

FISICOQUÍMICA

SEMINARIO N°1: TERMODINÁMICA

TEORIA CINÉTICA DE LOS GASES - GASES REALES E IDEALES - CALOR – TRABAJO – ENERGÍA INTERNA – ENTALPÍA – PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

a) Problemas 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 :
 - i. Expansión isotérmica reversible.
 - ii. Expansión adiabática reversible.
 - iii. 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. Un gas ideal es aquel que sigue la relación $PV=nRT$. Pruebe que para un gas ideal C_v y C_p son independientes del volumen y de la presión.
 6. Demuestre que para un gas ideal $C_{p,m} = C_{v,m} + R$. ¿Es razonable que la capacidad calorífica a presión constante sea mayor que la capacidad calorífica a volumen constante?
 7. 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?
 8. 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.
 9. Si un gas ideal se expande adiabáticamente contra el vacío, cambia su temperatura. ¿Qué ocurre en la expansión contra el vacío de un gas real?
-

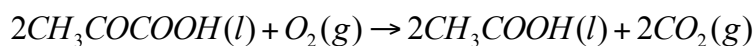
b) Ejercicios introductorios

1. Calcule el trabajo realizado al expandir 20.0 L de un gas ideal confinado en un pistón hasta un volumen final de 85.0 L contra una presión externa de 2.50 bar
 2. 3.00 moles de un gas ideal a 27°C se expanden isotérmicamente desde un volumen inicial de 20L hasta un volumen final de 60L. Calcule w para los siguientes procesos:
 - i. Expansión contra una presión externa de 1 atm
 - ii. Expansión reversible
 3. 2.00 moles de un gas ideal se someten a una expansión isotérmica por tres caminos diferentes
 - i. Expansión reversible desde una presión inicial $P_i=25.0$ bar y $V_i=4.50$ L hasta una presión final $P_f=4.5$ bar.
 - ii. Expansión en 1 paso desde V_i hasta V_f contra una presión externa constante de 4.50bar
 - iii. Expansión en 2 pasos que consiste de una expansión inicial contra una presión externa de 11.0 bar hasta que $P=P_{ext}$, seguida de una expansión contra una presión externa constante de 4.5 bar hasta que $P=P_{ext}$.Esquematice gráficamente los 3 procesos en un diagrama P-V. Calcule el trabajo para cada uno de estos procesos. ¿Para cuál de los procesos irreversibles la magnitud del trabajo es mayor? ¿Qué conclusión puede sacar?
 4. Una muestra de 2 moles de He se somete a una expansión isotérmica a 22°C desde un volumen inicial de 22.8L hasta un volumen final de 31.7L. Calcule Q , W , ΔU , ΔH para siguientes procesos:
 - i. Expansión reversible.
 - ii. Expansión contra una presión externa constante igual a la presión final del gas.
 - iii. Expansión contra el vacío.
 5. 1.00 mol de un gas ideal es calentado desde una temperatura inicial de 0°C a una temperatura final de 275°C a volumen constante. Calcule Q , W , ΔU , ΔH para este proceso, siendo $C_{v,m}=20.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
-

c) Ejercicios típicos

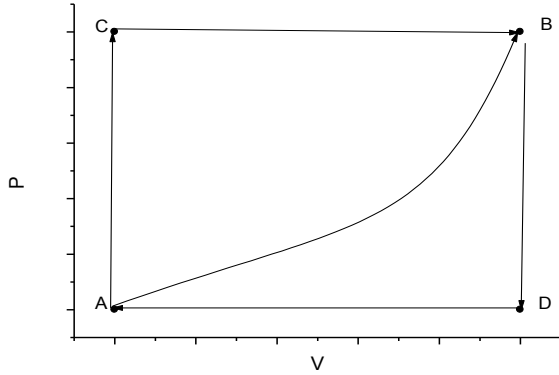
1. Calcule el trabajo hecho sobre el sistema para cada uno de los siguientes ejemplos (por ahora no se preocupe por el signo)
 - i. Levantamiento de un libro de 300 g desde el suelo hasta un estante de 2m.
 - ii. Un músculo de 10,0 cm de largo es estirado hasta 11,0 cm por acción de una pesa que cuelga de él. Considere que el músculo se comporta como un resorte que sigue la ley de Hooke con $k = 10 \text{ N/cm}$.
 - iii. Un gas ideal se expande desde 1 a 3 litros contra una presión constante de 1 atm.
 - iv. Idem (c) pero contra presión de 10-6 atmósferas.
 - v. 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.

