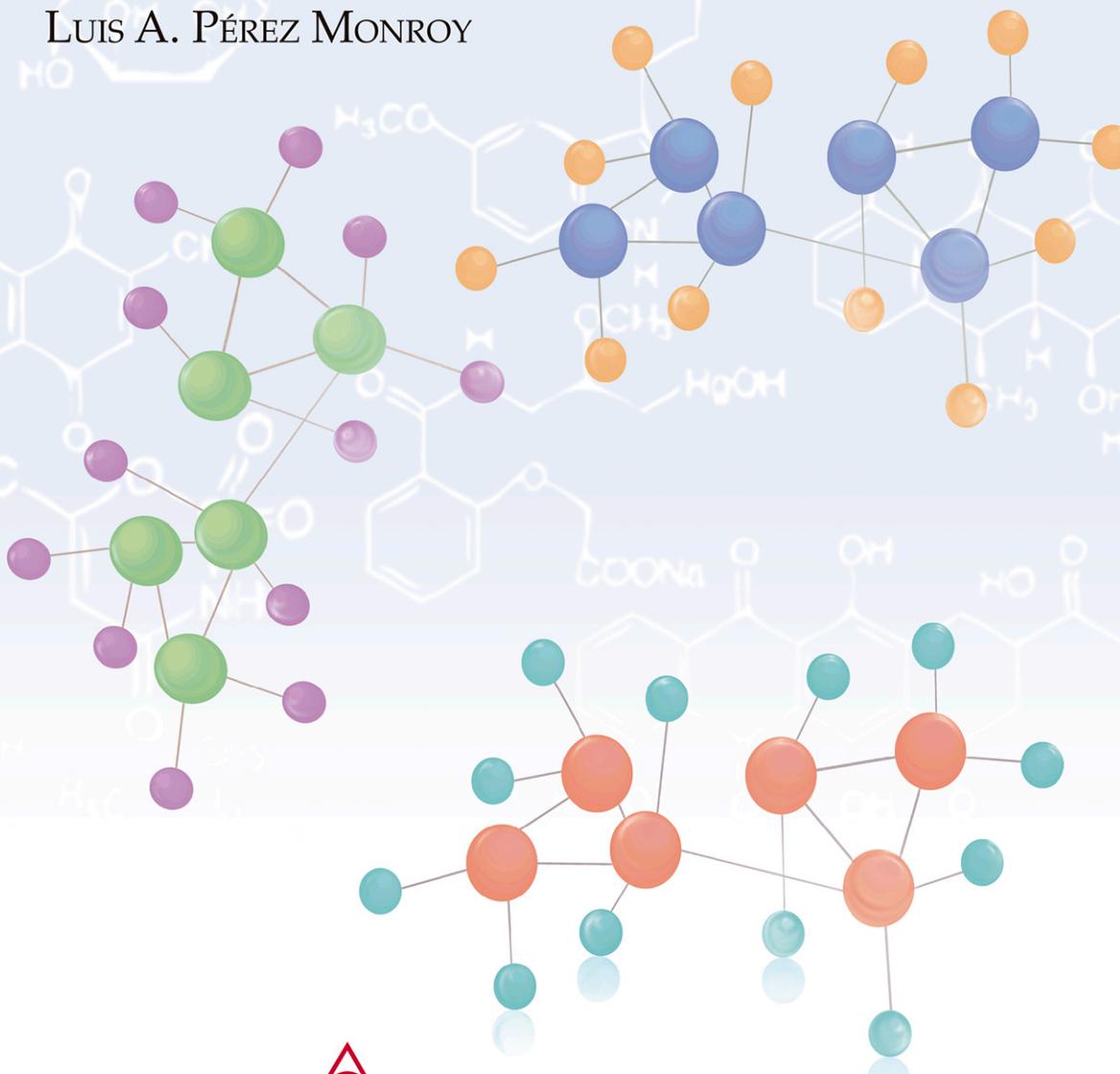


PROBLEMAS RESUELTOS DE FISICOQUÍMICA

TOMO 1

RAÚL MONSALVO VÁZQUEZ

LUIS A. PÉREZ MONROY



Δ Alfaomega

PROBLEMAS RESUELTOS DE FISICOQUÍMICA

TOMO 1

RAÚL MONSALVO VÁZQUEZ

LUIS A. PÉREZ MONROY

ΔΔ Alfaomega

Director Editorial

Marcelo Grillo Giannetto
mgrillo@alfaomega.com.mx

Jefe de Ediciones

Francisco Javier Rodríguez Cruz
jrodriguez@alfaomega.com.mx

Datos catalográficos

Monsalvo Vázquez Raúl; Pérez Monroy Luis A.
Problemas resueltos de fisicoquímica, Tomo I
Primera Edición

Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V., México

ISBN 978-607-622-858-6

Formato: 17 x 23 cm

Páginas: 432

Problemas resueltos de fisicoquímica, Tomo I

Raúl Monsalvo Vázquez; Luis Alberto Pérez Monroy
Derechos reservados ©Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V., México.

Primera edición: Alfaomega Grupo Editor, México, febrero de 2017

© 2017 Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V.

Dr. Isidoro Olvera (Eje 2 sur) No. 74, Col. Doctores, 06720. Ciudad de México

Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana
Registro No. 2317

Pág. Web: <http://www.alfaomega.com.mx>

E-mail: atencionalcliente@alfaomega.com.mx

ISBN:978-607-622-858-6 (de la obra)

ISBN:978-607-622-857-9 (de la colección)

Derechos reservados:

Esta obra es propiedad intelectual de sus autores y los derechos de publicación en lengua española han sido legalmente transferidos al editor. Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del propietario de los derechos del copyright.

Esta obra fue compuesta en Latex con el compilador MiKTeX 2.8.

Nota importante:

La información contenida en esta obra tiene un fin exclusivamente didáctico y, por lo tanto, no está previsto su aprovechamiento a nivel profesional o industrial. Las indicaciones técnicas y programas incluidos, han sido elaborados con gran cuidado por los autores y reproducidos bajo estrictas normas de control. ALFAOMEGA GRUPO EDITOR, S.A. de C.V. no será jurídicamente responsable por: errores u omisiones; daños y perjuicios que se pudieran atribuir al uso de la información comprendida en este libro, ni por la utilización indebida que pudiera dársele.

