

# Exámenes Finales

## Exámen Mayo 2022:

1. (1 punto) Cierta cantidad de gas perfecto diatómico sufre una expansión cuasiestática siguiendo una línea recta de pendiente  $-\alpha$  en un diagrama  $p$ - $V$  desde unas condiciones iniciales  $(p_A, T_A)$ . Determine el calor puesto en juego en función del volumen  $V$  del gas. El calor a lo largo de todo el proceso indicado ¿es absorbido o cedido por el gas?

$$pV = nRT \quad c_v = \frac{5}{2}R \quad c_p = \frac{7}{2}R$$



$$p = a + bV \quad p_A = a - \alpha V_A \rightarrow a = p_A + \alpha V_A \quad p = p_A + \alpha(V_A - V)$$

$$dU = dQ - p dV \rightarrow dQ = dU + p dV = n c_v dT + p dV$$

$$pV = nRT \rightarrow d(pV) = nR dT \quad dU = n c_v dT = \frac{c_v}{R} d(pV)$$

$$pV = aV + bV^2 \rightarrow d(pV) = (a + 2bV) dV$$

$$dQ = \frac{c_v}{R} (a + 2bV) dV + (a + bV) dV = \left[ \frac{5}{2} a + 5bV + a + bV \right] dV = \left[ \frac{7}{2} a + 6bV \right] dV$$

$$Q = \int_{V_A}^V \left[ \frac{7}{2} a + 6bV \right] dV$$

$$\frac{7}{2} a = -6bV_0 \rightarrow V_0 = -\frac{7}{12} \frac{a}{b}$$

$$V_0 = \frac{7}{12} \frac{p_A + \alpha V_A}{\alpha}$$

$$Q = \int_{V_A}^{V_0} \left[ \frac{7}{2} a + 6bV \right] dV + \int_{V_0}^V \left[ \frac{7}{2} a + 6bV \right] dV =$$

$$Q^+ = \frac{7}{2} a \left( -\frac{7}{12} \frac{a}{b} \right) + 3b \left( -\frac{7}{12} \frac{a}{b} \right)^2 - \frac{7}{2} a V_A - 3b V_A^2 =$$

$$= \frac{49}{24} \frac{(p_A + \alpha V_A)^2}{\alpha} + \frac{447}{144} \frac{(p_A + \alpha V_A)^2}{\alpha} - \frac{7}{2} (p_A + \alpha V_A) V_A - 3\alpha V_A^2 = \frac{49}{16} \frac{(p_A + \alpha V_A)^2}{\alpha} - \frac{7}{2} p_A - \frac{13}{2} \alpha V_A^2$$

$Q^-$  misma integración que en el anterior

2. (1 punto) Un mol de un gas real cuyo comportamiento está bien representado por la ecuación de van der Waals, experimenta una expansión isotérmica reversible desde un volumen inicial  $V_i$  hasta un volumen final  $V_f$ . La energía térmica puesta en juego en este proceso es a) nula, b) positiva, c) negativa.

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad V_i \rightarrow V_f$$

$$dU = dQ + dW = T dS - p dV \quad dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad dS = \frac{R}{v-b} dV \rightarrow T dS = \frac{RT}{v-b} dV \rightarrow Q = RT \ln \left( \frac{V_f - b}{V_i - b} \right)$$

Expansión implica  $V_f > V_i \rightarrow Q > 0$  La energía térmica puesta en juego es positiva b)

3. (2 puntos) Las presiones de vapor de cierta sustancia vienen dadas por

$$\ln(p_{\text{atm}}) = 17.1372 - \frac{4516.28}{T} \quad (1)$$

$$\ln(p_{\text{atm}}) = 13.0731 - \frac{3516.01}{T} \quad (2)$$

$$\ln(p) = 17.1372 - \frac{4516.28}{T}$$

$$T = 240 \text{ K}$$

$$\ln(p) = 13.0731 - \frac{3516.01}{T}$$

$$\Delta V_f = (V_e - V_s) = -20 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

¿Cuál de estas expresiones corresponde al equilibrio con la fase sólida? ¿A qué presión fundirá esta sustancia a 240 K? Al fundirse la sustancia sufre una contracción de volumen de  $20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Se corresponde la primera expresión con el equilibrio en fase sólida.

# Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{L}{T \Delta V}$$

$$\frac{d(\ln(p))}{dT} = \frac{d \ln(p)}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \longrightarrow \frac{dp}{dT} = -\frac{p}{T^2} 4516,28 = -\frac{4516,28}{T^2} e^{13,4322 - \frac{4516,28}{T}}$$

$$\frac{dp}{dT} = -0,015 \quad \text{Está bien hecho en la página 15}$$

4. (2 puntos) El potencial de reacción estándar para las reacciones de formación del etano ( $C_2H_6$ ) y del etileno ( $C_2H_4$ ) son, respectivamente:

$$\Delta \tilde{G}_1^{\circ} (J/mol) = -104082 + 213'18T \quad (3)$$

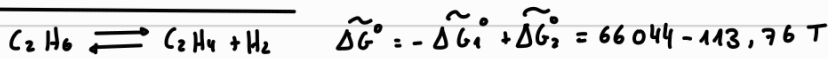
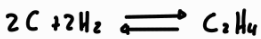
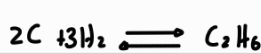
$$\Delta \tilde{G}_1^{\circ} (J/mol) = -104082 + 213,18T \quad C_2H_6$$

$$\Delta \tilde{G}_2^{\circ} (J/mol) = -38038 + 79,42T \quad C_2H_4$$

$$\Delta \tilde{G}_2^{\circ} (J/mol) = -38038 + 79'42T \quad (4)$$

$$T = 700 \text{ K} \quad p = 1 \text{ bar}$$

¿Cuál será el grado de disociación del etano a 700 K y 1 bar, según la reacción gaseosa  $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$ ? La reacción de disociación indicada ¿es exotérmica o endotérmica? ¿El % de disociación será mayor o menor que el anterior si las condiciones son 2 bar y 700 K?



$$\ln(k_p) = -\frac{\Delta \tilde{G}^{\circ}}{RT} \longrightarrow k_p = 1,02 \quad k_p = \prod p_{w_i}^{v_i} = \prod (x_i p)^{v_i} = p^{\Delta \nu} \prod x_i^{v_i} = p^{\Delta \nu} k_c$$

$$k_p = p \frac{x_2 x_3}{x_1} \quad C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 \quad n_r = n^{\circ} + \xi \quad x_1 = \frac{n^{\circ} - \xi}{n^{\circ} + \xi} \quad x_2 = x_3 = \frac{\xi}{n^{\circ} + \xi}$$

$$\begin{matrix} n^{\circ} & & 0 & 0 \\ n^{\circ} - \xi & & \xi & \xi \end{matrix}$$

$$k_p = p \frac{\xi^2}{(n^{\circ} - \xi)(n^{\circ} + \xi)} = p \frac{\xi^2}{n^{\circ 2} - \xi^2} \longrightarrow k_p n^{\circ 2} - k_p \xi^2 = p \xi^2 \longrightarrow \xi^2 = \frac{k_p n^{\circ 2}}{p + k_p} \longrightarrow \xi = 0,72 n^{\circ}$$

$$\alpha = \frac{\xi}{n^{\circ}} = 0,72 \longrightarrow \alpha = 72\%$$

$$\frac{\partial \ln(k_p)}{\partial T} = \frac{\partial (\Delta \tilde{G}^{\circ} / RT)}{\partial T} = -\frac{\Delta \tilde{H}^{\circ}}{RT^2} \longrightarrow \frac{\partial (\Delta \tilde{G}^{\circ} / T)}{\partial T} = -\frac{\Delta \tilde{H}^{\circ}}{T^2} \longrightarrow -\frac{66044}{T^2} = -\frac{\Delta \tilde{H}^{\circ}}{T^2} \longrightarrow \Delta \tilde{H}^{\circ} = 66044 \text{ J/mol} > 0$$

endotérmica

$$\xi(2 \text{ bar}) < \xi(1 \text{ bar}) \longrightarrow \alpha(2 \text{ bar}) < \alpha(1 \text{ bar})$$

5. (1 punto) En el desarrollo de la TPI lineal:

a) la matriz de los coeficientes fenomenológicos ¿es simétrica? ¿Tiene todos sus elementos positivos?

b) ¿Cuál es la ecuación de balance? Indica el significado de cada uno de sus componentes (NOTA: este apartado b) está escrito de memoria, puede que no se formule exactamente así en el examen).

$$\text{Sabemos que } \left. \begin{matrix} \sigma_s = \sum_i J_i F_i \\ J_i = \sum_k L_{ik} F_k \end{matrix} \right\} \sigma_s = \sum_{i,k} L_{ik} F_i F_k$$

en donde  $L_{ik}$  son los coeficientes cinéticos o fenomenológicos y  $F_i, F_k$  son las fuerzas generalizadas asociadas a ellos, o dicho más propiamente, asociados a los flujos que correspondan.

Si el proceso es irreversible, el término de producción de entropía en el interior del volumen local, por unidad de volumen y de tiempo,  $\sigma_s$  debe ser positivo. Para que esto ocurra

la forma cuadrática  $\sum_{i,k} L_{ik} F_i F_k$  debe ser definida positiva, lo que implica que los términos de la diagonal principal de la matriz de coeficientes  $\{L_{ik}\}$  deben ser positivos.

Así pues  $L_{ii} > 0$ . Sin embargo, los coeficientes fenomenológicos de acoplamiento,  $L_{ik} \text{ } i \neq k$ , pueden ser positivos o negativos.

Según la relación de reciprocidad de Onsager  $L_{ik} = L_{ki}$ , para una elección conveniente de los flujos, lo que nos indica que la matriz de coeficientes fenomenológicos es simétrica.

b)  $\frac{\partial x}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_x + \sigma_x$  Ecuación de balance

$x$  es el valor específico de la magnitud extensiva  $X$  referido a la unidad de volumen, siendo  $X$  la magnitud objeto de estudio para el sistema dado.

$\frac{\partial x}{\partial t}$  representa la variación temporal local

$\vec{J}_x$  representa el flujo de la magnitud  $x$  a través de la superficie frontera por unidad de superficie y unidad de tiempo, es decir, la velocidad de transporte de la magnitud  $x$  por unidad de superficie a través de la frontera.

$\sigma_x$  representa las fuentes que generan la magnitud  $x$  en el interior del sistema.

6. (2 puntos) La presión de vapor del cesio, Cs, a 770 K es  $1.1 \cdot 10^4$  Pa y el diámetro de sus moléculas es 5.4 Å. Esta sustancia está contenida en un recipiente cúbico de 5 cm de lado.

- ¿Cuál es la probabilidad de que los átomos atraviesen la longitud del recipiente sin sufrir ninguna colisión?
- ¿Cuál es la frecuencia de colisión, en el interior del recipiente, de un átomo de Cs?
- ¿Cuál es la frecuencia de colisión de los átomos en el interior del recipiente?
- ¿Qué % de átomos de Cs tienen velocidad superior a la más probable?

$M(\text{Cs}) = 132.91$  g/mol.

$M(\text{Cs}) = 132.91$  g/mol     $T = 770$  K     $p = 1.1 \cdot 10^4$  Pa

$d = 5.4$  Å =  $5.4 \cdot 10^{-10}$  m     $l = 5$  cm  $\rightarrow V = 125$  cm<sup>3</sup>

a)  $\frac{N}{N_0} = e^{-r/\lambda}$      $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}$      $\sigma = \pi d^2$      $n = \frac{N}{V} = \frac{p N_A}{RT}$      $\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 p N_A} = 7.456 \cdot 10^{-3}$   
 $e^{-0.005/7.456 \cdot 10^{-3}} \approx 0\%$  Es prácticamente que ninguno lo consiga atravesar.

b)  $Z_1(t) = \sqrt{2} \sigma n \langle v \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \frac{p N_A}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 4.1646 \cdot 10^8$  s<sup>-1</sup>

c)  $Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 \langle v \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma n^2 \langle v \rangle = \frac{1}{2} Z_1(t) \frac{N}{V} = \frac{1}{2} Z_1(t) \frac{p N_A}{RT} = 2.43 \cdot 10^{22}$  m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>  
 $Z_{11} \cdot V = 2.038 \cdot 10^{28}$  s<sup>-1</sup>

d)  $v_m = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \frac{N_{v>v_m}}{N} = 1 - \frac{N_{0 \rightarrow v_m}}{N}$   
 $\frac{N_{0 \rightarrow v_m}}{N} \rightarrow \int_0^{v_m} \frac{dN}{N} = \int_0^{v_m} \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-Bv^2} dv = 4\pi \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{v_m} v^2 e^{-Bv^2} dv$   
 $\int_0^{v_m} v^2 e^{-Bv^2} dv = \left[ Bv^2 = x^2 \quad v = \frac{x}{\sqrt{B}} \quad dv = \frac{1}{\sqrt{B}} dx \right] = \int_0^1 \frac{x^2}{B} \frac{1}{\sqrt{B}} e^{-x^2} dx = \frac{1}{B^{3/2}} \int_0^1 x^2 e^{-x^2} dx = \left[ \begin{matrix} u=x & du=dx \\ dv=x e^{-x^2} & v=-\frac{1}{2} e^{-x^2} \end{matrix} \right]$

$= \frac{1}{B^{3/2}} \left[ -\frac{1}{2e} + \frac{1}{2} \int_0^1 e^{-x^2} dx \right] = \frac{1}{B^{3/2}} \left( -\frac{1}{2e} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \text{Ferr}(1) \right)$

