

Termoquímica 2 (Conceptos). Continuación

21. El término ENTALPIA, sugerido por Helmholtz pero propuesto cuarenta años después, en 1909, por el holandés Kammerlingh-Onnes, el descubridor de la superconductividad, procede del griego $\theta\alpha\lambda\pi\omicron\varsigma$, calor), con el prefijo $\epsilon\nu$ que indica interioridad, o sea sería una especie de calor interno, simbolizándose por error con la letra H que debería corresponder con letra griega $\epsilon\gamma\alpha$, si entalpía se escribiera inicialmente con dicha letra, y no con épsilon, y con la inicial de calor en inglés (lo cual será simple coincidencia). La variación de entalpía es una magnitud que representa:

- a) *Energía cinética de las moléculas del sistema*
- b) *Energía potencial de las moléculas del sistema*
- c) *El calor intercambiado por el sistema a presión constante*
- d) *La energía interna del sistema*

SOLUCIÓN:

La variación de entalpía es por definición el calor intercambiado por un sistema con sus alrededores a presión constante, y como se verá, es siempre una función de estado, mientras que el calor intercambiado sin más, no es una función de estado. Solamente será igual a la variación de energía interna que experimente el sistema, si su evolución se desarrolla a volumen constante.

22*. Inicialmente el contenido calorífico fue representado por una W, por una I, e incluso por la letra griega \mathcal{X} , de forma que $\mathcal{X} = E + PV$. El mismo Gibbs la definió en 1875, como “función calor a presión constante”, aunque no empleó la palabra entalpía. De esta forma la variación de entalpía de un sistema representa:

- a) *El calor cedido por el sistema a sus alrededores*
- b) *El intercambio de energía calorífica entre un sistema y sus alrededores, a presión constante*
- c) *La variación de energía interna si no se modifica el volumen del sistema*
- d) *El trabajo desarrollado*

SOLUCIÓN:

Tal como se indica en el test anterior, serán correctas las propuestas b y c.

23. Mayer que era médico mercante, observó de que la sangre venosa era excesivamente rojiza en los trópicos como si fuera arterial, o sea tenía oxígeno en exceso que no era consumido, porque se necesitaba menor calor animal, por lo tanto quemando menor cantidad de alimento, se podía desarrollar más trabajo, o sea que el calor y trabajo eran intercambiables. A partir de este momento y hasta alcanzar la primera mitad del siglo XIX, se produce una verdadera carrera para calcular su equivalente. Inicialmente el equivalente entre W y Q era de 3,56J/cal, calculándolo midiendo la temperatura alcanzada por una mesa de agua, cuando otra caía sobre ella desde una determinada altura. Joule lo mejoró hasta 4,2J/cal (empleó la escala inglesa y el valor dado es una conversión). Actualmente está reconocido para la caloría termoquímica como 4,184J/cal. Los experimentos para calcularlo se basaron en el efecto que producía sobre una masa:

- a) *de agua, la caída de otra masa*
- b) *de hielo, la mezcla con otra masa de agua*
- c) *de agua, el movimiento de otro cuerpo*
- d) *de hielo, la fusión al calentarlo*

SOLUCIÓN:

Como indica el enunciado la correcta será la a

24. En 1845, Joule decía “Si mis resultados son correctos y la temperatura sube 1° con una caída de 817 pies, la subida de la temperatura en las cataratas del Niágara, supondría 1/5 de grado, para una caída de 160 pies.”. Este hecho implica la conversión de:

- a) *Energía cinética en calor*
- b) *Energía potencial en calor*
- c) *Trabajo en calor*
- d) *Energía potencial en energía interna*

SOLUCIÓN:

La diferencia de altura entre los dos niveles del río, implica una variación de energía potencial, que se traduciría en un aumento de temperatura del río, lo que implicaría un aumento de energía interna.

25*. En 1849, Joule, publica “El equivalente mecánico del calor”. En ese trabajo presentado en la Royal Society de Londres se decía que 772 libras –pie de trabajo producirían el calor necesario para calentar 1°F, una libra de agua. En unidades no anglosajonas daría un factor de conversión de 4,154 J cal-1. Según la conversión inicial:

- a) *La energía potencial es equivalente al trabajo*
- b) *La energía cinética es equivalente al trabajo*
- c) *El calor es equivalente a la energía potencial*
- d) *El calor es equivalente al trabajo*

SOLUCIÓN:

Todas las propuestas serían válidas porque entrarían dentro del principio de conservación de la energía mecánica.

