

MAYO 2023

1. ¿A qué temperatura 14g de  $N_2$  ocupan  $50\text{cm}^3$  a una presión de  $4 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ ? Admitase que el gas está bien representado por la ecuación de van der Waals. Para este gas se conocen:  $T_B = 433.1 \text{ K}$ ,  $a = 0.1408 \frac{\text{Pa m}^6}{\text{mol}^2}$ .

$$M(N_2) = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m_{N_2} = 14 \text{ g } N_2 \quad n_{N_2} = 14 \text{ g } N_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2}{28 \text{ g } N_2} = 0.5 \text{ mol } N_2$$

$$V = 50 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$v = \frac{V}{n} = \frac{5 \cdot 10^{-5}}{0.5 \cdot 10^{-1}} = 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

• Si te sabes la fórmula puedes aplicarla directamente. Si no, como haré a continuación, se puede deducir:

$$\text{Ecuación VAN DER WAALS: } \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow pv - pb + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = RT \Rightarrow pv^3 - pbv^2 + av - ab = RTv^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p^3 v^3 - p^3 b v^2 + p^2 a v - a b p^2 = RT p^2 v^2 \Rightarrow y^3 - b p y^2 + a p y - a b p^2 = RT y^2$$

$$\Rightarrow y^3 - y^2(bp + RT) + a p y - a b p^2 = 0 \quad \boxed{(1)} \quad y = pv$$

→ La curva de Boyle es aquella que une los mínimos de las isotermas en un diagrama  $p$ - $v$ .  $\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T = 0 \rightarrow$  Condición de mínimo.

→ La temperatura de Boyle es aquella para la que la curva de Boyle y el eje de ordenadas intersecan, es decir, se cumple:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T = 0$$

Si derivamos  $\boxed{(1)}$  con respecto a  $p$  ( $T = \text{cte}$ ):

$$\left[3y^2 - 2y(bp + RT) + ap\right] \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T - by^2 + ay - 2abp = 0$$

Aplicando la condición de mínimo  $\left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T = 0$ :

$$by^2 - ay + 2abp = 0 \rightarrow \text{CURVA DE BOYLE}$$

Haciendo la intersección con el eje de ordenadas ( $p=0$ ):

$$by^2 - ay = 0 \Rightarrow \begin{cases} y=0 \rightarrow \text{Sin significado físico.} \\ y = \frac{a}{b} \rightarrow \text{Determina la } T_B \end{cases}$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pv) = \lim_{v \rightarrow \infty} \left( \frac{RTv}{v-b} - \frac{a}{v} \right) = RT$$

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) = \frac{RT}{v-b} \Rightarrow pv = \frac{RTv}{v-b} - \frac{a}{v}$$

$$y = pv = \frac{a}{b} = RT_B \Rightarrow \boxed{T_B = \frac{a}{Rb}} \Rightarrow b = \frac{a}{RT_B} = \frac{0.1408}{8.31 \cdot 433.1} = 3.912 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$$

$$\boxed{T = \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \frac{(v-b)}{R}} = \left( 4 \cdot 10^6 + \frac{0.1408}{(10^{-4})^2} \right) \left( \frac{10^{-4} - 3.912 \cdot 10^{-5}}{8.31} \right) = \boxed{132.46 K}$$

2. As presiones de vapor do amoniaco cando está en equilibrio con súa fase sólida e a súa fase líquida venen dadas por:

$$\ln p = 23.03 - \frac{3754}{T} \quad p \equiv \text{mmHg}$$

$$\ln p = 19.49 - \frac{3063}{T}$$

a) Á presión dunha atmosfera, o equilibrio do vapor é coa fase sólida ou coa fase líquida?

Calculamos as coordenadas do punto triple facendo a intersección das dúas curvas:

$$\ln p = 23.03 - \frac{3754}{T} \quad \left| \Rightarrow 23.03 - \frac{3754}{T_3} = 19.49 - \frac{3063}{T_3} \Rightarrow \right.$$

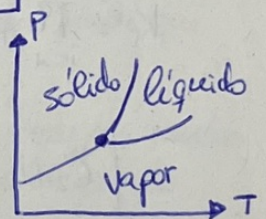
$$\ln p = 19.49 - \frac{3063}{T} \quad \left| \Rightarrow 23.03 - 19.49 = \frac{3754 - 3063}{T_3} \Rightarrow \right.$$

$$\Rightarrow \boxed{T_3 = \frac{3754 - 3063}{23.03 - 19.49} = 195.2 K}$$

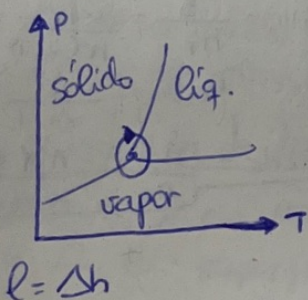
$$\boxed{p_3 = e^{23.03 - \frac{3754}{T_3}} = 44.63 \text{ mmHg}}$$

$$44.63 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0.059 \text{ atm} < 1 \text{ atm}$$

$p = 1 \text{ atm} > p_3 \rightarrow$  Equilibrio das fases líquida e vapor.



b) Estime a entalpía de fusión nas proximidades do punto triple.



Como a entalpía é unha función de estado, se cumpre que:  $l^p + l^v - l^s = 0$

$l^p \equiv$  calor de fusión

$l^v \equiv$  calor de vaporización

$l^s \equiv$  calor de sublimación

$l^s = l^s - l^v$  Tengo que hallar  $l^s$  y  $l^v$ .

Ecuación de Clausius-Clapeyron  $\rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{l}{T \Delta v} \quad \left| \frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT}$

• Sólido-vapor

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT} = \frac{l^s}{T \Delta v} \approx \frac{l^s}{T v^v} \approx \frac{l^s p}{RT^2} \Rightarrow$$

$v^v \gg v^s$  (Suponemos)      Suponiendo gas ideal

$$\Rightarrow p \frac{3754}{T^2} = \frac{l^s p}{RT^2} \Rightarrow l^s = 3754 \cdot 8.31 = 31196 \frac{J}{mol}$$

• Líquido-vapor

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT} = p \cdot \frac{3063}{T^2} = \frac{l^v}{T \Delta v} \approx \frac{l^v}{T v^v} \approx \frac{l^v p}{RT^2} \Rightarrow$$

$v^v \gg v^l$  (Suponemos)      Suponemos gas ideal

$$\Rightarrow p \frac{3063}{T^2} = \frac{l^v p}{RT^2} \Rightarrow l^v = 3063 R = 3063 \cdot 8.31 = 25454 \frac{J}{mol}$$

$l^s = 31196 - 25454 = 5742 \text{ J/mol}$

c) ~~pata~~ Se experimentalmente se atapa que a densidade do vapor a 1atm é  $8.77 \cdot 10^{-4} \frac{g}{cm^3}$ , determine o segundo coeficiente do virial nestas condições.

$M(NH_3) = 17 \text{ g/mol}$

$p = 1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$\rho = 8.77 \cdot 10^{-4} \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} = 0.877$

$p v = A + \frac{B}{v} \quad \boxed{A = RT}$

$B = (p v - RT) v = p v^2 - v RT$

$T = \frac{3063}{1.949 \cdot \ln 760} = 238.24 \text{ K}$

$v = \frac{V}{n} = \frac{m}{\rho n} = \frac{M}{\rho} = \frac{17 \cdot 10^{-3}}{0.877} = 0.01938 \frac{m^3}{mol}$

$n = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{n}$

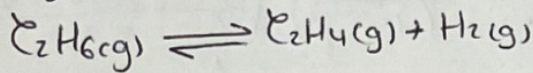
↳ Depende de los decimales que cojas varía mucho el resultado.

$B = 1.013 \cdot 10^5 \cdot 0.01938^2 - 0.877 \cdot 8.31 \cdot 238.24 = -0.32 \text{ Pa} \frac{m^6}{mol^2}$

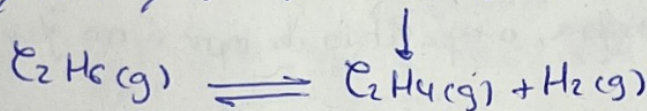
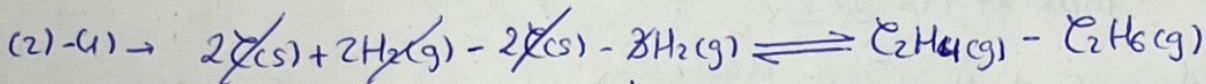
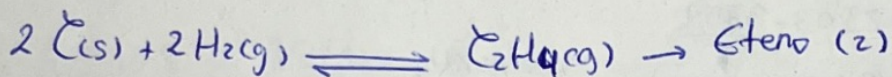
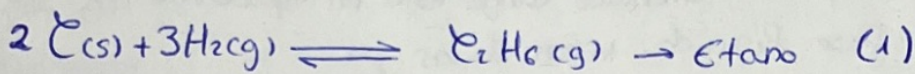
3. El potencial de reacción estándar para la reacción de formación de  $C_2H_6(g)$  e de eteno,  $C_2H_4(g)$ , vienen dadas por:

$$\begin{aligned}\tilde{\Delta G}_1^\circ &= 104082 - 213'18T \left(\frac{J}{mol}\right) \\ \tilde{\Delta G}_2^\circ &= -38038 - 79'42T \left(\frac{J}{mol}\right)\end{aligned}$$

a) Cal será el grado de disociación de etano a 700K e 1bar según la reacción gasosa



Reacciones de formación del etano y del eteno:



$\Delta G^\circ = \tilde{\Delta G}_2^\circ - \tilde{\Delta G}_1^\circ = -142120 + 133'76T \left(\frac{J}{mol}\right)$  el potencial de reacción de (2)-(1), que es la reacción con la que vamos a trabajar.

$\tilde{\Delta G} = \tilde{\Delta G}^\circ + RT \ln J$  En el equilibrio:  $\tilde{\Delta G} = 0$  y  $J = K_p$

$$\tilde{\Delta G}^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT}} = e^{-\frac{-(-142120 + 133'76 \cdot 700)}{8'314 \cdot 700}} = 4169'6$$

$$K_p = \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i} = p^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^{r+p} x_i^{\nu_i}$$

$p_i = p x_i$

	$C_2H_6(g)$	$\rightleftharpoons$	$C_2H_4(g)$	$+$	$H_2(g)$
Inic.	n		-		-
Equil.	$n - \xi$		$\xi$		$\xi$

$$\alpha = \frac{\xi}{n} \Rightarrow \xi = \alpha n$$

$$n_T = n + \xi = n(\alpha + 1)$$

$$K_p \underset{1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}}{\underset{1}{=}} \frac{\left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right)^2}{\frac{-\alpha+1}{\alpha+1}} = \frac{(\alpha+1)\alpha^2}{(\alpha+1)(\alpha+1)^2} = \frac{\alpha^2}{-\alpha^2+1} \Rightarrow$$

$$x_{C_2H_4} = \frac{\xi}{n_T} = \frac{\alpha n}{n(\alpha+1)} = \frac{\alpha}{\alpha+1}$$

$$x_{H_2} = x_{C_2H_4} = \frac{\alpha}{\alpha+1}$$

$$x_{C_2H_6} = \frac{n - \xi}{n_T} = \frac{n(1-\alpha)}{n(\alpha+1)}$$

$$\Rightarrow \alpha^2 = -K_p \alpha^2 + K_p \Rightarrow \alpha^2 (1 + K_p) = K_p \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 1}}$$

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{4169'6}{4169'6 + 1}} \approx 0'9999 \rightarrow 99'99\%$$

b) Esta reacción de disociación es exotérmica o endotérmica?

Isóbara de van't Hoff  $\rightarrow \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT} \right) \right)_p = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( +\frac{142120}{RT} - \frac{133176T}{RT^2} \right) \right)_p =$$

$$= -\frac{142120}{RT^2} \Rightarrow \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = -\frac{142120}{RT^2} \Rightarrow \Delta H^\circ = -142120 < 0 \rightarrow \text{Reacción exotérmica}$$

c) A 2 bar e 700K, ¿% de etano disociado será menor o mayor que el anterior?

$K_p$  solo depende de la temperatura, e como no varía,  $K_p$  tampoco.

$$K_p = 2^1 \frac{\alpha^2}{-\alpha^2 + 1} \Rightarrow 2\alpha^2 = -K_p \alpha^2 + K_p \Rightarrow \alpha^2 (K_p + 2) = K_p \Rightarrow$$

$$2 \text{ bar} \approx 2 \text{ atm} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 2}} = \sqrt{\frac{4.18918}{4.18918 + 2}} \approx 0.9998 \rightarrow 99.98\% \text{ Será menor.}$$

4. En T.P.I. indique que representan cada uno de los siguientes conceptos:

Nota: Estas son definiciones que elaboré a partir de los apuntes pero puede que no sean suficientes.

Tiempo de relajación: tiempo que tarda un sistema en alcanzar un nuevo estado de equilibrio cuando, después de haberse separado del estado de equilibrio en que se encontraba, se abandona a sí mismo.

El tiempo de relajación es mayor cuanto mayores son las dimensiones del sistema. Así, las distintas partes microscópicas de un sistema alcanzan antes el estado de equilibrio antes de que este se alcance entre ellas. Es por eso que hablamos de equilibrio local.

Ecuación de balance local: sean  $X$  una magnitud extensiva de un sistema,  $x$  esa magnitud por ud. de volumen,  $\tau$  el volumen del sistema y  $\Omega$  la superficie frontera que delimita dicho volumen, definimos la ecuación de balance local como:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_x + \sigma_x$$

donde  $\sigma_x$  es la producción local de la magnitud de estudio dentro del sistema y  $\vec{J}_x$  es el flujo de  $x$  a través de  $\Omega$ . La ecuación de balance local puede obtenerse de la siguiente manera:

$$X = \int_{\tau} x d\tau \Rightarrow \frac{dX}{dt} = \int_{\tau} \frac{\partial x}{\partial t} d\tau$$

① Hay manantiales o sumideros dentro de  $\tau$ :

$$\frac{dX}{dt} = \int_{\tau} \sigma_x d\tau \quad \sigma_x = \frac{\partial x}{\partial t} \quad i \rightarrow \text{Interior}$$

② Existe un flujo de  $x$  a través de  $\Omega$ :

$$\frac{dX}{dt} = - \int_{\Omega} \vec{J}_x \cdot d\vec{\Omega} = - \int_{\tau} \nabla \cdot \vec{J}_x d\tau \quad e \rightarrow \text{Exterior}$$

Th. de la  $\tau$   
divergencia

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad \boxed{\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dt} + \frac{dex}{dt} = - \nabla \cdot \vec{J}_x + \sigma_x} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial x}{\partial t} = - \nabla \cdot \vec{J}_x + \sigma_x}$$

Hay que destacar que cuando  $x$  no puede crearse ni destruirse (materia, energía, etc.),  $\sigma_x = 0$  y obtenemos la ecuación de continuidad:

$$\boxed{\frac{\partial x}{\partial t} = - \nabla \cdot \vec{J}_x}$$

Procesos acoplados: son aquellos en los que dos o más procesos irreversibles tienen lugar simultáneamente, por lo que se superponen sus efectos dando lugar a un nuevo efecto conjunto. Un ejemplo sería la termodifusión, superposición entre la conductividad térmica y la difusión. Así, hay un flujo de masa que se origina tanto por la acción de un gradiente de concentración como por la acción de un gradiente de temperatura.

Conociendo el valor del coeficiente adiabático del argón, del  $N_2$  e del  $I_2$  (1'67; 1'403; 1'286), determine el número de grados de libertad de sus átomos o moléculas, según corresponda, indicando la naturaleza de dichos grados de libertad.