$\frac{N_{0 \rightarrow v_m}}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{4} \text{Ferr}(1) - \frac{1}{2e} \right) = \text{Ferr}(1) - \frac{2}{e\sqrt{\pi}} = 0.4276$

$\frac{N_{v_m \rightarrow \infty}}{N} = 1 - 0.4276 = 57.24\%$

# Examen Junio 2019:

1. [2 puntos] Dos gases diatómicos diferentes ( $n_1=1$  mol,  $n_2=3$  mol) inertes entre sí, que se comportan como gases perfectos, ocupan sendos compartimentos de un recipiente, estando ambos gases a la misma presión y temperatura. Si se retira el tabique que los separa manteniendo constante la temperatura, la variación de entropía del sistema es: a) 0, b)  $-18,70$  J/mol.K, c)  $18,70$  J/mol.K

$n_1 = 1$  mol     $n_2 = 3$  mol  
 $p_1 = p_2$      $T_1 = T_2$      $T = cte$   
 $V_1 + V_2 = V$

$n_1$	$n_2$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dU = dU_1 + dU_2$$

$$dU_1 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 \quad dU_2 = T_2 dS_2 - p_2 dV_2$$

$$dU_3 = T_3 dS_3 - p dV \quad p_1 V_1 = n_1 R T_1$$

∃ equilibrio mecánico → la presión no varía

$$(n_1 + n_2)_{inicial} = (n_1 + n_2)_{final}$$

$$\frac{pV_1}{RT} + \frac{pV_2}{RT} = \frac{p_m V}{RT} = \frac{p_m (V_1 + V_2)}{RT} \rightarrow p = p_m$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp \rightarrow S = S_0 + C_p \ln(T) - nR \ln(p)$$

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial} = S_m - S_i$$

Inicialmente  $S_i = S_{01} + C_p \ln(T) - n_1 R \ln(p) + S_{02} + C_p \ln(T) - n_2 R \ln(p)$

Para expresar  $S_m$  se emplea el teorema de Gibbs

$$S_m = S_{01} + n_1 C_p \ln(T) - n_1 R \ln(p_1') + S_{02} + n_2 C_p \ln(T) - n_2 R \ln(p_2')$$

$$\Delta S = -n_1 R \ln(p_1') - n_2 R \ln(p_2') + n_1 R \ln(p) + n_2 R \ln(p) \quad p_1' = x_1 p \quad p_2' = x_2 p$$

$$\Delta S = -n_1 R \ln(x_1) - n_2 R \ln(x_2) = 18,70 \text{ J/mol}$$

2. [2 puntos] La presión de vapor de cierta sustancia líquida viene dada por

$$\ln p = 15,874 - \frac{2911,32}{T - 56,51}$$

expresando  $p$  en mmHg y  $T$  en K. Calcular la variación de entalpía molar cuando cierta cantidad de dicha sustancia pasa de un estado inicial A (760 mmHg, 25 °C) a un estado final B (400 mmHg, 110 °C). A presión normal  $C_{p,liq}$  (J/mol.K) =  $236,50 - 0,606T + 24,16 \cdot 10^{-4} T^2 - 17,43 \cdot 10^{-7} T^3$ ,  $C_{p,vapor} = 7R/2$  y puede considerarse constante.

$$\ln(p) = 15,874 - \frac{2911,32}{T - 56,51}$$

A → B

A: ( $p=760$  mmHg,  $T=25^\circ\text{C}$ )    B: ( $p=400$  mmHg,  $T=110^\circ\text{C}$ )

$$C_{p,liq} = 236,50 - 0,606T + 24,16 \cdot 10^{-4} T^2 - 17,43 \cdot 10^{-7} T^3 \quad C_{p,vap} = \frac{7}{2} R$$

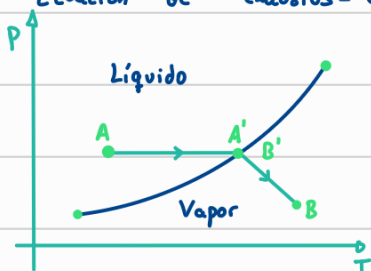
Primero comprobamos en que estado de agregación se encuentra la sustancia en A y B

$$\ln(760) = 15,874 - \frac{2911,32}{T - 56,51} \rightarrow T - 56,51 = \frac{-2911,32}{\ln(760) - 15,874} \rightarrow T = 371,56 \text{ K}$$

En el estado A se encuentra en fase líquida

$$\ln(400) = 15,874 - \frac{2911,32}{T - 56,51} \rightarrow T = 351,10 \text{ K} \rightarrow \text{B está en fase vapor}$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron:  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{L}{T \Delta V}$



A (760 mmHg; 298,15 K)    A' (760 mmHg; 371,56 K) liq.

B' (760 mmHg; 371,56 K) vap.    B (400; 383,15 K)

Dado que la entalpia es función de estado, para calcular  $\Delta t$  vamos a través de los siguientes procesos  $A \rightarrow A' \rightarrow B' \rightarrow B$

$$\Delta h_{AB} = \Delta h_{AA'} + \Delta h_{A'B'} + \Delta h_{B'B} = \Delta h_{AA'} + l_v + \Delta h_{B'B}$$

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad \Delta h_{AA'} = \int_{T_A}^{T_{A'}} c_{p, \text{liq}} dT = \int_{298,15}^{371,6} (236,5 - 0,606T + 24,16 \cdot 10^{-4} T^2 - 17,43 \cdot 10^{-7} T^3) dT =$$

$$= \left[ 236,5 T - \frac{0,606}{2} T^2 + 24,16 \cdot 10^{-4} \frac{T^3}{3} - 17,43 \cdot 10^{-7} T^4 \right]_{298,15}^{371,6}$$

$$= 236,5 \cdot 371,6 - \frac{0,606}{2} 371,6^2 + \frac{24,16 \cdot 10^{-4}}{3} 371,6^3 - 17,43 \cdot 10^{-7} \cdot 371,6^4 - 236,5 \cdot 298,15 + \frac{0,606}{2} 298,15^2 - \frac{24,16 \cdot 10^{-4}}{3} 298,15^3 + 17,43 \cdot 10^{-7} \cdot 298,15^4 = 22445,23 \text{ J/mol} //$$

$$\frac{d \ln(p)}{dT} = \frac{d \ln(p)}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln(p)}{dT}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T(v_v - v_l)} \quad \text{admitiendo } v_v \gg v_l \text{ (lejos del punto C) y teniendo en cuenta la ecuación de los gases ideales}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T} \frac{p}{RT} \quad \left. \begin{array}{l} \frac{l_v}{RT^2} = \frac{2911,32}{(T-56,54)^2} \rightarrow l_v = 33650,37 \frac{\text{J}}{\text{mol}} // \\ p \frac{d \ln(p)}{dT} = p \frac{2911,32}{(T-56,54)^2} \end{array} \right\}$$

$$\Delta h_{B'B} = \int_{T_B'}^{T_B} c_p dT = c_p \Delta T = 337,1 \text{ J/mol} // \quad \Delta h_{AB} = 56432,7 \text{ J/mol}$$

3. [2 puntos] A 2000 K y 1,013 · 10<sup>5</sup> Pa, el vapor de agua se encuentra disociado en un 0,53%. A 2100 K y la misma presión, se encuentra disociado un 0,88%. Calcular la entalpia de reacción estándar.

$$T_1 = 2000 \text{ K} \quad p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad \alpha_1 = 0,53 \%$$

$$T_2 = 2100 \text{ K} \quad p_2 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad \alpha_2 = 0,88 \%$$

$$\ln(k_p) = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad \frac{\partial \ln(k_p)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\alpha = \frac{n_1^\circ - n_1^\circ + \xi}{n_1^\circ} = \frac{\xi}{n_1^\circ} \rightarrow \xi = \alpha n_1^\circ$$

$$\text{Caso de } T = 2000 \text{ K} \quad \xi = 0,0053 n_1^\circ \quad n_r = n^\circ - \xi + \xi + \frac{\xi}{2} = n^\circ + \frac{\xi}{2} = 1,00265 n^\circ$$

$$x_1 = \frac{n_1^\circ - \xi}{1,00265 n^\circ} = 0,99 \quad x_2 = 0,00579 \quad x_3 = 0,00264$$

$$k_p = p^{\Delta \nu} \prod x_i^{\nu_i} \quad k_p(2000 \text{ K}) = \frac{x_2 \sqrt{x_3}}{x_1} = 2,746 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Caso de } T = 2100 \text{ K} \quad \xi = 0,0088 n_1^\circ \quad n_r = 1,0044 n^\circ$$

$$x_1 = 0,99669 \quad x_2 = 0,00876 \quad x_3 = 0,00438 \quad k_p(2100 \text{ K}) = 5,874 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\partial \ln(k_p)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \rightarrow \ln\left(\frac{k_p(2100 \text{ K})}{k_p(2000 \text{ K})}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{2100} + \frac{1}{2000}\right) \rightarrow \Delta H^\circ = 266,391 \text{ kJ/mol}$$

4. [1 punto] Se construye un termopar con dos metales diferentes. El coeficiente Thomson de cada uno de dichos metales es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Si una soldadura del termopar se mantiene a 0 °C y la otra a t °C, deducir la expresión para la f.e.m. generada en el termopar,  $\varepsilon = \varepsilon(t)$ .

$$\varepsilon_{AB} \propto T \quad T_1 = 0^\circ \text{C} \quad T_2 = t^\circ \text{C}$$

$$\varepsilon = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{AB} dT \quad z = T \frac{d\alpha}{dT} \quad z = CT \quad CT = T \frac{d\alpha}{dT} \rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = C = \frac{d\alpha}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \alpha_{AB} = \frac{d\varepsilon}{dt} \rightarrow \frac{d\varepsilon_{AB}}{dt} = \alpha_{AB} = \alpha_B - \alpha_A \quad \alpha = (T + D)$$

$$\alpha_A = C_A T + D_A \quad \alpha_B = C_B T + D_B$$

$$\varepsilon = \int_{T_A}^{T_2} [(C_B - C_A) T + D_B - D_A] dT = \frac{C_A - C_B}{2} t^2 + (D_B - D_A) t = b t^2 + a t //$$

5. [2 puntos] Teniendo en cuenta la distribución de velocidades de Maxwell, determinar la fracción de moléculas de un gas de masa molar  $M$  que, a determinada temperatura  $T$ , tienen velocidades comprendidas en un intervalo  $\pm 10\%$  de la velocidad más probable. ¿Cuál será dicha fracción a la temperatura  $1.5 T$ ?

$$v_m = \sqrt{\frac{1}{B}}$$

$$v \in [0,9 v_m ; 1,1 v_m] \quad \frac{N_{0,9 v_m \rightarrow 1,1 v_m}}{N} = \frac{N_{0 \rightarrow 1,1 v_m}}{N} - \frac{N_{0 \rightarrow 0,9 v_m}}{N}$$

$$\frac{N_{0 \rightarrow 1,1 v_m}}{N} = \int_0^{1,1 \sqrt{1/B}} \frac{dN_v}{N} = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^{1,1 \sqrt{1/B}} v^2 e^{-Bv^2} dv$$

$$= \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^{1,1} \frac{x^2}{B^{3/2}} e^{-x^2} dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1,1} x^2 e^{-x^2} dx = \left[ \begin{matrix} u=x & du=dx \\ dv=x e^{-x^2} & v=-\frac{1}{2} e^{-x^2} \end{matrix} \right] = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{1,1}{2} e^{-1,1^2} + \frac{1}{2} \int_0^{1,1} e^{-x^2} dx \right] =$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{4} \text{Ferr}(1,1) - \frac{1,1}{2} e^{-1,1^2} \right) = \text{Ferr}(1,1) - \frac{2 \cdot 1,1}{\sqrt{\pi}} e^{-1,1^2} = 0,5101$$

$$\frac{N_{0 \rightarrow 0,9 v_m}}{N} = \text{Ferr}(0,9) - \frac{2 \cdot 0,9}{\sqrt{\pi}} e^{-0,9^2} = 0,3451 \quad \frac{N_{0,9 v_m \rightarrow 1,1 v_m}}{N} = 0,165 = 16,5\%$$

Para  $1,5 T$  será la misma fracción ya que no depende de  $T$

6. [1 punto] El calor específico isocórico molar de un gas tiene un valor de  $20,79 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . ¿cuáles son los tipos de energía que contribuyen a dicho calor molar: a) sólo traslación; b) sólo traslación y rotación; c) traslación, rotación y vibración.

$$C_p = 20,79 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$C_v = \frac{f}{2} R \longrightarrow f = \frac{2C_v}{R} = 5 \text{ grados de libertad}$$

3 grados de libertad se corresponden con la traslación. Los otros dos se corresponden con la rotación. Respuesta b)

## Examen Mayo 2017:

1. [1 punto] Se mezclan 1 mol de un gas perfecto con 2 moles de otro gas perfecto, ambos gases están a  $300 \text{ K}$  y son inertes entre sí: a) el volumen inicial de cada uno es de 5 litros y la mezcla ocupa 5 litros y está a la misma temperatura; b) la presión inicial de cada uno es de  $1 \text{ atm}$  y la mezcla está a  $1 \text{ atm}$  y a la misma temperatura. Calcular la variación de entropía para cada uno de dichos procesos.