Empresas del grupo:

México: Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V. - Dr. Isidoro Olvera (Eje 2 sur) No. 74, Col. Doctores C.P. 6720, Del. Cuauhtémoc, Ciudad de México - Tel.: (52-55) 5575-5022 - Fax: (52-55) 5575-2420 / 2490
Sin costo: 01-800-020-4396 - E-mail: atencionalcliente@alfaomega.com.mx

Colombia: Alfaomega Colombiana S.A. - Calle 62 No. 20-46, Barrio San Luis Bogotá, Colombia.

Tels.: (57-1) 746 0102 / 210 0415 - E-mail: cliente@alfaomega.com.co

Chile: Alfaomega Grupo Editor, S.A. - Av. Providencia 1443. Oficina 24, Santiago, Chile

Tel.: (56-2) 2235-4248 - Fax: (56-2) 2235-5786. E-mail: agechile@alfaomega.cl

Argentina: Alfaomega Grupo Editor Argentino, S.A. - Av. Córdoba 1215, piso 10, C.P. 1055, Buenos Aires, Argentina.

Tel./Fax: (54-11) 4811-0887 y 4811 7183. E-mail: ventas@alfaomegaeditor.com.ar.

Acerca de los autores



El Dr. Raúl Monsalvo Vázquez es Doctor en Ciencias Químicas con especialidades en Estadística práctica para el Análisis de Datos y Control Total de la Calidad, por la UNAM, y en los últimos años se ha desarrollado como consultor en las áreas de Gestión de Procesos y Diseño Organizacional en el sector público, privado y social, contribuyendo en la planeación, análisis, ejecución e implantación de proyectos. Imparte la cátedra de Procesos Industriales y de temas relacionados con la Fisicoquímica en la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Ciencias Sociales

y Administrativas del IPN, y es Director de Capital Intelectual de la consultoría de negocios Conseiller Profesionales en Consultoría SC., firma de la cual es socio fundador y para la que ha generado y registrado un modelo que explica las intrincadas relaciones dentro de las organizaciones denominado Modelo Sistémico en las Organizaciones (MSO).

Es autor de doce libros donde los tópicos principales se encuentran en el área del quehacer de la Química, así como de uno más enfocado a establecer las metodologías básicas empleadas en los Procesos Industriales.

El Ingeniero Luis Alberto Pérez Monroy es Ingeniero Químico Industrial egresado del Instituto Politécnica Nacional, y está certificado en diseño, simulación y control de reactores químicos, posee experiencia en el ramo de la industria metal–mecánica e inyección de plástico. Es catedrático en el área de fisicoquímica de temas relacionados con balance de materia y energía en la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Ciencias Sociales y Administrativas del IPN, y funge como instructor del curso de preparación para el examen de admisión al nivel superior (CUPEANS) en esa unidad.



Agradezco a la vida por la oportunidad de tener a mi lado a dos seres extraordinarios, Laura Erika, dotada de talentos asombrosos y dadivosos en la compartición de conocimientos y compañera de vida, y a ti, Santiago, que nos elegiste para ser tus guías en este espacio maravilloso.

Raúl

A mis padres y hermanas por su apoyo incondicional, al Dr. Raúl Monsalvo Vázquez por brindarme la oportunidad de trabajar en esta obra y cumplir mi sueño de hacer un libro, a mis compañeros de la academia de Química por sus enseñanzas día con día, y un especial agradecimiento a mi motivación y gran amor, que eres tú, Berenice.

Luis Alberto

Mensaje del Editor

Una de las convicciones fundamentales de Alfaomega es que los conocimientos son esenciales en el desempeño profesional, ya que sin ellos es imposible adquirir las habilidades para competir laboralmente. El avance de la ciencia y de la tecnología hace necesario actualizar continuamente esos conocimientos, y de acuerdo con esta circunstancia Alfaomega publica obras actualizadas, con alto rigor científico y técnico, y escritas por los especialistas del área respectiva más destacados.

Consciente del alto nivel competitivo que debe de adquirir el estudiante durante su formación profesional, Alfaomega aporta un fondo editorial que se destaca por sus lineamientos pedagógicos que coadyuvan a desarrollar las competencias requeridas en cada profesión específica.

De acuerdo con esta misión, con el fin de facilitar la comprensión y apropiación del contenido de esta obra, cada capítulo inicia con el planteamiento de los objetivos del mismo y con una introducción en la que se plantean los antecedentes y una descripción de la estructura lógica de los temas expuestos, asimismo a lo largo de la exposición se presentan ejemplos desarrollados con todo detalle y cada capítulo concluye con un resumen y una serie de ejercicios propuestos.

Además de la estructura pedagógica con que está diseñado el contenido de nuestros libros, Alfaomega hace uso de los medios impresos tradicionales en combinación con las Tecnologías de la Información y las Comunicaciones (TIC) para facilitar el aprendizaje. Correspondiente a este concepto de edición, todas nuestras obras tienen su complemento en una página Web en donde el alumno y el profesor encontrarán lecturas complementarias así como programas desarrollados en relación con temas específicos de la obra.

Los libros de Alfaomega están diseñados para ser utilizados en los procesos de enseñanza aprendizaje, y pueden ser usados como textos en diversos cursos o como apoyo para reforzar el desarrollo profesional, de esta forma Alfaomega espera contribuir así a la formación y al desarrollo de profesionales exitosos para beneficio de la sociedad, y espera ser su compañera profesional en este viaje de por vida por el mundo del conocimiento.