Suponemos gases ideales, por lo que se cumple:  $C_p - C_v = R$  → Ley de Mayer

Además, tenemos que suponer también que los gases son perfectos ( $C_v = \text{cte.}$ ) y por tanto:  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  → Solo cte. para los gases perfectos.

Para un gas ideal también se verifica:  $C_v = \frac{f}{2} R$

Con estas tres ecuaciones podremos analizar qué ocurre con cada gas.

$$C_p - C_v = R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_p = \gamma C_v \quad \left\{ \begin{array}{l} C_v (\gamma - 1) = R \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \end{array} \right.$$

$$C_v = \frac{f}{2} R \Rightarrow \left[ \gamma = \frac{2 C_v}{R} = \frac{2 R}{R(\gamma - 1)} = \frac{2}{\gamma - 1} \right]$$

•  $[Ar]$  → Monoatómica

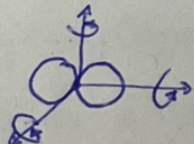
$$f = \frac{2}{1'67 - 1} = \frac{2}{0'67} \approx 3 \text{ grados de libertad}$$

Estos tres grados se corresponden con cada una de las tres componentes de la energía cinética traslacional del centro de masas de la molécula. Como no hay más grados de libertad, no posee energía de rotación en torno a su centro.

•  $[N_2]$  → Diatómica

$$f = \frac{2}{1'40 - 1} = 5 \text{ grados de libertad} \quad \left| E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \rightarrow \text{Término cuadrático} \right.$$

Tres de esos grados se corresponderán con las componentes de la energía cinética traslacional y los otros dos restantes, al tratarse de una molécula diatómica, se corresponderán con las energías cinéticas de rotación respecto a los dos ejes principales perpendiculares entre sí y perpendiculares al otro eje de la molécula. Tenemos así una molécula diatómica rígida.



(Como solo podemos añadir dos grados de libertad más, uno de los momentos de inercia en torno a un eje es despreciable comparado con los otros dos.)

•  $[I_2]$  → Diatómica

$$f = \frac{2}{1'286 - 1} \approx 7 \text{ grados de libertad}$$

Tres grados de libertad se corresponderán con las componentes de la energía

6. O aire está constituído por unha mezcla (en volume) de 75%  $N_2$  e 23%  $O_2$ . Cal é a relación entre a enerxía cinética media traslacional dunha molécula de  $N_2$  e unha de  $O_2$ ? Cal é a relación entre as frecuencias de colisión das moléculas de cada gas contra a superficie terrestre?

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T \rightarrow \text{ENERXÍA DE TRASLACIÓN MEDIA MOLECULAR}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \rightarrow \text{Independiente de la naturaleza de la molécula. Ambas } (N_2 \text{ y } O_2) \text{ tendrán la misma } \bar{E}.$$

$k_B = \frac{R}{N_A}$

$$\frac{dN^{\text{col}}}{dA dt} = \frac{n \bar{v}}{4} \quad \frac{dN^{\text{col}}}{dA dt} = \frac{N \bar{v}}{4V} = \frac{N}{4V} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{n N_A}{4V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi N_A m}} =$$

$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad N = n N_A \quad k_B = \frac{R}{N_A}$

$$\bar{v} = \frac{N_A p_i}{4RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad p_i = p x_i \quad \bar{v} = \frac{N_A p x_i}{4RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Suponemos gas ideal

$$N_A m = M$$

$$\frac{\left( \frac{dN^{\text{col}}}{dA dt} \right)_{N_2}}{\left( \frac{dN^{\text{col}}}{dA dt} \right)_{O_2}} = \frac{\frac{N_A p x_{N_2}}{4RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{N_2}}}}{\frac{N_A p x_{O_2}}{4RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{O_2}}}} = \frac{x_{N_2} \sqrt{M_{O_2}}}{x_{O_2} \sqrt{M_{N_2}}} = 3.49$$

$M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$   
 $M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$

7. A presión de vapor do cesio ( $Cs$ ) a 770K é  $1.1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  e o diámetro das súas moléculas é  $5.4 \text{ \AA}$ . Esta substancia está contida nun recipiente cúbico de  $5 \text{ cm}$  de lado.  $M(Cs) = 132.91 \text{ g/mol}$

a) Cal é a probabilidade de que os átomos de cesio atravesen a lonxitude do recipiente sen sufrir ningunha colisión?

$$N = N_0 e^{-r/\lambda} \rightarrow \text{Ecuación de supervivencia}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} \rightarrow \text{Recorrido libre medio}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{V}{\sqrt{2} \sigma N} = \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 n N_A} = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 p N_A} = 7.456 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{5 \cdot 10^{-2}}{7.456 \cdot 10^{-7}}} = 0 \rightarrow \text{Probabilidade prácticamente nula, como cabría esperar.}$$

$\sigma = \pi d^2$   
 $N = n N_A$   
 $r = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

b) Cal é a frecuencia de colisión dun átomo de cesio contido no interior do recipiente?

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \left( \frac{N}{V} \right) = \sqrt{2} \sigma n \bar{v} = \frac{\bar{v}}{\lambda} = 4.7 \cdot 10^8 \frac{\text{colisiones}}{\text{s}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8.31 \cdot 770}{\pi \cdot 132.91 \cdot 10^{-3}}} = 350.14 \text{ m/s}$$

c) Cal é a frecuencia de colisión dos átomos de cesio no interior do recipiente?

$$Z_{11} = Z_1 \cdot \frac{N_1}{2} = Z_1 \cdot \frac{n_1 N_A}{2} = Z_1 \frac{p V N_A}{2RT} = \frac{4.7 \cdot 10^8 \cdot 1.1 \cdot 10^4 \cdot (5 \cdot 10^{-2})^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 8.31 \cdot 770} = 3.04 \cdot 10^{28} \frac{\text{colisiones}}{\text{s}}$$

d) Que porcentaxe de átomos de cesio ten velocidade superior á máis probable?

$$v_m = \sqrt{\frac{1}{B}} \downarrow \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8.31 \cdot 770}{132.91 \cdot 10^{-3}}} = 316.3 \text{ m/s}$$

$$B = \frac{m}{2k_B T}$$

$$\frac{dN_{v \rightarrow \infty}}{N} = 1 - \frac{dN_{0 \rightarrow v_m}}{N}$$

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

$$\downarrow \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 x^2 e^{-x^2} dx \quad \downarrow \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{x}{2} e^{-x^2} \right]_0^1 + \frac{1}{2} \int_0^1 e^{-x^2} dx =$$

$$x = \frac{v}{v_m} \quad v_m dx = dv$$

$$dv = x e^{-x^2} \Rightarrow v = -\frac{e^{-x^2}}{2}$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{e} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{e} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \text{ferr}(x) \right]_0^1 =$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{e} + 0.84270$$

$$\frac{dN_{v \rightarrow \infty}}{N} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{e} - 0.84270 = 0.574 \rightarrow 57.4\%$$



$$H^M = U^M + pX^M = U^M \stackrel{\downarrow}{=} 0$$

$U$  solo depende de  $T$   
y  $T = \text{cte.} \Rightarrow U^M = 0$

$$G^M = H^M - TS^M = -TS^M = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \neq 0 \rightarrow \text{c) Falsa}$$

2. 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 adiabática? ¿Y por una expansión adiabática contra el vacío?

En el proceso de estrangulación adiabática:  $\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

$$\boxed{z = a + bp} \quad \left\{ \begin{array}{l} \boxed{a=1} \\ \text{Virial} \rightarrow z = 1 + B'p \end{array} \right. \quad z = 1 + bp \quad z = \frac{pv}{RT}$$

$$\mu_{JT} = \frac{U}{C_p} (T\alpha - 1) \quad \alpha = \frac{1}{U} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \neq \frac{1}{U} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\alpha = \frac{1}{U} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \stackrel{\downarrow}{=} \frac{1}{U} \left( \frac{R}{p} + bR \right) = \frac{U}{RT} = \frac{1}{T}$$

$$U = \frac{RT}{p} (1 + bp) = \frac{RT}{p} + bRT$$

$$\mu_{JT} = \frac{U}{C_p} \left( T \cdot \frac{1}{T} - 1 \right) = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0$$

Por una expansión adiabática contra el vacío:  $\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_U$   
Si el proceso es adiabático,  $Q=0$  y si la expansión es contra el vacío,  $W=0$  por ser  $p_{ext}=0$ .  $\Rightarrow \Delta U=0$ .  $U=U(T, v)$

$$dU=0 = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv = C_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \stackrel{\downarrow}{=} T \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T - p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

$$dU = Tds - pdv$$

$$dU = C_v dT + \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} dv = 0 \Rightarrow \frac{dT}{dv} = -\frac{1}{C_v} \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} = \mu_J$$

$$\frac{p}{RT} = z = 1 + bp \Rightarrow p \left( \frac{U}{RT} - b \right) = 1 \Rightarrow p = \frac{RT}{U - RTb} \quad \left| \frac{dT}{dv} = -\frac{1}{C_v} \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} \right.$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \stackrel{\downarrow}{=} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R(U - RTb) + R^2 T b}{(U - bTR)^2} \quad \left. \right|$$

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = \frac{RT}{U - bRT} + \frac{R^2 T^2 b}{(U - bRT)^2} - \frac{RT}{U - RTb} = \frac{R^2 T^2 b}{(U - bRT)^2}$$

En una expansión,  $\Delta V > 0$ . Por tanto, para poder enfriar el gas ( $\Delta T < 0$ ),  $\mu_s < 0$ .

$$\mu_s = - \left( \frac{1}{\alpha} \right) \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} < 0 \Rightarrow T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{R^2 T^2 b}{(v - bRT)^2} > 0 \Rightarrow$$

$\Rightarrow \boxed{b > 0}$  → Condición para que el gas se enfríe.

3. Cierta sustancia,  $M = 74.12 \text{ g/mol}$ , tiene sus fases líquida y vapor en equilibrio a  $34.60^\circ\text{C}$  y  $p$  normal. Su entalpía molar de ebullición depende de la temperatura según la relación  $\Delta h_v = 14.7834 + 0.1297T - 2.8241 \cdot 10^{-4} T^2$  (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?

$T_1 = 34.60^\circ\text{C} = 307.75 \text{ K}$  { Punto de la curva de ebullición.  
 $p_1 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$

Ec. Clausius-Clapeyron  $\rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_v}{T \Delta v}}$   $T_2 = 298.15 \text{ K}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_v}{T(v^v - v^l)} \xrightarrow[\text{Consideramos } v^v \gg v^l]{\downarrow} \frac{\Delta h_v}{T v^v} \xrightarrow[\text{Suponemos gas ideal}]{\downarrow} \frac{\Delta h_v p}{RT^2} = \frac{p}{R} \left( \frac{14.7834}{T^2} + \frac{0.1297}{T} - 2.8241 \cdot 10^{-4} \right) \cdot 10^3 = \frac{p}{R} \left( \frac{14783.4}{T^2} + \frac{129.7}{T} - 0.28241 \right) \Rightarrow$$

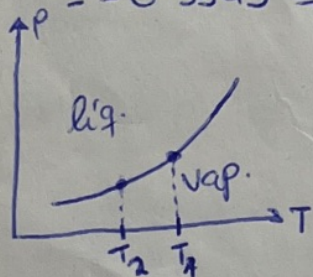
$$\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{1}{R} \left( \frac{14783.4}{T^2} + \frac{129.7}{T} - 0.28241 \right) dT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{14783.4}{T^2} + \frac{129.7}{T} - 0.28241 \right) dT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{1}{R} \left[ -\frac{14783.4}{T} + 129.7 \ln T - 0.28241 T \right]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{1}{R} \left[ 14783.4 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + 129.7 \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - 0.28241 (T_2 - T_1) \right] =$$

$$= -0.3545 \Rightarrow \boxed{p_2 = 1.013 \cdot 10^5 e^{-0.3545} = 7.1064 \text{ Pa}}$$



$p_2 < p_1 \rightarrow$  A presión normal, la fase estable es la fase líquida.

4. En una cámara de reacción de 10 litros se introducen 0'5 mol de  $A_2(g)$  y 0'5 mol del gas  $B_2(g)$ , a  $448^\circ C$ . A esta temperatura,  $K_c$  de  $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$  con las concentraciones expresadas en  $\frac{\text{mol}}{\text{litro}}$ , es igual a 50. Calcúlase:

a)  $K_p$   $\tilde{\Delta G} = \tilde{\Delta G}^\circ + RT \ln J$  En equilibrio:  $\tilde{\Delta G} = 0$  y  $J = K_p \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT}$

$$K_p = \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{r+p} (c_i RT)^{\nu_i} = (RT)^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^{r+p} c_i^{\nu_i} = (RT)^{\Delta \nu} K_c$$

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT$$

$$T = (448 + 273.15) K = 721.15 K$$

$$\Delta \nu = 2 - 2 = 0$$

$$K_p = (RT)^0 K_c = 1 \cdot K_c = K_c = 50$$

b) ~~Considera~~ La presión total de la cámara al alcanzarse el equilibrio.

	$A_2(g)$	$B_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2AB(g)$
Inic.	0'5	0'5		-
Equi.	$0'5 - \xi$	$0'5 - \xi$		$2\xi$

$$\xi \in [0, 0'5]$$

$$n_T = 0'5 - \xi + 0'5 - \xi + 2\xi = 1$$

Suponemos gas ideal:  $p_T V = n_T RT \Rightarrow p_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{1 \cdot 0'082 \cdot 721.15}{10} = 5'91 \text{ atm}$

$$p_T = 5'91 \text{ atm} = 5'99 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

c) El número de moles de cada componente en el equilibrio.

$$K_p = \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{r+p} (p_T x_i)^{\nu_i} = p_T^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^{r+p} x_i^{\nu_i} = \underbrace{(p_T)^0}_1 \cdot \frac{4\xi^2}{(0'5 - \xi)^2} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} x_{A_2} = \frac{0'5 - \xi}{1} = 0'5 - \xi \\ x_{B_2} = \frac{0'5 - \xi}{1} \\ x_{AB} = 2\xi \end{cases}$$

$$\Rightarrow K_p (0'25 - \xi + \xi^2) = 4\xi^2 \Rightarrow \xi^2 (K_p - 4) - \xi K_p + 0'25 K_p = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 46\xi^2 - 50\xi + 12'5 = 0 \Rightarrow \xi = \frac{50 \pm \sqrt{2500 - 4 \cdot 46 \cdot 12'5}}{2 \cdot 46} = \frac{50 \pm 10\sqrt{2}}{92} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xi_1 = \frac{25 + 5\sqrt{2}}{46} = 0'7 > 0'5 \rightarrow \text{No} \\ \xi_2 = \frac{25 - 5\sqrt{2}}{46} = 0'39 \rightarrow \text{Si} \end{array} \right.$$

$$n_{A_2} = 0'5 - 0'39 = 0'11 \text{ mol}$$

$$n_{B_2} = 0'5 - 0'39 = 0'11 \text{ mol}$$

$$n_{AB} = 2 \cdot 0'39 = 0'78 \text{ mol}$$

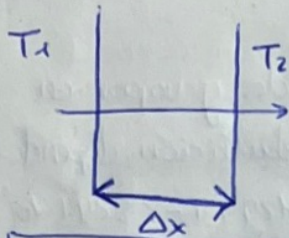
} En el equilibrio.

