

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 Escribir la formulación conjunta del primer y segundo principios de la Termodinámica para un sistema. Considerar la posible existencia (global, no pormenorizada) de tipos de trabajo diferentes del de compresión-expansión y el efecto de la irreversibilidad. Identificar todas las magnitudes/variables que se escriban. **(1 punto)**.

P.2 Definir el potencial químico de un componente en un sistema termodinámico (mezcla multicomponente) como las correspondientes derivadas parciales de la energía interna, la entalpía, la energía libre Helmholtz y la energía libre Gibbs. **(1 punto).**

P.3 El calor específico de un sólido a bajas temperaturas está dado por $C_V = 4,93 \times 10^{-4} T^3 \text{ J/(mol.K)}$. Suponiendo que el coeficiente de dilatación cúbica α es despreciable ($\alpha^2 \ll \kappa_T / TV$) en el intervalo de temperaturas 1–10(K), estimar la variación de entropía que experimenta un mol de este sólido cuando se calienta reversiblemente a presión constante desde 1 K a 8 K. Resultado redondeado a cinco decimales. **(1 punto).**

P.4 Un mol de gas ideal en el estado (400 K, 10 atm) se somete a una serie de transformaciones hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en (400 K, 2 atm). Calcular las diferencias entre ambos estados relativas a las energías (en J/mol): interna U , y libres de Helmholtz F y de Gibbs G . NOTA: $R = 0,08205 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol.K})$. Resultados redondeados a cuatro decimales. **(1 punto).**

P.5 Obtener la variación en la energía libre ΔG de la mezcla ideal de gases ideales siguiente: 8 moles de N_2 , 2 moles de O_2 , y 0,5 moles de vapor de H_2O a 313,15 K y 1 atm. NOTA: $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol.K})$. Resultado redondeado a cuatro decimales. **(1 punto).**

P.6 Para el Ar en la isobara 8 MPa (8×10^6 Pa) se dispone de los siguientes datos experimentales a dos temperaturas:

$$U(300\text{K}) = 6732 \text{ J/mol}$$

$$H(300\text{K}) = 9130 \text{ J/mol}$$

$$S(300\text{K}) = 118,7 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_v(300\text{K}) = 13,00 \text{ J/(mol.K)}; \quad C_v(310\text{K}) = 12,97 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(300\text{K}) = 24,87 \text{ J/(mol.K)}; \quad C_p(310\text{K}) = 24,52 \text{ J/(mol.K)}$$

A) Calcular para el estado termodinámico a 300 K: a1) Las energías libres (por mol) de Helmholtz F y de Gibbs G ; a2) La densidad ρ en mol/L y en kg/m^3 . B) Si se calienta reversiblemente un mol de Ar desde 300 K a 310 K, ¿qué variación de entropía es mayor y en qué cantidad: la del proceso a volumen constante o la del proceso a presión constante? Suponer los calores específicos respectivos con dependencia lineal de la temperatura: $C = a + bT$.

NOTAS: 1 $\text{bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N/m}^2$; Ar: 39,948 g/mol. Resultados numéricos de a.2) y B) redondeados a cuatro decimales. **(2,5 puntos)**

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

P.7 Se desea rebajar 4,5 K el punto de congelación de 1 kg de H₂O ($T_f = 273,15\text{K}$). Se dispone de tres posibles solutos para ello, a) glicerina, b) etanol, y c) 1-propanol. A) Supuesto que las disoluciones respectivas son suficientemente diluidas y que el comportamiento es ideal (se desprecian todas las desviaciones de idealidad existentes), ¿qué cantidad (en g) puede estimarse como necesaria, con cada uno de estos solutos por separado, para conseguirlo? B) Escribir la *forma general* de la ecuación de Gibbs-Duhem en función de las actividades que sería necesario utilizar si se consideraran disoluciones reales, identificando todas las variables/parámetros que intervengan.

NOTAS: Pesos moleculares (g/mol): 18,016 (H₂O); 92,09 (glicerina); 46,07 (etanol); 60,11 (1-propanol). Calor de fusión: $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = 6009,48\text{ J/mol}$. $R = 8,3145\text{ J/(mol.K)}$. Resultados redondeados a cuatro decimales. El apartado B) puntúa con 1/5 del total de este problema. **(2,5 puntos)**.