Contenido

Prefacio	XI
Introducción	XV
Capítulo 1 Termodinámica	1
1.1. Introducción	2
1.2. Conceptos básicos de la Termodinámica	2
1.3. Estado de un sistema	3
1.4. Primera ley de la termodinámica	5
1.5. Tipos de procesos termodinámicos	7
1.5.1. Proceso isobárico	8
1.5.2. Proceso isotérmico	9
1.5.3. Proceso isométrico o isocórico	10
1.5.4. Proceso adiabático	11
1.6. Ciclos termodinámicos	13
1.7. Ejemplos de ciclos termodinámicos	13
1.7.1. Ciclo Carnot	13
1.7.2. Diesel	14
1.7.3. Otto	14
1.7.4. Rankine	15
1.7.5. Atkinson	15
1.8. Problemas resueltos	16
Capítulo 2 Termofísica	211
2.1. Introducción	212
2.2. Ley cero de la Termodinámica	213
2.3. Efectos térmicos sin reacción química	213
2.4. Calores sensible y latente	214

2.5. Equilibrio térmico (intercambio de calor)	216
2.6. Problemas resueltos	216
Capítulo 3 Termoquímica	281
3.1. Introducción	282
3.2. Calor de reacción, clasificación y tipos de reacciones según su calor de reacción	282
3.3. Relación entre los efectos térmicos de la reacción a volumen y a presión constantes	285
3.4. Ley de Hess	286
3.5. Efecto de la temperatura en el calor de reacción (ecuación de Kirchhoff)	286
3.6. Problemas resueltos	288
Tablas	409
Tabla I	410
Tabla II	412
Tabla III	413

Prefacio

Cada que aparece un nuevo libro que trata sobre algún aspecto relacionado con la Fisicoquímica, como ya es costumbre, es necesario realizar una apología frente a algunos de nuestros profesores y/o profesionales de prestigio. Mis razones para escribir esto son las siguientes.

Desde que inicié mis estudios de Fisicoquímica en la Escuela Nacional Preparatoria No. 1 de San Idelfonso, en el antiguo barrio Universitario en el centro de la Ciudad de México, me sentí muy defraudado con los libros que existían en esa época, por lo menos en las bibliotecas y librerías a las que teníamos acceso. Todos ellos implicaban un tratamiento enciclopédico de la Fisicoquímica, aunque había un par de libros que se alejaban de esta descripción, como el Daniels & Alberty, y el de Lewis & Glasston. Muchos de mis futuros colegas tuvieron la misma impresión, y el resultado final dependía de una serie de factores muy largos para enumerarlos. Por lo que al iniciar mi carrera me aboqué a tratar de escribir uno que tratara en forma amena y adecuada eso tan extraordinario que es la Fisicoquímica. Años después de graduarme, inicié mi tarea, hasta que terminé el primer intento, habiendo dedicado mis esfuerzos a la Termodinámica Totalizadora, y digo esto porque me atreví a trabajar todo el ámbito que cubre la Termodinámica, como es el caso de la Termodinámica Clásica, de la Termodinámica Técnica, de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles y de la Termodinámica Estadística.

En 1975 fui convocado a una reunión con el Sr. Trillas, quien me propuso publicar lo que tenía hecho hasta ese momento, por lo que se editó una preedición a fines de enero de 1976, año en el que también se dio a conocer el libro de *Fisicoquímica de Superficies* de mi querida amiga y profesora, Dra. María Teresa Toral.

Sin embargo fue hasta agosto de 2006, es decir 30 años después, que volvimos a las andanzas con las publicaciones formales. En esa ocasión un grupo de profesores de la Escuela Nacional Preparatoria (siete preparatorias) y dos profesores de la Facultad de Química (ambos del departamento de Fisicoquímica) publicamos el *Manual de Prácticas de Fisicoquímica* por parte de la Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial de la UNAM. Esta publicación en particular me hizo suponer que al llegar los estudiantes provenientes de la ENP vendrían con conocimientos de Fisicoquímica que les permitirían “nadar de muertito” en las carreras de licenciatura que ellos seleccionaran, de forma tal que la Fisicoquímica de este nivel representaría una segunda etapa en la consolidación de los conocimientos de esta materia. Sin embargo, el profesor experimentado advierte con decepción una y otra vez que se debe modificar la teoría para ajustarse a la realidad. En rigor, un número apreciable de estudiantes tropieza con dificultades considerables en

los cálculos que en ésta es necesario hacer y casi todos caen tarde o temprano con alguna dificultad.

Viendo la magnitud del problema que implica el proceso de enseñanza aprendizaje de la Fisicoquímica, exploramos rutas alternativas que nos permitieran superar las deficiencias mencionadas. Para esto, cuatro profesores de la Facultad de química tomamos la decisión de ofrecer Talleres de Química Orgánica Computacional, que impartimos inicialmente en los congresos de la Sociedad Química de México en varios planteles de la ENP de la UNAM, en la Escuela Militar de Ingenieros de la UDEFA, en la Escuela Nacional de Agricultura de Chapingo, y a distancia en la Facultad de Ingeniería Química de la UAV, para finalmente ofrecerlo en la Facultad de Química de la UNAM.

Lo anterior nos llevó a escribir el pequeño libro de ejercicios *Manual de Prácticas de Química Orgánica Computacional* en enero de 2011. Al ser conocido por la comunidad académica de la ENP, se produjo una interacción muy intensa entre varios profesores de ésta, logrando que la preparatoria No. 8 y de dos miembros de nuestro grupo se hiciera una nueva publicación: *De lo Macroscópico a lo Microscópico y Simbólico*. Podemos afirmar con toda seguridad que esta publicación representa la primera aproximación a la integración entre el Modelado Molecular y la Fisicoquímica, es decir, un híbrido de la Fisicoquímica Experimental y Teórica, un resultado que implicó lo que muchas generaciones previas habían tratado de obtener.

Los dos títulos anteriores crearon como resultado la necesidad de hacer una publicación que integrara lo que hemos expuesto, y que publicamos con la autoría de los cuatro profesores iniciales: *Manual de Prácticas de Fisicoquímica Computacional: Modelado Fisicoquímico*, los tres libros mencionados fueron publicados por la Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial de la UNAM.

Creemos que el devenir de la Fisicoquímica durante esta larga etapa ha permitido crear la infraestructura requerida por México, para que en otras instancias académicas se produzcan las contribuciones que originen un salto cualitativo de gran envergadura.

De hecho, en el pasado se generaron textos muy serios como los siguientes:

- a) *Physical Chemistry*; E. A. Moelwyn-Hughes; Pergamon Press 1961.
- b) *Electrochemistry*; Giulio Milazzo; Elsevier Publishing Co. 1963.
- c) *Thermodynamics*; Kenneth Pitzer; McGraw Hill 1995.

Es en este contexto, querido lector, en que hace su aparición este primer libro que tienes en tus manos, y que te permitirá avanzar con más rapidez en la apropiación de la Fisicoquímica.