5. 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,  $k = 25.48 \text{ mW/km} = 25.48 \cdot 10^{-3} \text{ J/kms}$

b) Argón,  $k = 17.72 \text{ mW/km} = 17.72 \cdot 10^{-3} \text{ J/kms}$

$$W = \frac{J}{s}$$



$$\Delta x = 0.02 \text{ m}$$

$T_1 > T_2$  (El flujo térmico va desde el sitio ~~sistema~~ a mayor temperatura hacia donde hay menor temperatura.)

$$\vec{J}_u = \vec{J}_Q + \mu \vec{J}_n^0$$

↳ No hay flujo de carga.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u \rightarrow \text{Ec. de continuidad}$$

$$\vec{J}_Q = -k \nabla T \rightarrow \text{Ley de Fourier de la conductividad térmica}$$

• Suponemos alcanzado el estado estacionario:  $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$ .

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

• Consideramos flujo unidimensional:  $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow T = a + bx$

Aplicamos las condiciones iniciales:

$$T_1 = a + bx_1$$

$$T_2 = a + bx_2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} b = \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1} = \frac{-\Delta T}{\Delta x} = \frac{-20}{0.02} = -1000 \text{ K/m} \end{array} \right.$$

$$\vec{J}_Q = -k \nabla T = -k b = 1000 \text{ K}$$

$$\vec{J}_Q = \frac{Q}{A} \rightarrow \text{Superficie}$$

$T_1 > T_2$   
 $Q = 1000 \text{ KA}$   
 → Suponiendo que ambas placas tienen la misma superficie, el flujo térmico será mayor cuanto mayor sea  $k$  del gas.

En nuestro caso:  $k_{N_2} > k_{Ar} \Rightarrow \dot{Q}_{N_2} > \dot{Q}_{Ar}$

6. Calcular el número de átomos de argón que, en una muestra gaseosa de 1 mol de dicho gas a 273'15K se mueven con una velocidad tal que el valor de su componente x está comprendida entre 450 m/s y 460 m/s.

$$M(\text{Ar}) = 39'948 \text{ g/mol}$$

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_x^2} dv_x \quad n = 1 \text{ mol} \\ T = 273'15 \text{ K}$$

$$\frac{N_{v_{x1} \rightarrow v_{x2}}}{N} = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} e^{-\beta v_x^2} dv_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{v_m} \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} e^{-\frac{v_x^2}{v_m^2}} dv_x =$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \left[ \text{Ferr}(x_2) - \text{Ferr}(x_1) \right] =$$

$x = \frac{v_x}{v_m}$   
 $dv_x = v_m dx$

$\beta = \frac{1}{v_m^2}$   
 $\text{Ferr}(x)$

$$= \frac{1}{2} \left[ \text{Ferr}(1'36) - \text{Ferr}(1'33) \right] = \frac{1}{2} (0'94556 - 0'94002) = 2'77 \cdot 10^{-3}$$

$$v_m = \sqrt{\frac{1}{\beta}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8'31 \cdot 273'15}{39'948 \cdot 10^{-3}}} = 337'11 \text{ m/s}$$

$\beta = \frac{m}{2k_B T} \quad k_B = \frac{R}{N_A}$

$$\begin{cases} x_1 = \frac{v_{x1}}{v_m} = \frac{450}{337'11} = 1'33 \\ x_2 = \frac{v_{x2}}{v_m} = 1'36 = \frac{460}{337'11} \end{cases}$$

$$N_{v_{x1} \rightarrow v_{x2}} = N \cdot 2'77 \cdot 10^{-3} = n \underset{\text{mol}}{N_A} \cdot 2'77 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 6'022 \cdot 10^{26} \cdot 2'77 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 1'668 \cdot 10^{24} \text{ átomos Ar}$$

7. Una vasija se llena 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  $2'410 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$  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.

$$M(\text{Hg}) = 200'6 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad d(\text{Hg}) = 3'1 \text{ \AA} = 3'1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$A = 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$\Delta t = 30 \text{ días} = 2'592 \cdot 10^6 \text{ s}$$

$$\Delta m = 2'410 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

$$T = 273'15 \text{ K}$$

$$\frac{dN^{\text{esc}}}{dA dt} = \frac{n \bar{v}}{4} = \frac{N \bar{v}}{4V} = \frac{n N_A \bar{v}}{4V} = \frac{p N_A}{4RT} \bar{v}$$

$$N = n N_A$$

$$\bar{v} = \frac{p N_A}{4RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Rightarrow p = \frac{4RT}{N_A} \frac{dN^{\text{esc}}}{dA dt} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}}$$

Suponiendo gas ideal:  $\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$N^{\text{esc}} = 2'410 \cdot 10^{-5} \text{ kg Hg} \cdot \frac{1 \text{ mol Hg}}{200'6 \cdot 10^{-3} \text{ kg Hg}} \cdot \frac{6'022 \cdot 10^{23} \text{ átomos Hg}}{1 \text{ mol Hg}} = 7'23 \cdot 10^{19} \text{ átomos Hg}$$

$$p = \frac{4 \cdot 8'31 \cdot 273'15}{6'022 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{7'23 \cdot 10^{19}}{10^{-7} \cdot 2'592 \cdot 10^6} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot 200'6 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 8'31 \cdot 273'15}} = 0'025 \text{ Pa}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} \rightarrow \text{Recorrido libre medio}$$

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

$$= \frac{8'31 \cdot 273'15}{\sqrt{2} \pi \cdot (3'1 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 0'025 \cdot 6'022 \cdot 10^{23}} = 0'178 \text{ m}$$

NOTA: Me equivoqué al copiar el dato de la masa, es  $2'4 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$ , pero el decimal que coloé no influye en los resultados.

MAYO 2022

1. Cierta cantidad de un 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?

$$p = a + bV \quad \boxed{b = -\alpha} \quad a = p_A + \alpha V_A$$

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow \delta Q = dU - \delta W = n c_v dT + p dV$$

↓  
Gas perfecto

Por ser un proceso cuasiestático:  $p = p_{\text{gas}}$

$$pV = nRT \Rightarrow d(pV) = d(nRT) = nR dT \quad (n = \text{cte.})$$

$$dU = n c_v dT = \frac{c_v}{R} d(pV) \quad \left\{ \begin{array}{l} dU = \frac{c_v}{R} (a + 2bV) dV \\ pV = aV + bV^2 \end{array} \right.$$

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

↓  
 $c_v = \frac{5}{2} R$  (Diatómico)

$$Q = \int_{V_A}^V \left( \frac{7}{2} a + 6bV \right) dV \quad \text{en donde } \begin{cases} a = \text{cte.} = p_A + \alpha V_A > 0 \\ b = \text{cte.} = -\alpha < 0 \end{cases}$$

El integrando puede dar lugar a contribuciones positivas y negativas. El signo del integrando variará cuando:  $\frac{7}{2} a + 6bV = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow V = - \frac{\frac{7}{2} a}{6b} = - \frac{7a}{12b} = \frac{7(p_A + \alpha V_A)}{12\alpha}$$

El calor será absorbido hasta ese valor del volumen y cedido para valores mayores al indicado.

$$Q_{\text{neto}} = \frac{7}{2} a (V - V_A) + 3b (V^2 - V_A^2) = \frac{7}{2} (p_A + \alpha V_A)(V - V_A) + 3\alpha (V_A^2 - V^2)$$

2. 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 ~~proceso~~ volumen inicial  $V_i$  hasta un volumen final  $V_f$ . La energía térmica puesta en juego es: a) nula b) positiva c) negativa

$n = 1$  Ec. van der Waals:  $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$   $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

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

$v_i = \frac{V_i}{n} = V_i$   $v_f = \frac{V_f}{n} = V_f$

Como es un proceso reversible:  $dQ = Tds$   $S = S(T, v)$

Molar  $\rightarrow ds = (\frac{\partial S}{\partial T})_v dT + (\frac{\partial S}{\partial v})_T dv = (\frac{\partial p}{\partial T})_v dv = \frac{R}{v-b} dv$

$dQ = \frac{RT}{v-b} dv \Rightarrow Q = \int_{v_i}^{v_f} \frac{RT}{v-b} dv = RT \ln\left(\frac{v_f - b}{v_i - b}\right)$

•  $v > b$  siempre

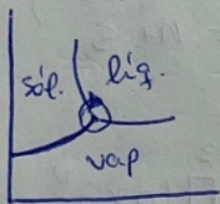
• Expansión  $\Rightarrow v_f > v_i \Rightarrow \ln\left(\frac{v_f - b}{v_i - b}\right) > 0 \Rightarrow Q > 0 \rightarrow \boxed{b}$

3. Las presiones de vapor de cierta sustancia vienen dadas por:

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

$\ln p(\text{atm}) = 13.6731 - \frac{3516.01}{T}$  (2)

¿Cuál de estas expresiones corresponde al equilibrio con la fase sólida? ¿A qué presión fundirá esta sustancia a  $240\text{K}$ ? Al fundirse, la sustancia sufre una contracción de volumen de  $20\text{ cm}^3/\text{mol}$ .  $\Delta v < 0 \Rightarrow$  Sustancia anómala



Como  $l^s > l^v$ , vamos a calcular los calores correspondientes a cada curva y a compararlos. Para ambos casos realizaremos las mismas aproximaciones:

$\frac{dp}{dT} = \frac{l^s}{T\Delta v} \approx \frac{l^s}{T v^v} \approx \frac{l^s p}{RT^2}$

Como la entalpía es función de estado, alrededor del punto triple:

Clausius-Clapeyron

Como ambas curvas son con el equilibrio en el vapor:  $v^v \gg v^i$

Suponemos gas ideal

$l^s + l^v - l^s = 0 \Rightarrow l^s = l^s - l^v$

Como  $l^s > 0 \Rightarrow l^s > l^v$

Además:  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT}$

$$(1) \quad p \frac{d \ln p}{dT} = p \cdot \frac{4516'28}{T^2} = \frac{p l_1^\alpha}{RT^2} \Rightarrow l_1^\alpha = 8'31 \cdot 4516'28 = 375'3 \text{ J/mol}$$

$$(2) \quad p \frac{d \ln p}{dT} = p \cdot \frac{3516'01}{T^2} = \frac{p l_2^\alpha}{RT^2} \Rightarrow l_2^\alpha = 8'31 \cdot 3516'01 = 29218'04 \text{ J/mol}$$

$$l_1^\alpha > l_2^\alpha \Rightarrow \begin{cases} l_1^\alpha = l^s \\ l_2^\alpha = l^v \end{cases}$$

(1) corresponde a la curva de sublimación y (2) a la de ebullición.

$$l^f = l^s - l^v = 8312'25 \text{ J/mol}$$

Hallaremos ahora la curva de fusión:  $\frac{dp}{dT} = \frac{l^f}{T \Delta v^f} \rightarrow$  Eq. Clausius-Clapeyron

Primero calcularemos las coordenadas del punto triple intersectando las dos curvas de equilibrio con el vapor:

$$17'4372 - \frac{4516'28}{T_3} = 13'0731 - \frac{3516'01}{T_3} \Rightarrow T_3 = \frac{4516'28 - 3516'01}{17'4372 - 13'0731} = 248'12 \text{ K}$$

$$p_3 = e^{\frac{17'4372 - \frac{4516'28}{248'12}}{R}} = 0'297 \text{ atm}$$

$$\int_{p_3}^p dp = \frac{l^f}{\Delta v^f} \int_{T_3}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln \left( \frac{p}{p_3} \right) = \frac{l^f}{\Delta v^f} \ln \left( \frac{T}{T_3} \right) = 0'297 \cdot 10^{13} \cdot 10^5 +$$

$$\Delta v^f = -20 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} = -2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \left| \begin{array}{l} + \frac{8312'25}{-2 \cdot 10^{-5}} \cdot \ln \left( \frac{240}{246'12} \right) = \\ = 10495 \cdot 10^7 \text{ Pa} \end{array} \right.$$

$$1'0495 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{1'013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 103'6 \text{ atm}$$

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

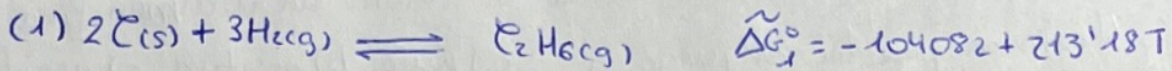
$$\tilde{\Delta G}^\circ (\text{J/mol}) = -104082 + 213'18 T$$

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

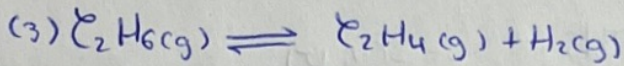
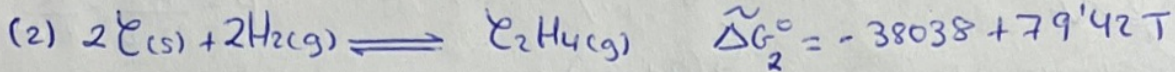
¿Cuál será el grado de disociación del etano a 700K y 1 bar, según la reacción gaseosa  $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$ ? La reacción de disociación indicada ¿es exotérmica o endotérmica? ¿El % de disociación será mayor o menor que el anterior si las condiciones son 2 bar y 700K?

Escribimos las reacciones de formación:

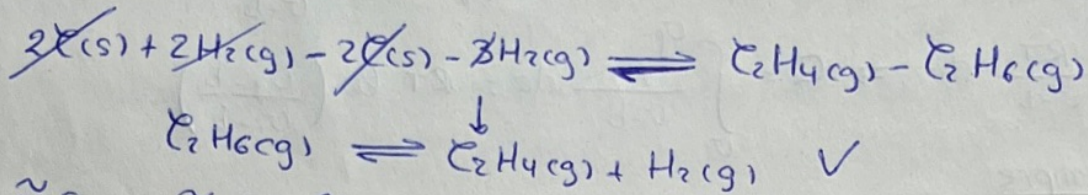
• Etano



• Etileno



(3) = (2) - (1) → Comprobamos



$\tilde{\Delta G}_3^\circ = \tilde{\Delta G}_2^\circ - \tilde{\Delta G}_1^\circ = +38038 + 79'42T + 104082 - 213'18T =$   
 $= \overset{142120}{\cancel{66044}} - 133'76T \text{ (J/mol)}$

Hallamos  $K_p$ .

$\tilde{\Delta G} = \tilde{\Delta G}^\circ + RT \ln J$

En el equilibrio:  $\tilde{\Delta G} = 0$   
 $J = K_p$

$\ln K_p = -\frac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT}} = e^{-\frac{142120 - 133'76 \cdot 700}{8'31 \cdot 700}} = \frac{142120 - 93663.2}{6817.0} = \frac{48456.8}{6817.0} = 7'11 \cdot 10^{-4}$

	$C_2H_6(g)$	$\rightleftharpoons$	$C_2H_4(g) + H_2(g)$
Inic.	n		-
Equi.	$n - \xi$		$\xi$

$\alpha = \frac{\xi}{n} \Rightarrow \xi = n\alpha$

$n_T = n - \xi + \xi + \xi = n + \xi$

$$\begin{cases} x_{H_2} = \frac{\xi}{n + \xi} = \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \\ x_{C_2H_4} = \frac{\xi}{n + \xi} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \\ x_{C_2H_6} = \frac{n - \xi}{n + \xi} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \end{cases}$$

$$K_p = \prod_{i=1}^{n+p} p_i^{v_i} = \prod_{i=1}^3 (p x_i)^{v_i} = p^{\Delta v} \prod_{i=1}^3 x_i^{v_i}$$

$p = 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$

$K_p = 1^{2-1} \cdot \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right) \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \Rightarrow K_p - K_p \alpha^2 = \alpha^2 \Rightarrow$

$\Rightarrow \alpha^2 = \frac{K_p}{1 + K_p} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{1 + K_p}} = 0'0155 \rightarrow 1'55\%$

Isóbara de van't Hoff:  $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\tilde{\Delta H}^\circ}{RT^2}$

$$\ln K_p = -\frac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT} = -\frac{-142120 + 133'76T}{RT} = -\frac{142120}{RT} + \frac{133'76}{R}$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{142120}{RT^2} \Rightarrow \frac{142120}{RT^2} = \frac{\tilde{\Delta H}^\circ}{RT^2} \Rightarrow \Delta H^\circ = 142120 \rightarrow \text{Endotérmica} \frac{\text{J/mole}}$$

Para las condiciones  $p = 2 \text{ bar}$  y  $T = 700 \text{ K}$ :

→  $K_p$  solo depende de la temperatura y como esta no ha variado,  $K_p$  tampoco.  $2 \text{ bar} \approx 2 \text{ atm}$

$$K_p = 2^1 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \Rightarrow K_p - K_p \alpha^2 = 2\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{2+K_p}} = 0'01095 \downarrow 1'095\%$$

$\alpha$  ha disminuido con respecto al anterior caso.

