

INSTRUCCIONES

1. Responda en este ejemplar de examen con claridad y limpieza a las preguntas y problemas.
2. Razone todas las respuestas que presente, presentándolas de manera que pueda seguirse el desarrollo y resaltándolas finalmente.
3. La puntuación está reflejada en cada pregunta/problema. Los problemas numéricos con respuestas erróneas se calificarán como máximo **con la mitad** de la puntuación si no hay errores de concepto en el desarrollo.
4. Las preguntas, P.1 a P.5, tienen **espacio limitado** para la respuesta: *aproximadamente 1/2 cara de hoja*, justo debajo de cada enunciado.
5. Para los problemas, P.6 y P.7, sus respuestas **no podrán extenderse más** de 2 caras de hoja incluyendo el enunciado.

NO SE CORREGIRÁ NADA QUE SALGA DE ESTOS LÍMITES

TIEMPO: 2 HORAS

MATERIAL AUTORIZADO: calculadora científico-técnica **no programable** (tipos estándar: Casio serie-fx y similares).

P.1 Definir el potencial termodinámico que caracteriza las situaciones de equilibrio a temperatura y volumen constantes de un sistema cerrado puro. Dar las expresiones diferencial e integrada, identificando todas las magnitudes/variables que aparecen en la definición. ¿Por qué se denomina a esta función potencial termodinámico? **(1 punto)**.

P.2 Para un sistema cerrado, ¿qué magnitud termodinámica está dada por $\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_V$? Razonar la respuesta e identificar todas las magnitudes/variables termodinámicas que aparecen. **(1 punto).**

P.3 Utilizando el gas ideal a presión 1 *atm* y temperatura T como referencia, demostrar que el calor específico molar a volumen constante C_V de un gas de van der Waals coincide con el del gas ideal. **(1 punto).**

P.4 El factor de compresión $Z = PV/RT$ para un mol de gas a 273,15 K y baja densidad toma los valores $Z_1 = 0,999503$ y $Z_2 = 0,9953$ a las presiones $P_1 = 1 \text{ atm}$ y $P_2 = 10 \text{ atm}$, respectivamente. Estimar los dos primeros coeficientes del virial $B'_2(T)$ y $B'_3(T)$, dando los resultados en bar^{-1} y bar^{-2} , respectivamente.

NOTAS: $1 \text{ atm} = 0,981 \text{ bar}$; ecuación del virial hasta segundo orden en la presión $Z = 1 + B'_2(T)P + B'_3(T)P^2$. **(1 punto).**

P.5 Un mol de gas ideal experimenta una expansión adiabática reversible desde el estado inicial (30 atm , 300 K) hasta un estado final a presión $0,1 \text{ atm}$. ¿Qué cambios en temperatura, volumen, y entropía, se han producido en el mol de gas? Resultados redondeados a cuatro decimales.

NOTAS: $R = 0,08205 \text{ atm.L/mol.K} = 8,3145 \text{ J/(mol.K)}$. $\gamma = 5/3$. **(1 punto).**

P.6 Para el Ar en la isobara 4 MPa (4×10^6 Pa) a $T = 400$ K se dispone de los siguientes datos experimentales:

$$U = 8313 \text{ J/mol} \quad C_V = 12,65 \text{ J/(mol.K)}$$

$$H = 11640 \text{ J/mol} \quad C_P = 21,79 \text{ J/(mol.K)}$$

$$S = 131,7 \text{ J/(mol.K)} \quad w_S = 379,1 \text{ m/s}$$

Calcular para este estado termodinámico: a) Energías libres (por mol) de Helmholtz F y de Gibbs G ; b) La densidad ρ en mol/L y en kg/m^3 (resultados redondeados a dos decimales); c) El coeficiente de compresibilidad isoterma (en bar^{-1}), sabiendo que la velocidad del sonido w_S está dada por

$$w_S = \left[\frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \right]^{1/2}. \text{ Resultado redondeado a seis decimales.}$$

NOTAS: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N/m}^2$; Ar: 39,948 g/mol. **(2,5 puntos).**

Propiedades termodinámicas tomadas de B. A. Younglove, J. Phys. Chem. Ref. Data, **11**, Suppl. 1 (1982).

P.7 Para el equilibrio gaseoso $\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(g)$ a $P = 5 \text{ atm}$ y $T = 1673,15 \text{ K}$ se sabe que el grado de disociación es $\alpha = 0,19$. Calcular: A) La constante de equilibrio K , definida en función de las presiones parciales de los componentes (la denominada K_p); B) La variación de energía libre Gibbs tipo (o estándar) a esa temperatura; C) La densidad $\rho(g/L)$ de la mezcla de gases en equilibrio. Suponer comportamiento ideal.

NOTAS: $R = 0,08205 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol.K})$; $\text{Cl}: 35,453 \text{ g/mol}$. Resultados finales redondeados a cinco decimales.

(2,5 puntos).