

83.01 / 63.01 QUÍMICA

# *GUÍA DE PROBLEMAS G4A*

# TERMODINÁMICA

*EJERCICIO DE CALORIMETRÍA*



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

En un recipiente adiabático se mezclan 200 g de agua a 55 °C, 35 g de hielo a 0 °C y 120 g de Cinc a 100 °C. Se pide:

- Calcular la temperatura resultante del sistema, una vez alcanzado el equilibrio.
- Determinar cuántas fases habrá en el sistema y cuál será la masa de cada una de sus fases, cuando el sistema se encuentra en equilibrio a la temperatura hallada en el ítem a).
- Determinar qué ocurriría si la cantidad de hielo fuera de 200 g en vez de ser de 35 g.
- Determinar cuántas fases habrá en el sistema y cuál será la masa de cada una de sus fases, para el sistema descrito en el ítem c).

**INFORMACIÓN ADICIONAL:** (considere los siguientes valores constantes a las temperaturas de trabajo)

$$\circ \quad C_{p_{H_2O(l)}} = 75,38 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\circ \quad C_{p_{H_2O(s)}} = 2090 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\circ \quad C_{p_{Zn(s)}} = 25,39 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\circ \quad \Delta h_{fus_{H_2O}} = 334000 \frac{J}{kg}$$



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

## DATOS:

❖ Recipiente adiabático.

❖  $H_2O(l)$ :  $m_{H_2O(l)} = 200 \text{ g}$  y  $T_{H_2O(l)} = 55 \text{ °C}$

❖  $H_2O(s)$ :  $m_{H_2O(s)} = 35 \text{ g}$  y  $T_{H_2O(s)} = 0 \text{ °C}$

❖  $Zn(s)$ :  $m_{Zn(s)} = 120 \text{ g}$  y  $T_{Zn(s)} = 100 \text{ °C}$

❖  $Cp_{H_2O(l)} = 75,38 \frac{J}{mol \cdot K}$

❖  $Cp_{H_2O(s)} = 2090 \frac{J}{mol \cdot K}$

❖  $Cp_{Zn(s)} = 25,39 \frac{J}{mol \cdot K}$

❖  $\Delta h_{fus_{H_2O}} = 334000 \frac{J}{kg}$

Se considerarán valores constantes a las temperaturas de trabajo



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

a) *Calcular la temperatura resultante del sistema, una vez alcanzado el equilibrio.*

Un sistema se encuentra en **equilibrio termodinámico** cuando no se observan cambios en sus propiedades termodinámicas en el tiempo.

*Equilibrio Térmico*

*Equilibrio Mecánico o Dinámico*

*Equilibrio Químico*



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

El sistema estudiado es un **recipiente cerrado adiabático**, es decir que no habrá intercambio de masa ni de energía con el exterior.

## PRINCIPIO “CERO” DE LA TERMODINÁMICA

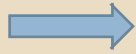
*El calor es la medida neta de la cantidad de Energía que se transfiere entre dos sistemas puestos en contacto térmico pero aislados del entorno, que se encuentran a distintas temperaturas. Ese calor neto se transferirá del sistema caliente al frío hasta que las temperaturas se igualen y ambos sistemas alcancen el equilibrio dinámico.*



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

BALANCE DE ENERGÍA DEL SISTEMA: (cerrado y sin reacción química)

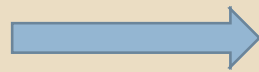
$$dE_{total} = \delta Q - \delta W$$

Debido a que en el sistema no hay cambios de Energía Cinética ni de Energía Potencial  El Balance anterior queda:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Integrando entre el estado 1 y 2:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W$$



$$\Delta U = Q - W$$



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

Por otro lado vamos a plantear el concepto de **Entalpía (H)** a partir de relaciones termodinámicas:

$$dH = dU + \Delta(p * V) = dU + \underbrace{p * dV}_{\delta W} + \cancel{V * dp} \quad \text{Por } p=cte$$

$$\Delta H = \int dH = \int n * c_p * dT = Q_s \longrightarrow \text{CALOR SENSIBLE}$$

***$c_p$***  : ***Calor específico molar a presión constante*** : Es la cantidad de calor que se debe aportar a un mol de una sustancia para aumentar su Temperatura en 1 grado, medida a P constante.