5. En el desarrollo de la TPI lineal:

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

Sabemos que:

$$\sigma_s = \sum_i J_i F_i$$

$$J_i = \sum_k L_{ik} F_k$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_s = \sum_{i,k} L_{ik} F_i F_k \end{array} \right.$$

$L_{i,k} \equiv$  coeficientes cinéticos o fenomenológicos

$F_i, F_k \equiv$  fuerzas generalizadas

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,  $L_{ii} > 0$ . Sin embargo, los coeficientes fenomenológicos de acoplamiento,  $L_{ik}$   $i \neq k$ , 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 los coeficientes fenomenológicos es simétrica.

b) ¿Cuál es la ecuación de balance? Indica el significado de cada uno de sus componentes.

La ecuación de balance local es una expresión de la forma:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_x + \sigma_x$$

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

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

$\vec{J}_x$  representa el flujo (transporte) 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 la producción de magnitud que tiene lugar localmente en el interior del propio sistema, por unidad de volumen y unidad de tiempo.

6. La presión de vapor del cesio, Cs, a 770K es  $1'1 \cdot 10^4$  Pa y el diámetro de sus moléculas es  $5'4 \text{ \AA}$ . Esta sustancia está contenida en un recipiente cúbico de 5cm de lado.  $M(\text{Cs}) = 132'91 \text{ g/mol}$

a) ¿Cuál es la probabilidad de que los átomos atraviesen la longitud del recipiente sin sufrir ninguna colisión?

$p = 1'1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$        $l = 5 \text{ cm} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$   
 $d = 5'4 \text{ \AA} = 5'4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$        $T = 770 \text{ K}$

$N = N_0 e^{-r/\lambda}$  → Ecuación de supervivencia

$\frac{N}{N_0} = e^{-r/\lambda}$

$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}$  → RECORRIDO LIBRE MEDIO

$\sigma = \pi d^2$

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

$= \frac{8'31 \cdot 770}{\sqrt{2} \pi \cdot (5'4 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1'1 \cdot 10^4 \cdot 6'022 \cdot 10^{23}} = \frac{7'45 \cdot 10^{-7} \text{ m}}{\text{Suponiendo gas ideal: } \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}}$

$\frac{N}{N_0} = e^{-5 \cdot 10^{-2} / 7'45 \cdot 10^{-7}} \approx 0$  (Como cabría esperar.)

b) ¿Cuál es la frecuencia de colisión de ~~los~~ <sup>un</sup> átomos en el interior del recipiente?

$$z = \sqrt{2} \sigma n \bar{v} = \frac{\bar{v}}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M N_A}} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} =$$

$$= \frac{1}{7'45 \cdot 10^{-7}} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 8'31 \cdot 770}{\pi \cdot 132'91 \cdot 10^{-3}}} = \left[ k_B = \frac{R}{N_A} \right] \rightarrow 4'7 \cdot 10^8 \frac{\text{colisiones}}{s}$$

c) ¿Cuál es la frecuencia de colisión de los átomos en el interior del recipiente?

$$z_{\text{tot}} = \frac{1}{2} N z = \frac{1}{2} n N_A z = \frac{1}{2} \left( \frac{p}{R T} \right) N_A z = \frac{1}{2} \cdot \frac{8'31 \cdot 770}{1'1 \cdot 10^4 \cdot (5 \cdot 10^{-2})^3} \cdot 6'022 \cdot 10^{23} \cdot 4'7 \cdot 10^8 =$$

$$= 3'04 \cdot 10^{28} \frac{\text{colisiones}}{s} \quad \text{Suponiendo gas ideal}$$

~~d) ¿Cuál es la frecuencia de colisión de los átomos en el interior del recipiente?~~

d) ¿Qué % de átomos de Cs tienen velocidad superior a la más probable?

$$\frac{N_{v \rightarrow \infty}}{N} = 1 - \frac{N_{0 \rightarrow v_m}}{N}$$

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

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 x^2 e^{-x^2} dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{x}{2} e^{-x^2} \right]_0^1 + \frac{4}{\sqrt{\pi} \cdot 2} \int_0^1 e^{-x^2} dx =$$

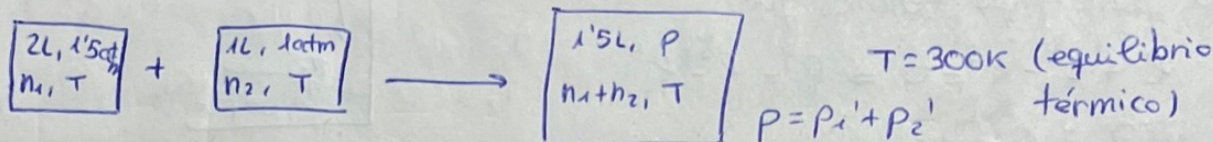
$$= \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \left[ x e^{-x^2} \right]_0^1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx = \frac{-2}{\sqrt{\pi} e} + (F_{\text{err}}(1) - F_{\text{err}}(0)) =$$

$$\frac{-2}{e\sqrt{\pi}} + 0'84270 = 0'4276 \rightarrow 42'76\%$$

$$\boxed{\frac{N_{v \rightarrow \infty}}{N} = 1 - 0'4276 = 0'5724 \rightarrow 57'24\%}$$

MAYO 2021

1. Ciertas cantidades de un gas A (2L, 1.5 atm) y un gas B (1L, 1 atm), se introducen en una vasija de 1.5L. La temperatura se mantiene a  $T = 300\text{K}$ . Calcular la variación de entropía en el proceso. Gases inertes entre sí, perfectos y mezcla ideal.



Para un gas perfecto:  $S = S_0 + n c_p \ln T - n R \ln p$

$$\Delta S^M = S^f - S^i$$

$$S^i = S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1 + S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2$$

$$S^f \downarrow S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1' + S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2'$$

Th. de Gibbs

Th. de Gibbs: La entropía de una mezcla de gases perfectos no reaccionantes es igual a la suma de entropías parciales.

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= \cancel{S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1'} + \cancel{S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2'} - \\ &- \cancel{S_{01} - n_1 c_{p1} \ln T + n_1 R \ln p_1} - \cancel{S_{02} - n_2 c_{p2} \ln T + n_2 R \ln p_2} = \\ &= n_1 R (\ln p_1 - \ln p_1') + n_2 R (\ln p_2 - \ln p_2') = \end{aligned}$$

$$= n_1 R \left[ \ln p_1 - \ln p - \ln \left( \frac{n_1}{n} \right) \right] + n_2 R \left[ \ln p_2 - \ln p - \ln \left( \frac{n_2}{n} \right) \right] \quad \begin{matrix} p_i = p x_i \\ \downarrow \end{matrix}$$

Si, estoy tapando un megatechón con un cacho de papel. 😊

Pero así aprovecho este espacio para decirles que mucho ánimo 😊.  
Y si hay algún fallo, perdonad. Me lo comentáis y lo corrijo.

$$n = \frac{pV}{RT} \quad \left\{ \begin{array}{l} n_1 = \frac{1.5 \cdot 2}{0.082 \cdot 300} = 0.12 \text{ mol} \\ n_2 = \frac{1 \cdot 1}{0.082 \cdot 300} = 0.04 \text{ mol} \end{array} \right. \quad n = n_1 + n_2 = 0.16 \text{ mol}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.16 \cdot 0.082 \cdot 300}{1.5} = 2.624 \text{ atm}$$

$$2.624 \text{ atm} \cdot \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 265811.2 \text{ Pa}$$

$$\Delta S^M = 0.12 \cdot 8.31 \cdot \left[ \ln\left(\frac{1.5}{2.624}\right) - \ln\left(\frac{0.12}{0.16}\right) \right] + 0.04 \cdot 8.31 \cdot \left[ \ln\left(\frac{1}{2.624}\right) - \ln\left(\frac{0.04}{0.16}\right) \right] = -0.13 \text{ J/mol K}$$

2. Un gas de ecuación  $pV = RT - \frac{a}{T}$  (a>0, etc.) ¿se puede enfriar mediante una expansión Joule-Thomson?

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \rightarrow \text{COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON}$$

$$\mu_{JT} = \frac{U}{C_p} [T\alpha - 1] \quad \alpha = \frac{1}{U} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad U = \frac{RT}{p} - \frac{a}{T}$$

$$\alpha = \frac{1}{U} \left( \frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) \Rightarrow T\alpha - 1 = \frac{T}{U} \left( \frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) - 1 = \frac{T}{U} \left( \frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) - \frac{U}{U}$$

$$\frac{U}{C_p} (T\alpha - 1) = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) - U \right] = \frac{1}{C_p} \left( \frac{RT}{p} + \frac{a}{T} - \frac{RT}{p} + \frac{a}{T} \right) = \frac{2a}{C_p T}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{2a}{C_p T} \Rightarrow TdT = \frac{2a}{C_p} dp \Rightarrow \frac{T_f^2 - T_0^2}{2} = \frac{2a}{C_p} \Delta p \Rightarrow T_f^2 - T_0^2 = \frac{4a}{C_p} \Delta p \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_f^2 - T_0^2 < 0 \Rightarrow T_f < T_0 \quad \begin{array}{l} \text{Considerando} \\ C_p = \text{cte.} \end{array} \rightarrow \text{Si que es posible enfriar el gas.}$$

$$\frac{4a}{C_p} > 0, \Delta p < 0 \text{ en una expansión J-T}$$

3. Presiones de equilibrio dadas por: (Vapor en equilibrio con sólido y líquido, respectivamente.)

$$\ln p = 14.87052 - \frac{4293.85}{T} \quad \ln p = 11.19924 - \frac{3345.82}{T} \quad \left| \begin{array}{l} p = \text{atm} \\ T = \text{K} \end{array} \right.$$

Determinar:

a) Punto de fusión normal (1 atm), sabiendo que la variación de volumen en la fusión es de  $12 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ .  $\Delta v = 12 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

Calculamos el punto triple intersecando ambas curvas:

$$14.87052 - \frac{4293.85}{T_3} = 11.19924 - \frac{3345.82}{T_3}$$

$$T_3 = \frac{4293.85 - 3345.82}{14.87052 - 11.19924} = 258.23 \text{ K}$$

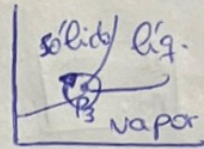
$$p_3 = e^{+14'87052 - \frac{4293'85}{258'23}} = 0'17 \text{ atm}$$

Coordenadas del punto triple: (0'17 atm, 258'23 K)

Tendremos que determinar la curva de fusión:  $\frac{dp}{dT} = \frac{l^s}{T\Delta v^s} \rightarrow$  Ec. Clausius-Clapeyron

Necesitamos hallar  $l^s$ . Como la entalpía es función de estado, alrededor del punto triple tenemos que:

$$l^s + l^v - l^s = 0 \Rightarrow l^s = l^s - l^v$$



$$\boxed{l^s} \quad \frac{dnp}{dT} = \frac{dnp}{dp} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{dnp}{dT} \quad \left| \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l^s}{T\Delta v^s} \right.$$

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{dnp}{dT} = p \cdot \frac{4293'85}{T^2} = \frac{l^s}{T\Delta v^s} \quad \downarrow \quad \frac{l^s p}{T\Delta v^s} \quad \downarrow \quad \frac{l^s p}{T^2 R} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p \cdot \frac{4293'85}{T^2} = \frac{l^s p}{T^2 R} \Rightarrow \frac{l^s}{R} = 8'31 \cdot 4293'85 = 35681'89 \text{ J/mol}$$

Consideramos  $v^s \gg v^l$       Suponemos gas ideal

$$\boxed{l^v} \quad \frac{dp}{dT} = p \frac{dnp}{dT} = p \cdot \frac{3345'82}{T^2} = \frac{l^v}{T\Delta v^v} \quad \downarrow \quad \frac{l^v p}{T\Delta v^v} \quad \downarrow \quad \frac{l^v p}{T^2 R} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p \cdot \frac{3345'82}{T^2} = \frac{l^v p}{T^2 R} \Rightarrow \frac{l^v}{R} = 8'31 \cdot 3345'82 = 27803'76 \text{ J/mol}$$

Consideramos  $v^v \gg v^l$       Suponemos gas ideal

$$l^s = 35681'89 - 27803'76 = 7878'13 \text{ J/mol}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l^s}{T\Delta v^s} \Rightarrow \Delta p = \frac{l^s}{\Delta v^s} \ln\left(\frac{T}{T_3}\right) \Rightarrow T = T_3 e^{(p-p_3) \frac{\Delta v^s}{l^s}}$$

$$= 258'23 \cdot e^{\frac{p-0'17}{7878'13} \cdot 1'013 \cdot 10^5 \cdot 12 \cdot 10^{-6}} = 258'26 \text{ K}$$

$\rightarrow$  De esperar, pues la curva de fusión es casi vertical.

b) La variación de entropía molar en la transición de fase a 0'1 atm.  $0'1 \text{ atm} < 0'17 \text{ atm} = p_3$  (\*)

Calculamos la temperatura del punto de la curva de ~~fusión~~ sublimación correspondiente a esa presión.

~~$T = 258'23 \cdot e$~~  (\*) La transición que tiene lugar es sólido-vapor.

$$T = \frac{4293'85}{14'87052 - \ln 0'1} = 250'033 \text{ K}$$

En una transición de fase:  $\Delta G = 0 \quad G = H - TS$

$$0 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = l^s - T\Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{l^s}{T} = \frac{35681'89}{250'03} = 14'27 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$T = \text{cte.}$

4. Reacción  $A(s) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ , con entalpía de reacción a  $25^\circ C$  y 1 atm de  $168'454 \text{ kJ/mol}$ , y entropías molares a esas condiciones (en  $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ) de  $5'685$  ( $A(s)$ );  $213'473$  ( $B(g)$ );  $197'798$  ( $C(g)$ ); determinar la constante de equilibrio a  $600^\circ C$ .

$$\boxed{\tilde{\Delta G} = \tilde{\Delta G}^\circ + RT \ln J} \quad \text{En el equilibrio: } \tilde{\Delta G} = 0 \text{ y } J = K_p$$

En el equilibrio:  $\ln K_p = -\frac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT}}$

$$\tilde{\Delta G}^\circ = \tilde{\Delta H}^\circ - T \tilde{\Delta S}^\circ$$

$$\tilde{\Delta S}^\circ = 2 \cdot 197'798 - 5'685 - 213'473 = 176'438 \text{ J/mol}$$

$$\boxed{K_p = e^{-\frac{(168454 - 873'15 \cdot 176'438)}{8'31 \cdot 873'15}}} = \boxed{0'114 \cdot 0'137}$$

$$T = 600^\circ C = 873'15 \text{ K}$$

Partiendo de un mol de  $A(s)$  y 2 mol de  $B(g)$ , determina el n° de moles en equilibrio a  $600^\circ C$  y presión constante de 2 atm.