El libro presenta algunas características inusitadas, en primer lugar y de modo deliberado, se aspira a que sea utilizado individualmente y como auxiliar. En segundo lugar, se ha adoptado un estilo directo, de conversación, por ser ésta más eficaz. Y la tercera innovación, es el empleo de respuestas para todos los problemas. Contiene ejemplos ilustrativos y problemas generales de prácticamente todos y cada uno de los tipos de cálculo que se pueden encontrar en la Fisicoquímica elemental.

En un primer tomo se establecen los argumentos teóricos mínimos necesarios para abordar la solución de problemas de los diferentes procesos industriales incluidos en las

áreas de la Termodinámica, la Termofísica y la Termoquímica, temas íntimamente relacionados con aspectos de la energía de los sistemas.

En un segundo esfuerzo por incorporar tópicos que auxilien en la comprensión de un área más completa de la Fisicoquímica, se incorporan en un segundo tomo contenidos que van desde la Cinética Química, el punto de vista de Soluciones en los tres estados de la materia, para continuar con cuestiones del Equilibrio Químico e Iónico y finalmente concluir con asuntos básicos de la Electroquímica.

Cabe señalar que estas dos obras pretenden establecer la explicación, técnica y metodología, básicas en la resolución de los problemas que el estudiante de las áreas de físico-matemáticas se encuentra en los diferentes temas de estudio de la Fisicoquímica y justo es decirlo tanto la primera obra como su sucesora, contienen más de 200 problemas resueltos, que sirven en la obtención de habilidades de resolución de ejercicios de los temas antes enunciados.

Como hemos mencionado en párrafos anteriores, el deseo que nos ha movido debe ser acorde con la integración entre el Modelado Molecular y la Fisicoquímica. Estos dos libros representan un esfuerzo valioso dirigido a otros grupos de lectores, y son todos aquellos que no han sido incluidos en las tres obras mencionadas arriba, y que es ampliamente contemplado en el prefacio del libro¹ a través del comentario atribuido a Gabriel García Márquez: “No esperes nada del siglo XXI, es el siglo XXI quien lo espera todo de ti”.

Mis mejores deseos, querido lector.

Cd. Universitaria D.F. a 25 de abril de 2016
Lucio Antonio Reyes Chumacero

¹ *Claves para el siglo XXI*, Coordinador Jérôme Bindé; Ediciones UNESCO 2000

Introducción

La ciencia de la Fisicoquímica contiene temas relacionados con el estudio de los cambios en la materia debida a su interacción con la energía, asunto tan basto que requiere un grado de especialización demasiado puntual ya que para su comprensión y posterior aplicación es menester ir paso a paso en el aprendizaje y formación de quienes habrán de utilizar los conceptos en casos reales, a través de la resolución de problemas, ejercicios y metodologías probadas en la observación de la naturaleza.

Es por esta razón que en esta primera obra se incorporan tres temas, que incluyen la aplicación inmediata de las Leyes Cero, Primera de la Termodinámica y de temperatura diferente a la estándar, así como las implicaciones de los cambios de estado y alteraciones totales de la materia cuando está involucrado un gradiente energético y cómo con éste se logran las alteraciones moleculares que dan origen a los tipos de reacción según los calores necesarios para llevar a cabo los distintos procesos conocidos.

Adicionalmente debe comentarse que la aplicación del recurso práctico y más bien de la resolución de problemas tipo, así como del establecimiento de una metodología propuesta para resolver problemas, son esenciales en el desarrollo de la formación de los futuros profesionales de ésta área con base en un camino andado y probado en el trabajo académico con personas como tú.

Capítulo 1

Termodinámica

- 1.1 Introducción**
- 1.2 Conceptos básicos de la termodinámica**
- 1.3 Estado de un sistema**
- 1.4 Primera ley de la termodinámica**
- 1.5 Tipos de procesos termodinámicos**
- 1.6 Ciclos termodinámicos**
- 1.7 Ejemplos de ciclos termodinámicos**
- 1.8 Problemas resueltos**

1.1 Introducción

La termodinámica es una ciencia cuyos principios, postulados y leyes se fundamentan en la observación macroscópica de los procesos efectuados en la naturaleza, y derivado de esas acciones se obtienen las propiedades fundamentales que determinan su estado o condición de energía.

De hecho, la energía es una de las principales características, si no la principal, de un sistema, y estableciendo su valor es posible determinar el comportamiento que tendrá en un intervalo determinado.

Como toda disciplina, la Termodinámica posee un lenguaje propio importante, que es particular y aplicable en la solución de problemas; por tal motivo, a continuación se mencionan los principales conceptos que se emplean en esta ciencia.

1.2 Conceptos básicos de la Termodinámica

En el estudio de los procesos que conforman el Universo, es importante aislar una porción de éste, y al efectuar tal acción se tiene un sistema constituido por una cierta cantidad de materia, la cual está limitada por una frontera que define la región de interés de estudio con el resto del Universo.

La suma total de la materia considerada en el sistema queda definida por

$$n_{total} = n_A + n_B + \dots + n_i$$

n_i = número de moles de la i -ésima sustancia contenida en el sistema de estudio. El considerar el aislamiento de una región y sus restricciones, está determinado por el individuo, de tal manera que al establecer los límites del sistema (paredes) se debe ser cuidadoso para considerar espacios finitos de naturaleza geométrica bien definida; adicionalmente están presentes variables como la presión, el volumen, la temperatura y la energía, lo cual lleva al estudio de un sistema termodinámico completo.

El sistema elegido para su estudio puede ser afectado por el resto del Universo por los elementos cercanos a él. Así, al conjunto de sistemas que interaccionan con el sistema elegido para su estudio y por lo tanto afectan su estado, se le conoce como vecindad o alrededores del sistema. El que un sistema sea o no afectado por su vecindad depende del tipo de frontera o pared que los separa, distinguiéndose tres tipos principales de fronteras:

- **Aislante:** no permite interacción alguna entre el sistema y sus alrededores, por lo cual este sistema permanecerá indefinidamente en el mismo estado.
- **Adiabática:** permite sólo interacciones de tipo mecánico entre el sistema y su vecindad.

- **Diatérmica:** permite la interacción de cualquier tipo.