26 De Rumford, nacido norteamericano de Massachussets, como Benjamín Thomson, y posteriormente convertido en ciudadano inglés y conde de Rumford, se cuentan muchas anécdotas, como la que hace mención a la viuda de Lavoisier, con la que contrajo matrimonio y pronto se separó. "Realmente, Lavoisier, al morir guillotinado, había tenido mucha suerte", dijo tras su divorcio. Sin embargo, aparte de destruir teorías obsoletas sobre el calor (T.del calórico) enunció el primer principio de termodinámica que se basaba en:

- a) *La conservación de las fuerzas vivas*
- b) *La conservación de la energía mecánica*
- c) *La conservación de la cantidad de movimiento*
- d) *La conservación de la energía interna*

SOLUCIÓN:

Realmente surgieron conjuntamente el principio de conservación de la energía y el primer principio de termodinámica, asociando la energía calorífica al movimiento y considerándolo energía mecánica.

27. Aunque quizá, no lo creas, el inventor de la máquina de hacer café, así como de la sopa de los pobres, fue el conde Rumford, que de agente secreto británico en la Norteamérica revolucionaria, y fundador de la Royal Institution en Londres, llegó a ser el segundo hombre más poderoso de Baviera. Vida fascinante la suya, que en lo que a la física concierne, destaca por la interpretación inicial del primer principio de termodinámica, a partir de la observación del calor desprendido cuando se forjaban los cañones del ejército de Baviera, cuyo Gran Elector, el equivalente a rey, le concedió el título de conde. De este principio podrás decir que su expresión simplificada para un proceso isobárico e isocórico será:

- a) $\Delta U = Q + W$
- b) $\Delta U = Q - W$
- c) $\Delta U = \Delta H + W$
- d) $\Delta U = \Delta H$

SOLUCIÓN:

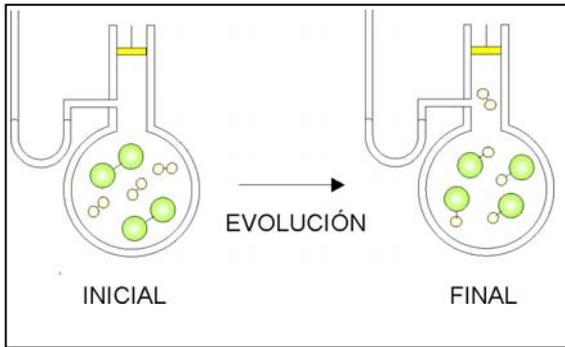
La expresión general del primer principio sería $\Delta U = Q + W$, pero teniendo en cuenta que en un proceso isocórico dado que no varía el volumen del sistema, el trabajo es 0, y puesto que la ΔH , por definición es el Q transferido a presión constante, Q_p la expresión simplificada sería $\Delta U = \Delta H$, o sea la variación de energía interna sería el calor a volumen constante Q_v .

28*. Aunque ya en 1693, el filósofo alemán Leibniz, había postulado el principio de conservación de la energía mecánica (sin esos términos). Fue, Helmholtz, el que en 1847, en su trabajo “Conservación de la fuerza”, formula el primer principio de termodinámica, de forma parecida a como lo conocemos. Sin embargo la expresión original de éste fue: variación de la energía = calor – trabajo efectuado, dado que:

- a) *No se conocía el concepto de energía interna*
- b) *La energía empleada era un término genérico*
- c) *El trabajo efectuado lo realizaba siempre el sistema que evoluciona*
- d) *No se tuvieron en cuenta los criterios de signos en dicha expresión*

SOLUCIÓN:

En la fecha en que se propuso la energía interna era simplemente energía y se representaba por E, por lo tanto la primera y segunda propuestas son correctas. Por otra parte, los criterios de signos empleados no son los actuales, por lo que también son correctas la d y la c.