	$A(s)$	$B(g)$	$\rightleftharpoons$	$2C(g)$	
Inic.	1	2		-	$\xi \in [0, 1]$
Equi.	$1-\xi$	$2-\xi$		$2\xi$	

$$n_T = 1 - \xi + 2 - \xi + 2\xi = 3 \text{ mol}$$

$$K_p = \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^2 (p x_i)^{\nu_i} = p^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^2 x_i^{\nu_i} = 2^1 \cdot \frac{\frac{4\xi^2}{9\xi}}{\frac{2-\xi}{3}} \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_C = \frac{2\xi}{3} \\ x_B = \frac{2-\xi}{3} \end{array} \right\} \Rightarrow 2 \cdot \frac{4\xi^2}{3(2-\xi)} = \frac{8\xi^2}{3(2-\xi)} \Rightarrow 6K_p - 3K_p\xi = 8\xi^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 8\xi^2 + 3 \cdot 0'137\xi - \frac{6 \cdot 0'114}{0'822} = 0 \Rightarrow \xi = \frac{-0'411 \pm \sqrt{0'411^2 + 4 \cdot 8 \cdot 0'822}}{2 \cdot 8} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xi_1 = 0'296 \rightarrow \text{Si} \\ \xi_2 = -0'317 \rightarrow \text{No} \end{array} \right.$$

$$x_A = \frac{1 - 0'296}{3} = 0'235$$

$$x_B = \frac{2 - 0'296}{3} = 0'568$$

$$x_C = \frac{2 \cdot 0'296}{3} = 0'197$$

5. Verdadero o falso (justificar):

a) Los coeficientes fenomenológicos son independientes de las variables intensivas locales.

Falso. Los coeficientes fenomenológicos son independientes del tiempo y de las fuerzas pero son dependientes de los parámetros intensivos locales. Por ejemplo, el coeficiente de viscosidad,  $\eta$ , se calcula como:  $\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\sigma} \sqrt{\frac{3kT}{\pi M}}$  (depende de la temperatura).

b) La diferencia de coeficientes Thomson de un par de materiales es independiente del valor de coeficiente Peltier de ese mismo par.

Falso. Según la primera relación de Thomson:  $\frac{d\Pi_{AB}}{dT} = (\alpha_A - \alpha_B) + (\tau_A - \tau_B)$ . En esta expresión se puede ver la dependencia.

c) El calor por efecto Peltier es siempre positivo.

Falso.  $J_{qp} = \Pi_{AB} \frac{1}{S} = \Pi_{AB} \vec{j} = \frac{\dot{Q}}{S} \Rightarrow \dot{Q} = \Pi_{AB} \vec{j} S = \Pi_{AB} I \rightarrow$  Depende del signo de  $\Pi_{AB}$

$\Pi_{AB} = \alpha_{AB} T$   $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{AB} > 0 \text{ si la corriente fluye de A hacia B a través de la soldadura caliente.} \\ \alpha_{AB} < 0 \text{ si la corriente fluye de B hacia A a través de la soldadura caliente.} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{AB} > 0 \Rightarrow \Pi_{AB} > 0 \\ \alpha_{AB} < 0 \Rightarrow \Pi_{AB} < 0 \end{array} \right.$

Recipiente rígido de volumen  $V$  vacío, a una temperatura de  $500\text{K}$ . Se introducen  $n_1$  moles de un gas de masa molar  $M_1$  y  $n_2$  moles de un gas de masa molar  $M_2$ . El nº de colisiones moleculares con la pared del recipiente:

a) Es independiente de la composición del sistema.

b) Aumenta si aumenta  $T$ .

Justificar si son ciertas o falsas.

$$\frac{dN_{\text{col}}}{dadt} = \frac{n\bar{v}}{4} = \frac{N}{4V} \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{N}{4V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \left(\frac{N}{4V}\right) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad k_B = \frac{R}{N_A}$

a) Falsa. Depende del número de partículas, así como de su masa molar.

b) Verdadera.  $dN_{\text{col}} \propto \sqrt{T}$ .

7. Cierta cantidad de argón ( $M(\text{Ar}) = 39.95 \text{ g/mol}$ ) a una  $T = 500\text{K}$ . Determinar la fracción de moléculas con velocidades superiores a la más probable.

$$\frac{dN_{v_m \rightarrow \infty}}{N} = 1 - \frac{dN_{0 \rightarrow v_m}}{N}$$

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

$$\stackrel{B = \frac{1}{v_m^2}}{\downarrow} \frac{4}{\sqrt{\pi} v_m^3} \int_0^{v_m} v^2 e^{-v^2/v_m^2} dv \stackrel{x = \frac{v}{v_m}}{\downarrow} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 x^2 e^{-x^2} dx \stackrel{u = x \Rightarrow du = 1}{\downarrow} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \frac{1}{2} e^{-x^2} dx =$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{x}{2} e^{-x^2} \right]_0^1 + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \frac{1}{2} e^{-x^2} dx = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \left[ x e^{-x^2} \right]_0^1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx =$$

$$= \frac{-2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\text{Ferr}(1) - \text{Ferr}(0)) = 0.4276 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \text{Ferr}(1)$$

$$\frac{dN_{v_m \rightarrow \infty}}{N} = 1 - 0.4276 = 0.5724 \rightarrow 57.24\%$$

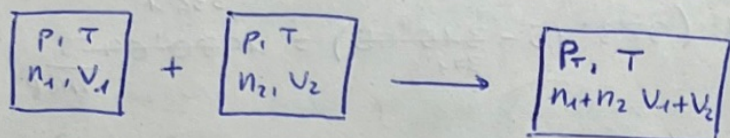
JULIO 2019

1. Dos gases diatómicos diferentes ( $n_1 = 1 \text{ mol}$ ,  $n_2 = 3 \text{ mol}$ ) 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)  $-18'70 \text{ J/K}$       c)  $18'70 \text{ J/K}$

Gases diatómicos perfectos  $\rightarrow c_v = \frac{5}{2}R \Rightarrow c_p = R + c_v = \frac{7}{2}R$

Para un gas perfecto:  $S = S_0 + n c_p \ln T - n R \ln p$



$$\Delta S^M = S^f - S^i$$

$$S^i = S_{01} + n_1 c_p \ln T - n_1 R \ln p + S_{02} + n_2 c_p \ln T - n_2 R \ln p$$

$$S^f = S_{01} + n_1 c_p \ln T - n_1 R \ln p_1 + S_{02} + n_2 c_p \ln T - n_2 R \ln p_2$$

Th. Gibbs

Th. Gibbs: La entropía de una mezcla de gases perfectos no reaccionantes es siempre igual a la suma de entropías parciales.

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= \cancel{S_{01} + n_1 c_p \ln T - n_1 R \ln p_1} + \cancel{S_{02} + n_2 c_p \ln T - n_2 R \ln p_2} - \\ &= \cancel{S_{01} + n_1 c_p \ln T} + n_1 R \ln p - \cancel{S_{02} + n_2 c_p \ln T} + n_2 R \ln p = \\ &= \downarrow n_1 R (\ln p - \ln p x_1) + n_2 R (\ln p - \ln p x_2) = \end{aligned}$$

$P_1 = P_2 = P$  ya que existe equilibrio mecánico  $\oplus$

$$P_i = P x_i$$

$$= n_1 R (\ln p - \ln p - \ln x_1) + n_2 R (\ln p - \ln p - \ln x_2) =$$

$$= \downarrow -n_1 R \ln \left( \frac{n_1}{n} \right) - n_2 R \ln \left( \frac{n_2}{n} \right) = -8'31 \cdot \ln \left( \frac{1}{4} \right) - 3 \cdot 8'31 \cdot \ln \left( \frac{3}{4} \right) =$$

$x_i = \frac{n_i}{n}$        $n = 4$

$$= 18'7 \text{ J/K} \rightarrow \text{Opción c)}$$

$\oplus$  Como ambos compartimentos están a la misma presión, existe equilibrio mecánico entre ambos sistemas y la presión no variará al retirar el tabique. Lo podemos comprobar:

$$(n_1 + n_2)_{\text{Inicial}} = (n_1 + n_2)_{\text{Final}}$$

$$n = \frac{pV}{RT}$$

$$\underbrace{\frac{pV_1}{RT} + \frac{pV_2}{RT}}_{\text{Inicial}} = \underbrace{\frac{p(V_1+V_2)}{RT}}_{\text{Final}} \Rightarrow \boxed{p = p_T}$$

2. La presión de vapor de cierta sustancia líquida viene dada por:

$$\ln p = 15'874 - \frac{2911'32}{T \cdot 56'51} \quad p \equiv \text{mmHg} \quad T \equiv \text{K}$$

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,  $c_{p,\text{liq}} = 236'50 - 0'606T + 24'16 \cdot 10^{-4}T^2 - 17'43 \cdot 10^{-7}T^3$  (J/mol K);  $c_{p,\text{vap}} = \frac{7}{2}R \pm \text{cte}$ .

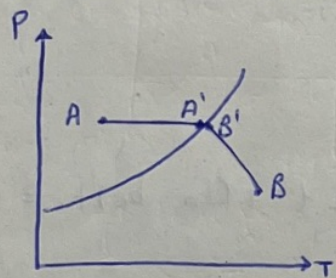
Lo primero es saber en qué fase se encuentra la sustancia en cada estado.

$$\boxed{A} \quad T_B = \frac{2911'32}{15'874 - \ln 760} = 371'6 \text{ K}$$

$$T_A = 25^\circ\text{C} = 298'15 \text{ K} < 371'6 \text{ K} \rightarrow A \text{ en fase líquida.}$$

$$\boxed{B} \quad T = \frac{2911'32}{15'874 - \ln 400} = 294'59 \text{ K}$$

$$T_B = 110^\circ\text{C} = 383'15 \text{ K} > 294'59 \text{ K} \rightarrow B \text{ en fase vapor}$$



Como la entalpía es función de estado:

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

$$\Delta h_{AA'} \quad p = \text{cte.} \quad h = h(s, p)$$

$$dh = T ds + v dp$$

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

$$dh = \int_{T_A}^{T_{A'}} c_p dT = \int_{T_A}^{T_{A'}} (236'50 - 0'606T + 24'16 \cdot 10^{-4}T^2 - 17'43 \cdot 10^{-7}T^3) dT =$$

$$\left[ 236'50T - 0'303T^2 + 8'05 \cdot 10^{-4}T^3 - 4'36 \cdot 10^{-7}T^4 \right]_{T_A}^{T_{A'}} =$$

$$= 10124'33 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$1756'7$$

$\Delta h_{A'B'}$

$$\Delta h_{A'B'} = e^{\nu}$$

Suponemos gas ideal

$$Ec. Clausius-Clapeyron: \frac{dp}{dT} = \frac{e^{\nu}}{T \Delta v} \downarrow \frac{e^{\nu}}{T v^{\nu}} \stackrel{\uparrow}{=} \frac{e^{\nu} p}{RT^2}$$

Consideramos  $v^{\nu} \gg v^e$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT}$$

$$p \frac{d \ln p}{dT} = \frac{e^{\nu}}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{2911'32}{(T-56'51)^2} = \frac{e^{\nu}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow e^{\nu} = \frac{8'31 \cdot 371'6^2 \cdot 2911'32}{(371'6 - 56'51)^2} = 33612'6 \text{ J/mol}$$

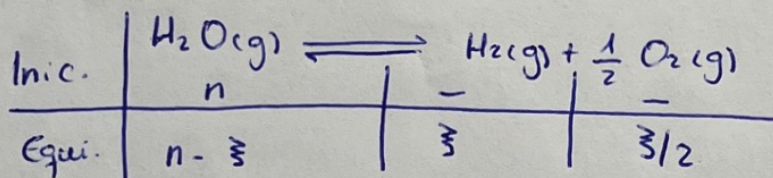
$\Delta h_{B'B}$

Suponemos gas ideal:  $h = h(T)$   $dh = c_p dT$

$$\Delta h_{B'B} = \int_{T_B'}^{T_B} c_p dT = \frac{7}{2} \cdot 8'31 \cdot (383'15 - 371'6) = 336'1 \text{ J/mol}$$

$$\Delta h_{AB} = 1756'7 + 33612'6 + 336'1 = 35705'4 \text{ J/mol}$$

3. A 2000K y  $1'013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , el vapor de agua se encuentra disociado en un 0'53%. A 2100K y la misma presión, se encuentra disociado un 0'88%. Calcular la entalpía de reacción estándar.



$p = 1'013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$   
 $\alpha_1 = 0'0053 = \frac{\xi}{n} (2000 \text{ K})$   
 $\alpha_2 = 0'0088 = \frac{\xi}{n} (2100 \text{ K})$   
 $\xi = n \alpha$

$$n_T = n - \xi + \xi + \xi/2 = n + \xi/2$$

Isóbara de van't Hoff:  $\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$

$$K_p = \prod_{i=1}^3 p_i^{v_i} = p^{\Delta v} \prod_{i=1}^3 x_i^{v_i} = (1)^{\Delta v} \cdot \frac{\sqrt{\alpha(2+\alpha)} \cdot \xi(2+\alpha)\alpha}{2 \cdot (1-\alpha) \cdot (1-\alpha)\sqrt{2+\alpha}} = \frac{\sqrt{\alpha^3}}{(1-\alpha)\sqrt{2+\alpha}} \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{\text{O}_2} = \frac{\xi}{2n+\xi} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \\ x_{\text{H}_2} = \frac{2\xi}{2n+\xi} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \\ x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(n-\xi)}{2n+\xi} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} K_{p1} = \frac{\sqrt{(0'0053)^3}}{(1-0'0053)\sqrt{2+0'0053}} = 2'74 \cdot 10^{-4} \\ K_{p2} = \frac{\sqrt{(0'0088)^3}}{(1-0'0088)\sqrt{2+0'0088}} = 5'88 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \int_{\ln K_{p1}}^{\ln K_{p2}} d \ln K_p \Rightarrow \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \left( \frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = \frac{\ln(K_{p2}/K_{p1}) \cdot R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 2'665 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

4. Se construye un termopar con dos metales diferentes. El coeficiente Thompson de cada uno de dichos metales es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Si una soldadura del termopar se mantiene a  $0^\circ\text{C}$  y la otra a  $t^\circ\text{C}$ , deducir la expresión para la fem generada en el termopar.

