

Guía N^o2: Primera ley de la termodinámica

2.1. La dilatación del mercurio se puede expresar mediante: $V = V_0(1 + 1,8146 \cdot 10^{-4}t + 9,205 \cdot 10^{-9}t^2)$, donde V_0 es el volumen a 0°C y t la temperatura en grados Celsius. Dispone de 1,00 cm³ de Hg y construye un termómetro con un capilar (diámetro interno 0,3 mm) adicionando un vidrio más ancho para la contención del mercurio. ¿Qué longitud espera para la distancia entre 0 y 100°C como máximo? Suponga que el vidrio no se dilata.

R: 25,8 cm

El volumen de un cilindro es $V = \pi r^2 h$ y $r = 0,03$ cm. Si tomo la ecuación que se da, y la divido por πr^2 , obtengo la altura. Reemplazando en la ecuación dada, obtengo dos valores:

$$h_1 = \frac{V}{\pi r^2} = \frac{1,00 \text{ cm}^3 \times (1 + 0 + 0)}{3,141592 \cdot 0,015^2 \text{ cm}^2} = 1414,7 \text{ cm}$$

$$h_2 = \frac{V}{\pi r^2} = \frac{1,00 \text{ cm}^3 \times (1 + 1,8146 \cdot 10^{-4} \cdot 100 + 9,205 \cdot 10^{-9} \cdot 100^2)}{3,141592 \cdot 0,015^2 \text{ cm}^2} = 1440,5 \text{ cm}$$

La diferencia es $1440,5 - 1414,7 = 25,8$ cm.

2.2. La densidad del mercurio a 0°C y 1 atm de presión es 13,595 g/cm³. Use la ecuación del problema 2.1 y determine el trabajo de dilatación cuando la temperatura de 100,0 g de Hg se eleva desde 0°C hasta 100°C a una presión constante de 1 atm. El calor específico medio en el intervalo es de 0,0330 $\frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{K}}$. ¿Qué porcentaje de la cantidad total de calor suministrada al mercurio corresponde al trabajo de expansión? ¿Cuál es la densidad del mercurio a 100°C?

R: $w = -3,25 \cdot 10^{-3}$ cal; 0,001 %

100 gramos de mercurio son: $100 \text{ g} / 13,595 \text{ g/cm}^3 = 7,3556 \text{ cm}^3$, y reemplazando en la ecuación del problema 2.1, resultan: $V_1 = 7,3556 \text{ cm}^3$; $V_2 = 7,3556 \cdot (1 + 1,8146 \cdot 10^{-4} \cdot 100 + 9,205 \cdot 10^{-9} \cdot 100^2) = 7,4897 \text{ cm}^3$. La diferencia es $7,4897 - 7,3556 = 0,1341 \text{ cm}^3 = 1,341 \cdot 10^{-4} \text{ L}$, y aplicando la definición de trabajo: $w = -\int_1^2 P dV$, pero como la presión es constante, queda como $w = -P \cdot \Delta V = -1 \text{ atm} \cdot 1,341 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \cdot 4,184^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{J}} = -3,25 \cdot 10^{-3}$ calorías.

La cantidad de calor suministrada se obtiene considerando que va desde 273,15 K hasta 373,15 K, o sea, $\Delta T = 100 \text{ K}$; y tengo 100 g de mercurio. Así, el calor transferido es de $q = m \cdot c_P \cdot \Delta T = 100 \text{ g} \cdot 0,033 \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot 100 \text{ K} = 330$ calorías, de las cuales sólo el: $(3,25 \cdot 10^{-3} \times 100)/330 \approx 0,001$ % se aprovechó para realizar el trabajo de expansión del mercurio.

La densidad del mercurio a 100°C es $\rho = m/V = 100 \text{ g}/7,4897 \text{ cm}^3 = 13,35 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

2.3. Calcule el trabajo máximo realizado sobre 10,0 g de oxígeno (O₂) en una expansión a 20°C desde 1,00 a 0,30 atm. Suponga comportamiento ideal.

R: -916 J

$10,0 \text{ g}/32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,3125 \text{ mol}$, y el trabajo máximo es el trabajo reversible: $w = nRT \ln(P_2/P_1) = 0,3125 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293,15 \text{ K} \ln(0,3) \approx -916 \text{ J}$

2.4. ¿Qué cantidades de calor y trabajo se intercambian durante una compresión isotérmica reversible a 20°C de 50,0 g de nitrógeno (N₂) gaseoso desde una presión de 1,0 atm hasta 20,0 atm? Expresar su resultado en kilojoules. Suponga idealidad.