$$T = 300 \text{ K} \quad n_1 = 1 \text{ mol} \quad n_2 = 2 \text{ mol}$$

a)  $V_1^0 = 5 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = V_2^0 = V$

La mezcla se produce de forma

isoterma e isocora

$$\begin{array}{|c|c|} \hline n_1 & T \\ \hline V_1^0 & \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline n_2 & T \\ \hline V_2^0 & \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|} \hline n_1+n_2 & T \\ \hline V & \\ \hline \end{array}$$

$$\Delta S^M = S_{\text{mezcla}} - (S_1 + S_2)_{\text{iniciales}}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \longrightarrow S = S_0 + n C_v \ln(T) + n R \ln(V)$$

$$\left. \begin{array}{l} S_{\text{mezcla}} = (S_{O_1} + n_1 C_v \ln(T) + n_1 R \ln(V)) + (S_{O_2} + n_2 C_v \ln(T) + n_2 R \ln(V)) \\ S_1 = S_{O_1} + n_1 C_v \ln(T) + n_1 R \ln(V) \quad S_2 = S_{O_2} + n_2 C_v \ln(T) + n_2 R \ln(V) \end{array} \right\} \Delta S^M = 0$$

b)  $p'' = p_1 = p_2 = 1 \text{ atm} \quad p_1' = x_1 p'' = \frac{1}{3} p'' \quad p_2' = x_2 p'' = \frac{2}{3} p''$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \longrightarrow S = S_0 + n C_p \ln(T) - n R \ln(p)$$

$$S_1 = S_{O_1} + n_1 C_p \ln(T) - n_1 R \ln(p) \quad S_2 = S_{O_2} + n_2 C_p \ln(T) - n_2 R \ln(p)$$

$$S_{mezcla} = (S_{O_2} + n_1 c_p \ln(T) - n_1 R \ln(p_1)) + (S_{O_2} + n_2 c_p \ln(T) - n_2 R \ln(p_2))$$

$$\Delta S^m = -n_1 R \ln\left(\frac{p}{3}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{2p}{3}\right) + n_1 R \ln(p) + n_2 R \ln(p) = -n_1 R \ln\left(\frac{1}{3}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{2}{3}\right)$$

$$\Delta S^m = 15,868 \text{ J/K}$$

2. [1 punto] Un gas obedece la ecuación térmica de estado  $p(v-b)=RT$ . Dicho gas sufre un proceso de estrangulación adiabática desde 4 atm a 1 atm ¿qué variación de temperatura experimenta?. Para este gas  $b = 0,039523 \text{ l/mol}$ ,  $c_v = 5R/2$  y  $c_p = 7R/2$ .

$$p(v-b) = RT \quad p_1 = 4 \text{ atm} \quad p_2 = 1 \text{ atm}$$

$$b = 0,039523 \text{ l/mol} \quad c_v = \frac{5}{2} R \quad c_p = \frac{7}{2} R$$

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$dH = TdS + vdp \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad v = \frac{RT}{p} + b$$

$$dH = c_p dT + \left[v - \frac{RT}{p}\right] dp \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{RT}{p} - \frac{RT}{p} + b\right) = \frac{-b}{c_p} \rightarrow \Delta T = \frac{-b}{c_p} \Delta p$$

$$\Delta T = 0,413 \text{ K}$$

3. [3 puntos] Las presiones de vapor de cierta sustancia vienen dadas respectivamente por

$$\ln p^{(s)} / (\text{Torr}) = -\frac{2906,2}{T} + 19,020$$

$$\ln p^{(l)} / (\text{Torr}) = -\frac{2595,7}{T} + 17,572$$

Si la temperatura de fusión normal es 184,55 K, determinar la variación de volumen en la fusión.

$$\ln(p^{(s)}) = -\frac{2906,2}{T} + 19,020$$

$$\ln(p^{(l)}) = -\frac{2595,7}{T} + 17,572$$

$$T = 184,55 \text{ K}$$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} = \frac{l}{T \Delta v}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{lv}}{T(v^{(l)} - v^{(g)})} \approx \frac{l_{lv}}{T v^{(g)}} \stackrel{G.I.}{=} \frac{p}{RT^2} l_{lv}$$

Esta expresión es válida para la ebullición y para la sublimación

$$\frac{d \ln(p)}{dT} = \frac{d \ln(p)}{dp} \frac{dp}{dT} = p \frac{dp}{dT} \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{sub} = 2906,2 \frac{p}{T^2} = \frac{p}{RT^2} l_{sub} \rightarrow l_{sub} = 2906,2 R \text{ J/mol}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eb} = 2595,7 \frac{p}{T^2} = \frac{p}{RT^2} l_{eb} \rightarrow l_{eb} = 2595,7 R \text{ J/mol}$$

Sabemos que en las proximidades del punto triple.

$$l_f + l_{eb} - l_{sub} = 0 \quad l_f = l_{sub} - l_{eb} = 310,5 R \text{ J/mol}$$

Las coordenadas del punto triple serán

$$-\frac{2906,2}{T_3} + 19,020 = -\frac{2595,7}{T_3} + 17,572 \rightarrow \frac{310,5}{T_3} = 1,448 \rightarrow T_3 = 214,64 \text{ K}$$

$$p = 239,86 \text{ Pa}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_f = \frac{l_f}{T \Delta v}$$

admitimos  $\Delta v \approx cte$

$$\int_{p_3}^{101325} dp = \frac{l_f}{\Delta v} \int_{T_3}^{184,55} \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta v = -0,0039 \text{ m}^3/\text{mol} \rightarrow v^{(l)} < v^{(s)} \text{ anómala}$$

4. [1 punto] En una transición de fase de un sistema multicomponente, indique si son ciertas o falsas cada una de las siguientes afirmaciones: a) si es de orden superior el potencial químico de cada componente no tiene el mismo valor en las distintas fases; b) si es de primer orden, la entropía de las distintas fases es idéntica; c) en ambos casos, van acompañadas de efecto térmico. Justifique brevemente sus respuestas.

a) Si la transición tiene lugar en el equilibrio, debe verificarse que la presión de las fases sea idéntica y lo mismo debe suceder con la temperatura y el potencial químico, con independencia del orden de transición. **FALSA**

b) En las transiciones de primer orden en equilibrio, las derivadas de primer orden del potencial de Gibbs presentan una discontinuidad a la temperatura de la transición, es decir, las magnitudes asociadas a dichas derivadas presentan un salto de fases. Así  $s = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{p,n}$  toma valores diferentes en las distintas fases. **FALSA**

c) Si se produce un salto en la entropía, como la transición es reversible (en equilibrio), podemos expresar  $\delta Q = T\delta S$ , por lo que habría asociado un calor de transición. En las de primer orden hay una discontinuidad entropía  $\rightarrow \exists$  calor de transición. En las de segundo orden (u orden superior)  $\nexists$  salto en la entropía  $\rightarrow$  no van acompañados de efecto térmico. **FALSA**

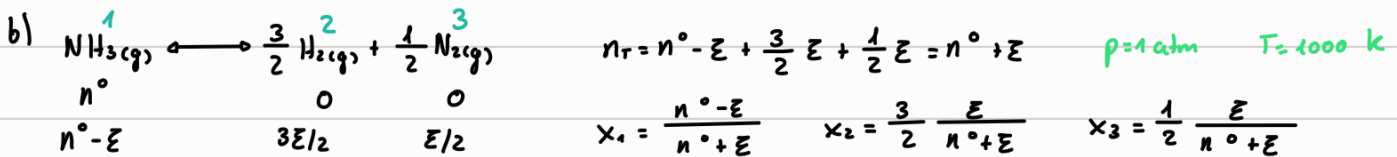
5. [3 puntos] Considérese la reacción de disociación  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$ , para la cual se verifica  $\ln K_p = -12,06 - \frac{4583}{T} + 3,749 \ln T - 1,857 \cdot 10^{-3} T + 0,118 \cdot 10^{-6} T^2$  en el intervalo 300 K a 1500 K. Determinar: a) la entalpía de reacción estándar; b) el grado de disociación a 1 atm y 1000 K.

$T_1 = 300 \text{ K} \quad T_2 = 1500 \text{ K}$

$\ln(k_p) = -12,06 - \frac{4583}{T} + 3,749 \ln(T) - 1,857 \cdot 10^{-3} T + 0,118 \cdot 10^{-6} T^2$

a)  $\frac{\partial \ln(k_p)}{\partial T} = \frac{\Delta \tilde{H}^\circ}{RT^2} \quad k_p(300 \text{ K}) = 1,504 \cdot 10^{-2} \quad k_p(1500 \text{ K}) = 17710,8$

$\ln\left(\frac{k_p(1500 \text{ K})}{k_p(300 \text{ K})}\right) = \frac{\Delta \tilde{H}^\circ}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{1500}\right) \rightarrow \Delta \tilde{H}^\circ = 50,737 \text{ kJ/mol}$



$k_p = P \frac{\xi^2}{(n^\circ + \xi)(n^\circ - \xi)} = \frac{\xi^2}{n^{\circ 2} - \xi^2} \rightarrow k_p n^{\circ 2} - k_p \xi^2 = \xi^2 \rightarrow \xi^2 = \frac{k_p n^{\circ 2}}{1 + k_p} \rightarrow \xi = \sqrt{\frac{k_p}{1 + k_p}} n^\circ$

$\frac{\partial \ln(k_p)}{\partial T} = \frac{\Delta \tilde{H}^\circ}{RT^2} \rightarrow \ln\left(\frac{k_p(1000 \text{ K})}{k_p(300 \text{ K})}\right) = \frac{\Delta \tilde{H}^\circ}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{1000}\right) \rightarrow$

$\rightarrow k_p(1000 \text{ K}) = k_p(300) \exp\left[\frac{\Delta \tilde{H}^\circ}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{1000}\right)\right] \rightarrow k_p = 2313,74$

$\xi = 0,99978 n^\circ \quad \alpha = \frac{n^\circ - n^\circ + \xi}{n^\circ} = \frac{\xi}{n^\circ} \rightarrow \alpha = 0,99978 \rightarrow \alpha = 99,978 \%$

[1 puntos] Para una sustancia paramagnética que obedece la ley de Curie-Weiss, determinar  $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p}$

Esto no lo he visto en ningún sitio de los apuntes así que supongo que ya no cae

# Examen Mayo 2016:

1. Un sistema aislado está compuesto por dos subsistemas separados entre sí. Uno de los subsistemas contiene 2 moles de He a 2 bares y 300K. El otro subsistema contiene 1 mol de Ne a 1 bar y 400K. Si se elimina el tabique de separación entre ambos subsistemas ¿cuánto varía la entropía al producirse la mezcla? El citado proceso ¿es reversible? ¿la entalpía de la mezcla es la suma de las entalpías de los gases que la componen? Considérense los gases perfectos y la mezcla ideal.

$$n_1 = 2 \text{ mol} \quad p_1 = 2 \text{ bar} \quad T_1 = 300 \text{ K}$$

$$n_2 = 1 \text{ mol} \quad p_2 = 1 \text{ bar} \quad T_2 = 400 \text{ K}$$

He	2 mol	Ne	1 mol
	2 bar		1 bar
	300 K		400 K

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp \longrightarrow$$

$$\longrightarrow S = S_0 + n c_p \ln(T) - nR \ln(p)$$

Sistema aislado con paredes rígidas y adiabáticas:  
 $W=0 \quad Q=0 \quad \Delta U=0$

$$\Delta U = n_2 C_{v2} T_f + n_1 C_{v1} T_f - n_2 C_{v2} T_2 - n_1 C_{v1} T_1 = 0 \quad C_{v1} = C_{v2} \text{ por ser gases ideales monoatómicos}$$

$$(n_2 + n_1) T_f = n_2 T_2 + n_1 T_1 \longrightarrow T_f = \frac{n_2 T_2 + n_1 T_1}{n_1 + n_2} = 333,3 \text{ K}$$

Obtenemos la presión final calculando los volúmenes

$$p_1 V_1 = n_1 R T_1 \longrightarrow V_1 = 0,02493 \text{ m}^3 \quad p_2 V_2 = n_2 R T_2 \longrightarrow V_2 = 0,03324 \text{ m}^3 \quad V_f = 0,06817 \text{ m}^3$$

$$p_f V_f = n_f R T_f \longrightarrow p_f = 142842,86 \text{ Pa}$$

$$S_{\text{mezcla}} = (S_{O1} + n_1 c_p \ln(T_f) + n_1 R \ln(p_1')) + (S_{O2} + n_2 c_p \ln(T_f) + n_2 R \ln(p_2')) \quad p_1' = x_1 p_f \quad p_2' = x_2 p_f$$

$$S_1 = S_{O1} + n_1 c_p \ln(T_1) + n_1 R \ln(p_1) \quad S_2 = S_{O2} + n_2 c_p \ln(T_2) + n_2 R \ln(p_2) \quad x_1 = \frac{2}{3} \quad x_2 = \frac{1}{3}$$

$$\Delta S^m = S_{\text{mezcla}} - (S_1 + S_2) = n_1 c_p \ln(T_f) + n_1 R \ln\left(\frac{2}{3} p_f\right) + n_2 c_p \ln(T_f) + n_2 R \ln\left(\frac{1}{3} p_f\right) - n_1 c_p \ln(T_1) - n_1 R \ln(p_1) - n_2 c_p \ln(T_2) - n_2 R \ln(p_2) \longrightarrow \Delta S^m = 39,49 \text{ J/K}$$

Al ser  $\Delta S > 0$  no es reversible

La entalpía de la mezcla a una temperatura dada, es la suma de las entalpías de cada uno de los gases que la componen ocupando cada uno de ellos el volumen total de la mezcla y a su temperatura (teorema de Gibbs). Pero al ser gases ideales  $H = H(T)$  y la entalpía de cualquiera de los gases por separado no varía, por lo que la afirmación es correcta.