2. 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 $\Delta H=QP$?
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 CV se puede aproximar al valor constante de $5,0 \text{ cal}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol})$ 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.
4. a) Calcule Q , W , ΔE y ΔH si 1,0 moles de un gas ideal con sufre una transformación adiabática reversible desde un volumen inicial de $5,25\text{m}^3$ hasta $25,5\text{m}^3$. 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?
5. Calcule el calor puesto en juego en cada una de las siguientes transformaciones. Especifique el signo y exprese el resultado en calorías. $C_p \text{ agua}(l)=1 \text{ cal}/\text{grK}$.
- 100 mg de agua líquida se calientan desde 0°C hasta 100°C , a 1 atm de presión.
 - 100 mg de agua se congelan a hielo a 0°C y 1 atm.
 - 100 mg de agua líquida se evaporan a 100°C y 1 atm.
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.
 (Dato: $C_p \text{ agua}(l)=1 \text{ cal}/\text{grK}$)
7. 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.

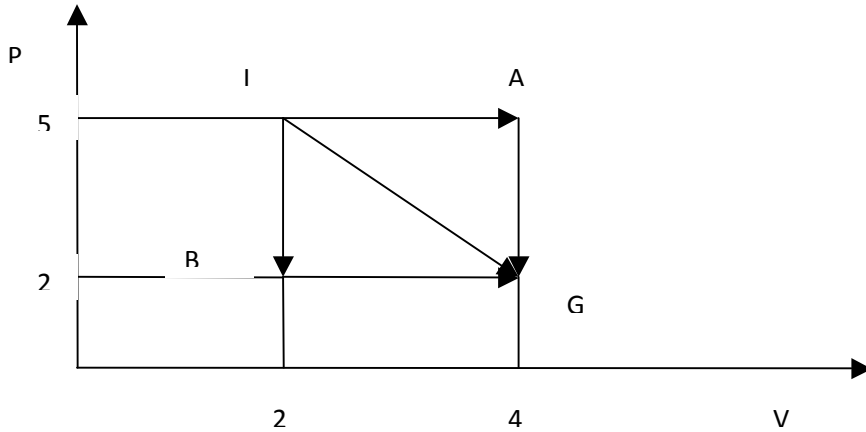
8. Un mol de gas ideal sufre las distintas transformaciones que se representan a continuación.



Cuando el sistema pasa del estado A a B a lo largo del camino ACB, el sistema absorbe 80 joules de calor y realiza un trabajo de 30 joules.

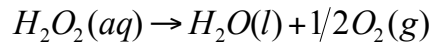
- ¿Cuánto calor se pone en juego a lo largo de la trayectoria ADB si el trabajo realizado es de 10 joules?
- Cuando el sistema vuelve del estado B a A, a lo largo del camino curvo, el trabajo puesto en juego es de 20 joules. ¿El sistema absorbe o cede calor en dicho proceso? ¿Cuánto?
- Compare las temperaturas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

9. 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.

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



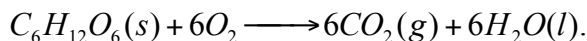
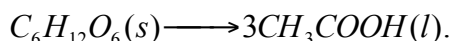
Estime la mínima concentración de H₂O₂ detectable si se agrega una pequeña cantidad de catalasa sólida a una solución de peróxido en un calorímetro. Suponga que la diferencia de temperatura mínima que se puede detectar en el calorímetro es de 0.02 °C y que el calor específico de la solución es de 1 cal/(g °C). Considere despreciable la constante del calorímetro. Datos:

$$\Delta \bar{H}_{f, \text{agua}}^0 = -285.83 \text{ kJ/mol}, \Delta \bar{H}_{f, \text{agua oxig}}^0 = -187.78 \text{ kJ/mol}$$

d) Problemas biológicos

1. 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:



Ordene las reacciones de menor a mayor valor absoluto de cambio de entalpía y discuta acerca de ese orden.