29*. Actualmente la expresión del primer principio de termodinámica no se parece exactamente a la dada inicialmente dado que existe un criterio de signos aplicado a la energía, que implica que siempre que un sistema transfiera energía en cualquiera de sus modalidades, ésta será siempre negativa, mientras que la recibe, será positiva, por ello si tenemos un sistema gaseoso encerrado en un recipiente con manómetro de mercurio asociado, formado inicialmente por un mol de cloro y 3 moles de hidrógeno como indica la figura, que evoluciona hasta un estado final, en el que se forma cloruro de hidrógeno, y los alrededores aumentan su temperatura podrás asegurar que en dicha evolución:

- a) No varía la masa por ser un sistema aislado
- b) No varía el volumen por ser un sistema cerrado
- c) No varía la presión porque se producen mas moles de materia
- d) la variación de energía interna será negativa

SOLUCIÓN:

Se trata de un sistema o cerrado o aislado, en el cual el volumen y la presión no varía, pero si aumenta la temperatura de los alrededores, ello implica una transferencia en forma energía calorífica a los alrededores, a expensas de la propia energía interna del sistema, por lo que ésta deberá disminuir.

30. Un sistema realiza un trabajo contra la pared, deformándola, cuando se expande, con lo cual aumenta su volumen, y este trabajo contra la presión externa que lo aprisiona es siempre:

- a) Mayor que cero
- b) Menor que cero
- c) Cero
- d) Depende de la temperatura

SOLUCIÓN:

Si se aplica el criterio de signos explicado en test anteriores, el trabajo será negativo o sea menor que cero.

31. El término termodinámica, fue propuesto por Kelvin en 1798, al explicar el calor desarrollado en la fricción. Cuando hace frío y te frotas las manos y aplicas el primer principio de termodinámica al sistema formado por tus manos los alrededores con los que intercambias la energía:

- a) $\Delta U = Q + W$
- b) $\Delta U = Q - W$
- c) $\Delta U = \Delta H + W$
- d) $\Delta U = Q$

SOLUCIÓN:

Cuando uno se frota las manos, está convirtiendo la energía cinética en trabajo de rozamiento, y a consecuencia de ello las manos están transfiriendo energía en forma de calor a sus alrededores, en un sistema cerrado. No hay trabajo puesto que no existe variación de volumen de las manos (se supone que no se hinchan por ese motivo), por lo tanto la aplicación del primer principio de termodinámica a este sistema sería que $\Delta U = Q$, como se propone en d.

32. El alumno de enseñanzas medias, asocia a Clapeyron, ingeniero francés y profesor en Rusia, con la ecuación de los gases perfectos y con el estudio de la vaporización de las sustancias, sin embargo lo que no suele recordarse es que en 1834, introdujo los diagramas P/V, tan útiles para estudiar las transformaciones de los sistemas termoquímicos. En él un proceso isotérmico se representa por:

- a) Recta horizontal
- b) Recta vertical
- c) Una parábola
- d) Una hipérbola equilátera

SOLUCIÓN:

La ecuación de la isoterma, corresponde a la resolución de la ley de Boyle-Mariotte $PV = cte$, cuya representación gráfica es una hipérbola equilátera.

33. El prefijo iso, significa igual, y baros significa pesado en griego, aunque se haya tomado siempre como presión. Coras, procede del griego y tal como el español corteza, significa envoltura, por eso una *ISOCORA* mantiene igual la envoltura o sea el volumen, al igual que la *ISOTERMA* con la temperatura. En un diagrama PV, una isobara estaría representada por una línea:

- Recta horizontal
- Recta vertical
- Una parábola
- Una hipérbola equilátera

SOLUCIÓN:

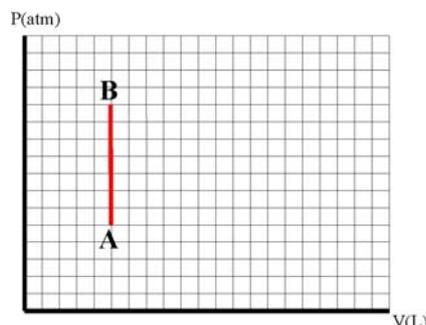
Dado que $P = \text{cte}$, la gráfica será una recta horizontal, por la coordenada P dada.

34. La línea que representa la evolución de un sistema desde un estado A, a otro B, dada en el diagrama PV de la figura, corresponde a un proceso:

- Isobárico
- Isocórico
- Isotérmico
- Sin transferencia de energía

SOLUCIÓN:

Puesto que la evolución de A hasta B, se realiza a un volumen constante, lo que se está representando es un proceso isocórico.

