-V las siguientes transformaciones que sufre un mol de gas ideal entre los volúmenes V_1 y V_2 :
 - a) Expansión isotérmica reversible.
 - b) Expansión adiabática reversible.
 - c) Enfriamiento a volumen constante con un posterior calentamiento a presión constante.
- 3) Diga si el siguiente enunciado es correcto y justifique su respuesta: "De acuerdo al primer principio de la termodinámica, la energía de un sistema se mantiene constante".
- 4) Demuestre que si no se realizan trabajos independientes del cambio de volumen, el calor puesto en juego en procesos a presión constante es igual al cambio de entalpía del sistema, mientras que en procesos a volumen constante el calor es igual al cambio de energía interna.
- 5) Demuestre que para un gas ideal $\bar{c}_P = \bar{c}_V + R$. ¿Es razonable que la capacidad calorífica a presión constante sea mayor que la capacidad calorífica a volumen constante?
- 6) Para la mayoría de los problemas de interés en bioquímica, es posible igualar el cambio de energía de un sistema con su cambio de entalpía. ¿Por qué?
- 7) Dos sistemas, que se encuentran a la misma P y V, se expanden reversiblemente. Una de las expansiones es isotérmica mientras que la otra es adiabática. Si el volumen final en ambos casos es el mismo, indique cuál de los dos sistemas tendrá menor presión. Justifique sin hacer uso de ecuaciones.

- 8) Cambia la temperatura de un gas ideal que se expande adiabáticamente contra el vacío. ¿Y la de un gas real?

Problemas típicos

Problema 1

Para cada uno de los siguientes procesos diga si ΔH , ΔE , Q y W son mayores, menores o iguales a cero:

- Un gas ideal se expande adiabáticamente contra una presión externa de 1 atm.
- Un gas ideal se expande adiabáticamente contra el vacío.
- Un líquido se convierte reversiblemente en vapor, a temperatura constante y 1 atm. (No calcular ΔE).
- Un sistema formado por dos barras de cobre, una inicialmente a 80 °C y la otra a 20 °C, que se ponen en contacto mutuo en un compartimento térmicamente aislado y se dejan llegar al equilibrio. Considere que la presión se mantiene constante.
- Un líquido en un recipiente térmicamente aislado se agita durante una hora con un agitador eléctrico accionado por un motor que está en los alrededores. La presión se mantiene constante. ¿Es válida en este caso la relación $\Delta H = Q_p$?

Problema 2

Calcule el trabajo hecho sobre el sistema para cada uno de los siguientes ejemplos. Especifique el signo y exprese el resultado en calorías.

- Levantamiento de un libro de 300 g desde el suelo hasta un estante de 2m.
- Un músculo de 10,0 cm de largo es estirado hasta 11,0 cm por acción de una pesa que cuelga de él. Considere que el músculo se comporta como un resorte que sigue la ley de Hooke con $k = 10 \text{ N/cm}$.
- Un gas ideal se expande desde 1 a 3 litros contra una presión constante de 1 atm.
- Un mol de gas ideal se expande reversiblemente a temperatura constante de 25 °C, hasta triplicar su volumen, siendo la presión inicial de 1 atm.

Problema 3

Un mol de gas ideal inicialmente a 27°C y 1atm se calentó y se dejó expandir reversiblemente a presión constante hasta que su temperatura final fue 327°C. Si la capacidad calorífica molar C_V se puede aproximar al valor constante de 5,0 cal/(°C · mol) en ese rango de temperatura, calcular:

- El trabajo W hecho sobre el gas
- Las variaciones de H y E .
- La cantidad de calor absorbida por el gas.

Problema 4

- a) Calcule Q , W , ΔE y ΔH si 1,5 moles de un gas ideal con $\bar{c}_v = 3/2R$ sufre una transformación adiabática reversible desde un volumen inicial de 5,25m³ hasta 25,5m³. La temperatura inicial es de 300K
- b) Recalcule todas las cantidades pero ahora asumiendo que T es constante.
- c) ¿El estado final es el mismo?

Problema 5

Calcule el calor puesto en juego en cada una de las siguientes transformaciones. Especifique el signo y exprese el resultado en calorías.

$$\Delta \bar{H}_{v,373} = 40,67 \text{ kJ/mol}, \Delta \bar{H}_{f,273} = 6,01 \text{ kJ/mol} .$$

- a) 100 mg de agua líquida se calientan desde 0 °C hasta 100 °C, a 1 atm de presión.
- b) 100 mg de agua se congelan a hielo a 0 °C y 1 atm.
- c) 100 mg de agua líquida se evaporan a 100°C y 1 atm.