2. Para un gas real cuyo comportamiento está bien representado por la ecuación  $v = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT^2}$ :  
 a) encuentre una expresión para la temperatura de Boyle en términos de a, b y R; b) ¿es válida la relación  $c_p - c_v = R$ ?; c) si el gas se expande adiabáticamente contra el vacío ¿cómo variará su temperatura?

$$v = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT^2}$$

B(T) de la ec. del virial

$$a) p v = RT + b p - \frac{a p}{RT^2} = RT + \left(b - \frac{a}{RT^2}\right) p \quad B(T_B) = 0 \longrightarrow b = \frac{a}{RT_B^2} \longrightarrow T_B = \sqrt{\frac{a}{bR}}$$

$$b) \text{ Por la ley de Mayer } c_p - c_v = \frac{T \alpha^2 v}{k_T} \quad k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$k_T = \frac{1}{v} \frac{RT}{p^2} \quad \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{R}{p} + \frac{2a}{RT^3}\right) \quad c_p - c_v = T \frac{1}{v^2} \left(\frac{RT^3 + 2ap}{pRT^3}\right)^2 v \frac{V p^2}{RT} =$$

$$= \frac{(RT^3 + 2ap)^2}{R^2 T^6} \neq R \quad \text{No cumple } c_p - c_v = R$$

c) En una expansión adiabática contra el vacío  $Q=0$   $W=0$

$$du = Tds - pdv = 0 \quad ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

$$du = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv \quad \mu_T = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial u}\right)_T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{1}{C_v} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$$

$$\mu_T = -\frac{1}{C_v} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] \quad v = \frac{RT}{p} - b + \frac{a}{RT^2} \rightarrow \frac{RT}{p} = v + b - \frac{a}{RT^2} = \frac{RT^2 v + RT^2 b - a}{RT^2}$$

$$\rightarrow p = \frac{RT^2}{RT^2 v + RT^2 b - a} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{3RT^2(RT^2 v + RT^2 b - a) - RT^3(2RTv + 2RTb)}{(RT^2 v + RT^2 b - a)^2} =$$

$$= \frac{3R^3 T^4 v + 3R^3 T^4 b - 3R^2 T^2 a - 2R^3 T^4 v - 2R^3 T^4 b}{(RT^2 v + RT^2 b - a)^2} = \frac{R^3 T^4 v + R^3 T^4 b - 3R^2 T^2 a}{(RT^2 v + RT^2 b - a)^2}$$

$$\mu_T = -\frac{1}{C_v} \left[ \frac{R^3 T^4 v + R^3 T^4 b - 3R^2 T^2 a - R^3 T^5 v - R^3 T^5 b + R^2 T^3 a}{(RT^2 v + RT^2 b - a)^2} \right] < 0 \quad \text{La temperatura disminuye}$$

3. Las presiones de vapor de las fases sólida y líquida de una sustancia desconocida vienen dadas, respectivamente, por  $\ln p = 22,413 - \frac{2035}{T}$  y  $\ln p = 18,352 - \frac{1736}{T}$  estando  $p$  en Torr y  $T$  en K. Determinar la temperatura de fusión normal de dicha sustancia. Variación de volumen en la fusión  $3,44 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . ¿Puede variarse la temperatura sin que varíe el número de fases en equilibrio cuando el sistema se encuentra a 83,6K y 1 Torr?

$$\ln(p^{(1)}) = 22,413 - \frac{2035}{T} \quad \ln(p^{(2)}) = 18,352 - \frac{1732}{T}$$

$$\Delta v_f = 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} = \frac{l}{T \Delta v}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\alpha \rightarrow \nu} = \frac{l_{\alpha \rightarrow \nu}}{T(v^{(\nu)} - v^{(\alpha)})} \stackrel{G.I.}{=} \frac{l_{\alpha \rightarrow \nu}}{T v^{(\nu)}} \stackrel{G.I.}{=} \frac{l_{\alpha \rightarrow \nu}}{RT^2} p \quad \text{Sirve para cualquier vaporización}$$

$$\frac{d \ln(p)}{dT} = \frac{d \ln(p)}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln(p)}{dT}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s \rightarrow b} = p \frac{2035}{T^2} = \frac{l_{s \rightarrow b}}{RT^2} p \rightarrow l_{s \rightarrow b} = 2035 R$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{e \rightarrow b} = p \frac{1732}{T^2} = \frac{l_{e \rightarrow b}}{RT^2} p \rightarrow l_{e \rightarrow b} = 1732 R$$

Cerca del punto triple se da  $l_f + l_{e \rightarrow b} - l_{s \rightarrow b} = 0$

$$l_f = l_{s \rightarrow b} - l_{e \rightarrow b} = 303 R$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_f = \frac{l_f}{T \Delta v_f}$$

Las coordenadas del punto triple serán

$$22,413 - \frac{2035}{T_3} = 18,352 - \frac{1732}{T_3} \rightarrow \frac{303}{T_3} = 4,061 \rightarrow T_3 = 74,61 \text{ K} \quad p_3 = 7,73 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$$

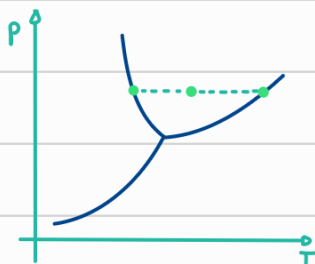
$$7,73 \cdot 10^{-3} \text{ Torr} \cdot \frac{133,322 \text{ pa}}{1 \text{ Torr}} = 1,031 \text{ pa}$$

$$\int_{1,031}^{101325} dp = \frac{l_f}{\Delta v_f} \int_{74,61}^T \frac{dT}{T} \rightarrow \frac{\Delta v_f}{l_f} \Delta p = \ln\left(\frac{T}{74,61}\right) \rightarrow T = 74,61 \exp\left[\frac{\Delta v_f \Delta p}{l_f}\right] \rightarrow T = 74,62 \text{ K}$$

El punto (1 Torr, 83,6K) en el diagrama de fases se encuentra en la fase líquida,

$F=1$   $C=1$ , por la regla de las fases  $F+L=C+2 \rightarrow L=2$  grados de libertad

Se puede modificar el valor de hasta dos variables sin que se cambie el número de fases en el equilibrio.



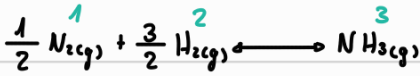
Líquido a vapor:  $p=1 \text{ Torr}$   $18,352 - \frac{1732}{T} = 0 \rightarrow T_v = 94,38 \text{ K}$

Líquido a sólido:  $T_s \approx T_3 = 74,64 \text{ K}$   $\forall T \in (74,64; 94,38)$  a  $p=1 \text{ Torr}$  se mantiene la fase líquida

4. Una muestra conteniendo 2 moles de  $N_{2(g)}$  y 6 moles de  $H_{2(g)}$  se introduce en un recipiente cerrado, iniciándose la reacción  $1/2 N_{2(g)} + 3/2 H_{2(g)} \leftrightarrow NH_{3(g)}$ , alcanzándose el equilibrio a 20 bar y 750K. Si la entalpía y la entropía de reacción estándar a 25°C valen, respectivamente,  $-45,9 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$  y  $-99,05 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  ¿cuál es la composición del sistema al alcanzarse el equilibrio? Para esta reacción a una T dada ¿coinciden  $K_p$  y  $K_x$ ?

2 moles  $N_{2(g)}$       6 moles  $H_{2(g)}$   
 $p_{eq} = 20 \text{ bar}$        $T_{eq} = 750 \text{ K}$

$\Delta \tilde{H}^\circ(T=25^\circ\text{C}) = -45,9 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$        $\Delta \tilde{S}^\circ(T=25^\circ\text{C}) = -99,05 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$        $\Delta \tilde{G}^\circ = \Delta \tilde{H}^\circ - T \Delta \tilde{S}^\circ = -16368,24 \text{ J/mol}$



$n_T = 2 - \frac{1}{2} \xi + 6 - \frac{3}{2} \xi + \xi = 8 - \xi$

$\ln(k_p) = -\frac{\Delta \tilde{G}^\circ}{RT}$        $\frac{\partial \ln(k_p)}{\partial T} = \frac{\Delta \tilde{H}^\circ}{RT^2}$        $\Delta \tilde{H}^\circ \neq \Delta \tilde{H}^\circ(T)$

$2 - \frac{\xi}{2}$        $6 - \frac{3}{2} \xi$        $\xi$

$k_p(298,15 \text{ K}) = 739,83$        $\ln(k_p(750 \text{ K})) - \ln(k_p(298,15 \text{ K})) = \frac{\Delta \tilde{H}^\circ}{R} \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{750} \right)$

$k_p(750 \text{ K}) = 0,0105$

$k_p = p^{\Delta \nu} \prod x_i^{\nu_i}$        $\Delta \nu = -1$        $x_1 = \frac{2-\xi/2}{8-\xi}$        $x_2 = \frac{6-3\xi/2}{8-\xi}$        $x_3 = \frac{\xi}{8-\xi}$

$k_p = \frac{1}{p} \frac{(8-\xi)\xi}{\sqrt{2-\xi/2} (6-3\xi/2)^{3/2}} \rightarrow p k_p = \frac{8\xi - \xi^2}{\sqrt{3\xi/2} (9\xi/2)^{3/2}} = \frac{8\xi - \xi^2}{9\xi/2 (27\xi^2/4)^{3/2}} = \frac{8-\xi}{\frac{9}{2} 27\sqrt{3} \frac{\xi}{2}} = \frac{4}{27\sqrt{3}} \frac{8-\xi}{\xi} \rightarrow$

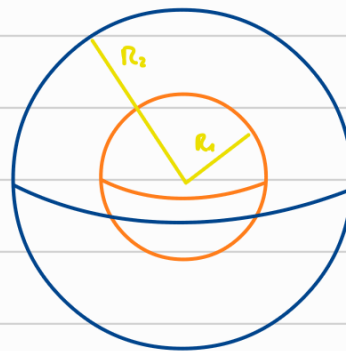
$\rightarrow 27\sqrt{3} p k_p \xi = 32 - 4\xi \rightarrow \xi (4 + 27\sqrt{3} p k_p) = 32 \rightarrow \xi = \frac{32}{4 + 27\sqrt{3} p k_p} = 2,337$

0,8315 moles de  $N_{2(g)}$       2,4945 moles  $H_{2(g)}$       2,337 moles  $NH_{3(g)}$

No coincidirán  $k_x$  y  $k_p$  ya que  $k_p = p^{\Delta \nu} k_x$ , y en este caso, al ser  $\Delta \nu \neq 0$

$k_p \neq k_x$  salvo para  $p=1 \text{ atm}$

5. Un modelo sencillo de la Tierra supone que es una esfera de 12757 km de diámetro dividida internamente en dos partes: el núcleo y el manto externo, separados por la discontinuidad de Gutenberg, situada a 2900 km de profundidad. Al manto externo se le asigna una conductividad calorífica estimada  $\kappa=0,150$  (unidades del S.I.) y el núcleo se considera formado por hierro fundido a 1535°C. Aceptando que la temperatura media de la superficie terrestre es de 20°C, hallar la energía térmica que llega a la superficie terrestre por unidad de tiempo y de superficie.



$R_1 = 3478,5 \text{ km}$   
 $R_2 = 6378,5 \text{ km}$   
 $\kappa = 0,150$   
 $T_1 = 1535^\circ\text{C}$   
 $T_2 = 20^\circ\text{C}$

$\vec{J}_a = -k \nabla T$        $\vec{J}_u = \vec{J}_a + \vec{J}_n$

$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u + \sigma_u$       Estacionario       $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$

$-\nabla \cdot \vec{J}_u = 0 = -\nabla \cdot \vec{J}_a = -\nabla \cdot (-k \nabla T) = k \nabla^2 T \rightarrow \nabla^2 T = 0$

$\frac{1}{r^2} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \rightarrow r^2 \frac{\partial T}{\partial r} = A \rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{A}{r^2} \rightarrow T = \frac{A}{r} + B$

$T(r=R_1) = T_1 \rightarrow \frac{A}{R_1} + B = T_1$        $T(r=R_2) = T_2 \rightarrow \frac{A}{R_2} + B = T_2$

$\frac{A}{R_2} - \frac{A}{R_1} = T_2 - T_1 \rightarrow A \left( \frac{R_1 - R_2}{R_1 R_2} \right) = T_2 - T_1 \rightarrow A = \frac{T_2 - T_1}{R_1 - R_2} R_1 R_2$

$\frac{T_2 - T_1}{R_1 - R_2} R_2 + B = T_1 \rightarrow B = T_1 + \frac{T_1 - T_2}{R_1 - R_2} R_2$

$T(r) = \frac{T_2 - T_1}{R_1 - R_2} \frac{R_1 R_2}{r} + T_1 + \frac{T_1 - T_2}{R_1 - R_2} R_2$

$\vec{J}_a = \frac{\dot{Q}}{S}$        $-k \nabla T = k \frac{T_2 - T_1}{R_1 - R_2} \frac{R_1 R_2}{r^2} = \frac{\dot{Q}}{S} = \frac{\dot{Q}}{4\pi r^2} \rightarrow$

$$\rightarrow \dot{Q} = 4\pi \frac{T_1 - T_2}{R_1 - R_2} R_1 R_2 k = 2,18 \cdot 10^{10} \text{ J/s}$$

$$\frac{dQ}{dAdt} = 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} //$$

## Examen Mayo 2015:

1. [1 punto] Un recipiente rígido se encuentra dividido por un tabique en dos compartimentos. En uno de dichos compartimentos hay oxígeno a 300 kPa y 27°C, ocupando un volumen de 30 l. El otro compartimento, de 50 l, contiene nitrógeno a 500 kPa y 27°C. Si se rompe el tabique determine la variación de entropía que tiene lugar si el recipiente tiene paredes diatérmicas y se encuentra en contacto con un foco térmico a 27°C. Admitase que los gases se comportan idealmente.