La fem generada en el termopar viene dada por:

$$\mathcal{E}_{AB} = \int \alpha_{AB} dT \quad \alpha_{AB} \equiv \text{Potencia termoeléctrica del termopar.}$$

Por otra parte, para cada metal se verifica:

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad \tau \equiv \text{Coeficiente Thomson del metal}$$

$$\tau = aT = T \frac{d\alpha}{dT} \Rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = a = \frac{d\alpha}{dt}$$

$$\frac{d\mathcal{E}_{AB}}{dT} = \alpha_{AB} = \frac{d\mathcal{E}_{AB}}{dt} \Rightarrow \frac{d\mathcal{E}_{AB}}{dt} = \alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = a \Rightarrow \alpha = at + b$$

Así:

$$\alpha_{AB} = (a_A - a_B)t + (b_A - b_B)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{AB} &= \int_0^t [(a_A - a_B)t + (b_A - b_B)] dt = \frac{a_A - a_B}{2} t^2 + (b_A - b_B)t = \\ &= \mathcal{E}_1 t^2 + \mathcal{E}_2 t \end{aligned}$$

5. 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  $1.5T$ ?

$$\begin{aligned} \frac{N_{v_1 \rightarrow v_2}}{N} &= \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_{v_1}^{v_2} v^2 e^{-Bv^2} dv \stackrel{B = \frac{1}{v_m^2}}{=} \frac{4}{\sqrt{\pi} v_m^3} \int_{v_1}^{v_2} v^2 e^{-\frac{v^2}{v_m^2}} dv = \\ &\stackrel{x = \frac{v}{v_m}}{=} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} x^2 e^{-x^2} dx \stackrel{u = x \Rightarrow du = 1}{=} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{x}{2} e^{-x^2} \right]_{0.9}^{1.1} + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{0.9}^{1.1} -\frac{e^{-x^2}}{2} dx = \\ & \left. \begin{array}{l} x_1 = 0.9 v_m / v_m = 0.9 \\ x_2 = 1.1 v_m / v_m = 1.1 \\ dv = v_m dx \end{array} \right| \end{aligned}$$

$$= \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \left( 14 \cdot e^{-14^2} - 0.9 \cdot e^{-0.9^2} \right) + \text{Ferr}(1.1) - \text{Ferr}(0.9) =$$

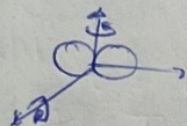
$$= 0.04276 + 0.88021 - 0.79691 = 0.126 \rightarrow 12.6\%$$

6. El calor específico isocórico molar de un gas tiene un valor de  $20.79 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ .  
 ¿Cuáles son los tipos de energía que contribuyen a dicho calor molar?

- a) Solo traslación.    b) Solo traslación y rotación.    c) Traslación, rotación y vibración.

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

De esos 5 grados de libertad, 3 corresponderán a cada una de las tres componentes de la energía cinética traslacional del centro de masas de la molécula. Los otros dos se corresponderán con la energía de rotación de la molécula en torno a dos ejes principales perpendiculares entre sí y perpendiculares al eje de enlace de la molécula. Por tanto,

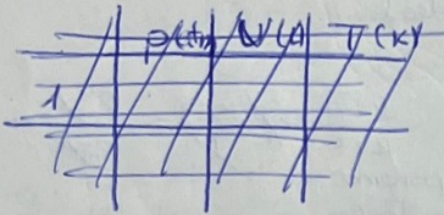


no hay ningún grado de libertad correspondiente a las energías potencial y cinética de vibración y la respuesta correcta es, así, la opción b).

MAYO 2019

1. Se dispone de un gas perfecto, inicialmente a una presión de 6 atm y con un volumen molar de  $4 \frac{L}{mol}$ . A partir de este estado, el gas se expande a  $p = \text{cte.}$  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) Isoterma    c) Lineal en un diagrama  $p-v$  de pendiente +2.



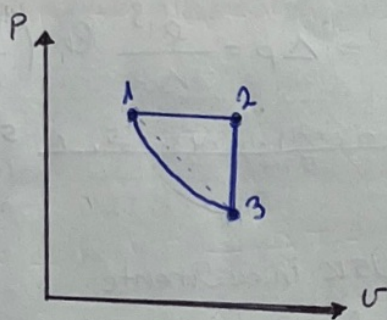
	$p(\text{atm})$	$v(\text{L/mol})$	$T(\text{K})$
1	6	4	292'68
2	6	8	585'37
3	1	8	97'56

Gas perfecto:  $p v = R T \Rightarrow T = \frac{p v}{R}$

$$T_1 = \frac{6 \cdot 4}{0.082} = 292'68 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{6 \cdot 8}{0.082} = 585'37 \text{ K}$$

$$T_3 = \frac{1 \cdot 8}{0.082} = 97'56 \text{ K}$$



• Supongamos que el último proceso es lineal y calculemos la pendiente:

$$p = a + b v$$

$$b = \frac{\Delta p}{\Delta v} = \frac{6 - 1}{8 - 4} = \frac{5}{4} = 1.25 \rightarrow \text{Pendiente positiva}$$

Aunque ya se puede ver mirando el diagrama.

c) Falsa.

• El proceso no será isoterma porque  $\Delta T = 292'68 - 97'56 \neq 0$ .

b) Falsa.

Por tanto, la solución correcta sería la a). La comprobamos:

$$p v^n = \text{cte.} \Rightarrow p v^n = \text{cte.}$$

$$1 \cdot 8^{2.6} = 222'86$$

$$6 \cdot 4^{2.6} = 220'55$$

$$\boxed{n \approx 2.6}$$

2. Un gas real a 250K 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.

$$U_r = 0.88 U_i$$

$$U_r = 0.88 \cdot \frac{RT}{P} = 0.88 \cdot \frac{8.31 \cdot 250}{15 \cdot 1.013 \cdot 10^5} = 1.203 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$Z = \frac{U_r}{U_i} = \frac{0.88 U_i}{U_i} = 0.88$$

$$Z = 1 + \frac{B}{U_r T} + \dots \Rightarrow B = (Z - 1) U_r T = -0.12 \cdot 1.203 \cdot 10^{-3} \cdot 8.31 \cdot 250 = -0.3 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}^2 \text{Pa}}$$

Haciendo el desarrollo en p:

$$Z = 1 + B'p \Rightarrow B' = \frac{Z-1}{P} = \frac{-0.12}{15 \cdot 1.013 \cdot 10^5} = -7.897 \cdot 10^{-8} \text{Pa}^{-1}$$

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?

$$\Delta v_f = 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \rightarrow \text{No es sustancia anómala.}$$

Primero, calculamos el punto triple intersecando ambas curvas:

$$19.49 - \frac{3063}{T_3} = 23.03 - \frac{3754}{T_3} \Rightarrow \frac{3754 - 3063}{T_3} = 23.03 - 19.49 \Rightarrow T_3 = \frac{3754 - 3063}{23.03 - 19.49} = 195.2 \text{ K}$$

$$P_3 = e^{19.49 - \frac{3063}{195.2}} = 44.63 \text{ mmHg}$$

Coordenadas del punto triple

(195.2 K, 44.63 mmHg)

$$44.63 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0.059 \text{ atm}$$

$p_3 < 0.25 \text{ atm} \rightarrow$  Estarán en equilibrio las fases líquida y vapor y las fases sólida y líquida (aunque a distintas temperaturas).



$$T_v = \frac{3063}{19.49 - \ln 190} = 215.05 \text{ K}$$

$$0.25 \text{ atm} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 190 \text{ mmHg}$$

Para calcular la temperatura correspondiente a la curva de fusión, tendremos que calcular esta primero.

Ecuación de Clausius-Clapeyron:  $\frac{dp}{dT} = \frac{l^f}{T \Delta v} \quad \Delta h = l$

Calcularemos  $l^f$ .

Como la entalpía es función de estado, se cumple que alrededor del punto triple pasa que:

$$\oint e^{\rho} + e^{\nu} - e^{\delta} = 0 \Rightarrow e^{\rho} = e^{\delta} - e^{\nu}$$

•  $e^{\delta}$   $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT}$

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT} = p \frac{3754}{T^2} = \frac{e^{\delta}}{T \Delta v} \downarrow \frac{e^{\delta}}{T v^{\nu}} \downarrow \frac{e^{\delta} p}{RT^2} \Rightarrow p \frac{3754}{T^2} = \frac{e^{\delta} p}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow e^{\delta} = 3754 \cdot 8'31 = 31195'74 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Consideramos} \\ v^{\nu} \gg v^{\delta} \end{array} \right. \quad \left| \begin{array}{l} \text{Suponemos} \\ \text{gas ideal} \end{array} \right.$$

•  $e^{\nu}$   $\frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT} = p \frac{3063}{T^2} = \frac{e^{\nu}}{T \Delta v} \downarrow \frac{e^{\nu}}{T v^{\nu}} \downarrow \frac{e^{\nu} p}{RT^2} \Rightarrow p \frac{3063}{T^2} = \frac{e^{\nu} p}{RT^2} \Rightarrow$

$$\Rightarrow e^{\nu} = 8'31 \cdot 3063 = 25453'53 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Consideramos} \\ v^{\nu} \gg v^{\delta} \end{array} \right. \quad \left| \begin{array}{l} \text{Suponemos} \\ \text{gas ideal} \end{array} \right.$$

$$e^{\rho} = 31195'74 - 25453'53 = 5742'21 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

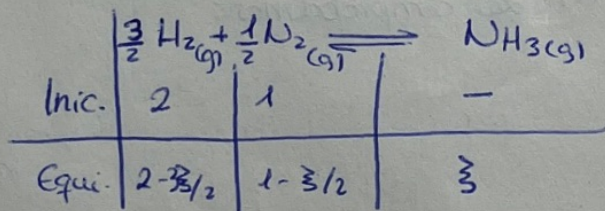
Así para la transición sólido-líquido tengo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{e^{\delta}}{T \Delta v} \Rightarrow \int_{p_3}^{\rho} dp = \frac{e^{\delta}}{\Delta v} \int_{T_3}^{\rho} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta p = \frac{e^{\delta}}{\Delta v} \ln \left( \frac{T_{\rho}}{T_3} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_{\rho} = T_3 e^{\frac{\Delta p \Delta v}{e^{\delta}}} = 195'2 \cdot e^{\frac{(0'25 - 0'059) \cdot 1'013 \cdot 10^5}{5742'21} \cdot 10^{-5}} \approx 195'2 \text{K}$$

↓  
Curva casi vertical.

4. Tenemos en un recipiente de 22'6L y a 273'15K inicialmente 2 moles de hidrógeno y un mol de nitrógeno. Se forma la reacción para dar NH<sub>3</sub>. Se consume todo el hidrógeno con cierta cantidad de nitrógeno para dar NH<sub>3</sub>. ¿Cuál es la presión del recipiente si el proceso se produce a temperatura constante?



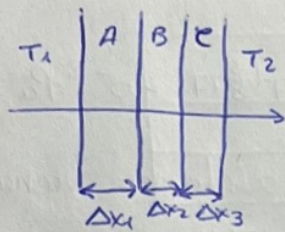
$$2 - \frac{3\xi}{2} = 0 \Rightarrow 4 = 3\xi \Rightarrow \xi = \frac{4}{3}$$

$$n_T = 2 - \frac{3}{2} \xi + 1 - \frac{1}{2} \xi + \xi = 3 - \xi = 3 - \frac{4}{3} = \frac{5}{3} \text{ mol}$$

Suponiendo gases ideales y mezcla ideal:  $p = \frac{nRT}{V} = \frac{5/3 \cdot 0'082 \cdot 273'15}{22'6} = 1'65 \text{ atm}$

5. Entre dos focos a temperaturas de 295K y 270K se dispone una pared plana aislante, compuesta por 3 capas plano-paralelas de materiales diferentes (en este orden): A de 3cm de espesor ( $k_A = 0.8 \text{ J/msK}$ ); B de 1.5cm de espesor ( $k_B = 4 \cdot 10^{-2} \text{ J/msK}$ ) y C de 1.5cm de espesor ( $k_C = 15 \cdot 10^{-2} \frac{\text{J}}{\text{msK}}$ ). 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 ~~el doble~~ <sup>la misma</sup> que ~~a través de B~~ la de la interfase B/C.
- El flujo térmico es el mismo a través de las 3 capas.



$$\vec{J}_u = \vec{J}_e + \mu \vec{J}_n \overset{0}{=} \vec{J}_e$$

↳ No hay flujo de carga.

$$\vec{J}_q = -k \nabla T \rightarrow \text{Ley de Fourier}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u \rightarrow \text{Ecuación de continuidad}$$

~~Suponemos~~ ~~Suponemos~~ Estado estacionario en cada capa:  $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$

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

Consideramos flujo unidimensional:  $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow T = a + bx$

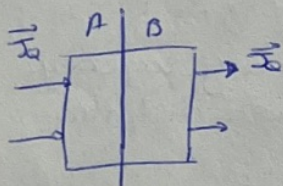
Aplicando las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} T(x_1) &= a + bx_1 = 295 \text{ K} \\ T(x_2) &= a + bx_2 = 270 \text{ K} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} b &= \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{270 - 295}{0.06} = -416.67 \frac{\text{K}}{\text{m}} \end{aligned} \right.$$

$T(x) = a - 416.67x \rightarrow$  Recta con pendiente negativa. La temperatura disminuye con la distancia, por lo que la b) es falsa.

$$\int_V \nabla \cdot \vec{J}_q \cdot d\tau = \oint_S \vec{J}_q \cdot d\vec{S} = 0 \Rightarrow J_{q1} \cdot S - J_{q2} \cdot S = 0 \Rightarrow \boxed{J_{q1} = J_{q2}}$$

Th. divergencia      A = cte.



$$\vec{J}_q = \frac{\dot{Q}}{A} \Rightarrow \dot{Q} = \text{cte.} \rightarrow \text{a) Falsa y c) Verdadera}$$

↳ Superficie

6. A una altitud de 20km, la temperatura de la atmósfera es de 217K, la presión es 0.05 atm y su composición volumétrica es 21% O<sub>2</sub>, 79% N<sub>2</sub>. ¿Cuál es el recorrido libre medio de las moléculas de O<sub>2</sub>?

$$d(\text{O}_2) = 0.36 \text{ nm} \quad d(\text{N}_2) = 0.38 \text{ nm} \quad M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$$

$\lambda_1 = \frac{\bar{v}_1}{z_1(1) + z_1(2)} \rightarrow$  Expresión de  $\lambda$  cuando hay + de un tipo de molécula.

$$\bar{v}_1 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \stackrel{\downarrow}{=} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M N_A}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8.31 \cdot 217}{\pi \cdot 32 \cdot 10^{-3}}} = 378.81 \text{ m/s}$$

$k_B = \frac{R}{N_A}$

$$z_{11} = \sqrt{2} \sigma \bar{c} n = \sqrt{2} \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{N}{V} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{c} \frac{n N_A}{V} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{c} \frac{N_A p_i}{RT} =$$

$$= \frac{\sqrt{2} \pi d^2 N_A p_i \bar{c}}{RT} = 7.75 \cdot 10^7 \frac{\text{colisiones}}{s}$$

$$z_{12} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{c} \frac{N_A p_i}{RT} = \sqrt{2} \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \frac{N_A p_i}{RT} =$$

$$d = 0.37 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$= \frac{\sqrt{2} \pi d^2 p_i \bar{c}}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} = 3.19 \cdot 10^8 \frac{\text{colisiones}}{s}$$

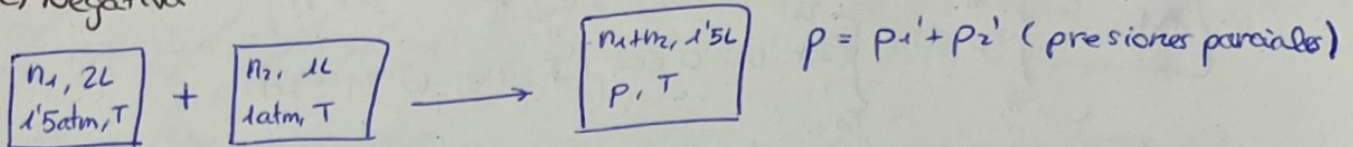
$$\lambda = \frac{378.81}{7.75 \cdot 10^7 + 3.19 \cdot 10^8} = 9.56 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$p_i = 0.79$

