

FISICOQUÍMICA CM2004
Dpto. Ciencia de los Materiales
Prof. Ricardo Letelier
Aux. Maximiliano Ferrer

Auxiliar nº4

P1

Considere un sistema consistente de 2 moles de $\text{CO}_2(\text{g})$, inicialmente a 25°C y 10 atm, y confinado en cilindro de sección transversal de 10 cm^2 . Se permite al sistema expandir adiabáticamente contra una presión externa de 1 atm hasta que el pistón se ha movido 20 cm. Asuma que el dióxido de carbono se comporta como un gas ideal con $C_{vm} = 28,8\text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$ y calcule (a) q , (b) w , (c) U , (d) T y (e) S .

P2

Demuestre, mediante un cálculo basado en principios termodinámicos, que un vaso de agua inicialmente a 20°C , con una capacidad calórica de $1200\text{ (J/}^\circ\text{K)}$ en una pieza a 20°C no puede espontáneamente extraer agua de la pieza y elevar su temperatura a 50°C .

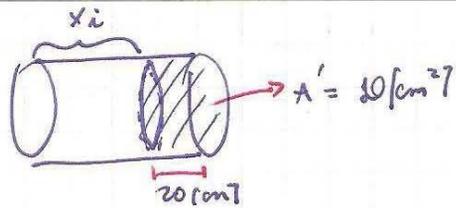
P3

Calcular ΔS y ΔH para el siguiente proceso: 1 mol de H_2O (líquido, 20°C , 1 atm) \rightarrow 1 mol de H_2O (gas, 250°C , 1 atm).

Datos:

$C_p(\text{liq.}) = 18\text{ [cal/}^\circ\text{C}\cdot\text{mol}]$; $C_p(\text{gas}) = 8,6\text{ [cal/}^\circ\text{C}\cdot\text{mol}]$; $\Delta H_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}, 1\text{ atm}) = 920\text{ [cal/mol]}$

- $m = 2$ [moles] CO_2 (g), g.i.
- $t_i = 25^\circ\text{C}$
- $P_i = 10$ [atm]



- expansión adiabática ($Q=0$)
- $P_{ext} = 1$ [atm]
- $\Delta d = 20$ [cm]

Solⁿ:

- 1° calculamos V_i : (g.i.)

$$\Rightarrow PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{2 \text{ [mol]} \cdot 0,082 \left[\frac{\text{lt} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot (25+273) \text{ [K]}}{10 \text{ [atm]}}$$

$$\Rightarrow \boxed{V_i = 4,89 \text{ [lt]}}$$

- Ahora calculamos V_f , luego de mover el pistón 20 [cm]

$$\star V_{\text{desplazamiento}} = 10 \text{ [cm}^2\text{]} \cdot 20 \text{ [cm]} = 200 \text{ [cm}^3\text{]}$$

$$\Rightarrow V_f = V_i + V_d = 4,89 \text{ [lt]} + 200 \text{ [cm}^3\text{]} \cdot \frac{1 \text{ [lt]}}{10^3 \text{ [cm}^3\text{]}}$$

$$\therefore \boxed{V_f = 5,09}$$

$$a) W = \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \cdot dV = \int_{4,89}^{5,09} 1 \cdot dV = 5,09 - 4,89 = \boxed{0,2 \text{ [lt} \cdot \text{atm]}}$$

$$b) \text{Sist. adiabático} \Rightarrow \boxed{Q=0}$$

$$c) 1^\circ \text{ ley} \Rightarrow dE = dQ - dW \Rightarrow \Delta E = -W$$

$$\therefore \boxed{\Delta E = -0,2 \text{ [lt} \cdot \text{atm]}}$$

d) Sabemos que para g.i. $\Delta E = m C_v \Delta T$

$$\Rightarrow \Delta E = -0,2 \text{ [lt} \cdot \text{atm]} = 2 \text{ [mol]} \cdot 28 \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] \cdot (T_f - 298) \text{ [K]}$$

$$* 1 \text{ [lt} \cdot \text{atm]} = 101,325 \text{ [J]}$$

$$\Rightarrow -0,2 \text{ [lt} \cdot \text{atm]} \cdot \frac{101,325 \text{ [J]}}{1 \text{ [lt} \cdot \text{atm]}} = 2 \cdot 28 \cdot (T_f - 298) \text{ [J]}$$

$$\therefore \boxed{T_f = 297,64 \text{ [K]}}$$

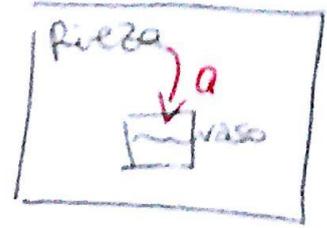
e) $\Delta S = m C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + m R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$$\Rightarrow \Delta S = 2 \cdot 28,8 \cdot \ln\left(\frac{297,64}{298}\right) + 2 \cdot 8,314 \cdot \ln\left(\frac{5,09}{4,89}\right) \quad / R = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta S = -0,0699 + 0,666 \text{ [J/K]}$$