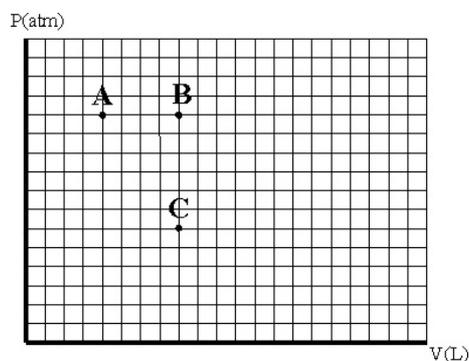


35. Los puntos A, B y C, representan tres estados de un mismo gas ideal, en un diagrama PV, si comprendes las leyes de los gases dirás que:

- $T_C > T_B > T_A$
- $T_A > T_B > T_C$
- $T_A < T_B = T_C$
- $T_A = T_C < T_B$

SOLUCIÓN:

Cada isoterma corresponde a una ecuación $P_i V_i = \text{cte}$. Por lo tanto, se nos fijamos $P_B V_B > P_A V_A = P_C V_C$, y por lo tanto $T_B > T_A = T_C$. La respuesta correcta será la d.



36*. Se ha visto en los test anteriores lo que eran las variables de estado, especie de coordenadas independientes, que permitían estudiar un sistema. Pues bien, las funciones de estado son, como dice su nombre funciones dependientes de las variables, pero que a su vez no dependen de cómo evoluciona el sistema, sino solamente de su estado inicial o final. Dirás que serán funciones de estado:

- La energía interna de un sistema
- El calor intercambiado por un sistema
- El trabajo desarrollado por un sistema a presión constante
- La variación de entalpía de un sistema

SOLUCIÓN:

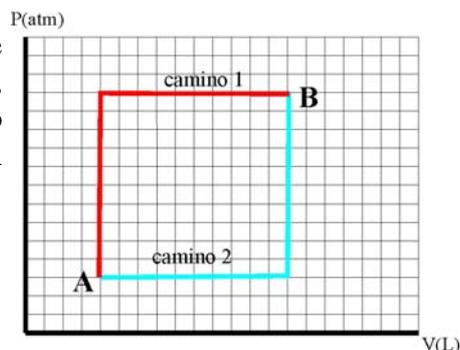
No dependen de su evolución sino de sus coordenadas iniciales y finales, la variación de energía interna, y la variación de entalpía. Naturalmente el trabajo si se efectúa a presión constante.

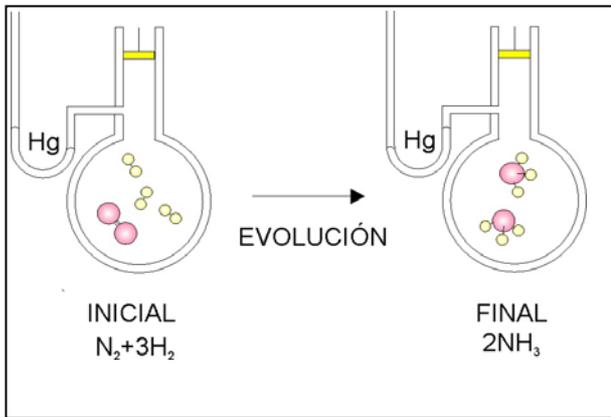
37*. El trabajo se puede calcular fácilmente en un diagrama de Clapeyron, dado que será la superficie abarcada en una gráfica PV, que expresa la evolución de un sistema gaseoso que se comporta como un gas noble, por este motivo si un sistema puede evolucionar desde A hasta B, por los dos caminos dados en la gráfica, dirás que:

- El trabajo no es una función de estado
- El trabajo es independiente del camino seguido en la evolución
- El trabajo por el camino 1 es igual que por el camino 2
- El trabajo de A a B por cualquier camino siempre será < 0

SOLUCIÓN:

Como $W = -P(V_B - V_A)$, siendo $V_B > V_A$, siempre será negativo, pero como P por el camino 1 $>$ P camino 2, el trabajo será diferente según el camino elegido, por lo cual no es una función de estado, por lo tanto son correctas las propuestas a y d.