Una concepción usualmente aceptada para llevar a cabo este ejercicio es apoyarse en los diagrama de Venn. En la figura 1.1 se muestra a detalle la descripción del sistema.

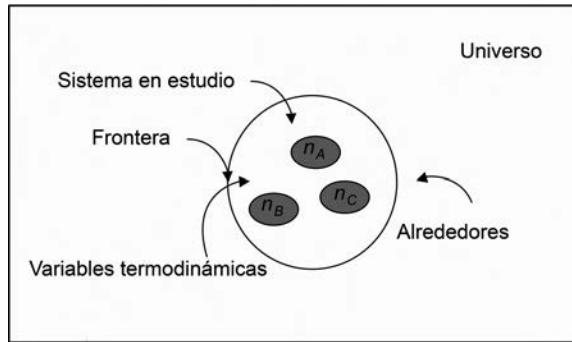


Figura 1.1 Representación de un sistema mediante diagramas de Venn.

Un sistema termodinámico puede clasificarse de acuerdo con la naturaleza de las paredes que lo delimitan en:

- **Cerrado:** es imposible el intercambio de materia con sus alrededores, por lo cual la masa permanece constante.
- **Abierto:** existe el intercambio de materia o de alguna forma de energía entre el sistema con sus alrededores.
- **Aislado:** no hay intercambio de materia y energía con su entorno.

1.3 Estado de un sistema

La caracterización de un sistema termodinámico implica el establecer las variables o propiedades termodinámicas que influyen en él, ello es importante ya que su cuantificación macroscópica sirve para medir su energía y el estado del sistema.

Las principales variables termodinámicas usadas para lograr este objetivo son el número de moles (n), la presión (p), el volumen (V) y la temperatura termodinámica (T). Recordando la ecuación de los gases ideales

$$pV = nRT$$

puede observarse que el producto pV resulta con unidades relacionadas a la energía, ya que

$$(atm)(L) = 22.24 \text{ cal} = 101.3 \text{ joule}$$

por esta razón, en la descripción energética de un sistema, frecuentemente se utiliza un diagrama del o los procesos termodinámicos efectuados. Los valores de las coordenadas de las variables termodinámicas (p_1, V_1, T_1) y (p_2, V_2, T_2), son definidas para las isotermas en cada punto T_1 y T_2 , si los procesos corresponden a una compresión ($V_2 < V_1$), o expansión ($V_2 > V_1$), además queda descrito el estado inicial y final del proceso (punto 1, punto 2), todo ello en el diagrama presión contra volumen o estado energético del proceso termodinámico, que se aprecia en la figura 1.2.

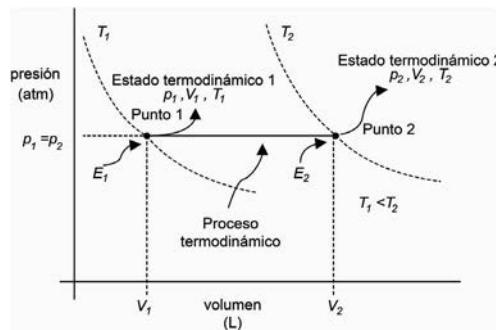


Figura 1.2. Diagrama energético de un sistema termodinámico.

Debe mencionarse que cuando un sistema es afectado por sus alrededores y la interacción tiene como consecuencia un cambio en el estado del sistema, se ha efectuado un proceso.

Al definir el concepto de función de estado termodinámico se consideran dos ideas:

- A cada punto del proceso le corresponde un valor determinado de presión, volumen, temperatura y energía; son las llamadas propiedades puntuales.
- El cálculo de cada una de estas variables de estado está definido sólo considerando las condiciones finales (x_2) e iniciales (x_1) del proceso:

$$\Delta x_{total} = x_2 - x_1$$

esta expresión es uno de los más importantes términos para calcular el valor de las funciones de estado, presión, volumen, temperatura, energía y entalpía, y no así para el calor y el trabajo.

1.4 Primera Ley de la Termodinámica

La expresión de la primera ley de la termodinámica involucra la suma de energías asociadas a cambios en las condiciones de un sistema, tales energías son el trabajo W , el calor Q ; de tal manera se tiene que

$$\Delta E_{interna} = Q + W$$

El trabajo se define en función de las propiedades de estado de un sistema, a partir de considerar las interacciones de tipo mecánico en un sistema que contiene un gas, donde hay ausencia de transferencia de calor hacia los alrededores, encerrado en un recipiente de forma cilíndrica con área A en su sección transversal y provisto de un émbolo que provoca una fuerza F que puede deslizarse verticalmente, sin fricción y sin fugas de gas a lo largo del cilindro tal y como se muestra en la figura 1.3.

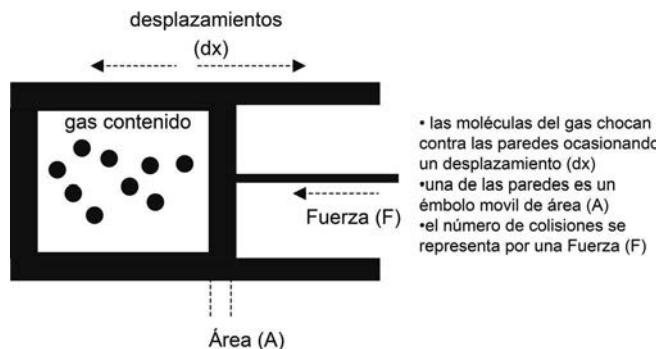


Figura 1.3 Proceso cuasiestático de compresión.

El trabajo W efectuado en el sistema que muestra la figura 1.3 se caracteriza de la siguiente manera:

- La pared móvil del émbolo de área A se desplaza.
- Existe la aplicación de una fuerza F que ocasiona un desplazamiento dx .

La energía producida en el sistema se expresa como el trabajo efectuado por la fuerza F a través del camino recorrido dx :

$$dW = -Fdx = -pAdx = -dV$$

con la presión del gas p y el cambio de volumen dV , el signo negativo indica que el sistema realiza trabajo (aumento de volumen) y su energía interna disminuye;

mientras que si se realiza un trabajo sobre el sistema (disminución de volumen) su energía interna aumenta.