$$\begin{aligned} O_2 &\equiv 1 & p_1 &= 300 \text{ kPa} & T_1 &= 27^\circ\text{C} & V_1 &= 30 \text{ L} \\ N_2 &\equiv 2 & p_2 &= 500 \text{ kPa} & T_2 &= 27^\circ\text{C} & V_2 &= 50 \text{ L} \\ T &= 27^\circ = \text{cte} \end{aligned}$$

$$dU = dQ + dW \quad W=0 \quad dU = dQ \quad n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT} = 3,61 \text{ mol} \quad n_2 = 10,02 \text{ mol}$$

$$dQ = T dS \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \rightarrow S = S_0 - nR \ln(p)$$

$n_1$	$T$	$V_1$	+	$n_2$	$T$	$V_2$	=	$n_1 + n_2$	$V_1 + V_2$	$p_f$	$T$
$p_1$				$p_2$							

$$p_f(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2) RT \rightarrow p_f = \frac{n_1 RT + n_2 RT}{V_1 + V_2} = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} = 425 \text{ kPa}$$

$$\Delta S^m = S_{mezcla} - (S_1 + S_2)$$

$$S_{mezcla} = (S_{O_2} - n_1 R \ln(p_1')) + (S_{N_2} - n_2 R \ln(p_2')) \quad p_1' = 0,265 p_f \quad p_2' = 0,735 p_f$$

$$S_1 = S_{O_2} - n_1 R \ln(p_1) \quad S_2 = S_{N_2} - n_2 R \ln(p_2)$$

$$S_{mezcla} = -n_1 R \ln\left(\frac{0,265 p_f}{p_1}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{0,735 p_f}{p_2}\right) = 68,56 \text{ J/K} //$$

2. [1 punto] El factor de compresibilidad de un gas depende linealmente de la presión ¿puede enfriarse dicho gas por un proceso de estrangulación adiabática?

$$Z = Ap + B = \frac{pV}{RT}$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$dH = T dS + V dp \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad Ap + B = \frac{pV}{RT} \rightarrow V = \frac{RT}{p} (Ap + B) = RTA + \frac{RTB}{p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = RA + \frac{RB}{p} \quad V - T \frac{\partial V}{\partial T} = 0 \quad \mu_{JT} = 0 \quad \text{Ni se calienta ni se enfría por una estrangulación adiabática}$$

3. [2 puntos] La presión de vapor (en mmHg) de una sustancia en fase sólida y en fase líquida viene dada, respectivamente, por:  $\log p^{(s)} = 10,648 - \frac{2559}{T}$  y  $\log p^{(l)} = 7,540 - \frac{1511}{T}$ . Determinar: a) las coordenadas del punto triple; b) la presión de vapor de saturación a 1 atm; bajo esas condiciones, ¿el equilibrio es con la fase sólida o líquida?; c) la entalpía de fusión. Masa molar de la sustancia 352 g/mol.

$$\log(p^{(s)}) = 10,648 - \frac{2559}{T}$$

$$\log(p^{(l)}) = 7,540 - \frac{1511}{T}$$

a) Coordenadas del punto triple  $10,648 - \frac{2559}{T_3} = 7,540 - \frac{1511}{T_3} \rightarrow \frac{1047}{T_3} = 3,108 \rightarrow T_3 = 336,87 \text{ K}$

$p_3 = 1133,88 \text{ mmHg}$  Punto triple (1133,88 mmHg, 336,87 K)

b)  $1133,88 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1,49 \text{ atm}$   $p = 1 \text{ atm}$   $p < p_3$  el equilibrio es con la fase sólida

c)  $M = 352 \text{ g/mol}$  Entalpía de fusión  $\Delta h_f = l_f$   $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta h}{T \Delta V} = \frac{l}{T \Delta V}$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s \rightarrow l} = \frac{l_{s \rightarrow l}}{T(V^{(l)} - V^{(s)})} \neq \frac{l_{s \rightarrow l}}{T V^{(l)}} \neq \frac{l_{s \rightarrow l}}{RT^2} p$$

Esto se cumple para cualquier proceso de vaporización

$$\frac{d \log(p)}{dT} = \frac{d \log(p)}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{\log(e)}{p} \frac{dp}{dT} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{p}{\log(e)} \frac{d \log(p)}{dT}$$

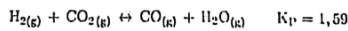
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sub} = \frac{p}{\log(e)} \frac{2558}{T^2} = \frac{l_{sub}}{RT^2} p \rightarrow l_{sub} = \frac{2558}{\log(e)} R$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eb} = \frac{p}{\log(e)} \frac{1511}{T^2} = \frac{l_{eb}}{RT^2} p \rightarrow l_{eb} = \frac{1511}{\log(e)} R$$

Sabemos que cerca del punto triple  $l_f + l_{eb} - l_{sub} = 0$

$$l_f = l_{sub} - l_{eb} = \frac{1047}{\log(e)} R = 20033,8 \text{ J/mol}$$

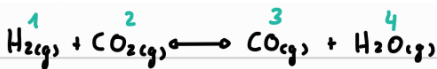
4. [2 puntos] Supongamos que disponemos de la mezcla gaseosa  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  y  $H_2O$  a una temperatura de 1260K y con presiones parciales, respectivamente, de 0,55 bar, 0,20 bar, 1,25 bar y 0,10 bar. En esas condiciones, la reacción descrita por la ecuación



¿alcanzará el equilibrio? Si la entalpía de dicha reacción en condiciones estándar es de 41209 J/mol, ¿se alcanzará el equilibrio, partiendo de la misma mezcla gaseosa inicial, a 800K?

$$T = 1260 \text{ K} \quad p_1 = 0,55 \text{ bar} \quad p_2 = 0,20 \text{ bar}$$

$$p_3 = 1,25 \text{ bar} \quad p_4 = 0,10 \text{ bar} \quad K_p = 1,59$$



a)  $J = \prod p_i^{\nu_i} = \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} = 1,136 < K_p$  No está en equilibrio y evoluciona hacia productos

b)  $\Delta H^\circ = 41209 \text{ J/mol} \quad T = 800 \text{ K}$

$$\frac{\partial \ln(K_p)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \rightarrow \ln\left(\frac{K_p(800 \text{ K})}{K_p(1260 \text{ K})}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{1260} - \frac{1}{800}\right) \rightarrow K_p(800 \text{ K}) = 0,165 \rightarrow$$

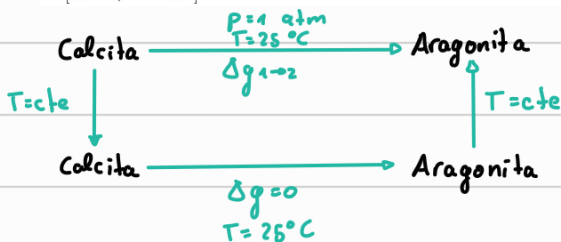
$\rightarrow J > K_p(800 \text{ K})$  La reacción evoluciona a reactivos.

5. El carbonato cálcico presenta dos formas cristalinas, calcita (trigonal) y aragonita (ortorrómbico). La variación del potencial de Gibbs para la transición calcita  $\rightarrow$  aragonita a 25 °C y 1 atm es 1,04 kJ/mol. A esa temperatura la densidad de la calcita es 2,710 g/cm<sup>3</sup> y la de la aragonita es 2,930 g/cm<sup>3</sup>. ¿A qué presión se encuentran las dos formas en equilibrio a la temperatura dada? Masa molar 100,087 g/mol.

[Sol.: 3,7.10<sup>3</sup> atm]

Calcita  $\equiv 1$  Aragonita  $\equiv 2 \quad M = 100,087 \text{ g/mol}$

$\Delta g_{1 \rightarrow 2} (1 \text{ atm}, 25^\circ \text{C}) = 1,04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \rho_1 = 2,710 \text{ g/cm}^3$   
 $\rho_2 = 2,930 \text{ g/cm}^3$



$$\Delta g_{ciclo} = 0 = \Delta g_1 + \Delta g_2 + \Delta g - \Delta g_{1 \rightarrow 2} \rightarrow \Delta g_1 + \Delta g_2 = 1040$$

$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T dp = -SdT + Vdp \rightarrow V = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$  Suponemos constantes los volúmenes de cada una de las fases

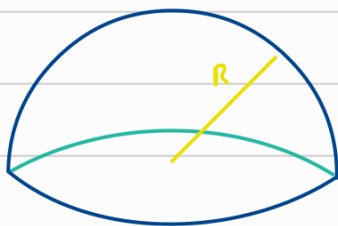
$$\left. \begin{aligned} \Delta g_1 &= V_1 (p - 101325) \\ \Delta g_2 &= V_2 (101325 - p) \end{aligned} \right\} p(V_1 - V_2) + 101325(V_2 - V_1) = 1040 \rightarrow p = \frac{1040}{V_1 - V_2} + 101325 = \frac{1040}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}} + 101325 = 3,75 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$p = 370,45 \text{ atm}$

6. [2 puntos] Un iglú semiesférico hecho con nieve compactada tiene un radio de 2 m. Se desea mantener en su interior una temperatura de 20°C cuando la temperatura exterior es de -20°C. El calor generado por los habitantes del iglú es 38 MJ/día. ¿Qué espesor deberán tener las paredes del iglú si la conductividad térmica de la nieve compactada es 0,209 W/m·K? Como aproximación, suponer que la superficie interior del iglú tiene la misma área que la exterior.

$R = 2 \text{ m} \quad T_1 = 20^\circ \text{C} \quad T_2 = -20^\circ \text{C} \quad Q = 38 \text{ MJ/día}$

$k = 0,209 \text{ W/mK}$



$$\vec{J}_a = -k \nabla T = \frac{Q}{S} \quad \vec{J}_u = \vec{J}_a + \vec{J}_n \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u + \sigma_u$$

$\frac{\partial u}{\partial t} = 0$  estado estacionario  $-\nabla \cdot \vec{J}_u = -\nabla \cdot \vec{J}_a = k \nabla^2 T = 0$

$$\nabla^2 T = 0 \rightarrow \frac{1}{r^2} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{A}{r^2} \rightarrow T(r) = \frac{A}{r} + B$$

$d = R - R'$   $T(R) = T_2 \quad T(R') = T_1 \quad \frac{A}{R} + B = T_2 \quad \frac{A}{R'} + B = T_1$

$$A \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right) = T_2 - T_1 \longrightarrow A = \frac{T_2 - T_1}{R' - R} R R' \quad \frac{T_2 - T_1}{R' - R} R' + B = T_2 \longrightarrow B = T_2 - \frac{T_2 - T_1}{R' - R} R'$$

$$T(r) = \frac{T_2 - T_1}{R' - R} \frac{R R'}{r} + T_2 - \frac{T_2 - T_1}{R' - R} R'$$

$$\frac{\dot{Q}}{S} = -k \nabla T = k \frac{T_2 - T_1}{R' - R} \frac{R R'}{r^2} \longrightarrow \dot{Q} = 4\pi k \frac{T_2 - T_1}{R' - R} R' R$$

$$4\pi k \frac{T_2 - T_1}{R' - R} R' R \cdot 24 \cdot 3600 = 38 \cdot 10^6 \longrightarrow \frac{-18153479,62}{R' - 2} = 38 \cdot 10^6 \longrightarrow R' = 1,62 \text{ m}$$

$$d = R - R' = 0,48$$

$$d = 0,48 \text{ m}$$

espesor necesario para mantener la temperatura

1. (4 puntos) Un recipiente con un volumen interno de  $22 \text{ m}^3$  fue perforado, formándose un orificio de radio  $0,050 \text{ mm}$ . Sabiendo que inicialmente contenía  $\text{N}_2$  gas a una presión de  $122 \text{ kPa}$  y su temperatura es  $293 \text{ K}$ , determinar el tiempo que tarda en bajar la presión hasta  $105 \text{ kPa}$ . ¿Cué número de partículas ha perdido el contenedor en ese tiempo? ¿Cuál es la masa de gas perdida? Suponer que la presión externa es nula. Masa molar de  $\text{N}_2$   $28,013 \text{ g/mol}$

$$V = 22 \text{ m}^3 \quad r = 0,050 \text{ mm} \quad p_0 = 122 \text{ kPa} \quad T = 293 \text{ K}$$

$$M(\text{N}_2) = 28,013 \text{ g/mol}$$

$$\frac{dN^{\text{esc}}}{dAdt} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{p N_A}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Pero ahora con la ecuación de gas ideal  $pV = \frac{N}{N_A} RT \longrightarrow N = \frac{VN_A}{RT} p$  La presión varía con el tiempo

$\frac{dN}{dt} = \frac{VN_A}{RT} \frac{dp}{dt}$   $\frac{dN^{\text{esc}}}{dt} = -\frac{dN}{dt}$  Las partículas que escapan son una fracción de las que había inicialmente

$$\frac{1}{4} \frac{p N_A}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{-VN_A}{RT} \frac{dp}{dAdt} \longrightarrow \frac{dp}{p} = \frac{-A}{4V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} dt \longrightarrow t = \frac{-4V}{\pi r^2} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad t = 3,57 \cdot 10^6 \text{ s}$$

$$pV = nRT \quad n_0 = 1102,84 \text{ mol} \quad n = 948,73 \text{ mol}$$

$$p = p_0 \exp\left[\frac{-\pi r^2}{4V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} t\right]$$

$$\Delta n = 153,61 \text{ mol} \cdot \frac{28,013 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 4,3 \text{ kg}$$