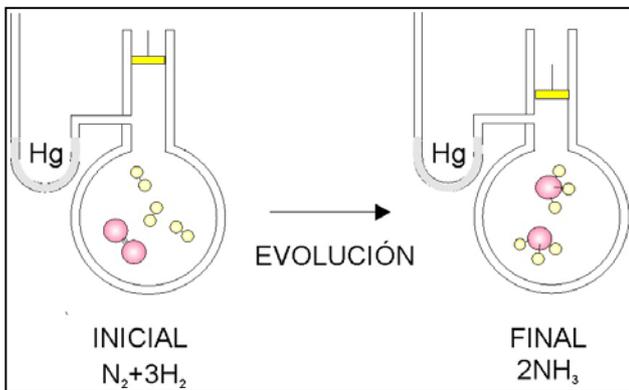


38. Clausius, en 1854, calcula el trabajo desarrollado por un sistema como el producto de la presión que se ejerce, por la variación de volumen, por ese motivo si un sistema gaseoso en el cual se sintetiza amoníaco a partir de sus elementos constituyentes, evoluciona como indica el dibujo, la variación de su energía interna será:

- a) Al trabajo recibido
- b) A la variación de entalpía
- c) Al calor recibido
- d) Al calor desprendido

SOLUCIÓN:

Si se aplica el primer principio de termodinámica, $\Delta U = Q + W$ como se desarrolla a volumen constante, $W = 0$, por lo que $\Delta U = Q$. No puede ser igual a la variación de entalpía porque esta se define como el calor a presión constante, y como se aprecia en el manómetro en U, esta no lo es $P_{final} < P_{inicial}$. Por lo tanto sólo será correcta la opción d.



39. En el test anterior, si el sistema evoluciona a presión constante, la variación de energía interna no sólo depende de la variación de entalpía sino también de:

- a) La variación del número de moles gaseosos en la reacción
- b) Del aumento de la energía cinética de los reaccionantes
- c) Del calor transferido a los alrededores
- d) Del trabajo de expansión efectuado

SOLUCIÓN:

Si se aplica el primer principio de termodinámica, a estas condiciones $\Delta U = \Delta H + (-P)\Delta V$ puesto que se desarrolla a P constante. Si se considera el comportamiento ideal de los gases $P\Delta V = RT\Delta n$, y dado que siendo $\Delta n < 0$, la variación de energía interna va a depender también de la variación del número de moles entre productos y reaccionantes como se propone en a.. No es correcta la d, dado que el trabajo se realiza sobre el sistema, y es de compresión.

40*. Actualmente el horno de microondas es el instrumento mas empleado en una cocina. Así si ponemos una taza de leche, con una temperatura T_i , y al cabo de cierto tiempo la retiramos con una temperatura T_f tal $T_f > T_i$, es evidente que el sistema (taza de leche) ha aumentado su energía interna de forma considerable. Ahora bien, aparentemente su pared no se ha modificado (no varía su volumen) y por lo tanto el trabajo transferido es nulo. Por otra parte cuando retiramos la taza del horno, no sentimos sensación de transferencia de energía en forma de calor (el aire no aumenta apreciablemente su temperatura), y por lo tanto no la pudo haber desde sus alrededores. Dirás que el aumento de energía interna se debe a:

- a) El calor trasferido por el microondas
- b) La energía de radiación R del microondas
- c) El trabajo de dilatación del agua
- d) El calor recibido por la leche de la taza

y el primer principio de termodinámica debería expresarse:

- a) $\Delta U = Q + W + R$
- b) $\Delta U = Q + W - R$
- c) $\Delta U = \Delta H + W + R$
- d) $\Delta U = Q + W$

SOLUCIÓN:

Parece evidente que de otra fuente energética ya que durante un tiempo estuvo recibiendo fotones de la fuente de microondas. Esta energía recibida, R, es la que hace que su temperatura pase hasta T_f , y pudiéndose evaluar por aplicación de la fórmula de Planck así $R = h\nu$, (h constante de Planck y ν frecuencia de la radiación).

Actualmente debido a la consideración de que la fuente energética primaria que alcanza a la Tierra, es energía de radiación por parte del sol, tiende a incrementarse la expresión de la primera ley en el término R; energía de intercambio por radiación, así se escribiría como:

$$\Delta U = Q + W + R$$

Definiendo a R como el intercambio de energía entre un sistema y sus alrededores mediante la absorción o emisión de fotones por las partículas del sistema, produciendo una modificación en la energía interna.