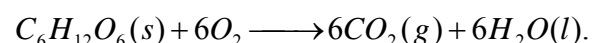
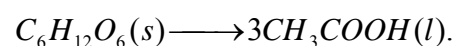
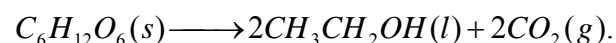
Problema 6

- a) Un mol de agua líquida a 15°C se mezcló con 1 mol de agua líquida a 65°C en un recipiente adiabático a presión constante. Calcule la temperatura final del sistema.
- b) Un mol de hielo a 0°C se mezcló con 1 mol de agua líquida a 100°C en un recipiente adiabático a presión constante. Calcule la temperatura final del sistema.
- c) Un mol de hielo a 0°C se mezcló con 0,5 moles de agua líquida a 100°C en un recipiente adiabático a presión constante. Calcule la temperatura final del sistema.

Problema 7

Levaduras y otros organismos pueden convertir la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a etanol, ácido acético o dióxido de carbono (oxidación completa). Calcule el cambio de entalpía estándar a 298 K, cuando 1 gramo de glucosa se oxida (a) a etanol, (b) a ácido acético, (c) oxidación completa.

Las reacciones son:



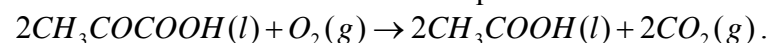
Problema 8

Estime el cambio de entalpía de la oxidación de la glucosa si la misma es realizada por bacterias termófilas a 70°C.

$c_p(H_2O) = 18.00 \text{ cal}/(^{\circ}C \text{ mol})$, $c_p(\text{glucosa}) = 50 \text{ cal}/(^{\circ}C \text{ mol})$, $c_p(CO_2) = 8.94 \text{ cal}/(^{\circ}C \text{ mol})$, $c_p(O_2) = 7.04 \text{ cal}/(^{\circ}C \text{ mol})$.

Problema 9

Calcule el cambio de entalpía para la oxidación de ácido pirúvico a ácido acético bajo condiciones estándar. La reacción equilibrada es:



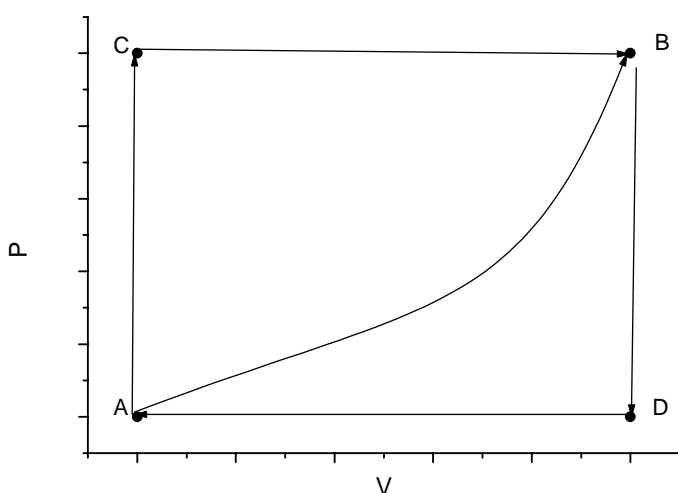
Los calores de combustión de ácido pirúvico y ácido acético bajo condiciones estándar son -227 kcal/mol y -207 kcal/mol , respectivamente.

Adicionales

Problema 10

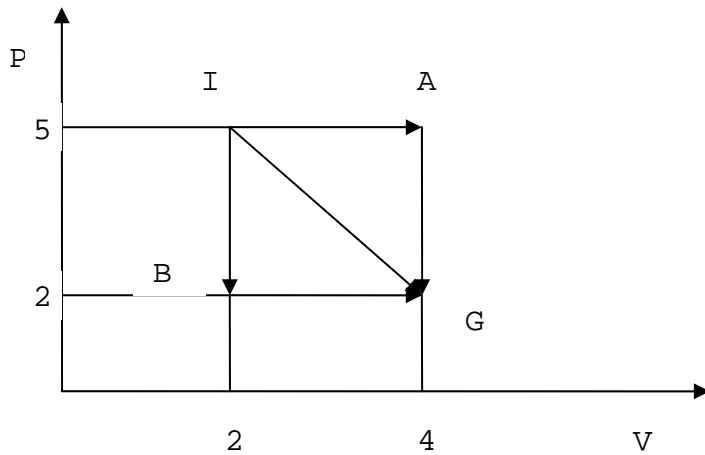
Un mol de gas ideal sufre las distintas transformaciones que se representan a continuación. Cuando el sistema pasa del estado A al B a lo largo del camino ACB, el sistema absorbe 80 joules de calor y realiza un trabajo de 30 joules.