2. (3 puntos) Demostrar que el recorrido libre cuadrático medio (raíz cuadrada del promedio del cuadrado del recorrido libre) está dado por  $\lambda \sqrt{2}$  siendo  $\lambda$  el recorrido libre medio. ¿Cuál es el porcentaje de moléculas de un gas que pueden recorrer una distancia mayor que  $5\lambda$ ?

a) A partir de la ecuación de supervivencia  $N = N_0 e^{-r/\lambda} \longrightarrow dN = -\frac{N_0}{\lambda} e^{-r/\lambda} dr$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty r^2 dN}{\int_0^\infty dN} = \frac{\int_0^\infty r^2 e^{-r/\lambda} dr}{\int_0^\infty e^{-r/\lambda} dr} = \frac{2/(1/\lambda)^3}{1/(1/\lambda)} = 2\lambda^2 \quad \lambda_{\text{cm}} = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{2} \lambda$$

$$b) \frac{N}{N_0} = e^{-\frac{0,05\lambda}{\lambda}} = e^{-0,05} = 0,9512 \rightarrow 95,12\%$$

3. (3 puntos) Calcular la constante de autodifusión del argón a  $25^\circ\text{C}$  y  $100 \text{ kPa}$ . Si se establece en una tubería un gradiente de presión de  $0,10 \text{ atm cm}^{-1}$ , ¿cuál es el flujo del gas debido a la difusión? Masa molar del argón  $39,948 \text{ g/mol}$ . Radio molecular  $1,74 \text{ \AA}$

$$T = 25^\circ\text{C} \quad p = 100 \text{ kPa} \quad M(\text{Ar}) = 39,948 \text{ g/mol}$$

$$a) D = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{V}{N \pi d^2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{RT}{p N_A \pi d^2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1,013 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$b) \nabla \cdot p = \frac{\partial p}{\partial x} = 0,1 \frac{\text{atm}}{\text{cm}} \cdot \frac{101325 \text{ Pa}}{10^{-2} \text{ m}} = 1013250 \frac{\text{Pa}}{\text{m}}$$

$$\text{Ley de Fick } \vec{J}_N = -D \nabla C \longrightarrow \vec{J}_{N_x} = -D \frac{dn}{dx} \quad \vec{J}_{N_x} = -D \frac{N_A}{RT} \frac{dp}{dx} = 2,49 \cdot 10^{21} \frac{\text{molec}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

$$2,49 \cdot 10^{21} \frac{\text{molec}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{39,948 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,165 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s} //$$



# Examen Mayo 2018

- ① Un gas A (2 L, 1.5 atm) junto con un gas B (1 L, 1 atm) se introducen en una vasija de 1.5 L. Se supone comportamiento perfecto para ambos gases, mezcla ideal y  $T=300$  K (constante), la variación de entropía en el proceso de mezcla es
- a) Es nula, pues  $T=cte$     b) Positiva, porque el proceso es irreversible    c) Negativo

$V_1 = 2 \text{ L}$ $p_1 = 1.5 \text{ atm}$ $T = 300 \text{ K}$	+	$V_2 = 1 \text{ L}$ $p_2 = 1 \text{ atm}$ $T = 300 \text{ K}$	=	$V_f = 1.5 \text{ L}$ $T_f = 300 \text{ K}$ $n_1 + n_2$
---	---	---	---	---

$$n = \frac{pV}{RT} \quad n_1 = 0.122 \text{ mol} \quad n_2 = 0.041 \text{ mol} \quad p_f = \frac{nRT_f}{V_f} = 2.67 \text{ atm}$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad \rightarrow \quad S = S_0 - nR \ln(p)$$

$$\Delta S = S_{\text{mezcla}} - (S_1 + S_2)$$

$$S_{\text{mezcla}} = (S_{01} - n_1 R \ln(p_i)) + (S_{02} - n_2 R \ln(p_i)) = \quad p_1' = x_1 p_f = 0.748 p_f \quad p_2' = x_2 p_f = 0.256 p_f$$

$$= S_{01} - n_1 R \ln(0.748) - n_1 R \ln(p_f) + S_{02} - n_2 R \ln(0.256) - n_2 R \ln(p_f)$$

$$S_1 = S_{01} - n_1 R \ln(p_1) \quad S_2 = S_{02} - n_2 R \ln(p_2)$$

$$\Delta S = -n_1 R \ln\left(0.748 \frac{p_f}{p_1}\right) - n_2 R \ln\left(0.256 \frac{p_f}{p_2}\right) = -0.00158 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K}} = -0.16 \text{ J/K} \quad // \quad \text{c)}$$

- ② Un gas real cuya ecuación de estado es  $pV = RT + Bp$ , siendo  $B=cte$ , sufre un proceso de estrangulación adiabática. Determinar la variación de temperatura sufrida por dicho

gas en una expansión de 20 bares, si  $c_p = 37.1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ ,  $v = 24.2 \text{ L/mol}$ ,  $T_a = 1.0175$

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1 \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{c_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

$$dH = T ds + v dp \quad ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp = \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad \rightarrow \quad T ds = c_p dT - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

$$v = \frac{RT}{p} + B \quad \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad dH = c_p dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{c_p} \left( \frac{RT}{p} + B - \frac{RT}{p} \right) = -\frac{B}{c_p} \quad \Delta p = -20 \text{ bares} = -2000000 \text{ Pa}$$

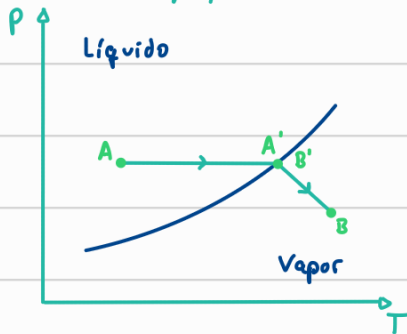
$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{B}{c_p} \int_{p_1}^{p_2} dp \quad \rightarrow \quad \Delta T = -\frac{B}{c_p} \Delta p$$

Hay que calcular B     $B = v - \frac{RT}{p} = v(1 - T_a) = -4.285 \cdot 10^{-4}$

$$\Delta T = -22.83 \text{ K}$$

- ③ La presión de vapor de cierto líquido viene dada por  $\ln(p) = 15,874 - \frac{2911,32}{T-56,51}$ , estando  $p$  expresado en mmHg y  $T$  en K. Calcular la variación de entalpía molar cuando se pasa del estado inicial A (760 mmHg; 298,15 K) al estado final B (400 mmHg; 883,15 K).

Datos:  $c_p(p=1 \text{ atm}) = 236,5 - 0,606 T + 24,3 \cdot 10^{-4} T^2 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$  (líquido).  $c_p = \frac{7}{2} R$  (vapor)



$p_A = 45,87 \text{ mmHg} \rightarrow$  El punto A se encuentra en fase líquida

$p_B = 231452,12 \text{ mmHg} \rightarrow$  El punto B se encuentra en fase vapor

$$\Delta h_{AB} = \Delta h_{AA'} + \Delta h_{A'B'} + \Delta h_{B'B} \quad \Delta h_{A'B'} = l_v$$

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \frac{2911,32}{T-56,51} = 15,874 - \ln(p) \rightarrow T_{A'} = T_{B'} = 371,56 \text{ K}$$

Variación de entalpía de  $A \rightarrow A'$

$$\Delta h_{AA'} = \int_{T_A}^{T_{A'}} (236,5 - 0,606 T + 24,3 \cdot 10^{-4} T^2) dT = 236,5 (T_{A'} - T_A) - \frac{0,606}{2} (T_{A'}^2 - T_A^2) + \frac{24,3 \cdot 10^{-4}}{3} (T_{A'}^3 - T_A^3) \rightarrow \Delta h_{AA'} = 22547,14 \text{ J/mol}$$

Variación de entalpía de  $A' \rightarrow B'$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T \Delta v} \approx \frac{l_v}{T v^{(v)}} = \frac{l_v}{RT^2} p \quad \frac{d \ln(p)}{dT} = \frac{d \ln(p)}{dp} \frac{dp}{dT} \rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln(p)}{dT} = p \frac{2911,32}{(T-56,51)^2}$$

$$l_v = \frac{2911,32}{(T-56,51)^2} RT^2 = 33650,37 \text{ J/mol}$$

$$\Delta h_{B'B} = \int_{T_{B'}}^{T_B} \frac{7}{2} R dT = \frac{7}{2} R (T_B - T_{B'}) = 14879,60 \text{ J/mol}$$

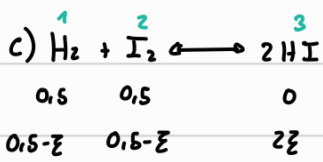
$$\Delta h_{AB} = 71077,11 \text{ J/mol}$$

- ④ En una cámara de reacción de 10 L reaccionan 0,5 moles de hidrógeno y 0,5 moles de yodo a 448 °C. A esta temperatura la constante de equilibrio de la reacción gaseosa  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  es  $K_c = 50$  con las concentraciones expresadas en moles por litro. Calcúlese: a)  $K_p$  b) presión total de la cámara. c) número de moles de yodo que permanecen sin reaccionar en el equilibrio. Si para la mezcla reactiva  $\text{H}_2(g)$ ,  $\text{I}_2(g)$ ,  $2\text{HI}(g)$ , fijamos la temperatura, ¿el sistema es invariante?

$$V = 10 \text{ L} \quad n_1 = 0,5 \text{ mol} \quad n_2 = 0,5 \text{ mol} \quad T = 448 \text{ °C} = 721,15 \text{ K}$$

a)  $K_p = p^{\Delta v} K_c = K_c \rightarrow K_p = 50$

b)  $pV = nRT \rightarrow p = 5,91 \text{ atm}$



$$n_r = 0,5 - x + 0,5 - x + 2x = 1 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{4x^2}{(0,5-x)^2} \rightarrow 0,5^2 K_c - K_c x + K_c x^2 = 4x^2 \rightarrow 46x^2 - 60x + 0,25 = 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow x = \frac{60 \pm \sqrt{60^2 - 4 \cdot 46 \cdot 0,25}}{2 \cdot 46} \rightarrow x_1 = 1,08 \quad x_2 = 5,02 \cdot 10^{-3}$$

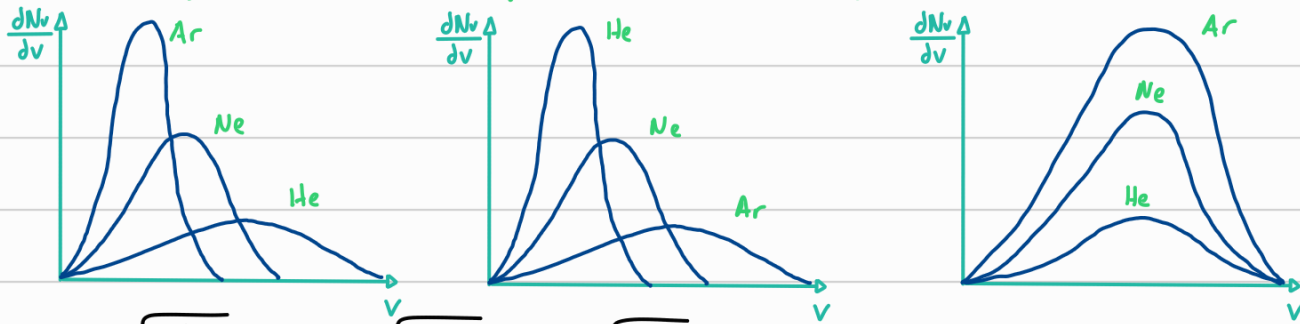
$n_{\text{I}_2} = 0,495 \text{ mol}$  Moles de yodo en el equilibrio

El sistema no es invariante a  $T = \text{cte}$

$$F + L_{tr} = c + 2 \rightarrow L = -F + c + 2 = -2 + 3 + 2 = 3 \quad \text{Fijando } T \quad L = 2 \rightarrow \text{No es invariante}$$

5) Elija la respuesta correcta entre las opciones planteadas. Cualitativamente la gráfica corresponde a las funciones de distribución del módulo de la velocidad para los gases: He, Ne y Ar, a una temperatura dada es (indique cuál de las opciones propuestas en la respuesta correcta, justificando su elección).

$$M(\text{He}) = 4 \text{ g/mol} \quad M(\text{Ne}) = 20,2 \text{ g/mol} \quad M(\text{Ar}) = 38,9 \text{ g/mol}$$



$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad v_{\text{cm}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$v_m(\text{He}) = 64,46\sqrt{T} \quad v_m(\text{Ne}) = 28,68\sqrt{T} \quad v_m(\text{Ar}) = 20,67\sqrt{T}$$

La opción correcta es la a), ya que la velocidad más probable se corresponde con el pico de la gráfica.

6) Calcular el porcentaje de moléculas de un gas a 300 K tienen una energía cinética de traslación comprendida entre  $\pm 1\% \bar{E}$ .

$$E_c \in [0,99 \bar{E}, 1,01 \bar{E}] \rightarrow \Delta \bar{E} = 0,02 \bar{E} \text{ es muy pequeña} \quad \bar{E} = \frac{3}{2} k_B T = 6,21 \cdot 10^{-21}$$

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \sqrt{E} e^{-E/k_B T} dE \rightarrow \frac{N_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{RT}{N_A}\right)^{-3/2} \int_{0,99\bar{E}}^{1,01\bar{E}} \sqrt{E} e^{-E/k_B T} dE$$

Como la diferencia entre límites es muy pequeña, podemos tomar la siguiente aproximación:

$$\frac{N_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{RT}{N_A}\right)^{-3/2} \sqrt{\frac{(1,01 + 0,99)\bar{E}}{2}} \exp\left[-\frac{N_A}{RT} \left(\frac{1,01 + 0,99}{2}\right)\bar{E}\right] \cdot \Delta \bar{E} = 0,925 \%$$

7) El helio, en condiciones normales (25°C, 1 atm), tienen un coeficiente de viscosidad igual a  $2.0 \cdot 10^{-6}$  Pa·s. Determina a) el coeficiente de conductividad térmica, b) el recorrido libre medio, c) el número de moléculas que tienen recorrido libre superior a cuatro veces el recorrido libre medio, d) el diámetro molecular, e) la presión para la cual el recorrido libre medio es de 1 cm a 1000 k. f) Si el gas está contenido en un cilindro recto de sección  $100 \text{ cm}^2$  y 20 cm de longitud, una cuyas bases está a 300 k y la otra a 270 k, estando el resto del cilindro aislado térmicamente, ¿cuál es el flujo de energía térmica de una a otra base?

