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):

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

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

$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \rightarrow C_V - C_V^0 = \int_\infty^V T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{V,vdW} dV$, los términos no escritos en el segundo 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

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

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

P.4
Hay que resolver un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas
$Z = 1 + B_2'P + B_3'P^2$

L. M. Sesé, Dept. CC y TF Fisicoquímicas, UNED

$$\left.\begin{array}{l} 0,999503 = 1 + B_2' + B_3' \\ 0,9953 = 1 + 10B_2' + 100B_3' \end{array}\right\} \rightarrow \begin{array}{l} B_2'(T) = -5.10^{-4}\, atm^{-1} = -\dfrac{1}{1962}\, bar^{-1} \\ B_3'(T) = +3.10^{-6}\, atm^{-2} = +\dfrac{1}{320787}\, bar^{-2} \end{array}$$

P.5

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

Calculando Vi con la ecuación del estado

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

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

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) $F = U - TS = -44367 J/mol; \quad G = H - TS = -41040\, J/mol$

b) $V = \dfrac{H-U}{P} = 8,3175\times10^{-4}\, m^3/mol \rightarrow \rho = \dfrac{1}{V} = \dfrac{4000}{3327} = 1,20\, mol/\text{L} \equiv \dfrac{53264}{1109} = 48,03\, kg/m^3$

c) $\kappa_T = \dfrac{C_P}{C_V \rho w_S^2} = \dfrac{21,79\times1109}{12,65\times53264\times379,1^2} = 2,49549615.10^{-7}\, Pa^{-1} \equiv 0,024955\, bar^{-1}$

(Similar al problema propuesto en la PEC).

P.7

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

$n_{Cl_2} = n(1-\alpha); \quad n_{Cl} = 2n\alpha; \quad n_{total} = n(1+\alpha)$

$$K_P(T) = \frac{P_{Cl}^2}{P_{Cl_2}} = \frac{x_{Cl}^2}{x_{Cl_2}} P_{tot} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{tot} = \frac{4\times0,19^2}{1-0,19^2}\times5 = 0,7490403569 \rightarrow 0,74904$$

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

c) $\rho = \dfrac{m}{V} = \dfrac{n(1-\alpha)M_{Cl_2} + 2n\alpha M_{Cl}}{V} = \dfrac{n}{V} M_{Cl2}$

$$PV = n(1+\alpha)RT = \frac{m}{M_{Cl_2}}(1+\alpha)RT$$

$$\rho = \frac{PM_{Cl_2}}{(1+\alpha)RT} = 2,170164056\, g/\text{L} \rightarrow 2,17016\,\text{g/L}$$

(Cap. 11; similar a ejercicio A11.4)

L. M. Sesé. Dept. CC. y TT. Fisicoquímicas, UNED