R: $q = -13,1 \text{ kJ}$; $w = 13,1 \text{ kJ}$

50 g : $28 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,786 \text{ mol}$, y $q = -w = -nRT \ln(P_2/P_1) = 1,786 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293,15 \text{ K} \times \ln(20/1) = -13039 \text{ J} \approx 13,0 \text{ kJ}$

2.5. ¿Qué trabajo efectúa el mismo gas del problema 2.4 al expandirse isotérmicamente, en forma irreversible, hasta su estado inicial contra la presión atmosférica? Suponga comportamiento ideal y compare gráficamente los resultados con el problema 2.4.

R: -4,12 kJ

El trabajo irreversible considera sólo P y ΔV :

$$V_1 = \frac{nRT}{P} = \frac{1,786 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293,15 \text{ K}}{20 \text{ atm}} = 2,18 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P} = \frac{1,786 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 42,96 \text{ L}$$

$$w_{\text{irr}} = -P_{\text{final}} \cdot \Delta V = -1 \text{ atm} \cdot (42,96 \text{ L} - 2,18 \text{ L}) = 40,78 \text{ atm} \cdot \text{L} \times 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 4132 \text{ J}$$

2.6. Calcule el trabajo de expansión en erg cuando la presión de 1,0 mol de gas a 25°C varía adiabática y reversiblemente desde 1,0 atm a 5,0 atm.

Datos: $C_P = 7,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$; $C_V = 5,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ **R:** $3,6 \cdot 10^{10} \text{ erg}$

La razón entre las capacidades caloríficas es $\gamma = C_P/C_V = 7/5 = 1,4$. La temperatura inicial es $T_1 = 298,15 \text{ K}$, y la temperatura final es:

$$T_2 = \sqrt[\gamma]{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma-1}} T_1^\gamma = \sqrt[1,4]{5^{0,4} - 298,15^{1,4}} = 472 \text{ K}$$

Así, $\Delta T = 472 \text{ K} - 298 \text{ K} = 174 \text{ K}$ y $w = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 174 \text{ K} \cdot 4,184 \frac{\text{J}}{\text{cal}} \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{J}} = 3,64 \cdot 10^{10} \text{ erg}$

2.7. Un volumen de 100 L de He gaseoso inicialmente a 0°C y 1,00 atm se calienta hasta 100°C, manteniendo el volumen constante. Considerando comportamiento ideal y $C_V = 3R/2$, determine: q , w , ΔP , ΔU y ΔH .

R: 5,56 kJ; 0 ; 0,366 atm; 5,56 kJ; 9,29 kJ

Para un gas ideal en las condiciones (normales) dichas, en 100 L hay

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}} = 4,461 \text{ moles}$$

En un sistema isocórico, el volumen no varía, así $dV = 0$ y por lo mismo, $w = 0$ ($dw = -PdV$). El calor a volumen constante es igual a la energía interna, $q = \Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 4,461 \text{ mol} \cdot 1,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 100 \text{ K} = 5564 \text{ J} = 5,56 \text{ kJ}$.

La presión final es $P = \frac{nRT}{V} = \frac{4,461 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 373,15 \text{ K}}{100 \text{ L}} = 1,366 \text{ atm}$

y $\Delta P = 1,366 - 1 = 0,366 \text{ atm}$. Para un gas ideal, $C_P - C_V = R$; $C_P = R + C_V = R + 1,5R = 2,5R$, y $\Delta H = n \cdot C_P \cdot \Delta T = 4,461 \text{ mol} \cdot 2,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 100 \text{ K} = 9273 \text{ J} = 9,27 \text{ kJ}$

2.8. Con un mol de un gas monoatómico ideal ($C_V = 3R/2$) se realizan dos transformaciones reversibles partiendo en ambos casos desde el estado inicial de 10,0 atm y 2,0 L: (a) una expansión isotérmica hasta 5,0 atm, (b) una expansión adiabática hasta 5,0 atm.

Confeccione diagramas P - V y P - T en cada caso. Determine para cada transformación q , w , ΔU y ΔH en kilojoules.

R: (a) $q = -w = 1,41 \text{ kJ}$; $\Delta U = \Delta H = 0$

(b) $q = 0$; $w = -0,736 \text{ kJ}$; $\Delta U = -0,736 \text{ kJ}$; $\Delta H = -1,23 \text{ kJ}$

La temperatura es: $T = \frac{PV}{nR} = \frac{10 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 243,7 \text{ K}$.

