

FISICOQUÍMICA

SEMINARIO N°2: TERMODINÁMICA

ENTROPÍA – SEGUNDA Y TERCERA LEYES DE LA TERMODINÁMICA – ENERGÍA LIBRE – CRITERIOS DE ESPONTANEIDAD

a) Problemas conceptuales

1. ¿Es la entropía una función de estado? ¿Con qué propiedad microscópica de un sistema se relaciona la entropía?
2. Indique por qué es falsa la siguiente afirmación: “de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica, la entropía de un sistema siempre aumenta en un proceso espontáneo”.
3. ¿Es posible determinar el valor absoluto de la entalpía de un sistema a partir de mediciones calorimétricas? ¿Y de la entropía?
4. Elija la o las palabras del interior de los paréntesis que hagan que las afirmaciones siguientes sean correctas. Al menos una de las palabras es correcta. Justifique sus respuestas.
 - a. La segunda ley de la termodinámica afirma que la entropía de un sistema aislado siempre (aumenta, permanece constante, disminuye) durante un proceso espontáneo.
 - b. Durante un proceso isotérmico reversible, $T\Delta S$ para el sistema es (menor que, igual a, mayor que) el calor absorbido.
 - c. Para un proceso isotérmico, espontáneo e irreversible, $T\Delta S$ para el sistema es (menor que, igual a, mayor que) el calor absorbido por el sistema.
 - d. Cuando una muestra de líquido se convierte reversiblemente a su vapor en su punto de ebullición normal (Q , W , ΔT , ΔV , ΔE , ΔH , ΔS , ΔG , ninguno de éstos) es igual a cero para el sistema.
 - e. Si el líquido del inciso anterior se deja evaporar isotérmicamente, hacia una cámara previamente evacuada cuyo volumen es tal que la presión final del vapor es 1 atm, (Q , W , ΔE , ΔH , ΔS , ΔG) tendrán valores diferentes que en la evaporación reversible.
5. Indique en qué condiciones el cambio de energía libre de un sistema puede ser considerado como criterio de espontaneidad de un proceso.
6. Partiendo de la definición de G , deduzca las siguientes relaciones para las derivadas parciales de la energía libre de Gibbs

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

b) Ejercicios típicos

1. Dos moles de metano inicialmente a 25°C y 1 atm son calentados a presión constante desde 25°C a 1000°C. Calcule ΔH y ΔS , si en ese rango de T , la capacidad calorífica molar del metano es