Cuando por agregado o extracción de calor, se produce el cambio de fase de la sustancia, a presión constante, la temperatura no cambiará y el calor se calcula:

$$\Delta H = n * \Delta h = Q_L \longrightarrow \text{CALOR LATENTE}$$

***$\Delta h$***  : ***Entalpía específica de cambio de estado***: Es la cantidad de energía necesaria para hacer que un mol de una sustancia cambie de estado.

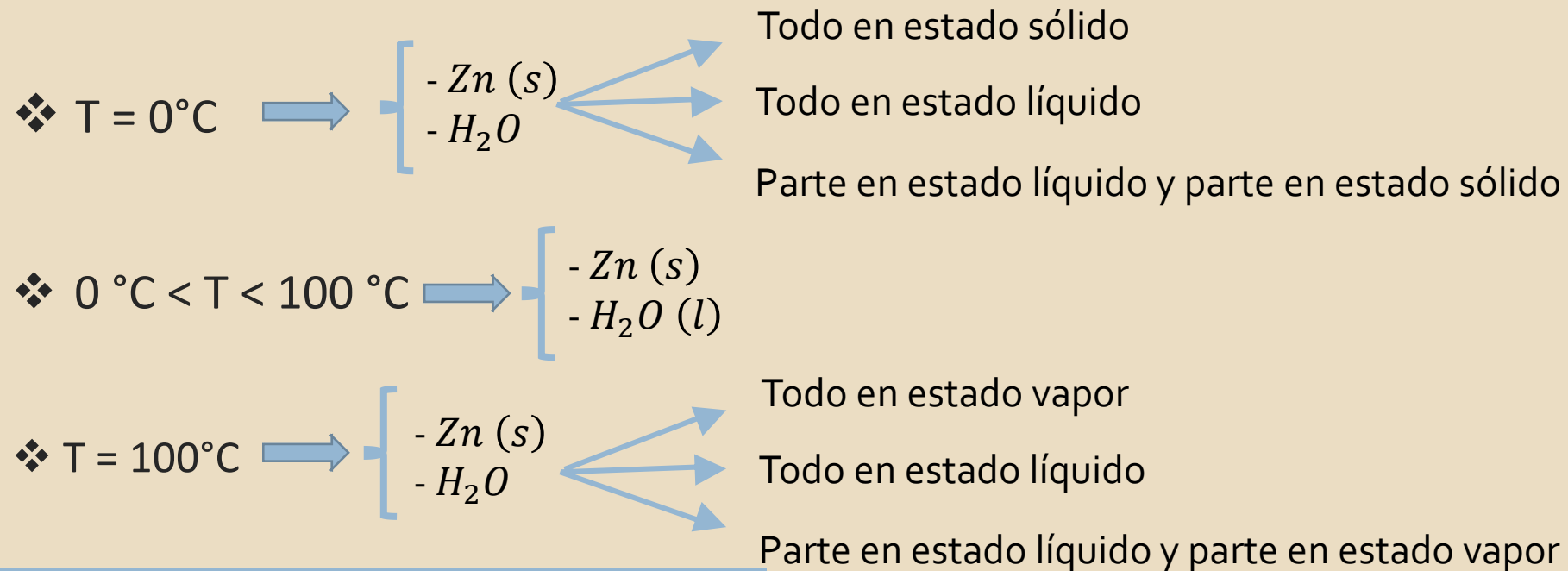


# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

→ La Temperatura de equilibrio a la que llega el sistema debe encontrarse entre la T máx y T mín a la que se encuentran inicialmente los subsistemas. Por lo tanto:

$$0^{\circ}C \leq T_{eq} \leq 100^{\circ}C$$

*Planteamos las situaciones posibles :*





# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

$$\Sigma Q_{Sist} = \Sigma Q_{Ext}$$

*Por ser adiabático*

$$\Sigma Q_{Sist} = 0$$

Suponemos que la T de equilibrio será de 0 °C y que queda todo el agua en estado líquido:

$$Q_{zn} = \text{calor sensible} = n_{zn} * cp_{zn} * (T_{final} - T_{inicial}) = 1,835 \text{ moles} * 25,39 \frac{J}{\text{mol} * K} * (273 K - 373 K) = -4660 J$$

$$Q_{H_2O(l)} = \text{calor sensible} = n_{H_2O(l)} * cp_{H_2O(l)} * (T_{final} - T_{inicial}) = 11,11 \text{ moles} * 75,38 \frac{J}{\text{mol} * K} * (273 K - 328 K) = -46061 J$$