Para un gas ideal, si $\Delta T = 0$, $\Delta U = \Delta H = 0$.

$$w = q = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 243,7 \text{ K} \cdot \ln \frac{5 \text{ atm}}{10 \text{ atm}} = -1404 \text{ J} = -1,40 \text{ kJ}$$

En el caso adiabático, por definición, $q = 0$, $\Delta U = w$; $\gamma = C_P/C_V = 2,5/1,5 = 5/3$.

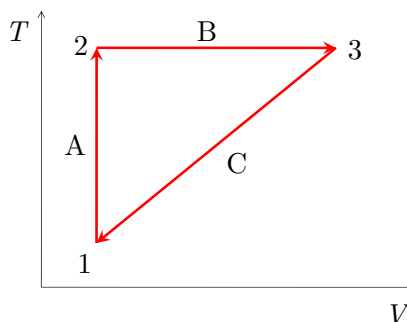
$$T_2 = \sqrt[\gamma]{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma-1}} T_1 = \sqrt[5/3]{0,5^{2/3}} \cdot 243,7^{5/3} = 184,7 \text{ K}$$

Así, $\Delta T = T_2 - T_1 = 184,7 - 243,7 = -59 \text{ K}$, $w = \Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 1,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot -59 \text{ K} = -736 \text{ J}$, y la variación de entalpía es $\Delta H = n \cdot C_P \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 2,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot -59 \text{ K} = -1226 \text{ J}$.

2.9. Un mol de un gas monoatómico ideal ($C_V = 3R/2$) pasa a través de los estados 1, 2 y 3 mediante los procesos reversibles A, B y C, según indica la tabla y figura adjunta:

Estado	P/atm	V/L	T/K
1		22,4	273
2			546
3		44,8	

	q/J	w/J	$\Delta U/\text{J}$	$\Delta H/\text{J}$
A				
B				
C				
ciclo				



Confeccione los gráficos P - V y P - T y además complete las tablas.

La presión en el estado 1 es muy aproximadamente 1 atm. En el estado 2, la presión es:

$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} = 1 \text{ atm} \cdot \frac{546 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 2 \text{ atm}$$

y el volumen es el mismo, por definición. En el estado 3, se duplica el volumen. La presión en el tercer estado es:

$$P_3 = \frac{P_2 V_2}{V_3} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ L}}{44,8 \text{ L}} = 1 \text{ atm}$$

La temperatura es $T_3 = 546 \text{ K}$ y el volumen, 44,8 L.

Paso A, calentamiento isocórico. Se tiene $\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 1,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K} = 3405 \text{ J}$. $w = 0$ y $\Delta U = q$. Como es gas ideal, $C_P = R + C_V = 2,5R$, y $\Delta H = n \cdot C_P \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 2,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K} = 5674 \text{ J}$.

Paso B, expansión isotérmica, $q = -w = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 546 \text{ K} \cdot \ln \frac{1 \text{ atm}}{2 \text{ atm}} = 3147 \text{ J}$.
 $\Delta U = \Delta H = 0$.

Paso C, compresión isobárica, $\Delta H = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 2,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot -273 \text{ K} = -5674 \text{ J}$ y
 $w = -P \cdot \Delta V = -1 \text{ atm} \cdot -22,4 \text{ L} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \approx 2270 \text{ J}$. $\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 1,5 \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot -273 \text{ K} = 3405 \text{ J}$ y $q = \Delta U - w = -3405 - 2270 = -5675 \text{ J}$.

Para el ciclo completo, $\Delta U = \Delta H = 0$ (propiedades de estado), $q = -w = -877 \text{ J}$. Los diagramas P-V y P-T los haces tú, son muy fáciles.

2.10. Un cilindro provisto con un pistón contiene 2,00 mol de O₂ gaseoso ($C_V = \frac{5}{2}R$). El gas inicialmente ocupa 48,05 L bajo la presión de 1,00 atm. Luego, el sistema se somete a las 3 etapas siguientes que configuran un ciclo:

A. Compresión adiabática reversible (estado 1 → estado 2) realizando un trabajo de 7,11 kJ

B. Enfriamiento a presión constante (estado 2 → estado 3) hasta retornar a la temperatura inicial.

C. Expansión isotérmica irreversible (estado 3 → estado 1).

Considerar comportamiento ideal y complete las tablas adjuntas.