Otra manera de expresar el trabajo de un sistema en función de los cambios de volumen presentados es

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = -p(V_2 - V_1)$$

Esta es la definición del trabajo termodinámico básica para un sistema termodinámico reversible.

Con respecto al calor Q debe mencionarse que es aquella energía intercambiable entre dos sistemas en función de la masa del sistema considerado, del tipo de sustancia involucrada y del cambio de temperatura implicado:

$Q = f$ (temperatura, masa de la sustancia, capacidad calorífica de la sustancia considerada)

$$dQ_x = nc_x dT$$

donde x es la variable termodinámica que permanece constante durante el proceso efectuado, la masa fija m está dada en gramos o determinado número de moles (n), la propiedad adquiere una peculiaridad expresada en función de los cambios de calor y temperatura, definidos por las unidades empleadas, por ello se obtiene el calor específico y la capacidad calorífica molar, expresadas como

$$c_x = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad \text{con unidades en} \quad \left\{ \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \quad \text{o bien} \quad \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \right\}$$

$$c_x = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad \text{con unidades en} \quad \left\{ \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{C}} \quad \text{o bien} \quad \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right\}$$

Los procesos efectuados a p constante originan un calor específico o una capacidad calorífica molar a presión constante c_p ; en cuanto a los procesos que se llevan a cabo a V constante se tiene c_V , así las expresiones matemáticas para Q_x son

$$Q_p = mc_p dT \quad \text{o bien} \quad Q_V = mc_V dT$$

Experimentalmente se han calculado valores para c_p y c_V que están en función del tipo de gas considerado durante el proceso:

Tipo de gas	$\frac{\text{calorías}}{\text{mol K}}$			
	c_V	En función de R	c_p	En función de R
Monoatómico	3	$3/2 R$	5	$5/2 R$
Diatómico	5	$5/2 R$	7	$7/2 R$
Poliatómico	7		9	

Retomando la primera ley de la termodinámica, se observa que dicha expresión es el principio de la conservación de la energía en un sistema donde el cambio de energía de un estado 1 a un estado 2 debe estar definido por

$$\Delta E_{interna} = E_2 - E_1$$

Además se conoce que la energía total del universo es constante, con lo cual:

$$\Delta E_{universo} = \Delta E_{interna} - E_2 - E_1 = 0$$

donde E_2 y E_1 son energías relacionadas con el calor o con el trabajo en un sistema, de ahí que el cambio de energía de un sistema puede expresarse desde la contribución de esas variables termodinámicas.

1.5 Tipos de procesos termodinámicos

Como ya se mencionó anteriormente, el producto pV es una expresión energética, si ahora se tiene la ecuación

$$pV^n$$

donde n indica el proceso típico efectuado, se obtiene la siguiente tabla.

Tipo de proceso	Función termodinámica característica	Valor de n	Expresión obtenida
Isobárico	$p = \text{constante}$	0	$pV^0 = p$
Isotérmico	$T = \text{constante}$	1	$pV^1 = pV$
Isocórico o isométrico	$V = \text{constante}$	∞	$pV^\infty = p$
Adiabático	$S = \text{constante con } Q = 0$	γ	$pV^\gamma = pV^\gamma$

1.5.1 Proceso isobárico

Para este tipo de proceso la presión p permanece constante, la relación involucrada es

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

La cual se conoce como *Ley de Charles (T α V)* y se representa con el diagrama energético que se muestra en la figura 1.4.

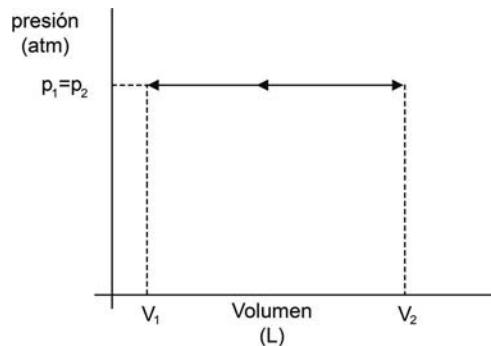


Figura 1.4 Representación de un proceso a presión constante (isobárico).

El calor Q_p se relaciona con la función de estado denominada entalpía ΔH , derivada de la siguiente relación

$$\Delta E = Q + W$$

$$Q_p = \Delta E - W$$

$$Q_p = (E_2 - E_1) + p\Delta V$$

$$Q_p = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1)$$

Al revisar esta expresión existen condiciones iniciales $\mathbf{E}_1 + \mathbf{pV}_1(H_1)$ y condiciones finales $\mathbf{E}_2 + \mathbf{pV}_2(H_2)$, que están relacionados con la evaluación de $\Delta\mathbf{H}$.

$$Q_p = \Delta E - W = \Delta H$$

otras relaciones importantes para el proceso isobárico son:

$$W = p(V_2 - V_1)$$

$$W = nR(T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = nc_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1)$$

1.5.2 Proceso isotérmico

Es el proceso donde la temperatura inicial y la final son iguales; esto lo podemos traducir a la siguiente relación matemática:

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

Esta expresión se conoce como la Ley de Boyle en donde la $p \propto 1/V$, este comportamiento se muestra en la figura 1.5.

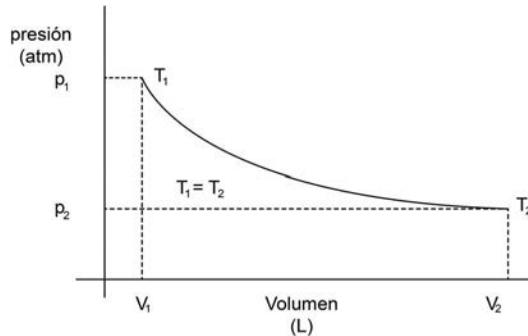


Figura 1.5 Proceso termodinámico a temperatura constante (isotérmico) en un diagrama pV .

$$Q = \Delta E + W$$

$$T_2 = T_1$$

$$\Delta E = nc_V(T_2 - T_1) = 0$$

$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1) = 0$$

$$W = Q$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

1.5.3 Proceso isométrico o isocórico

Todo proceso en donde no hay un cambio de volumen ($V = cte$), se le conoce como proceso isométrico o isocórico, el cual es regido por:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Esta ecuación se conoce como la *Ley de Gay-Lussac*, lo cual se representa en el diagrama de la figura 1.6.