Datos:

$$\Delta \bar{H}_{f \text{ glucosa}}^0 = -1274.40 \text{ kJ/mol} \quad \Delta \bar{H}_{f \text{ ac. aceti}}^0 = -485.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{f \text{ CO}_2}^0 = -393.5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta \bar{H}_{f \text{ metanol}}^0 = -277.69 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{f \text{ agua}}^0 = -285.83 \text{ kJ/mol} \quad PM_{\text{glucosa}} = 180 \text{ gr/mol}$$

2. Estime el cambio de entalpía de la oxidación completa de glucosa del problema anterior, si la misma es realizada por bacterias termofílicas a 70°C.

Datos:

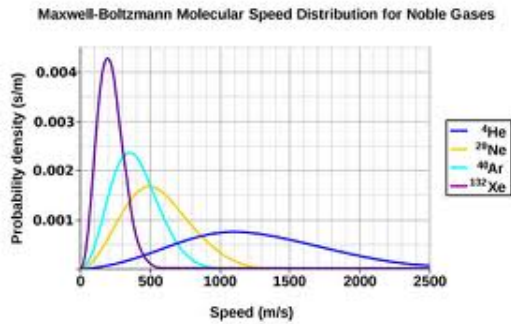
$C_p(\text{agua}) = 1.0 \text{ cal}/(^{\circ}\text{C mol})$, $C_p(\text{glucosa}) = 50 \text{ cal}/(^{\circ}\text{C mol})$, $C_p(\text{CO}_2) = 8.94 \text{ cal}/(^{\circ}\text{C mol})$, $C_p(\text{O}_2) = 7.04 \text{ cal}/(^{\circ}\text{C mol})$.

3. 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 2.5 10⁶ 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?
4. Una masa nubosa cruza 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 m son 0,802 y 0,602 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 $28,86 \text{ J/K mol}$. ¿Es de esperar que llueva o que nieve en la montaña? Nota: considere que es válido tratar a la expansión como reversible.

e) Teoría cinética de los gases

1. Calcule la energía molecular translacional total a 25°C y 1 atm para (a) 1 mol de O_2 ; (b) 1 mol de CO_2 y (c) 470mg de CH_4 .

- A qué temperatura tendrán las moléculas de H_2 la misma energía cinética cuadrática media que las moléculas de O_2 a $25^\circ C$?
- Para el CH_4 a $300K$ y 1 atm , calcular la probabilidad de que una molécula elegida al azar tenga una velocidad comprendida en el intervalo 400000 m/s a 400001 m/s . Nota: el intervalo es lo suficientemente chico como para ser considerado infinitesimal.
- Utilizando la siguiente figura:



determine gráficamente la fracción de moléculas de He y de Ar con velocidades superiores a 500 m/s .

- Para una molécula de O_2 a $298K$, calcule el cociente entre la probabilidad de hallar una molécula cuya velocidad esté en un intervalo dv centrado en 500 m/s y una cuya velocidad esté en un intervalo similar pero centrado en 1500 m/s

f) Gases reales: Van der Waals y desarrollo del virial.

- Qué es la temperatura crítica de un gas?
- Es posible condensar un gas que cumple con la ecuación de estado del gas ideal? Y un gas que cumple con la ecuación de Van der Waals?
- Estime $(\partial E/\partial V)_T$ para He , N_2 y CCl_4 a $298K$ y 1 atm asumiendo que el gas cumple con la ecuación de van der Waals. Repita los calculos para una presión de 0.2 atm . Datos: $a=0.0341\text{ l atm}^2\text{ mol}^{-2}$ para He , $1.39\text{ l atm}^2\text{ mol}^{-2}$ para N_2 y 20.4 para CCl_4 .
- Para C_2H_6 a $25^\circ C$, $B=-186\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ y $C=1.06\text{ 10}^4\text{ cm}^6\text{ mol}^{-2}$. Utilice la ecuación del virial para calcular la presión de 18.8 g de C_2H_6 gaseoso en un recipiente de 1000 cm^3 a esa temperatura. Compare con el resultado el del gas ideal.