$$\bar{C}_p \text{ (} JK^{-1}mol^{-1}\text{)} = 22,34 + 48,1 \cdot 10^{-3}T$$

2. Un mol de CO se transforma desde un estado inicial caracterizado por $T_i=320\text{K}$ y $V_i=80,0\text{l}$ a un estado final caracterizado por $T_f= 650\text{K}$ y $V_f=120,0\text{l}$. Asuma que el CO sigue la ecuación de estado del gas ideal y calcule el cambio de entropía si:
- El proceso es reversible y $\overline{C}_v (JK^{-1}mol^{-1}) = 31,08$
 - El proceso es irreversible y $\overline{C}_v (JK^{-1}mol^{-1}) = 31,08$
 - El proceso es reversible y $\overline{C}_v (JK^{-1}mol^{-1}) = 31,08 - 0,01452 \frac{T}{K} + 3,1415 \cdot 10^{-5} \frac{T^2}{K^2}$
3. Dos moles de un gas ideal sufren una transformación adiabática contra una presión externa de 0.75 atm por la cual pasan de un estado con $P= 1.5$ atm, $V= 3,0\text{l}$ hasta un estado con $V=4.0\text{l}$ $P=0,75$ atm.
- Calcule el trabajo y el cambio de energía interna del sistema.
 - ¿Es correcto asumir que el cambio de entropía del sistema es cero?
 - Si su respuesta es no, calcule el cambio de entropía del sistema. Si su respuesta es sí, piénselo de nuevo.
4. Considere el siguiente ciclo realizado por 1 mol de gas ideal inicialmente a 25°C y 1 atm de presión.
- Etapa 1: Expansión adiabática contra el vacío hasta duplicar el volumen.
 - Etapa 2: Compresión isotérmica reversible de 0.5 atm hasta 1 atm.
- Haga un esquema del proceso en un gráfico P-V.
 - Calcule el calor puesto en juego en cada etapa.
 - Calcule el ΔS_{sist} y ΔS_{alr} en cada etapa.
 - El ΔS_{univ} para el ciclo.
5. Elija la o las palabras dentro de los paréntesis que hagan correctas las afirmaciones siguientes. Considere el proceso en que 1 mol de agua gaseosa a 1 atm de presión condensa reversiblemente a agua líquida a 100°C por una lenta pérdida de calor hacia los alrededores.
- En este proceso la entropía del sistema (aumenta, no cambia, disminuye)
 - La entropía del universo (aumenta, no cambia, disminuye)
 - Puesto que el proceso de condensación sucede a T y P constantes, el respectivo cambio de energía libre será (positivo, cero, negativo).
 - Si la misma transformación se lleva a cabo irreversiblemente, se observarán diferentes valores para (el cambio de entropía del sistema, el cambio de entropía de los alrededores, el cambio de entropía del universo, el cambio de energía libre del sistema).
6. Para los siguientes procesos indique si cada una de las cantidades termodinámicas listadas será mayor, menor o igual a cero. Enuncie cualquier suposición que deba hacer para dar una respuesta. Considere a todos los gases como ideales.
- Un gas ideal se expande adiabática y reversiblemente hasta 2 veces su volumen inicial. (Q, W, ΔP , ΔT , ΔV , ΔE , ΔH , ΔS).
 - Una muestra de agua líquida, sobreenfriada a -10°C se coloca en un recipiente térmicamente aislado y sufre una cristalización espontánea para formar una mezcla de hielo y agua líquida en equilibrio. Considere presión constante. (Q, W, ΔT , ΔE , ΔH , ΔS , ΔG).
7. Una sugerencia para resolver la escasez de combustible es utilizar potencia eléctrica (obtenida de la energía solar) para formar hidrógeno y oxígeno gaseosos. El hidrógeno se podría utilizar como combustible no contaminante.
- Utilizando datos de tablas calcule ΔH , ΔS y ΔG al quemar 1 gramo de hidrógeno a agua líquida a 25°C y 1 atm.
 - Calcule ΔH al quemar 1 gramo de n-octano_(g) (C_8H_{18}) a agua líquida y $\text{CO}_{2(g)}$ a 25°C y 1 atm.

$$\begin{array}{ll} \overline{\Delta H}_{f,H_2O}^0 = -285,53 \text{ kJ/mol} & \overline{\Delta G}_{f,H_2O}^0 = -237,12 \text{ kJ/mol} \\ \overline{\Delta H}_{f,n\text{-octano}}^0 = -208,75 \text{ kJ/mol} & \overline{\Delta H}_{f,CO_2}^0 = -393,509 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

8. Para la reacción: $CH_3OH(l) \rightarrow CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$
- Calcule ΔH°_{298} , ΔS°_{298} y ΔG°_{298} .
 - Estime ΔE°_{298} . Indique que las aproximaciones que utilizó para hacer la estimación.
 - Escriba las ecuaciones necesarias para obtener ΔH° , ΔS° y ΔG° a 500°C. Indique qué datos extra necesitaría.

$$\begin{array}{ll} \overline{\Delta H}_{f,metano}^0 = -74,81 \text{ kJ/mol} & \overline{\Delta G}_{f,metano}^0 = -50,8 \text{ kJ/mol} \\ \overline{\Delta H}_{f,metanol}^0 = -238,66 \text{ kJ/mol} & \overline{\Delta G}_{f,metanol}^0 = -166,35 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

9. Considere la condensación reversible de 1 mol de agua gaseosa a 100°C y 1 atm, para la cual

$$\overline{\Delta H}_{cond,373K} = -40,67 \text{ kJ/mol} = -401,12 \text{ atm.l}$$

- Estime ΔE .
 - Calcule ΔS y ΔG para el proceso de condensación.
 - ¿El sistema absorbe o entrega calor?
 - ¿El sistema hace trabajo o lo recibe?
10. El calor de fusión del hielo a 1 atm y 0°C es 5,9176 kJ/mol. La densidad del hielo bajo esas condiciones es 0,917 g/cm³ y la densidad del agua es 0,9998 g/cm³.
- Calcule $\overline{\Delta H}_f - \overline{\Delta E}_f$.
 - Calcule $\overline{\Delta S}_f$.
11. Considere un sistema aislado como el de la figura, formado por dos subsistemas idénticos a las temperaturas $T_1=400K$ y $T_2=200K$, respectivamente.