El agua que inicialmente estaba en estado líquido vemos que cambió su temperatura (se enfría desde 55 °C hasta 0°C) pero no cambia su estado. En cambio el hielo no cambia su temperatura inicial pero sí su estado.

$$Q_{H_2O(s)} = \text{calor latente} = n_{H_2O(s)} * \Delta h_{fus_{H_2O}} = 0,035 \text{ kg} * 334000 \frac{J}{\text{kg}} = 11690 J$$



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

Aplicamos la ecuación del calor y verificamos que la suma de todos los calores nos dé 0:

$$\Sigma Q_{Sist} = 0 \longrightarrow Q_{Zn} + Q_{H_2O(l)} + Q_{H_2O(s)} = -4660 J - 46061 J + 11690 J = \boxed{-39031 J}$$

*Distinto de 0 J*

**Aclaración:** para el cálculo de los calores sensibles, como las capacidades caloríficas se encuentran en unidades de moles, se utiliza número de moles. Por lo tanto, para el Zn y para el H<sub>2</sub>O(l) afectamos los datos de las masas ingresadas al sistema por sus masas molares para obtener la cantidad de moles ingresados al recipiente.

$$\text{moles de Zn} = \frac{120 \text{ g Zn}}{65,38 \text{ g/mol}} = 1,835 \text{ moles de Zn}$$

y

$$\text{moles de H}_2\text{O} = \frac{200 \text{ g H}_2\text{O}}{18 \text{ g/mol}} = 11,11 \text{ moles de H}_2\text{O}$$



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

Suponemos que la T de equilibrio estará ente 0 °C y 100 °C:

$$Q_{zn} = \text{calor sensible} = n_{zn} * cp_{zn} * (T_{final} - T_{inicial}) = \boxed{1,835 \text{ moles} * 25,39 \frac{J}{\text{mol} * K} * (T_{final} - 373 K)}$$

$$Q_{H_2O(l)} = \text{calor sensible} = n_{H_2O(l)} * cp_{H_2O(l)} * (T_{final} - T_{inicial}) = \boxed{11,11 \text{ moles} * 75,38 \frac{J}{\text{mol} * K} * (T_{final} - 328 K)}$$

El agua que inicialmente estaba en estado sólido a T de 0 °C primero pasa a estado líquido:

$$Q_{H_2O(s)} = \text{calor latente} = n_{H_2O(s)} * \Delta h_{fus H_2O} = 0,035 \text{ kg} * 334000 \frac{J}{\text{kg}} = \boxed{11690 J}$$

Ahora estando en estado líquido, cambia su temperatura de 0°C a la T final que es nuestra incógnita:

$$Q_{H_2O(s)} = \text{calor sensible} = n_{H_2O(s)} * cp_{H_2O(l)} * (T_{final} - T_{inicial}) = \boxed{1,94 \text{ moles}} * 75,38 \frac{J}{\text{mol} * K} * (T_{final} - 273 K)$$



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

Aplicamos la ecuación del calor y la igualamos a 0J para despejar la T de equilibrio:

$$\Sigma Q_{Sist} = 0 \longrightarrow Q_{zn} + Q_{H_2O(l)} + 11690 J + Q_{H_2O(s)} = 0 J$$

$$1,835 \text{ moles} * 25,39 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} * (T_{\text{final}} - 373 K) + 11,11 \text{ moles} * 75,38 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} * (T_{\text{final}} - 328 K) + 11690 J + \\ + 1,94 \text{ moles} * 75,38 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} * (T_{\text{final}} - 273 K) = 0 J$$

$$\longrightarrow T_{\text{Equilibrio}} = 310,87 K = 37,87 ^\circ C$$

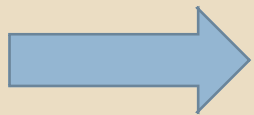
*La temperatura a la que llega el sistema cuando alcanza el equilibrio, será de 37,87 °C*



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

b) Determinar cuántas fases habrá en el sistema y cuál será la masa de cada una de sus fases, cuando el sistema se encuentra en equilibrio a la temperatura hallada en el ítem a).