$$\therefore \boxed{\Delta S = 0,596 \text{ [J/K]}}$$

2) Supongamos que ocurre:



$$\Delta S_t = \Delta S_{\text{pieza}} + \Delta S_{\text{vaso}}$$

$$\Delta S_{\text{vaso}} = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 1200 \left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right] \ln\left(\frac{50+273}{20+273}\right) = 116,93 \left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$$

$$\Delta S_{\text{pieza}} = \frac{Q_{\text{pieza}}}{T_{\text{pieza}}} \quad (\text{asumimos condición isotermal para la pieza})$$

Calor extraído de la pieza es absorbido por el vaso
 $\Rightarrow Q_{\text{pieza}} = -Q_{\text{vaso}}$

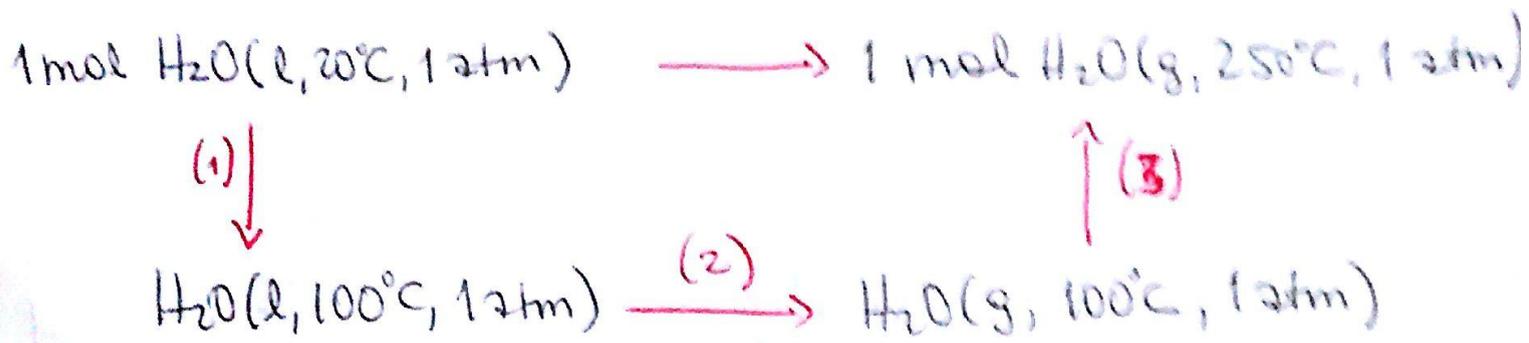
$$Q_{\text{vaso}} = C_p \Delta T = 1200 \left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right] (50-20) [\text{K}] = 36.000 [\text{J}]$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{pieza}} = -\frac{36.000 [\text{J}]}{293 [\text{K}]} = -122,8 \left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$$

$$\Rightarrow \Delta S_t = 116,93 - 122,8 = -5,88 \left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right] < 0 \quad \rightarrow \leftarrow$$

\therefore no es posible //

3 Buscamos un camino alternativo reversible.



(1) P cte $\Rightarrow \Delta H = Q_p$

$$\cdot \Delta H_1 = m C_p \Delta T = 1 \text{ [mol]} \cdot 18 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] \cdot (100 - 20) [\text{K}] = 1440 \text{ [cal]}$$

$$\cdot \Delta S_1 = m C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - m R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \Big|_{P \text{ cte}}$$
$$= 1 \cdot 18 \cdot \ln\left(\frac{100 + 273}{20 + 273}\right) = 4,35 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K}} \right]$$

(2) Cambio fase (P, T ctes.)

$$\cdot \Delta H_2 = m \cdot \Delta H_{\text{vap}} = 1 \text{ [mol]} \cdot 9720 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] = 9720 \text{ [cal]}$$

$$\cdot \Delta S_2 = m \cdot \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = \frac{9720}{373} = 26,06 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K}} \right]$$

(3) P cte $\Rightarrow \Delta H = Q_p$

$$\cdot \Delta H_3 = m C_p \Delta T = 1 \cdot 8,6 \cdot (250 - 100) = 1290 \text{ [cal]}$$

$$\cdot \Delta S_3 = m C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 1 \cdot 8,6 \cdot \ln\left(\frac{250 + 273}{100 + 273}\right) = 2,91 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K}} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{t}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 33,32 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K}} \right]$$

$$\Delta H_{\text{t}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 12450 \text{ [cal]}$$