- Si el sistema se deja evolucionar espontáneamente hacia el equilibrio, ¿cuál de los siguientes estados finales será alcanzado?
 - $T_1 = 300K$, $T_2 = 300K$
 - $T_1 = 500K$, $T_2 = 100K$
 - ¿El hecho de que se alcanzara cualquiera de estos dos estados negaría el primer principio de la termodinámica?
12. Considere que una cadena polipeptídica tiene una única conformación de α -hélice, mientras que en el estado desnaturalizado cada aminoácido puede adoptar 3 orientaciones diferentes. (asuma $K_b=R/N=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
- Asumiendo que el polipéptido tiene 100 residuos, calcule el ΔS para el proceso α -hélice \leftrightarrow random-coil
 - ¿Qué valor de ΔH por residuo sería requerido para que el punto de transición entre las dos especies fuera de 50°C? Compare este valor con la energía de un puente de hidrógeno, estimada entre 0 y 12 kJ/mol.
13. Calcule desde los puntos de vista microscópico y macroscópico, el valor de ΔS para el proceso en el cual un mol de gas ideal inicialmente en la mitad de un recipiente adiabático, pasa a ocupar todo el volumen del mismo.
14. Considere que 1 mol de un gas ideal, cuyo $C_v=3/2R$, es sometido a un ciclo de Carnot reversible. La expansión isotérmica inicial ocurre a una temperatura $T_a=600^\circ\text{C}$ desde un volumen inicial (V_a) de 3.5L hasta alcanzar un volumen de 10 L (V_b). Posteriormente, el sistema es sometido a una expansión adiabática hasta obtener una temperatura final del sistema de $T_f=150^\circ\text{C}$. Luego, el sistema es sometido a

una compresión istoérmica seguida por una compresión adiabática hasta alcanzar nuevamente el estado inicial definido por $T_a=600^\circ\text{C}$ y $V_a= 3.5\text{L}$.

- i. Calcule V_c y V_d
 - ii. Calcule w para cada etapa del ciclo y el valor total para el ciclo completo.
 - iii. Calcule ϵ y la cantidad de calor que debe ser extraído de la fuente caliente para poder realizar 1.0 KJ de trabajo sobre el entorno.
15. Por qué la eficiencia de un motor de Carnot es el límite superior de la eficiencia que puede alcanzar un motor de combustión interna?
16. Deduzca la expresión para el trabajo total realizado a lo largo del ciclo de Carnot.
(Rta: $w_{\text{ciclo}}=nR(T_c-T_f)\ln V_b/V_a$)
17. Para cada etapa del ciclo de Carnot del Problema 14, calcule ΔS y $\Delta S_{\text{entorno}}$. A su vez, calcule ΔS_{tot}

c) Problemas biológicos

1. Una molécula de proteína, en su estado nativo plegado, tiene una conformación favorecida. Sin embargo, cuando se desnaturaliza, se convierte en un ovillo aleatorio con muchas conformaciones posibles.
 - a. ¿Cómo espera que sea el signo de ΔS para el proceso de desnaturalización? (ayuda: mire lo que calculó en el problema típico 12).
 - b. ¿Cuál debe ser el signo de ΔH para el proceso de desnaturalización considerando que las proteínas existen en estructuras plegadas estables?
2. Cuando una sustancia hidrófoba como un hidrocarburo se disuelve en agua se forma una jaula de moléculas de agua ordenadas a su alrededor. Estas estructuras se conocen como clatratos.
 - a. ¿Qué signo espera que tenga ΔS para este proceso?
 - b. Dado que el interior de las proteínas es mayormente hidrofóbico, estructuras de tipo clatrato se forman en el agua durante los procesos de desnaturalización. Discuta cómo afecta este hecho la estabilidad de las proteínas.