Esta respuesta la obtuvimos en el ítem anterior, ya que tuvimos que partir de suponer en qué estado iban a estar las distintas sustancias para poder hallar la temperatura.



En el sistema habrá 2 fases, una líquida que será el agua y una sólida que será el Cinc.

- ***masa de Zn (s) = 120 g***
- ***masa de H<sub>2</sub>O (l) = 235 g***



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

c) Determinar qué ocurriría si la cantidad de hielo fuera de 200 g en vez de ser de 35 g.

Suponemos que la  $T$  de equilibrio será de  $0^\circ\text{C}$  y que queda todo el agua en estado líquido:

$$Q_{\text{Zn}} = \text{calor sensible} = n_{\text{Zn}} * c_{p\text{Zn}} * (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) = 1,835 \text{ moles} * 25,39 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}} * (273 \text{ K} - 373 \text{ K}) = \boxed{-4660 \text{ J}}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}(l)} = \text{calor sensible} = n_{\text{H}_2\text{O}(l)} * c_{p\text{H}_2\text{O}(l)} * (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) = 11,11 \text{ moles} * 75,38 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}} * (273 \text{ K} - 328 \text{ K}) = \boxed{-46061 \text{ J}}$$

El agua que inicialmente estaba en estado líquido vemos que cambió su temperatura (se enfría desde  $55^\circ\text{C}$  hasta  $0^\circ\text{C}$ ) pero no cambia su estado. En cambio el hielo no cambia su temperatura inicial pero sí su estado.

$$Q_{\text{H}_2\text{O}(s)} = \text{calor latente} = n_{\text{H}_2\text{O}(s)} * \Delta h_{\text{fus}_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,2 \text{ kg} * 334000 \frac{\text{J}}{\text{kg}} = \boxed{66800 \text{ J}}$$



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

Aplicamos la ecuación del calor y verificamos que la suma de todos los calores nos dé 0:

$$\Sigma Q_{Sist} = 0 \longrightarrow Q_{zn} + Q_{H_2O(l)} + Q_{H_2O(s)} = -4660 J - 46061 J + 66800 J = \boxed{16030 J}$$

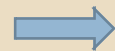
*Suponemos que la T de equilibrio será de 0 °C y que parte del agua esté en estado líquido y parte en estado sólido:*

*Distinto de 0 J*

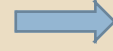
$$Q'_{H_2O(s)} = \text{calor latente} = x * n_{H_2O(s)} * \Delta h_{fus_{H_2O}} = x * 0,2 \text{ kg} * 334000 \frac{J}{kg}$$

Planteamos nuevamente el calor y reemplazamos el nuevo calor calculado:

$$Q_{zn} + Q_{H_2O(l)} + Q'_{H_2O(s)} = -4660 J - 46061 J + x * 0,2 \text{ kg} * 334000 \frac{J}{kg} = 0 J$$



$$x = 0,76$$



$$76\%$$

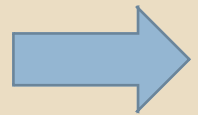
*La temperatura a la que llega el sistema cuando alcanza el equilibrio, será de 0 °C*



# TERMODINÁMICA CALORIMETRÍA

d) Determinar cuántas fases habrá en el sistema y cuál será la masa de cada una de sus fases, para el sistema descrito en el ítem c).

Esta respuesta la obtuvimos en el ítem anterior, ya que tuvimos que partir de suponer en qué estado iban a estar las distintas sustancias para poder hallar la temperatura.



En el sistema habrá 3 fases, una líquida que será el agua y dos fase sólidas, el hielo y el Cinc

$$- \textit{masa de Zn (s)} = 120 \textit{ g}$$

$$- \textit{masa de H}_2\text{O (s)} = 24\% * 200 \textit{ g} = 48 \textit{ g}$$

$$- \textit{masa de H}_2\text{O (l)} = 76\% * 200 \textit{ g} + 200 \textit{ g} = 352 \textit{ g}$$