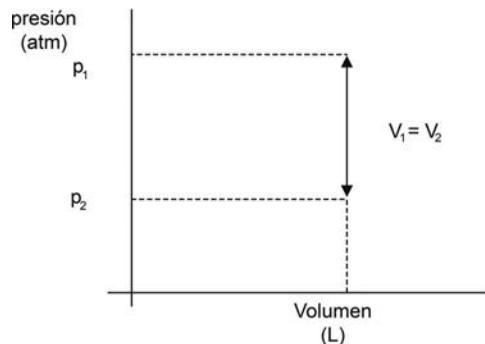


Figura 1.6. Diagrama termodinámico para un proceso a volumen constante (isométrico).

$$Q = \Delta E + W$$

$$W = 0$$

$$Q = \Delta E$$

$$\Delta E = n c_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n c_p (T_2 - T_1)$$

1.5.4 Proceso adiabático

Al no haber transferencia de calor en el sistema, se efectúa una reducción de la energía interna, a consecuencia del trabajo realizado, con la consiguiente reducción de la temperatura, lo que provoca un enfriamiento del gas; además existe la relación c_p/c_V que se conoce como el coeficiente del proceso adiabático ($Q = 0$).

Partiendo de este hecho y aplicando la Primera Ley de Termodinámica se tiene

$$\Delta E_{interna} = W$$

Como $W = -pdV$, y sustituyendo la p en la relación del gas ideal

$$\Delta E_{interna} = -pdV$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

y sabiendo que

$$\Delta E = n c_V dT$$

se obtiene finalmente

$$nc_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

eliminando y asociando términos

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V}$$

realizando las operaciones pertinentes

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

se obtienen las siguientes relaciones matemáticas:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}}$$

Las relaciones antes descritas se pueden representar en el diagrama de la figura 1.7.

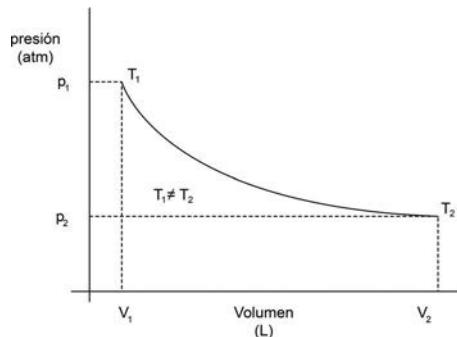


Figura 1.7. Diagrama que indica el comportamiento para un proceso adiabático.

$$Q = 0$$

$$T_2 \neq T_1$$

$$\Delta E = nc_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1)$$

$$W = Q - \Delta E$$

$$W = -\Delta E$$

1.6 Ciclos termodinámicos

Durante un ciclo termodinámico el sistema ha efectuado un trabajo, que ha de ser proporcionado por los alrededores en forma de transferencia de calor; para preservar el principio de conservación de la energía, $W = Q$, se tiene, si:

- La transformación no es cíclica $\Delta E \neq 0$
- No se realiza trabajo mecánico $\Delta E = Q$
- El sistema está aislado térmicamente $\Delta E = -W$
- El sistema realiza trabajo, E disminuye
- Se realiza trabajo sobre el sistema, E aumenta
- El sistema absorbe calor al ponerlo en contacto térmico con un foco a temperatura superior, E aumenta.
- El sistema cede calor al ponerlo en contacto térmico con un foco a una temperatura inferior, E disminuye.

Todos estos casos se pueden resumir en una única ecuación que describe la conservación de la energía del sistema:

$$\Delta E = Q + W$$

Si el estado inicial y final están muy próximos entre sí, el primer principio se escribe:

$$dE = dQ - pdV$$

1.7 Ejemplos de ciclos termodinámicos

1.7.1 Ciclo Carnot

Consta de dos procesos isotérmicos (1 – 2 y 3 – 4) y dos procesos adiabáticos (2 – 3 y 4 – 1); véase la figura 1.8.

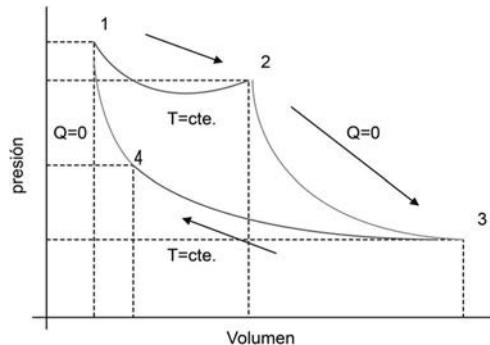


Figura 1.8. Representación en un diagrama energético del ciclo de Carnot.

1.7.2 Diesel

Este ciclo está formado por cuatro procesos: dos de ellos adiabáticos (1 – 2 y 3 – 4), un proceso isobárico (2 – 3) y un proceso isocórico (4 – 1), tal como muestra la figura 1.9.

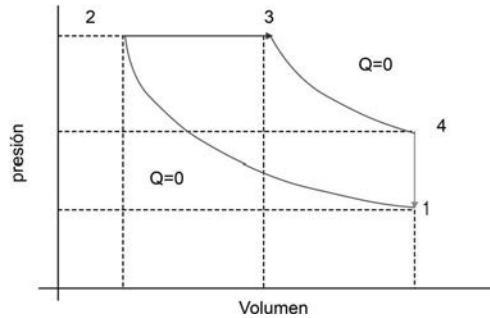


Figura 1.9. Representación en un diagrama energético del ciclo de Diesel.

1.7.3 Otto

Para construir este ciclo se requieren dos procesos adiabáticos (1 – 2 y 3 – 4), así como dos procesos isométricos (2 – 3 y 4 – 1), como se representa en la figura 1.10.

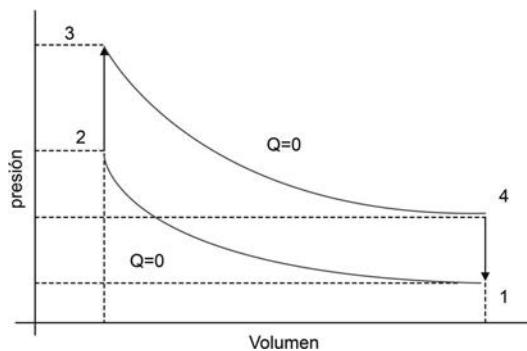


Figura 1.10. Representación en un diagrama energético del ciclo de Otto.