$M(\text{He}) = 4.0026 \text{ g/mol}$      $T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$      $p = 1 \text{ atm}$

$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\pi d^2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$

a)  $k = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \frac{C_v}{N_A \pi d^2}$      $\frac{k}{\eta} = \frac{2}{3} 3\sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{N_A}{m} C_v = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{8}} \frac{1}{M} C_v = \frac{C_v}{M} \rightarrow k = \frac{C_v \eta}{M}$

$k = \frac{3}{2} R \cdot 2.10^{-6} \cdot \frac{1}{4.0026 \cdot 10^{-3}} = 6,23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{m}\cdot\text{s}}$

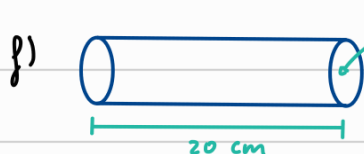
b)  $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N} = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 p N_A}$

$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 p N_A} 3\sqrt{2} \frac{\pi d^2}{m} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} = \frac{3\sqrt{RT}}{p N_A} \frac{N_A}{M} \sqrt{\frac{\pi M}{8}} = \frac{3}{p} \sqrt{\frac{\pi RT}{8M}} \rightarrow \lambda = \frac{3\eta}{p} \sqrt{\frac{\pi RT}{8M}} = 2,949 \cdot 10^{-8} \text{ m}$

c)  $\frac{N}{N_0} = e^{-r/\lambda} \rightarrow \frac{N}{N_0} = e^{-4} = 1,83\%$

d)  $d^2 = \frac{M/N_A}{3\sqrt{2}} \frac{1}{\pi \eta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \rightarrow d = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

e)  $p = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 \lambda N_A} = 1 \text{ Pa}$



$T_1 = 300 \text{ K}$      $T_2 = 270 \text{ K}$      $\vec{J}_a = -k \nabla T = \frac{\dot{Q}}{A}$

$\vec{J}_u = \vec{J}_a + \bar{\mu} \vec{J}_n$      $\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u + \sigma_u$

$\nabla^2 T = 0 \rightarrow T = Ax + B$      $T(0) = B = T_1$      $T(L) = AL + T_1 = T_2 \rightarrow A = \frac{T_2 - T_1}{L}$

$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{L} x + T_1$      $\nabla T = \frac{T_2 - T_1}{L}$

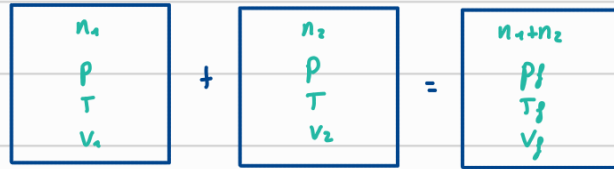
$-k \frac{T_2 - T_1}{L} = \frac{\dot{Q}}{A} \rightarrow \dot{Q} = -k \frac{T_2 - T_1}{L} A = 9,345 \cdot 10^{-3} \text{ J/s}$

# Examen Julio 2022:

## 1. Ejercicio 1

(1 punto). En el proceso de mezcla de gases perfectos inertes entre sí, encontrándose por separado a la misma presión y a la misma temperatura, indique cuál/cuáles de las siguientes afirmaciones es/son cierta/s:

- a)  $\Delta V$  no varía
- b)  $\Delta S = 0$
- c)  $\Delta G = 0$



a) Suponiendo que cada gas parte de su propio recipiente, y estos están separados por un tabique, al eliminar el tabique, el volumen total será la suma de los recipientes individuales, por lo que la variación de volumen será nula. Verdadero.

b) Que esté a la misma presión y temperatura por separado implica que la mezcla estará a la misma temperatura. Por lo tanto:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = -\frac{nR}{P} dP \longrightarrow S = S_0 - nR \ln(P) \quad \Delta S = S_{mezcla} - (S_1 + S_2)$$

$$S_{mezcla} = (S_{01} - n_1 R \ln(p_1)) + (S_{02} - n_2 R \ln(p_2)) \quad S_1 = S_{01} - n_1 R \ln(p) \quad S_2 = S_{02} - n_2 R \ln(p)$$

$$\Delta S = -n_1 R \ln\left(\frac{p_1}{p}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{p_2}{p}\right)$$

Dado que las presiones parciales, de forma general, no son iguales a la presión inicial de ese gas, pues la entropía variará de forma  $\Delta S > 0$  Falso

c) Teniendo en cuenta la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Al ser  $T = \text{cte}$   $\Delta H = 0$  y, como se vio anteriormente,  $\Delta S \neq 0$ , por lo tanto  $\Delta G \neq 0$ . Falso

## 2. Ejercicio 2

(2 puntos). El factor de compresibilidad de un gas depende linealmente de la presión, siendo ambos coeficientes constantes positivas. ¿Puede el gas enfriarse por un proceso de estrangulación adiabático? ¿Y mediante una expansión adiabática contra el vacío?

$$Z = Ap + B = \frac{pV}{RT}$$

a) Proceso de estrangulación adiabático.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -1 \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$dH = T dS + V dp \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp \quad dH = C_p dT + \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dp$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \quad Ap + B = \frac{pV}{RT} \longrightarrow V = (Ap + B) \frac{RT}{P} = ART + \frac{BRT}{P}$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left( ART + \frac{BRT}{P} - ART - \frac{BRT}{P} \right) = 0 \quad \text{No sufre ninguna variación de temperatura.}$$

b) Proceso de expansión adiabática contra el vacío.

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -1 \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_v} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$dU = T dS - p dV \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$dU = C_v dT + \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \quad Ap + B = \frac{pV}{RT} \longrightarrow B = \frac{pV}{RT} - Ap = p \left( \frac{V}{RT} - A \right) = p \frac{V - ART}{RT} \longrightarrow$$

$$p = \frac{BRT}{V-ART} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{BR(V-ART) + ABRT^2}{(V-ART)^2} = \frac{BR}{V-ART} + \frac{ABRT^2}{(V-ART)^2}$$

$$\mu_s = -\frac{1}{C_v} \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] = -\frac{1}{C_v} \left[ \frac{BRT}{V-ART} + \frac{ABRT^2}{(V-ART)^2} - \frac{BRT}{V-ART} \right] = -\frac{ABRT^2}{(V-ART)^2} > 0 \rightarrow \text{El gas no se puede enfriar}$$

### 3. Ejercicio 3

(2 puntos). Cierta sustancia,  $M = 74,12 \text{ g/mol}$ , tiene sus fases líquida y vapor en equilibrio a  $34,60 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $p$  normal. Su entalpía molar de ebullición depende de la temperatura según la relación  $\Delta h_v = 14,7834 + 0,1297T - 2,824110^{-4}T^2$  en  $\text{kJ/mol}$ . ¿Cuál será la presión del vapor en equilibrio con la fase líquida a  $298,15 \text{ K}$ ? ¿Qué fase es estable a esa temperatura y presión normal?

$$M = 74,12 \text{ g/mol} \quad T = 34,60 \text{ }^\circ\text{C} \quad p = 1 \text{ atm}$$

$$\Delta h_v = 14,7834 + 0,1297T - 2,8241 \cdot 10^{-4} T^2$$

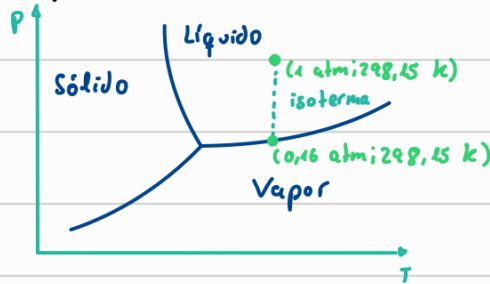
Ecuación de Clausius-Clapeyron  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} = \frac{l}{T\Delta v}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{a \rightarrow v}}{T(v^{(v)} - v^{(l)})} \approx \frac{l_{a \rightarrow v}}{T v^{(v)}} \approx \frac{l_{a \rightarrow v}}{RT^2} p \quad \text{Funciona solo para procesos de vaporización}$$

$$\frac{dp}{dT} = \left( \frac{14,7834}{T^2} + \frac{0,1297}{T} - 2,8241 \cdot 10^{-4} \right) \frac{p}{R} \rightarrow \int_{101325}^p \frac{dp}{p} = \frac{1}{R} \int_{307,75}^{298,15} \left( \frac{14,7834}{T^2} - \frac{0,1297}{T} - 2,8241 \cdot 10^{-4} \right) dT \rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{p}{101325}\right) = \frac{1}{R} \left( -147834 \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{307,75} \right) - 0,1297 \ln\left(\frac{298,15}{307,75}\right) - 2,8241 \cdot 10^{-4} (298,15 - 307,75) \right) \rightarrow$$

$$\rightarrow p = 15766,29 \text{ Pa} = 0,16 \text{ atm}$$



El punto a  $p = 1 \text{ atm}$  y  $T = 298,15 \text{ K}$  estaría en fase líquida.

### 4. Ejercicio 4

(1 punto). En una cámara de reacción de 10 litros se introducen  $0,5 \text{ mol}$  de  $A_2(g)$  y  $0,5 \text{ mol}$  de gas  $B_2(g)$  a  $448 \text{ }^\circ\text{C}$ . A esta temperatura,  $k_c$  de  $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB$ , con las concentraciones expresadas en  $\text{mol/litro}$ ,

$$V = 10 \text{ L} \quad n_1 = 0,5 \text{ mol} \quad n_2 = 0,5 \text{ mol}$$

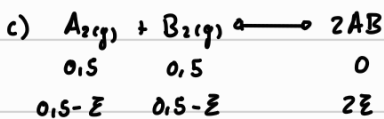
es igual a 50. Calcúlese:

- $k_p$
- La presión total de la cámara al alcanzarse el equilibrio.
- El número de moles de cada componente en el equilibrio.

$$T = 448 \text{ }^\circ\text{C} = 721,15 \text{ K} \quad k_c = 50$$

$$a) A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB \quad \Delta V = 0 \quad k_p = p^{\Delta V} k_c = p^0 k_c = k_c \rightarrow k_p = k_c = 50$$

$$b) pV = nRT \quad n_T = n_T^0 = 0,5 \text{ mol} \quad p = \frac{nRT}{V} = 5,91 \text{ atm}$$



$$k_c = \frac{x_3^2}{x_1 x_2}$$

$$n_T = 0,5 - \xi + 0,5 - \xi + 2\xi = 1 \text{ mol}$$

$$x_1 = 0,5 - \xi \quad x_2 = 0,5 - \xi \quad x_3 = 2\xi$$

$$k_c = \frac{4\xi^2}{(0,5 - \xi)^2} \rightarrow k_c (\xi^2 - \xi + 0,25) = 4\xi^2 \rightarrow 46\xi^2 - 50\xi + 12,5 = 0 \rightarrow \xi = \frac{50 \pm \sqrt{50^2 - 4 \cdot 46 \cdot 12,5}}{2 \cdot 46} \rightarrow$$

$$\rightarrow \xi_1 = 0,7 \quad \xi_2 = 0,39 \quad \text{Solo podemos tomar } \xi_2 \text{ ya que } \xi \leq 0,5$$

$$\text{Número de moles de } A_2: n = 0,11 \text{ mol}$$

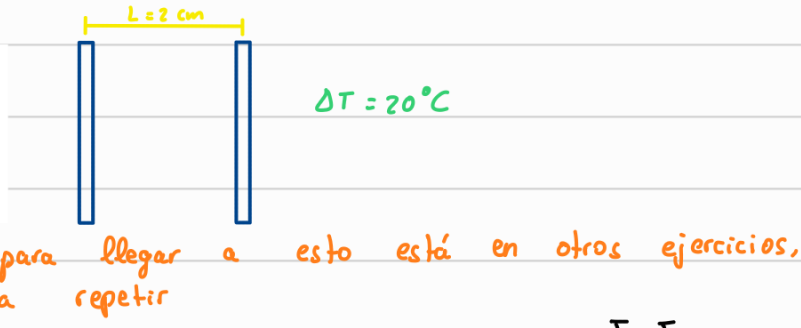
$$\text{Número de moles de } B_2: n = 0,11 \text{ mol}$$

$$\text{Número de moles de } AB: n = 0,78 \text{ mol}$$

### 5. Ejercicio 5

(1 punto). Un vidrio térmico consta de 2 hojas plano paralelas de cristal, de igual espesor y material, separadas entre sí 2 cm, con el espacio entre ambas relleno de cierto gas. El flujo térmico a su través, cuando la  $\Delta T$  entre ambos cristales es de  $20^\circ\text{C}$ , será mayor si el gas es:

- a) Nitrógeno,  $K = 25,48 \text{ mW/(km)}$
- b) Argón,  $K = 17,72 \text{ mW/(km)}$



$$\vec{J}_a = -k \nabla T \quad \nabla^2 T = 0$$

El desarrollo para llegar a esto está en otros ejercicios, no lo voy a repetir

$$T(x) = Ax + B \quad T(0) = T_1 \quad T(L) = T_2 \quad T(0) = B = T_1 \quad T(L) = AL + T_1 = T_2 \rightarrow A = \frac{T_2 - T_1}{L}$$

$$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{L} x + B \quad \nabla T = \frac{T_2 - T_1}{L}$$

$$\vec{J}_a = \frac{\dot{Q}}{A} = -k \nabla T \quad \left| \frac{\dot{Q}}{A} \right| = \left| -k \frac{T_2 - T_1}{L} \right| \quad K_N > K_{Ar} \rightarrow |\dot{Q}_N| > |\dot{Q}_{Ar}|$$

Habrá un mayor flujo térmico con el nitrógeno

### 6. Ejercicio 6

(1 punto). Calcular el número de átomos de argón que, en una muestra gaseosa de 1 mol de dicho gas a  $273,15 \text{ K}$  se mueven con una velocidad tal que el valor de su componente x está comprendido entre  $450 \text{ m/s}$  y  $460 \text{ m/s}$ .  $M(\text{Ar}) = 39,948 \text{ g/mol}$ .