Estado	P/atm	V/L	T/K	q/J	w/J	ΔU/J	ΔH/J
1	1,00	48,05			7,11		
2							
3							
ciclo							

Asumimos que el oxígeno molecular es un gas diatómico ($C_V = 2,5 R$, $C_P = 3,5 R$). La temperatura para el estado 1 es:

$$T_1 = \frac{PV}{nR} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 48,05 \text{ L}}{2 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 293 \text{ K}$$

$w = \Delta U = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$, por lo tanto:

$$T_2 = T_1 + \frac{w}{n \cdot 2,5 \cdot R} = 293 \text{ K} + \frac{7110 \text{ J}}{2 \text{ mol} \cdot 2,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 464 \text{ K}$$

$\gamma = C_P/C_V = 1,4$; calculo ahora V_2 , P_2 y V_3 :

$$V_2 = V_1 \cdot \sqrt[\gamma]{\frac{T_1}{T_2}} = 48,05 \cdot \sqrt[1,4]{\frac{293}{464}} = 15,2 \text{ L}$$

$$P_2 = P_1 \cdot \sqrt[\gamma]{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^\gamma} = 1 \text{ atm} \cdot \left(\frac{464}{293}\right)^{\frac{1,4}{0,4}} = 5,00 \text{ atm}$$

$$V_3 = \frac{nRT_3}{P_3} = \frac{2 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293 \text{ K}}{5,00 \text{ atm}} = 9,60 \text{ L}$$

$T_3 = T_1 = 293 \text{ K}$; $P_3 = P_2 = 5,00 \text{ atm}$.

Paso A, compresión adiabática reversible. Por definición, $q = 0$ y el trabajo es el dato del ejercicio, igual a ΔU . La variación de entalpía es: $\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot 3,5 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot (463 - 293) = 9954 \text{ J}$.

Paso B, compresión isobárica reversible. ΔH y ΔU toman los mismos valores que en el paso A, pero con signo negativo. $w = -P \cdot (V_3 - V_2) = 5 \text{ atm} \cdot (9,60 \text{ L} - 15,2 \text{ L})101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 2844 \text{ J}$ y $q = \Delta U - w = -7110 \text{ J} - 2844 = -9954 \text{ J}$.

Paso C, expansión isotérmica irreversible. Como T no varía, $\Delta U = \Delta H = 0$ y $w = -q = -nRT \ln \frac{V_1}{V_3} = -2 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293 \text{ K} \cdot \ln \frac{48,05}{9,60} = -7839 \text{ J}$.

Para el ciclo, como siempre, la variación de las funciones de estado es cero, y q y w son opuestos. $q = q_A + q_B + q_C = 0 - 9954 + 7839 = -2115 \text{ J}$; $w = w_A + w_B + w_C = 7110 + 2844 - 7839 = 2115 \text{ J}$.

2.11. Demuestre que para un gas tipo van der Waals el trabajo de expansión reversible de un mol de gas, a temperatura constante, entre los estados 1 y 2 está dado por:

$$w = -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Para un gas de van der Waals, tengo: $P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$

pero como es para un mol de gas, $\bar{V} = V$. Reemplazando en la definición de trabajo, e integrando:

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right) dV \\ &= -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{\bar{V} - b} + a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{\bar{V}^2} \\ &= -RT [\ln(V - b)]_{V_1}^{V_2} - a \left[\frac{1}{V} \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \end{aligned}$$

2.12. Determine el trabajo reversible para comprimir, isotérmicamente a 50°C, 1 mol de CO₂ desde una presión inicial de 1,00 atm hasta 100 atm. Suponga (a) comportamiento ideal y (b) comportamiento tipo gas de van der Waals ($a = 3,61 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2}$ y $b = 0,0429 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$). Sugerencia: considere la expresión del ejercicio 2.11 y use método iterativo en la obtención del volumen a alta presión.

R: (a) 12,4 kJ/mol, (b) 12,8 kJ/mol

Como gas ideal, (a): $w = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 323,15 \text{ K} \cdot \ln \frac{100}{1} = -12373 \text{ J} = -12,4 \text{ kJ}$.

Como gas de van der Waals, usando el método iterativo: póngase la ecuación de estado en la forma:

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{P + \frac{a}{\bar{V}^2}}$$

y póngase un valor arbitrario para el V del lado derecho de la ecuación. Luego calcúlese V del lado izquierdo, este resultado se asigna a V del lado derecho y se repite el cálculo (iterar = repetir) hasta

que ambos valores converjan. Después de varias iteraciones, $V_1 = 26,424$ L y $V_2 = 0,105$ L. Puede también despejarse la ecuación de tercer grado, pero... En fin, se llevan los valores a la expresión del ejercicio anterior:

$$\begin{aligned} w &= -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &= -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 323,15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0,105 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0,0429 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{26,424 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0,0429 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} \right) \\ &\quad - 3,61 \frac{\text{L}^2 \text{ atm}}{\text{mol}^2} \cdot \left(\frac{1}{0,105 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} - \frac{1}{26,424 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} \right) \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \\ &= 12790 \text{ J} = 12,8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**2.13. Sobre 1 mol de mercurio, a la temperatura constante de 0°C, se aplica un aumento de presión desde 1 a 1000 atm, produciéndose una disminución del volumen molar inicial 14,76 $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$. Determine el volumen molar a 1000 atm, w , q y ΔU . Datos para el mercurio: $\alpha = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\kappa = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ $C_P = 27,98 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.
R: $V = 14,20 \text{ cm}^3$, $w = 28,56 \text{ J}$, $q = -74,33 \text{ J}$, $\Delta U = -45,77 \text{ J}$**

El volumen molar a 1000 atm es:

$$V_2 = V_1 \cdot e^{-\kappa(P_2 - P_1)} = 14,76 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot e^{-3,87 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1} (999 \text{ atm})} = 14,19 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

y el trabajo es:

$$w = \frac{V\kappa}{2} (P_2^2 - P_1^2) = \frac{0,01476 \text{ L} \cdot 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}}{2} \cdot 999.999 \text{ atm}^2 \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 28,9 \text{ J}.$$

El calor es:

$$q = -\alpha TV(P_2 - P_1) = -1,82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 0,01476 \text{ L} \cdot 999 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = -74,2 \text{ J}$$

y la variación de energía interna es la suma de las anteriores: $\Delta U = q + w = 28,9 - 74,2 = -45,3 \text{ J}$.

2.14.- Calcule la variación de entalpía, el flujo de calor, y la variación de energía interna, a la presión constante de 1,00 atm, cuando se eleva la temperatura de 1 mol de HBr gaseoso desde 0°C hasta 500°C. Suponga comportamiento ideal. $C_P/R = a + bT + cT^2$ $a = 3,310$; $b = 4,805 \cdot 10^{-4}$; $c = 7,96 \cdot 10^{-8}$

R: $\Delta H = q = 14,90 \text{ kJ/mol}$, $\Delta U = 10,74 \text{ kJ/mol}$

Primero, el calor; como P es constante:

$$\begin{aligned} q = \Delta H &= n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \\ &= nR \int_{273,15 \text{ K}}^{773,15 \text{ K}} (3,31 + 4,805 \cdot 10^{-4} T + 7,96 \cdot 10^{-8} T^2) dT \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \left(3,31 \cdot 500 \text{ K} + 4,805 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{773,15^2 - 273,15^2}{2} \right. \\ &\quad \left. + 7,96 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{773,15^3 - 273,15^3}{3} \right) = 14902 \text{ J} \end{aligned}$$

Si consideramos comportamiento ideal, $C_P - C_V = R$ y $C_V/R = a - 1 + bT + cT^2$, y así:

$$\begin{aligned}\Delta U &= n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \\ &= nR \int_{273,15 \text{ K}}^{773,15 \text{ K}} (3,31 + 4,805 \cdot 10^{-4} T + 7,96 \cdot 10^{-8} T^2) dT \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \left(2,31 \cdot 500 \text{ K} + 4,805 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{773,15^2 - 273,15^2}{2} \right. \\ &\quad \left. + 7,96 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{773,15^2 - 273,15^2}{3} \right) = 10745 \text{ J}\end{aligned}$$

2.15. Determine q , ΔH , ΔU y confeccione un diagrama $\Delta H-T$ para el calentamiento de 45 g de hielo desde -40°C hasta 150°C a la presión constante de 1 atm. Datos: $\Delta H_{\text{fus}} = 6,008 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{vap}} = 40,66 \text{ kJ/mol}$. $C_P(\text{hielo})/R = 0,1706 + 0,0158 T$; $C_P(\text{agua})/R = 9,056$; $C_P(\text{vapor})/R = 3,186 + 0,002308 T$.

R: $q = \Delta H = 143,1 \text{ kJ}$, $\Delta U = 134,3 \text{ kJ}$

45 g son $45 \text{ g}/18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,5$ moles de hielo.

Calentamiento del hielo:

$$\begin{aligned}q = \Delta H &= n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \\ &= nR \int_{233,15}^{273,15} (0,1706 + 0,0158 T) dT \\ &= 2,5 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \left(0,1706 \cdot 40 \text{ K} + 0,0158 \cdot \frac{273,15^2 - 233,15^2}{2} \right) = 3467 \text{ J}\end{aligned}$$

Fusión del hielo, $\Delta H = n \cdot \Delta H_{\text{fus}} = 2,5 \text{ mol} \cdot 6008 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 15020 \text{ J}$.