1.7.4 Rankine

Este proceso se construye con dos procesos adiabáticos (1 – 2 y 3 – 4) y dos procesos isobáricos (2 – 3 y 4 – 1), como se ve en la figura 1.11.

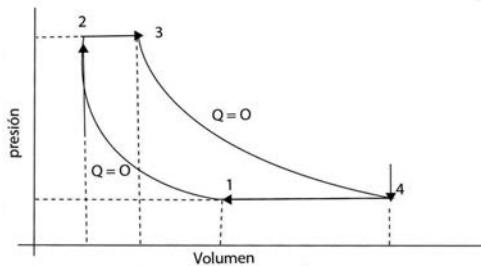


Figura 1.11. Representación en un diagrama energético del ciclo de Rankine.

1.7.5 Atkinson

Este ciclo, en comparación con los mencionados, consta de seis procesos los cuales son: isotérmico (1 - 2), dos isométricos (2 - 3 y 5 - 6), dos isobáricos (3 - 4 y 6 - 1) y un adiabático (4 - 5); dicho ciclo se observa en el diagrama de la figura 1.12.

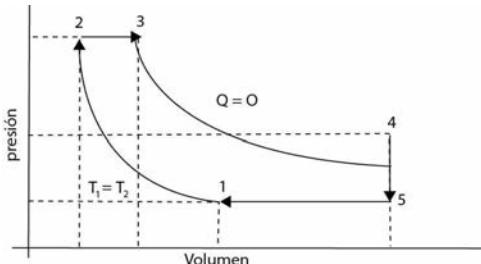


Figura 1.12. Representación en un diagrama energético del ciclo de Atkinson.

1.8 Problemas resueltos

Problema 1.1

Al enfriar un gas de 140°C a 20°C de manera isométrica, se liberan -4800 J en forma de calor, con una presión inicial de 10 atm. Enseguida se expande el gas hasta una presión de 1 atm, a temperatura constante, y luego se comprime adiabáticamente hasta 10 atm y por último se enfriá isobáricamente, el $c_p = 20\text{ J/mol K}$. Calcular las variables termodinámicas para cada punto, y el valor de la energía interna, entalpía, calor y trabajo para cada proceso y para el ciclo.

Solución

Se construye una tabla con los siguientes datos de entrada:

Estado	Presión [atm]	Volumen [L]	Temperatura [K]	Proceso
I	10		413.15	Isométrico (1 – 2)
II			293.15	Isotérmico (2 – 3)
III	1		293.15	Adiabático (3 – 4)
IV	10			Isobárico (4 – 1)

En la tabla están anotados los datos del problema para cada punto considerado; además, las temperaturas indicadas en el problema, en grados Kelvin son:

$$T_1 = 140^\circ\text{C} + 273.15 = 413.15\text{ K}$$

$$T_2 = 20^\circ\text{C} + 273.15 = 293.15\text{ K}$$

La cantidad de sustancia inicial puede obtenerse del **proceso 1 – 2** ($V = \text{cte.}$) con $Q_V = \Delta E = -4800\text{ J}$

$$\Delta E = n c_V (T_2 - T_1)$$

$$n = \frac{\Delta E}{c_V (T_2 - T_1)}$$

calculado el c_V a partir de c_p se obtiene

$$c_p - c_V = R$$

$$c_V = c_p - R$$

$$c_V = (20 - 8.314) \text{ J/mol K} = 11.686 \text{ J/mol K}$$

$$n = \frac{-4800 \text{ J}}{11.686 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} (293.15 - 413.15) \text{ K}} = 3.42 \text{ mol}$$

Ahora, evaluando el volumen a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$p_1 V_1 = n R T_1$$

se tiene que

$$V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{3.42 \text{ mol} \left(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \right) (413.15 \text{ K})}{10 \text{ atm}} = 11.6 \text{ L} = V_2$$

Aplicando la ley de Gay-Lussac:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$p_2 = \left(\frac{T_2}{T_1} \right) p_1 = \left(\frac{293.15 \text{ K}}{413.15 \text{ K}} \right) 10 \text{ atm} = 7.09 \text{ atm}$$

Para el proceso 2 – 3 con $T = \text{cte}$ se tiene

$$T_3 = T_2 = 293.15 \text{ K}$$

además

$$p_2 V_2 = p_3 V_3$$

por lo tanto

$$V_3 = V_2 \left(\frac{p_2}{p_3} \right) = 11.60 \text{ L} \left(\frac{7.09 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right) = 82.33 \text{ L}$$

Para el proceso adiabático 3 – 4 ($Q = 0$) se tiene

$$p_3 V_3^\gamma = p_4 V_4^\gamma$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{20 \text{ J/ mol K}}{11.68 \text{ J/ mol K}} = 1.71$$

$$V_4 = \sqrt[\gamma]{\left(\frac{p_3}{p_4}\right)} V_3$$

$$V_4 = \sqrt[1.71]{\left(\frac{1 \text{ atm}}{10 \text{ atm}}\right)} (82.33 \text{ L}) = 21.44 \text{ L}$$

y utilizando $p_4 V_4 = nRT_4$

$$T_4 = \frac{p_4 V_4}{nR} = \frac{(10 \text{ atm})(21.44 \text{ L})}{(3.42 \text{ mol})(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})} = 763.2 \text{ K}$$

El cálculo de las demás variables termodinámicas es efectuado a continuación; para el proceso isométrico (1 – 2)

$$W = 0$$

$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1) = 3.42 \text{ mol} (20 \text{ J/ mol K}) (293.15 - 413.15) \text{ K} = -8214.96 \text{ J}$$

$$\Delta E = Q_V = -4800 \text{ J}$$

Para el proceso isotérmico (2 – 3) se tiene

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) = 3.42 \text{ mol} (8.31 \text{ J/ mol K}) (293.15 \text{ K}) \ln \left(\frac{82.33 \text{ L}}{11.60 \text{ L}} \right) = 16346.72 \text{ J}$$

$$Q = W = 16346.72 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta E = 0$$

y el proceso adiabático (3 – 4)

$$Q = 0$$