$n = 1 \text{ mol} \quad T = 273,15 \text{ K} \quad v_x \in [450 \text{ m/s}; 460 \text{ m/s}]$   
 $M(\text{Ar}) = 39,948 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad v_1 = 450 \text{ m/s} \quad v_2 = 460 \text{ m/s}$

$$\frac{N_{v_1 \rightarrow v_2}}{N} = \frac{N_{0 \rightarrow v_2}}{N} - \frac{N_{0 \rightarrow v_1}}{N}$$

$$\frac{N_{0 \rightarrow v_2}}{N} = \int_0^{v_2} \frac{dN_{v_x}}{N} = \sqrt{\frac{B}{\pi}} \int_0^{v_2} e^{-Bv_x^2} dv_x =$$

$Bv_x^2 = x^2 \quad v_x = \frac{x}{\sqrt{B}} \quad dv_x = \frac{dx}{\sqrt{B}}$

$$= \sqrt{\frac{B}{\pi}} \int_0^{v_2 \sqrt{B}} e^{-x^2} \frac{dx}{\sqrt{B}} = \frac{1}{2} \text{Ferr} \{v_2 \sqrt{B}\} \quad \frac{N_{0 \rightarrow v_1}}{N} = \frac{1}{2} \text{Ferr} \{v_1 \sqrt{B}\} \quad B = \frac{m}{2k_B T} = \frac{M}{2RT} = 8,8 \cdot 10^{-6}$$

$\text{Ferr} \{v_2 \sqrt{B}\} = \text{Ferr} \{1,36\} = 0,94556 \quad \text{Ferr} \{v_1 \sqrt{B}\} = \text{Ferr} \{1,33\} = 0,94002$

$$\frac{N_{v_1 \rightarrow v_2}}{N} = \frac{1}{2} [\text{Ferr} \{v_2 \sqrt{B}\} - \text{Ferr} \{v_1 \sqrt{B}\}] = 0,277 \%$$

$n = 2,77 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$  comprendidos en esas velocidades

$$2,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{1 \text{ mol}} = 1,668 \cdot 10^{21} \text{ átomos}$$

### 7. Ejercicio 7

(2 puntos). Una vasija se rellena parcialmente con Hg líquido y se sella, excepto por un orificio de  $10^{-7} \text{ m}^2$ , situado por encima del nivel del líquido. Esta vasija se coloca entonces en el interior de un recipiente termostataado en el que se ha hecho, y se mantiene, el vacío. Después de 30 días se vuelve a pesar la vasija y es  $2,410^{-5} \text{ kg}$  más ligera. El proceso se realiza a una temperatura constante de  $273,15 \text{ K}$ . ¿Cuál será la presión de vapor del mercurio líquido? ¿Y el recorrido libre medio de las moléculas del gas en la vasija? Comentar el resultado obtenido. Datos:  $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g/mol}$ , diámetro de la molécula de Hg =  $3,1 \text{ \AA}$ .

$A = 10^{-7} \text{ m}^2 \quad t = 30 \text{ días} \quad \Delta m = -2,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$   
 $T = 273,15 \text{ K} \quad M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g/mol} \quad d = 3,1 \text{ \AA} = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$a) \frac{dN^{\text{esc}}}{dA dt} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{p N_A}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{p N_A}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi M RT}} \rightarrow p = \frac{N^{\text{esc}}}{A \cdot t} \frac{4}{N_A} \sqrt{\frac{\pi M RT}{8}}$$

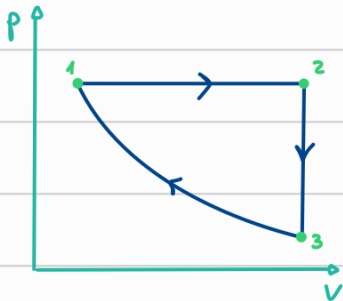
$$N^{\text{esc}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{200,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ at.}}{1 \text{ mol}} = 7,205 \cdot 10^{19} \text{ átomos de Hg se salen del recipiente}$$

$$N^{\text{esc}} = \frac{p N_A}{4 RT} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} A t \rightarrow p = 2,469 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} //$$

$$b) \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N} = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 p N_A} = 0,358 \text{ m} //$$

## Examen Mayo 2019

- ① Se dispone de un gas perfecto, inicialmente a una presión de 6 atm y con un volumen molar de 4 L/mol. A partir de este estado, el gas se expande a  $p=cte$  hasta que el volumen se duplica, a continuación, mediante una compresión isocórica se reduce la presión a 1 atm, un último proceso permite regresar al estado inicial, este último proceso es: a) Politrópico  $n=2.6$  b) Isotermo c) Lineal en un diagrama  $p-V$  de pendiente  $+z$



$$pV = RT$$

$$T_1 = 292,68 \text{ K} \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{R} = 587,37 \text{ K} \quad T_3 = 47,56 \text{ K}$$

No puede ser isotermo ya que  $T_1 \neq T_3$

$$p_1 V_1^{2.6} = 0,354 \quad p_3 V_3^{2.6} = 0,358 \quad \text{Es un proceso politrópico b)}$$

- ② Un gas real a 280 K y 15 atm tiene un volumen molar 12% menor que el calculado a partir de la ecuación de los gases perfectos. Estime el segundo coeficiente del virial a esa temperatura.

$$Z = \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}} = \frac{pV}{RT} = 0,88 \quad Z = 1 + Bp + Cp^2 + \dots$$

Nosotros tomamos  $Z = 1 + Bp$  ya que nos interesa sacar B

$$B = \frac{Z-1}{p} = \frac{0,88-1}{1519875} = -7,895 \cdot 10^{-8}$$

- ③ Las curvas de sublimación y de ebullición de cierta sustancia vienen dadas, respectivamente, por las expresiones  $\ln(p) = 23,03 - \frac{3754}{T}$  y  $\ln(p) = 19,49 - \frac{3063}{T}$  estando  $p$  expresada en mmHg y  $T$  en K. ¿Qué fases pueden estar en equilibrio entre sí a 0,25 atm y a qué  $T$ ?

$$\Delta V_f = 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Buscamos el punto triple

$$23,03 - \frac{3754}{T_3} = 19,49 - \frac{3063}{T_3} \rightarrow T_3 = 195,2 \text{ K} \quad p_3 = 44,63 \text{ mmHg} \quad 0,25 \text{ atm} = 190 \text{ mmHg}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{a-ov}} = \frac{l_{\text{a-ov}}}{T(V^{(v)} - V^{(a)})} \approx \frac{l_{\text{a-ov}}}{T V^{(v)}} = \frac{l_{\text{a-ov}}}{RT^2} p \quad \text{válido para todas las vaporizaciones}$$

$$\frac{d \ln(p)}{dT} = \frac{d \ln(p)}{dp} \frac{dp}{dT} \rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln(p)}{dT} \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sub}} = \frac{3754}{T^2} p = \frac{l_{\text{sub}}}{RT^2} p \rightarrow l_{\text{sub}} = 3754 R$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{eb}} = \frac{3063}{T^2} p = \frac{l_{\text{eb}}}{RT^2} p \rightarrow l_{\text{eb}} = 3063 R$$

Cerca del punto triple se da  $l_f + l_{\text{eb}} - l_{\text{sub}} = 0 \quad l_f = 691 R$

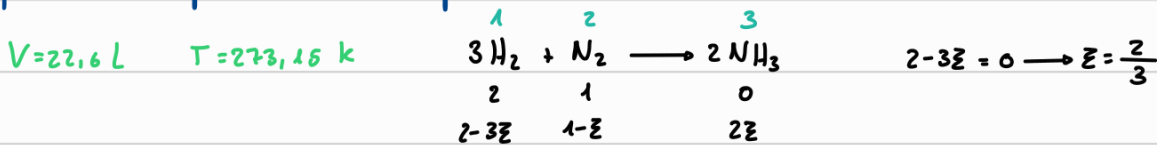
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_f = \frac{l_f}{T \Delta V_f} \rightarrow \int_{p_3}^p dp = \frac{691 R}{10^{-5}} \int_{T_3}^T \frac{dT}{T} \rightarrow p - 44,63 = 43,06 \cdot 10^9 \ln\left(\frac{T}{195,2}\right)$$

$$p = 44,63 - 43,06 \cdot 10^9 \ln\left(\frac{195,2}{T}\right) \quad \ln\left(\frac{T}{195,2}\right) = \frac{p - 44,63}{43,06 \cdot 10^9} \rightarrow T = 195,2 \exp\left[\frac{p - 44,63}{43,06 \cdot 10^9}\right]$$

$T = 195,2 \text{ K}$  temperatura a la que se da el equilibrio sólido-líquido

$$\frac{3063}{T} = 19,49 - \ln(p) \rightarrow T = 215,05 \text{ K} \text{ temperatura del equilibrio líquido-vapor}$$

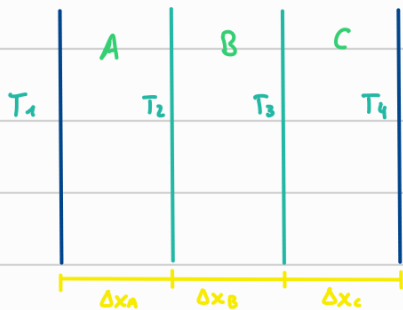
- ④ Tenemos en un recipiente de 22,6 L y a 273,15 K inicialmente 2 moles de hidrógeno y 1 mol de nitrógeno. Se forma la reacción para dar  $\text{NH}_3$ . Se consume todo el hidrógeno con cierta cantidad de nitrógeno para dar  $\text{NH}_3$ . ¿Cuál es la presión del recipiente si el proceso se produce a temperatura constante?



$$n_1 = 0 \quad n_2 = \frac{1}{3} \text{ mol} \quad n_3 = \frac{4}{3} \quad pV = nRT \rightarrow p = 4,65 \text{ atm} //$$

- ⑤ Entre dos focos de temperaturas de 295 K y 270 K se dispone una pared plana aislante, compuesta por 3 capas plano-paralelas de materiales diferentes (en este orden). A de 3 cm de espesor ( $k_A = 0,8 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ ), B de 1,5 cm de espesor ( $k_B = 4 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ ) y C de 1,5 cm de espesor ( $k_C = 15 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ ). Al alcanzarse el estado estacionario.

- El flujo a través de A es el doble que a través de B.
- La temperatura de la interfase A/B es la misma que la interfase B/C.
- El flujo térmico es el mismo a través de las 3 capas.



$$\nabla^2 T = 0 \rightarrow T(x) = Ax + B \quad T_1 = 270 \text{ K} \quad T_2 = 295 \text{ K}$$

$$\nabla T = \frac{T_f - T_i}{L} \quad \vec{j}_q = -k \nabla T = \text{cte} \quad \text{a) No es correcta}$$

$$-k_A \frac{T_2 - T_1}{\Delta x_A} = -k_B \frac{T_3 - T_2}{\Delta x_B} = -k_C \frac{T_4 - T_3}{\Delta x_C}$$

c) es la respuesta correcta

- ⑥ A una altitud de 20 km, la temperatura de la atmósfera es de 217 K, la presión es de 0,05 atm y su composición volúmica es 21%  $\text{O}_2$ , 79%  $\text{N}_2$ . ¿Cuál es el recorrido libre medio de las moléculas de  $\text{O}_2$ ?

$$d(\text{O}_2) = 0,36 \text{ nm} \quad d(\text{N}_2) = 0,38 \text{ nm} \quad M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol} \quad M(\text{N}_2) = 28,013 \text{ g/mol}$$

$$\text{O}_2 \equiv 1 \quad \text{N}_2 \equiv 2 \quad x_1 = 0,21 \quad x_2 = 0,79$$

$$\text{Recorrido libre medio con más de un tipo de molécula: } \lambda_1 = \frac{\langle v_1 \rangle}{z_1(x_1) + z_1(x_2)}$$

$$\langle v_1 \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 378,81$$

$$Z_1(1) = \sqrt{2} n_1 \sigma_1 \langle v_1 \rangle = \sqrt{2} \frac{p_1 N_A}{RT} \pi d_1^2 \langle v_1 \rangle = 7,75 \cdot 10^7 \text{ colis/s}$$

$$Z_1(2) = n_2 \sigma \langle v_{12} \rangle = \frac{p_2 N_A}{RT} \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} = 3,19 \cdot 10^8 \text{ colis/s}$$

$$\lambda = 9,55 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$