Calentamiento del agua, $\Delta H = n \cdot C_P \cdot \Delta T = 2,5 \text{ mol} \cdot 9,056 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 100 \text{ K} = 18823 \text{ J}$.

Ebullición del agua, $\Delta H = n \cdot \Delta H_{\text{vap}} = 2,5 \text{ mol} \cdot 40660 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 101650 \text{ J}$.

Calentamiento del vapor:

$$\begin{aligned}\Delta H &= n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \\ &= nR \int_{423,15}^{373,15} (3,186 + 0,002308 T) dT \\ &= 2,5 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \left(3,186 \cdot 50 \text{ K} + 0,002308 \cdot \frac{423,15^2 - 373,15^2}{2} \right) = 4266 \text{ J}\end{aligned}$$

Sumando, $3467 + 15020 + 18823 + 101650 + 4266 = 143226 \text{ J} \approx 143,2 \text{ kJ}$.

Asumiendo el volumen constante tanto en el sólido como en el líquido, $45 \text{ g} = 45 \text{ ml} = 0,045 \text{ L}$ y considerando al vapor de agua como un gas ideal, el volumen final es:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2,5 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 423,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 85,8 \text{ L}$$

y $\Delta V = 86,8 - 0,045 \approx 86,8$ L. El valor de ΔU lo calculamos a partir del valor de ΔH : $\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 143226 \text{ J} - 1 \text{ atm} \cdot 85,8 \text{ L} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 134,4 \text{ kJ}$. Para las suposiciones que hicimos, el diagrama $\Delta H-T$ también resulta intuitivo.

**2.16. Considere los siguientes datos para el agua: ΔH_{fus} de hielo a $0^\circ\text{C} = 333,5 \text{ J/g}$; ΔH_{vap} a $100^\circ\text{C} = 2256 \text{ J/g}$. $C_P(\text{hielo})/(\text{J/g K}) = 2,069$; $C_P(\text{agua})/(\text{J/g K}) = 4,184$; $C_P(\text{vapor})/(\text{J/g K}) = 1,862$. ¿Cuál es la magnitud de la entalpía de sublimación de $1,00 \text{ g}$ de hielo a -25°C ? (Sugerencia: elabore un ciclo con diferentes transformaciones)
R: **2,824 kJ****

Como la entalpía es propiedad de estado, obtendremos el valor elaborando un ciclo con seis transformaciones. La entalpía de todo proceso cíclico es cero, que será el resultado de las seis transformaciones: Primera, calentamiento del hielo desde -25°C hasta el punto de fusión. Segunda, fusión del hielo. Tercera, calentamiento del agua hasta ebullición. Cuarta, ebullición del agua. Quinta, enfriamiento (teórico) del vapor hasta 25°C , y sexta (incógnita del ejercicio), sublimación (del vapor al sólido) a -25°C . Los valores de las etapas primera a la cuarta son positivos (requieren energía), mientras que las etapas quinta y sexta, en el sentido en que se enuncian, son valores negativos (la liberan).

Así, escribimos: $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = 0$

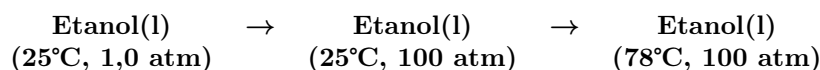
y por lo mismo, $\Delta H_6 = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$

pero nos preguntan el valor de ΔH en el sentido contrario, o sea, $-\Delta H_6$. Así, $\Delta H_1 = m \cdot c_P \cdot \Delta T = 1 \text{ g} \cdot 2,069 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot 25 \text{ K} = 51,725 \text{ J}$. $\Delta H_2 = m \cdot \Delta H_{\text{fus}} = 1 \text{ g} \cdot 333,5 \frac{\text{J}}{\text{g}} = 333,5 \text{ J}$. $\Delta H_3 = 1 \text{ mol} \cdot 4,184 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot 100 \text{ K} = 418,4 \text{ J}$. $\Delta H_4 = m \cdot \Delta H_{\text{vap}} = 1 \text{ g} \cdot 2256 \frac{\text{J}}{\text{g}} = 2256 \text{ J}$, $\Delta H_5 = 1 \text{ g} \cdot 1,865 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot -125 \text{ K} = -232,8 \text{ J}$. Finalmente, $-\Delta H_6 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = 2,827 \text{ kJ}$

