

Notas de resolución
 Termodinámica Química
 2º Grado en Química UNED
Examen de Febrero 2S-N
 Luis M. Sesé (Coordinador)

P.1

Energía libre Helmholtz: $F = U - TS$, $dF = -SdT - pdV$

U = energía interna, T= temperatura absoluta,etc.

En el equilibrio a T y V constantes, F alcanza un valor mínimo (en general también deben mantenerse constantes los desplazamientos asociados con los posibles trabajos). “Similar” a lo estudiado en la mecánica (mínimos de energía potencial).-Ver Cap.5 del texto base-

P.2

Se trata de la energía interna U. La composición es fija y (derivadas parciales todas a V constante):

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} \right)_V = \left\{ \begin{array}{l} T = 1/z \\ dT/dz = -1/z^2 = -T^2 \end{array} \right\} = \left(\frac{\partial(zF)}{\partial(z)} \right)_V = F + z \frac{\partial F}{\partial z} = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{dT}{dz}$$

Como $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$, se sigue directamente que la expresión pedida es

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} \right)_V = F + TS = U$$

F= energía libre Helmholtz, U= energía interna,etc.

(Cap. 5)

P.3

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \rightarrow C_V - C_V^0 = \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{V,vdW} dV$$

miembro de la ecuación anterior son nulos, pues $C_V^0(g.ideal) = \text{constante}$ y su derivada con V es nula (-ver Caps. 6 y del texto base; vdW=van der Waals). Operando la derivada se tiene entonces que

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{V,vdW} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,vdW} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{R}{V-b} \right)_{V,vdW} = 0 \rightarrow C_{V,vdW} = C_{V,ideal}^0$$

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**



$$0,999503 = 1 + B'_2 + B'_3 \quad B'_2(T) = -5 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1} = -\frac{1}{1962} \text{ bar}^{-1}$$

$$0,9953 = 1 + 10B'_2 + 100B'_3 \rightarrow B'_3(T) = +3 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2} = +\frac{1}{320787} \text{ bar}^{-2}$$

P.5

Adiabática reversible del gas ideal: $PV^\gamma = \text{constante} \rightarrow P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$

Calculando V_i con la ecuación del estado

$$V_f = \left(\frac{P_i}{P_f}\right)^{1/\gamma} V_i = \left(\frac{30}{0,1}\right)^{3/5} \quad 0,8205 = 25,1392 \text{ L/mol}$$

$$T_f = \frac{P_f V_f}{R} = 30,6389 \text{ K}$$

Cambios:

Propiedad	Inicial	Final
P/atm	30	0,1
V/(L/mol)	0,8205	25,1392
T(K)	300	30,6389

$\Delta S = 0$, no hay cambios en la entropía.

(Cap. 4)

P.6 Este sistema NO es ideal.

a) $F = U - TS = -44367 \text{ J/mol}$; $G = H - TS = -41040 \text{ J/mol}$

b) $V = \frac{H - U}{P} = 8,3175 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{mol} \rightarrow \rho = \frac{1}{V} = \frac{4000}{3327} = 1,20 \text{ mol/L} \equiv \frac{53264}{1109} = 48,03 \text{ kg/m}^3$

c) $\kappa_T = \frac{C_p}{C_v \rho w_s^2} = \frac{21,79 \times 1109}{12,65 \times 53264 \times 379,1^2} = 2,49549615 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \equiv 0,024955 \text{ bar}^{-1}$

(Similar al problema propuesto en la PEC).

P.7

a) Número de moles en equilibrio ($n =$ número inicial de moles de Cl_2):

$$n_{\text{Cl}_2} = n(1 - \alpha); \quad n_{\text{Cl}} = 2n\alpha; \quad n_{\text{total}} = n(1 + \alpha)$$

$$K_p(T) = \frac{P_{\text{Cl}}^2}{P_{\text{Cl}_2}} = \frac{x_{\text{Cl}}^2}{x_{\text{Cl}_2}} P_{\text{tot}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_{\text{tot}} = \frac{4 \times 0,19^2}{1 - 0,19^2} \times 5 = 0,7490403569 \rightarrow 0,74904$$

b) $\Delta G^0 = -RT \ln K_p = 39,66933 \text{ atm.L/mol} \equiv 4019,87339 \text{ J/mol}$

c) $\rho = \frac{m}{V} = \frac{n(1 - \alpha)M_{\text{Cl}_2} + 2n\alpha M_{\text{Cl}}}{V} = \frac{n}{V} M$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99