MAYO 2018

1. Un gas A (2 litros, 1'5 atm) junto con un gas B (1 litro, 1 atm) se introducen en una vasija de 1'5 litros. Se supone compartimiento perfecto para ambos gases, mezcla ideal y  $T = 300\text{K}$  (cte.). La variación en el proceso de mezcla es:

- a) Nula, pues  $T = \text{cte.}$
- b) Positiva, porque el proceso es irreversible
- c) Negativa



Para un gas perfecto:  $S = S_0 + n c_p \ln T - n R \ln p$

$$\Delta S^M = S^f - S^i$$

$$S^i = S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1 + S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2$$

TEOREMA DE GIBBS: La entropía de una mezcla de gases perfectos no reaccionantes es siempre igual a la suma de entropías parciales.

$$S^f = S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1' + S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2'$$

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= \cancel{S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T} - n_1 R \ln p_1' + \cancel{S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T} - n_2 R \ln p_2' - \\ &= \cancel{S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T} + n_1 R \ln p_1 - \cancel{S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T} + n_2 R \ln p_2 = \\ &= n_1 R (\ln p_1 - \ln p_1') + n_2 R (\ln p_2 - \ln p_2') = n_1 R \ln \left( \frac{p_1}{p_1'} \right) + n_2 R \ln \left( \frac{p_2}{p_2'} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} p_1' = p \cdot x_1 \\ p_2' = p \cdot x_2 \end{cases}$$

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{1'5 \cdot 2}{0'082 \cdot 300} = 0'12 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{p_2 V_2}{RT} = \frac{1 \cdot 1}{0'082 \cdot 300} = 0'04 \text{ mol}$$

$$p_T = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} = \frac{0'16 \cdot 0'082 \cdot 300}{1'5} = 2'624 \text{ atm}$$

$$p_1' = 2'624 \cdot \frac{0'12}{0'16} = 1'968 \text{ atm}$$

$$p_2' = 2'624 \cdot \frac{0'04}{0'16} = 0'656 \text{ atm}$$

$$\Delta S^M = 0'12 \cdot 8'31 \cdot \ln \left( \frac{1'5}{1'968} \right) + 0'04 \cdot 8'31 \cdot \ln \left( \frac{1}{0'656} \right) = -0'13 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$= -0'13 \frac{\text{J}}{\text{K}} < 0 \rightarrow \text{Opción c}$$

Un gas real cuya ecuación de estado es  $pV = RT + Bp$ ,  $B = \text{cte.}$ , sufre un caso de estrangulación adiabática. Determinar la variación de ~~entropía~~ temperatura sufrida por dicho gas en una expansión de 20 bares, si  $c_p = 37.1 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ ,  $U = 24.2 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$  y  $T_2 = 1.0175$

$\mu_{JK} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \rightarrow$  Coeficiente de Joule-Thomson (Representa la pendiente de la isoentálpica en un diagrama T-p).

$$\mu_{JK} = \frac{U}{C_p} (T_2 - 1) = \frac{U}{C_p} (T_2 - 1) = U \cdot \frac{1.0175 - 1}{37.1} = \frac{(RT + B) \cdot 4.72 \cdot 10^{-4}}{P}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(RT + B) \cdot 4.72 \cdot 10^{-4}}{P} = 24.2 \cdot 4.72 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ K/Pa}$$

$$\frac{dT}{dp} = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ K/Pa} \Rightarrow \Delta T = 1.14 \cdot 10^{-5} \Delta p = 1.14 \cdot 10^{-5} (20) \cdot 10^5 =$$

$$= -22.8 \text{ K}$$

$\Delta p_{co}$  en una estrangulación adiabática.

3. La presión de vapor de cierto líquido viene dada por  $\ln p = 15.874 - \frac{2911.32}{T - 56.51}$ , estando p expresada 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, ~~298.15 K~~ 383.15 K).

$$c_p = 236.5 - 0.606T + 24.3 \cdot 10^{-4} T^2 \left( \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right) \quad \text{#}$$

El calor específico isobárico del vapor puede considerarse constante e igual a  $\frac{7R}{2}$ .

Lo primero es identificar en qué fase se encuentra la sustancia en cada estado (A y B).

• [A] (760 mmHg, 298.15 K)

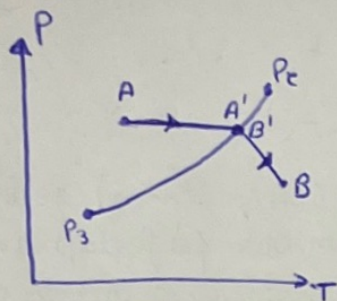
$$\frac{2911.32}{T_A - 56.51} = 15.874 - \ln 760 \Rightarrow T_A = \frac{2911.32}{15.874 - \ln 760} + 56.51 = 371.6 \text{ K}$$

$T_A < 371.6 \text{ K} \rightarrow$  A en fase líquida.

• [B] (400 mmHg, 383.15 K)

$$T_B = \frac{2911.32}{15.874 - \ln \frac{400}{760}} + 56.51 = 351.1 \text{ K}$$

$T_B > 351.1 \text{ K} \rightarrow$  B en fase gas.



A (760 mmHg, 298.15 K)  
 A' (760 mmHg, 371.6 K)  
 B' (760 mmHg, 371.6 K)  
 B (400 mmHg, 383.15 K)

~~Δh<sub>AB</sub>~~

Como la entalpía es función de estado:  $\Delta h_{AB} = \Delta h_{AA'} + \Delta h_{A'B'} + \Delta h_{B'B} = \Delta h_{AA'} + l^v + \Delta h_{B'B}$

•  $\Delta h_{AA'}$   $h = h(T, p)$   $dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp = c_p dT$

$\Delta h_{AA'} = \int_{T_A}^{T_{A'}} c_p dT = \int_{T_A}^{T_{A'}} (236.5 - 0.606T + 24.3 \cdot 10^{-4} T^2) dT =$

$= \left[ 236.5T - 0.303T^2 + 8.1 \cdot 10^{-4} T^3 \right]_{T_A}^{T_{A'}} = 22561 \frac{J}{mol}$

•  $l^v$  Ecuación de Clausius-Clapeyron  $\rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{l^v}{T \Delta v}$

$= \frac{l^v}{T \Delta v} \downarrow \frac{l^v p}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{l^v}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right) = \frac{l^v}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)$

Suponemos gas ideal  $\downarrow$  Consideramos  $v^v \gg v^l$

$\Rightarrow l^v = \frac{R \ln(p_B/p_A)}{\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)}$

•  $l^v$  Ecuación de Clausius-Clapeyron  $\rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{l^v}{T \Delta v} \downarrow \frac{l^v}{T v^v} =$

Suponemos gas ideal  $\downarrow$  Consideramos  $v^v \gg v^l$

$\frac{dp}{dT} = \frac{dp}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT}$

$\left\{ p \frac{d \ln p}{dT} = \frac{l^v}{T^2 R} \right.$

$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{2911.32}{(T - 56.51)^2} = \frac{l^v}{T^2 R} \Rightarrow l^v = \frac{T^2 R \cdot 2911.32}{(T - 56.51)^2} = 33649 \frac{J}{mol}$

•  $\Delta h_{B'B}$  Consideramos gas ideal  $dh = c_p dT$

$\Delta h_{B'B} = \int_{T_{B'}}^{T_B} c_p dT = \frac{7}{2} R \Delta T = 33649 \frac{J}{mol}$

$\Delta h_{AB} = 22561 + 33649 + 336 = 56546 \frac{J}{mol}$

4. En una cámara de reacción de 10 litros reaccionan 0.5 moles de hidrógeno y 0.5 moles de yodo a  $448^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, la constante de equilibrio de la reacción gaseosa  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}$  es  $K_c = 50$ , con las concentraciones expresadas en moles por litro. Calcúlase:

a)  $K_p$

$$K_p = \frac{\prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i}} = \frac{\prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i}} = p^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^{r+p} x_i^{\nu_i}$$

$$K_p = \frac{\prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{r+p} (c_i RT)^{\nu_i}} = (RT)^{\Delta \nu} \underbrace{\prod_{i=1}^{r+p} c_i^{\nu_i}}_{K_c} = (RT)^{\Delta \nu} K_c$$

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT$$

$$\Delta \nu = 2 - 2 = 0 \Rightarrow \boxed{K_p = K_c = 50}$$

b) Presión total de la cámara.

	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$			
Inic.	0.5	0.5	-	$\xi \in [0, 0.5]$
Equi.	$0.5 - \xi$	$0.5 - \xi$	$2\xi$	$n_T = 0.5 - \xi + 0.5 - \xi + 2\xi = 1$

Suponiendo gas ideal:  $p = \frac{n_T RT}{V} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot (448 + 273.15)}{10} = 5.91 \text{ atm}$

c) Número de moles de yodo que permanecen sin reaccionar en el equilibrio.

$$\begin{cases} x_{\text{H}_2} = \frac{0.5 - \xi}{1} = 0.5 - \xi \\ x_{\text{I}_2} = \frac{0.5 - \xi}{1} \\ x_{\text{HI}} = 2\xi \end{cases}$$

$$K_p = \prod_{i=1}^3 p_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^3 (p x_i)^{\nu_i} = p^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^3 x_i^{\nu_i} = p^0 \cdot \frac{(2\xi)^2}{(0.5 - \xi)^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 4\xi^2 = 0.25 K_p - K_p \xi + K_p \xi^2 \Rightarrow \xi^2 (K_p - 4) - K_p \xi + 0.25 K_p = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 46\xi^2 - 50\xi + 12.5 = 0 \Rightarrow \xi = \frac{50 \pm \sqrt{2500 - 4 \cdot 46 \cdot 12.5}}{2 \cdot 46} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \xi_1 = 0.7 > 0.5 \rightarrow \text{No} \\ \xi_2 = 0.39 \rightarrow \text{Sí} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2} &= 0.5 - 0.39 = 0.11 \\ x_{\text{I}_2} &= 0.5 - 0.39 = 0.11 \\ x_{\text{HI}} &= 2 \cdot 0.39 = 0.78 \end{aligned}$$

d) Si para la ~~mezcla~~ reactiva mezcla reactiva  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{I}_2(\text{g})$ ,  $2\text{HI}(\text{g})$  fijamos la temperatura, ¿el sistema es invariante?

$L = (C+Z) - F - R \rightarrow$  Regla de las fases para sistemas reactivos.

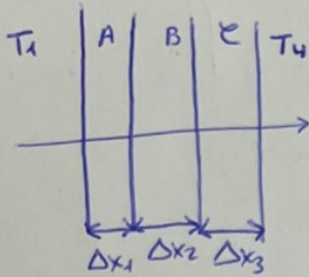
$$\begin{aligned} L &= 3 + 2 - 1 - 1 = 3 \\ C &= 3 \\ F &= 1 \\ R &= 1 \text{ (Nº reacciones)} \end{aligned}$$

Fijando  $T$ , existen 2 grados de libertad. No es invariante.  
 $L = 2 \rightarrow$  Bivariante

Entre dos fases a temperaturas de 295K y 270K se dispone una pared plana aislante, compuesta por tres capas plano-paralelas de materiales diferentes, en este orden: A de 3cm de espesor ( $k_A = 0.8 \text{ J/mKs}$ ), B de 1.5cm de espesor ( $k_B = 4 \cdot 10^{-2} \text{ J/mKs}$ ) y C de 1.5cm de espesor ( $k_C = 15 \cdot 10^{-2} \text{ J/mKs}$ ).

Al alcanzarse el estado estacionario:

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



$$T_1 = 295\text{K}$$

$$T_2 = 270\text{K}$$

$$\Delta x_1 = 0.03\text{m}$$

$$\Delta x_2 = 0.015\text{m}$$

$$\Delta x_3 = 0.015\text{m}$$

$$k_A = 0.8 \text{ J/mKs}$$

$$k_B = 4 \cdot 10^{-2} \text{ J/mKs}$$

$$k_C = 15 \cdot 10^{-2} \text{ J/mKs}$$

$$\vec{J}_u = \vec{J}_Q + \mu \vec{J}_n$$

↳ No hay flujo de carga.

Ec. de continuidad:  ~~$\vec{J}_Q = \vec{J}_u$~~

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u$$

Ley de Fourier de la conductividad térmica:  $\vec{J}_Q = -k \nabla T$

Suponemos Estado estacionario:  $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$

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

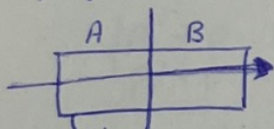
Consideramos flujo unidimensional:  $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow T = a + bx$

Aplicando las condiciones de contorno:

$$\begin{cases} T_1 = a + bx_1 \\ T_2 = a + bx_2 \end{cases} \Rightarrow b = \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1} \neq 0$$

$b = \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1} < 0 \rightarrow T$  tiene la ecuación de una recta con pendiente negativa, por lo que irá disminuyendo con la distancia.  $\rightarrow$  b) Falsa

Ahora tomemos un cubo de volumen  $\tau$  y superficie frontera  $\Omega$ :



↳ Imaginar que es un cubo.

$$d = \oint_S \vec{J}_Q \cdot d\vec{\tau} = 0 = \int_C \vec{J}_Q \cdot d\vec{s} = \int_S \vec{J}_Q \cdot d\vec{s} \Rightarrow$$

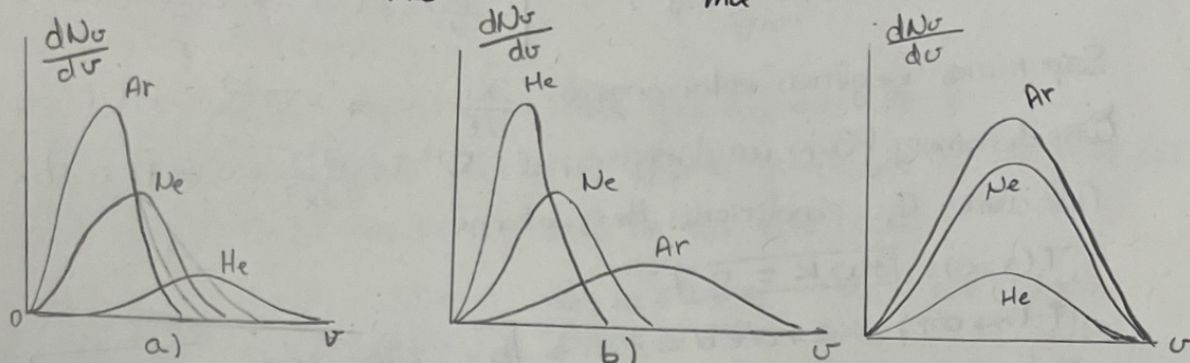
$$\Rightarrow J_{Q1} S - J_{Q2} S = 0 \Rightarrow J_{Q1} = J_{Q2} \rightarrow \text{a) Falsa}$$

$$d\vec{\tau} \cdot \vec{J}_Q = \frac{\dot{Q}}{A} \Rightarrow \dot{Q} = A J_Q$$

↓  
A = cte.