- ¿Cuánto calor se pone en juego a lo largo de la trayectoria ADB si el trabajo realizado es de 10 joules?
- Cuando el sistema vuelve del estado B al A, a lo largo del camino curvo, el trabajo puesto en juego es de 20 joules. ¿El sistema absorbe o cede calor en dicho proceso? ¿Cuánto?
- Compare las temperaturas de los puntos C y B con respecto a A. Justifique su respuesta.



Problema 11

Un gas ideal se expande reversiblemente de I a G. Calcule el trabajo realizado para ir por los 3 caminos IAG, IG, IBG. Considere la presión en atmósferas y el volumen en litros



Problema 12

Para un gas descrito por la ecuación de estado de van der Waals:

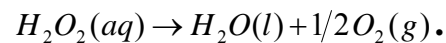
a) Calcule $(\partial U/\partial V)_T$.

b) Deduzca una expresión para el cambio de energía interna de un mol de dicho gas producido por un cambio de volumen desde V_i hasta V_f a temperatura constante.

c) Calcule la variación de energía interna de un mol de Nitrógeno cuyo volumen cambia de 0.01 m^3 a 0.02 m^3 a una temperatura constante de 300K . Los parámetros de van der Waals del N_2 son $a=0.1370 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$, $b=3.87 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Problema 13

La enzima catalasa acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno por la reacción exotérmica



Estime la mínima concentración de H_2O_2 detectable si se agrega una pequeña cantidad de catalasa sólida a una solución de peróxido en un calorímetro. Suponga que la diferencia de temperatura mínima que se puede detectar en el calorímetro es de $0.02 \text{ }^\circ\text{C}$ y que el calor específico de la solución es de $1 \text{ cal}/(\text{g }^\circ\text{C})$. Considere despreciable la constante del calorímetro.

Problema 14

a) Un escalador es atrapado por una tormenta y sus ropas absorben aproximadamente un litro de agua. Como está muy ventoso, el agua de su ropa se evapora rápidamente. ¿Cuánto calor requerirá dicho proceso?

b) Calcule el descenso de la temperatura en el cuerpo del escalador si todo el calor requerido para evaporar el agua de sus ropas proviniera de su propio cuerpo, despreciando el calor que podría generar su metabolismo. Para ello estime la capacidad calorífica del cuerpo del escalador asumiendo que el mismo tiene un calor específico igual de $1 \text{ Cal}/\text{g}^\circ\text{C}$, y que el hombre pesa unos 60 Kg .

c) ¿Cuántos gramos de glucosa tendría que metabolizar el escalador (rápidamente) para reemplazar el calor gastado para evaporar el litro de agua de su ropa, tal que su temperatura corporal se mantuviera constante.

Problema 15

La transpiración es un proceso por el cual el cuerpo humano disipa el calor que generan los diferentes procesos metabólicos. Calcule la cantidad de agua que tendría que ser vaporizada a 40°C (aproximadamente la temperatura del cuerpo humano), para disipar las $2.5 \cdot 10^6$ calorías de calor generadas por una persona en un día. El calor de vaporización del agua a esa temperatura es de 574 cal/g . ¿Ud. transpira tanto? ¿Qué falta considerar en este cálculo?

Problema 16

Una masa nubosa curza que el océano a una altura de 2000m se encuentra una cadena montañosa costera. Cuando sube a una altura de 3500m pasa sobre las montañas sufriendo una expansión adiabática. Las presiones a 2000 y 3500 atm son $0,802$ y $0,602 \text{ atm}$ respectivamente. Si la temperatura inicial de la masa es de 288K , ¿cuál será la temperatura de la nube estar sobre las montañas? Suponga que el aire se comporta como un gas ideal con $\bar{c}_p = 28,86 \text{ J/K mol}$. ¿Es de esperar que llueva o que nieve en la montaña? Nota: considere que es válido tratar a la expansión como reversible.