

INSTRUCCIONES PARA EL EXAMEN

- Dispone Vd. de 2 horas para realizar el ejercicio.
- El único material permitido es una calculadora no programable.
- En las preguntas ha de criticar cada una de las opciones propuestas.
- Puede usar todo el papel que precise, pero el ejercicio deberá cumplimentarse en el presente formulario.

No se corregirá nada que se incluya en hojas aparte.

Pregunta 1 (0,8 puntos)

Considere dos cilindros metálicos con una base común, también metálica, estando provistos cada uno de ellos de sendos émbolos y manómetros. Uno de los recintos se llena de nitrógeno y el otro de dióxido de carbono, sumergiendo, seguidamente el dispositivo en un baño termostático a 30 °C.

Al fijar un valor del volumen del nitrógeno inferior al inicial y dejar que el conjunto alcance el equilibrio:

- a) La temperatura final del nitrógeno es ligeramente superior a la inicial.
- b) La temperatura final del nitrógeno es inferior a la inicial.
- c) Se produce un aumento de la presión del dióxido de carbono.
- d) Se modifica el volumen del nitrógeno pero no su presión, a fin de conservar el equilibrio con el dióxido de carbono.

Pregunta 2 (0,8 puntos)

Si se considera un sistema cuya energía interna es función de la temperatura únicamente, las derivadas $(\partial U / \partial V)_P$ y $(\partial U / \partial P)_V$ vienen dadas por

- a) $(\partial U / \partial V)_P = C_V / (V\alpha)$ $(\partial U / \partial P)_V = C_P / (P\beta)$
a) $(\partial U / \partial V)_P = C_V / (\alpha V)$ $(\partial U / \partial P)_V = C_V / (P\beta)$
a) $(\partial U / \partial V)_P = C_V / (V\alpha)$ $(\partial U / \partial P)_V = C_V \kappa / \alpha$
a) Ambas son necesariamente nulas, ya que U sólo depende de T .

Pregunta 3 (0,8 puntos)

Al hacer uso de las relaciones de Maxwell es posible concluir que la derivada $(\partial P / \partial T)_S$ viene dada por:

- a) $\frac{C_V}{TV\kappa}$ b) $-\frac{C_P}{TV\kappa}$ c) $\frac{C_P}{TV\alpha}$ d) $\frac{C_P}{T^2 P\alpha}$

Pregunta 4 (0,8 puntos)

El punto de ebullición normal del butano es 272,2 K y su entropía de vaporización vale 89,1 J K⁻¹ mol⁻¹. De acuerdo con estos datos, la presión de vapor del butano a 40 °C debe ser:

- a) 760 mm de Hg.
- b) 1025 mm de Hg.
- c) 3032 mm de Hg.
- d) 4012 mm de Hg.

Pregunta 5 (0,8 puntos)

La derivada de β_i con respecto a la presión a temperatura y composición constantes coincide con:

- a) La constante de Henry del componente i .
- b) El logaritmo de la constante de Henry del componente i .
- c) El volumen molar parcial del componente i a dilución infinita $\bar{V}_i^\infty$.
- d) La magnitud $\bar{V}_i^\infty / RT$.

Ejercicio 1 (3 puntos)

Los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma de un gas real vienen dados por las expresiones

$$\alpha = 2bT - cP \exp(aT) \qquad \kappa = -A \exp(aT)$$

a) Deducir la expresión de la ecuación de estado, estableciendo qué relación existe entre los parámetros que intervienen en las expresiones anteriores.

b) ¿Qué crítica puede formularse a la ecuación de estado deducida.

Ejercicio 2 (3 puntos)

Para una sustancia pura la función de Gibbs molar de la fase α verifica

$$dg^{(\alpha)} = -s^{(\alpha)}dT^{(\alpha)} + v^{(\alpha)}dP^{(\alpha)}$$

a) Deducir la ecuación de Clapeyron a partir de los criterios de equilibrio termodinámico, teniendo en cuenta la expresión anterior y que para el cambio de fase $\alpha \rightarrow \beta$ se verifica que $\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta h_{\alpha \rightarrow \beta} / T$.

b) Sabiendo que la entalpía de fusión del agua es de $333,9 \text{ J g}^{-1}$ y que las densidades del agua y del hielo son $0,9998 \text{ g/mL}$ y $0,9168 \text{ g/mL}$, respectivamente, calcúlese el incremento de presión que se requiere para disminuir $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ la temperatura de fusión del hielo.