2.17.- El cloroformo, entre $20,0$ y $61,7^\circ\text{C}$ (punto de ebullición), tiene las capacidades caloríficas promedio (C_P) de $118,0 \text{ J/K mol}$ y $74,5 \text{ J/K mol}$ para el líquido y el vapor, respectivamente. La entalpía de vaporización de cloroformo es $29,7 \text{ kJ/mol}$, en el punto de ebullición normal. ¿Cuál es el valor de la entalpía de vaporización a 20°C ? R: **31,5 kJ/mol**

Como el anterior. Trabajamos con 1 mol de cloroformo, y hacemos 4 transformaciones: Primera, calentamiento del cloroformo hasta ebullición: $\Delta H_1 = 1 \text{ mol} \cdot 118 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 41,7 \text{ K} = 4921 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$. Segunda, ebullición del cloroformo, $\Delta H_2 = 29700 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Tercera, enfriamiento del vapor hasta 20°C , $\Delta H_3 = 1 \text{ mol} \cdot 74,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot -41,7 \text{ K} = -3107 \text{ J}$ y cuarta, incógnita del ejercicio, condensación a 20°C , pero queremos el paso contrario, o sea, la vaporización. $-\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 31514 \text{ J}$

2.18. Considere que $1,00 \text{ mol}$ de etanol líquido es sometido a las siguientes etapas:



Para cada etapa y para el proceso total: (a) Determine ΔH ; (b) calcule el trabajo realizado sobre etanol; (c) Haga una estimación simple para ΔU total partiendo del valor de ΔH . Tome en cuenta en todos los casos que el volumen cambia muy poco. Datos: $\bar{V}_{\text{etanol}} = 58,39 \text{ mL/mol}$; $C_P = 111,5 \text{ J/K mol}$; $C_V = 82,7 \text{ J/K mol}$; $\alpha = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $\kappa = 7,68 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$

R: $\Delta H_{\text{total}} = 6,3 \text{ kJ}$; $w_{\text{total}} = -32,8 \text{ J}$; $\Delta U_{\text{total}} = 5,7 \text{ kJ}$

(a) Para el primer paso, compresión isotérmica, la variación de entalpía es:

$$\Delta H_1 = V(1 - T\alpha)(P_2 - P_1) = 0,05839 \text{ L}(1 - 298,15 \text{ K} \cdot 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \cdot 99 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 390 \text{ J}$$

Para el paso 2, calentamiento isobárico, $\Delta H_2 = 1 \text{ mol} \cdot 111,15 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 53 \text{ K} = 5891 \text{ J}$ y la suma de ambos pasos es $\Delta H = 390 + 5891 = 6281 \text{ J} \approx 6,3 \text{ kJ}$.

(b) Trabajo para el paso 1:

$$w_1 = \frac{V\kappa}{2} = \frac{0,05839 \text{ L} \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}}{2} \cdot 9999 \text{ atm}^2 \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 2,3 \text{ J}$$

y para el paso 2, $w_2 = -PV\alpha(T_2 - T_1) = -100 \text{ atm} \cdot 0,05839 \text{ L} \cdot 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot 53 \text{ K} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = -35,1 \text{ J}$, y la suma es: $w_1 + w_2 = 2,3 - 35,1 = -32,8 \text{ J}$.

(c) La definición de H es $H \equiv U + PV$. Diferenciando, esto puede escribirse como $dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$. Si consideramos que la variación de volumen es despreciable, $dV = 0$ y nos quedamos con $dH = dU + VdP$. Reordenando e integrando, llegamos a:

$$\Delta U = \Delta H - V\Delta P = 6281 \text{ J} - 0,05839 \text{ L} \cdot 99 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 5695 \text{ J} \approx 5,7 \text{ kJ}$$

2.19. Un mol de agua inicialmente a 25°C y bajo la presión de 1,00 atm es sometido a los siguientes cambios de estado consecutivos: A) Estado 1 → Estado 2: Aumento de presión hasta 1000 atm, a temperatura constante; B) Estado 2 → Estado 3: Calentamiento desde 25°C hasta 200°C a presión constante (1000 atm). Determine: (a) El volumen de cada estado y luego confeccione un gráfico P vs. V . Luego determine en cada etapa y para el proceso total: (b) el cambio de entalpía; (c) el trabajo; (d) la energía interna (calcule previamente C_V). En (b), (c) y (d), considerar el volumen constante. Datos: $\bar{V}_{\text{agua}} = 18,07 \text{ mL/mol}$ a 25°C; $C_P = 75,29 \text{ J/K mol}$; $\alpha = 2,10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\kappa = 4,96 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$. R: (a) $V_2 = 17,20 \text{ mL}$, $V_3 = 17,84 \text{ mL}$; (b) $\Delta H_{\text{total}} = 14,89 \text{ kJ/mol}$ (c) $w_{\text{total}} = -18,5 \text{ J}$; (d) $\Delta U_{\text{total}} = 13,07 \text{ kJ/mol}$

(a) En el estado 1 el volumen es de 18,07 mL. En el estado 2, es de: $V_2 = V_1 \cdot e^{-\kappa(P_2 - P_1)} = 18,07 \text{ mL} \cdot e^{-4,96 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \cdot 999 \text{ atm}} = 17,20 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}$ y en el estado 3, de: $V_3 = V_2 \cdot e^{\alpha(T_2 - T_1)} = 17,20 \text{ mL} \cdot e^{-2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 175 \text{ K}} = 17,84 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}$. El gráfico lo haces tú.

(b) Para el proceso A, la entalpía es de: $\Delta H_A = V(1 - T\alpha)(P_2 - P_1) = 0,01807 \text{ L}(1 - 298,15 \text{ K} \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 999 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 1715 \text{ J}$.

Para el proceso B, $\Delta H_B = 1 \text{ mol} \cdot 75,29 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 175 \text{ K} = 13176 \text{ J}$,

y la suma $\Delta H_A + \Delta H_B = 1715 + 13176 = 14891 \text{ J}$.

(c) $w_A = \frac{V\kappa}{2}(P_2^2 - P_1^2) = \frac{0,01807 \text{ L} \cdot 4,96 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}}{2} \cdot 9999 \text{ atm}^2 \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 45,4 \text{ J}$.

$w_B = -PV\alpha(T_2 - T_1) = -1000 \text{ atm} \cdot 0,01807 \text{ L} \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 175 \text{ K} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = -67,3 \text{ J}$.

El trabajo total es $w_A + w_B = 45,4 - 67,3 = -21,9 \text{ J}$.

(d) Si consideramos que el volumen no cambia, sólo el proceso isobárico (B) aporta a ΔU . Primero calculamos C_V :

$$C_V = C_P - T\bar{V}\frac{\alpha^2}{\kappa} = 75,29 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} - 473,15 \text{ K} \cdot 0,01807 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \frac{(2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})^2}{4,96 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 74,52 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

y $\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 74,52 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 175 \text{ K} = 13041 \text{ J}$.

2.20. Un termo Dewar (sistema adiabático), de capacidad calorífica 480 J/K, contiene inicialmente 60,0 g de agua a 290 K a la presión de 1 bar. Posteriormente se le adiciona una

llave de bronce de 12,5 g a la temperatura de 293 K y un trozo de hielo (a 273 K) de 20,0 g, que funde completamente cuando se alcanza el equilibrio térmico. ¿Cuál es la temperatura final al interior del Dewar? Datos: $C_P(\text{agua}) = 4,18 \text{ J/g K}$; $C_P(\text{hielo}) = 2,07 \text{ J/g K}$; $C_P(\text{bronce}) = 0,393 \text{ J/g K}$; $\Delta H_{\text{fus}}(\text{hielo}) = 333 \text{ J/g}$

R: 280 K

Un termo Dewar es un sistema adiabático y a presión constante. Es decir, $q = \Delta H = 0$. La suma de todos los calores intercambiados (en este caso podemos decir variaciones de entalpía) es cero (o sea, la energía no sale del termo). Así:

Si $T_1 = 290 \text{ K}$ para el termo, el termo mismo aporta una entalpía de: $480 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot (T_2 - 290 \text{ K})$.

La llave de bronce tiene una temperatura inicial de 293 K, y aporta: $12,5 \text{ g} \cdot 0,393 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot (T_2 - 293 \text{ K})$

y sabiendo que el hielo funde completamente, primero se funde (está a la temperatura de fusión): $20 \text{ g} \cdot 333 \frac{\text{J}}{\text{g}} = 6660 \text{ J}$, y luego se calienta hasta la temperatura T_2 : $20 \text{ g} \cdot 2,07 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot (T_2 - 273 \text{ K})$.

Finalmente, el agua que estaba originalmente en el termo aporta una entalpía igual a $60 \cdot 4,184 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot (T_2 - 290 \text{ K})$,

y la suma de todos estos aportes de entalpía, cuando se alcanza el equilibrio, es igual a cero:

$$480(T_2 - 290) + 12,5 \cdot 0,393 \cdot (T_2 - 293) + 6660 + 20 \cdot 2,07 \cdot (T_2 - 273) + 60 \cdot 4,184 \cdot (T_2 - 290) = 0$$

y de esta ecuación, $T_2 \approx 280 \text{ K}$.