Elija la respuesta correcta entre las opciones planteadas. Cualitativamente la gráfica que corresponde a las funciones de distribución del módulo de la velocidad para los gases He, Ne y Ar, a una temperatura dada es:

$$M(\text{He}) = 4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M(\text{Ne}) = 20.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M(\text{Ar}) = 38.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$



En estos diagramas, la velocidad para la cual la curva alcanza un máximo es la velocidad más probable,  $v_m$ .

$$v_m = \sqrt{\frac{1}{B}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$B = \frac{m}{2k_B T} \quad k_B = \frac{R}{N_A}$$

Suponiendo la misma  $\frac{2k_B T}{m}$  para los tres gases:  $v_m \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \Rightarrow$

$$\Rightarrow v_{m, \text{Ar}} < v_{m, \text{Ne}} < v_{m, \text{He}} \rightarrow \boxed{\text{Gráfica a)}}$$

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

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} \cdot \frac{8.31}{6.022 \cdot 10^{23}} \cdot 300 = 6.21 \cdot 10^{-21} \text{ J/molécula}$$

$$\frac{dN_{E_1 \rightarrow E_2}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_{E_1}^{E_2} \sqrt{E} e^{-E/k_B T} dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_{x_1}^{x_2} x \sqrt{k_B T} e^{-x^2} k_B T dx =$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{x}{2} e^{-x^2} \right]_{x_1}^{x_2} + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_2} e^{-x^2} dx =$$

$$u = x \Rightarrow du = 1 \quad dv = x e^{-x^2} \Rightarrow v = -\frac{e^{-x^2}}{2}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{x}{2} e^{-x^2} \right]_{x_1}^{x_2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-x^2} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ -x e^{-x^2} \right]_{x_1}^{x_2} + \left[ \text{Ferr}(x) \right]_{x_1}^{x_2} =$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( -1.23085 \cdot e^{-1.23085^2} + 1.2486 \cdot e^{-1.2486^2} \right) + \left[ \text{Ferr}(1.23085) - \text{Ferr}(1.2486) \right]$$

$$x_1 = \sqrt{\frac{0.99 \bar{E}}{k_B T}} = \sqrt{\frac{0.99 \cdot 3 k_B T}{2 k_B T}} = 1.2486 \quad \left[ -\text{Ferr}(1.2486) \right] = 0.0112 \rightarrow 1.12\%$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{1.01 k_B T}{k_B T}} = 1.23085$$

3. El helio, en condiciones normales (25°C, 1 atm), tiene un coeficiente de viscosidad igual a  $2.0 \cdot 10^{-6}$  Pa s. Determinarse:

a) El coeficiente de conductividad térmica.  $M(\text{He}) = 4.0026 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$$\left\{ \begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\sigma} \sqrt{\frac{3RT}{\pi M}} \\ K &= \frac{2}{3} \frac{C_V}{NA\sigma} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \end{aligned} \right. \Rightarrow \frac{\eta}{\mu} = \frac{2}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{m NA \sigma}{\sigma C_V} \sqrt{\frac{3}{\pi}} = \frac{m NA}{C_V} = \frac{\eta}{C_V} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K = \frac{\mu C_V}{M} = \frac{\mu \cdot 3R}{2M} = \frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 8.31}{2 \cdot 4.0026 \cdot 10^{-3}} = 6.23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m s K}}$$

Suponiendo gas ideal:  $C_V = \frac{3}{2}R$  (He monoatómico)

b) El recorrido libre medio.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{V}{\sqrt{2} \sigma N} = \frac{V}{\sqrt{2} \sigma NA} = \frac{\sqrt{\frac{\pi M}{RT}} V \cdot 3R}{2\sqrt{2} C_V N} = \frac{3RRT\sqrt{\pi M}}{2\sqrt{2} C_V P RT} = \frac{3R\sqrt{\pi M}}{2\sqrt{2} C_V P}$$

$$= \frac{3R\sqrt{RT\pi M}}{\sqrt{2} \cdot \frac{3R}{2} \cdot P} = \frac{RT\sqrt{\pi M}}{\sqrt{2} P RT} = \frac{6.23 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15}{\sqrt{2} \cdot 1.013 \cdot 10^5} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 2.92 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

c) El número de moléculas que tienen recorrido libre superior a cuatro veces el recorrido libre medio.

$$N = N_0 e^{-r/\lambda} \rightarrow \text{Ecuación de supervivencia}$$

$$r = 4\lambda$$

$$N_0 = n NA$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-4 \times 1 \times} = 0.0183 \rightarrow 1.83\%$$

d) El diámetro molecular.

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \sigma \Rightarrow \sigma = \frac{2 C_V}{3 NA R} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \Rightarrow \pi d^2 = \frac{2 \cdot 3 C_V}{2 \cdot 3 NA R} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \Rightarrow$$

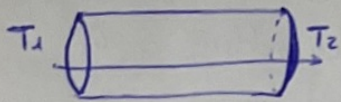
$$\Rightarrow d = \sqrt{\frac{8.31 \cdot 10^{-3}}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 6.23 \cdot 10^{-3} \pi} \cdot \sqrt{\frac{8.31 \cdot 298.15}{\pi \cdot 4.0026 \cdot 10^{-3}}}} = 5.59 \text{ \AA} \cdot 10^{-10} \text{ m} = 5.59 \text{ \AA}$$

e) La presión para la cual el recorrido libre medio es de 1 cm a 1000 K.

$$\lambda = \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N} = \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 n NA} = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 P NA} \Rightarrow P = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 NA \lambda} =$$

$$= \frac{8.31 \cdot 1000}{\sqrt{2} \pi \cdot (5.59 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-2}} = 5.56 \cdot 10^{-10} \text{ Pa} = 0.994 \text{ Pa}$$

f) Si el gas está contenido en un cilindro recto de sección  $100 \text{ cm}^2$  y  $20 \text{ cm}$  de longitud, una de cuyas bases está a  $300 \text{ K}$  y la otra a  $270 \text{ K}$ , estando el resto del cilindro aislado térmicamente, ¿cuál es el flujo de energía térmica de una a otra base?



$$A = 100 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$L = 0.2 \text{ m}$$

$$\vec{J}_u = \vec{J}_Q + \mu \vec{J}_n = \vec{J}_Q$$

↳ No hay flujo de carga.

$$\vec{J}_Q = -K \nabla T \rightarrow \text{Ley de Fourier}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u \rightarrow \text{Ecuación de continuidad}$$

Suponemos régimen estacionario:  $\frac{\partial u}{\partial t} = 0 \Rightarrow -\nabla \cdot \vec{J}_u = K \nabla^2 T = 0 \Rightarrow \nabla^2 T = 0$

Consideramos flujo unidimensional:  $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow T = a + bx$

Aplicamos las condiciones de contorno:

$$T(x=0) = 300 \text{ K} = a$$

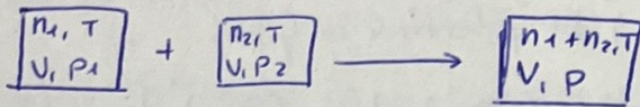
$$T(x=0.2) = a + 0.2b = 270 \Rightarrow b = \frac{270 - 300}{0.2} = -150 \frac{\text{K}}{\text{m}}$$

$$\vec{J}_Q = \frac{\dot{Q}}{A} = -K \nabla T \Rightarrow \dot{Q} = -KA \frac{\partial T}{\partial x} = -KAb = 9.345 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{s}}$$

MAYO 2017

1. Se mezclan 1 mol de un gas perfecto con 2 moles de otro gas perfecto, ambos gases a 300K e inertes entre sí. Calcular la variación de entropía para cada uno de ~~los procesos~~ los siguientes procesos:

a) El volumen inicial de cada uno es de 5 litros y la mezcla ocupa 5 litros y está a la misma temperatura.



$$\begin{aligned} n_1 &= 1 \text{ mol} \\ n_2 &= 2 \text{ mol} \\ T &= \text{cte} = 300 \text{ K} \\ V &= 5 \text{ L} \\ P &= P_1' + P_2' \text{ (suma de presiones parciales)}. \end{aligned}$$

$$\Delta S^M = S^f - S^i \text{ (final - inicial)}$$

Para un gas perfecto:  $S = S_0 + n c_p \ln T - n R \ln p$

$$S^i = S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1 + S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2$$

$$S^f = S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1' + S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2'$$

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= \cancel{S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1'} + \cancel{S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2'} - \\ &\quad - \cancel{S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T + n_1 R \ln p_1} - \cancel{S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T + n_2 R \ln p_2} = \\ &= n_1 R (\ln p_1 - \ln p_1') + n_2 R (\ln p_2 - \ln p_2') \end{aligned}$$

• Antes de la mezcla:

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V} = \frac{RT}{V}$$

$$P_2 = \frac{n_2 RT}{V} = 2 \frac{RT}{V}$$

• En la mezcla:

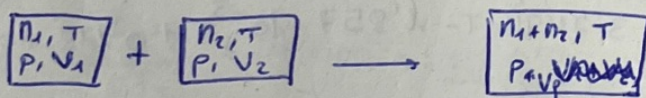
$$P_1' = \frac{n_1 RT}{V} = \frac{RT}{V}$$

$$P_2' = \frac{n_2 RT}{V} = 2 \frac{RT}{V}$$

$$\boxed{\begin{matrix} P_1 = P_1' \\ P_2 = P_2' \end{matrix}}$$

Por tanto:  $\boxed{\Delta S^M = 0}$

b) La presión inicial de cada uno es de 1 atm y la mezcla está a una atm a la misma temperatura.



$$P = P_1 + P_2 \text{ (presiones parciales)}$$

En este caso:

$$S^i = S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p + S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p$$

$$S^f = S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1 + S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2$$

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= \cancel{S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T - n_1 R \ln p_1} + \cancel{S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T - n_2 R \ln p_2} - \\ &\quad - \cancel{S_{01} + n_1 c_{p1} \ln T + n_1 R \ln p} - \cancel{S_{02} + n_2 c_{p2} \ln T + n_2 R \ln p} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= n_1 R (\ln p_2 - \ln p_1) + n_2 R (\ln p - \ln p_2) = n_1 R \ln \left( \frac{p}{p \cdot \frac{1}{3}} \right) + n_2 R \ln \left( \frac{p}{p \cdot \frac{2}{3}} \right) = \\ &= 1 \cdot 8.31 \cdot \ln 3 + 2 \cdot 8.31 \cdot \ln \left( \frac{3}{2} \right) = 15.877 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$P_i = P x_i = P \cdot \frac{n_i}{n}$$

Un gas obedece la ecuación térmica de estado  $p(v-b) = RT$ . Dicho gas sufre proceso de estrangulación adiabática desde 4 atm a 1 atm. ¿Qué variación de temperatura experimenta?

$$b = 0.039523 \text{ L/mol} = 0.039523 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$C_v = \frac{5R}{2} \quad C_p = \frac{7R}{2}$$

$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \rightarrow$  COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON  
(Representa la pendiente de las isoentálpicas en un diagrama p-T.)

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) = \frac{v}{C_p} (T\alpha - 1) = \frac{v}{C_p} \left( \frac{TR}{vP} - 1 \right) = \frac{1}{C_p} \left( \frac{TR}{P} - v \right) \\ &= \frac{1}{C_p} (v - b - v) = -\frac{b}{C_p} = \frac{-0.039523 \cdot 10^{-3}}{\frac{7}{2} \cdot 8.31} = -1.359 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, \downarrow v} = \frac{1}{v} \frac{R}{P}$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \mu_{JT} \Rightarrow dT = \mu_{JT} dp \Rightarrow T - T_0 = \mu_{JT} \Delta p \Rightarrow T = T_0 + \mu_{JT} \Delta p$$

$$\Rightarrow \Delta T = \mu_{JT} (4 - 1) \Rightarrow \cancel{3 \cdot 10^5} \cdot (-1.359 \cdot 10^{-6}) = \cancel{-4.077 \cdot 10^{-6}} \text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta T = 3 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \cdot (-1.359 \cdot 10^{-6}) = -0.413 \text{ K}$$

3. Las presiones de vapor de cierta sustancia vienen dadas respectivamente por:

$$\ln p^{\text{vap}} = \frac{-2906.2}{T} + 19.020$$

$$p \equiv \text{mm Hg}$$

$$\ln p^{\text{liq}} = \frac{-2595.7}{T} + 17.572$$

Si la temperatura de fusión normal es 184.55 K, determinar la variación de volumen en la fusión.

Punto de la curva de fusión: (184.55 K, 760 mmHg)

$$1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$$

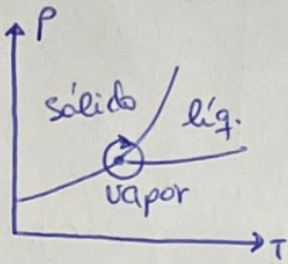
Primero calcularemos el punto triple intersecando ambas curvas:

$$-\frac{2906.2}{T_3} + 19.020 = -\frac{2595.7}{T_3} + 17.572 \Rightarrow \frac{2906.2 - 2595.7}{T_3} = 19.020 - 17.572$$

$$\Rightarrow T_3 = \frac{2906.2 - 2595.7}{19.020 - 17.572} = 214.43 \text{ K}$$

$$p_3 = e^{\frac{-2906.2}{214.43} + 19.020} = 236.72 \text{ mmHg} = 0.31 \text{ atm} = 31551 \text{ Pa}$$

Ec. Clausius-Clapeyron:  $\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta u}$   $l = \Delta h$



Alrededor del punto triple, por ser la entalpía función de estado:  $l^s + l^v - l^s = 0 \Rightarrow l^s = l^s - l^v$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT}$$

• Sólido-vapor

$$p \frac{d \ln p}{dT} = p \frac{2906'2}{T^2} = \frac{l^s}{T \Delta u} \stackrel{\text{Consideramos}}{\downarrow} \frac{l^s}{T u^v} \stackrel{\text{Suponiendo}}{\downarrow} \frac{l^s p}{RT^2} \Rightarrow p \cdot \frac{2906'2}{T^2} = \frac{l^s p}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{l^s = R \cdot 2906'2 = 8'31 \cdot 2906'2 = 24151 \frac{J}{\text{mol}}}$$

• Líquido-vapor

$$p \frac{d \ln p}{dT} = p \cdot \frac{2595'7}{T^2} = \frac{l^v}{T \Delta u} \stackrel{\text{Consideramos}}{\downarrow} \frac{l^v}{T u^v} \stackrel{\text{Suponiendo}}{\downarrow} \frac{l^v p}{RT^2} \Rightarrow p \cdot \frac{2595'7}{T^2} = \frac{l^v p}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow l^v = R \cdot 2595'7 = 8'31 \cdot 2595'7 = 21570 \frac{J}{\text{mol}}$$

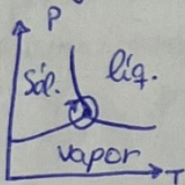
$$\boxed{l^s = 24151 - 21570 = 2581 \frac{J}{\text{mol}}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l^s}{T \Delta u} \Rightarrow dp = \frac{l^s}{\Delta u} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta p_{12} = \int_{p_3}^{p_1} dp = \frac{l^s}{\Delta u} \int_{T_3}^{T_1} \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_1 - p_3 = \frac{l^s}{\Delta u} \ln \left( \frac{T_1}{T_3} \right) \Rightarrow \Delta u = \frac{p_1 - p_3}{l^s} \ln \left( \frac{T_1}{T_3} \right) =$$

$$= \frac{2581}{101300 - 31551} \ln \left( \frac{184'55}{214'43} \right) = -5'55 \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{\text{mol}} < 0 \rightarrow \text{Sustancia anómala}$$

El diagrama antes dibujado sería entonces:



4. En una transición de fase de un sistema multicomponente, indique si son ciertas o no 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.

Las transiciones de orden superior son aquellas que no presentan discontinuidad en las derivadas ~~primeras~~ de primer orden del potencial de Gibbs pero sí presentan discontinuidad, finita o infinita (transiciones de segundo orden de la clasificación de Ehrenfest y transiciones lambda) en las derivadas segundas (en todas o en alguna) del potencial de Gibbs.

$$g = g(T, p, n) \quad dg = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left( \frac{\partial g}{\partial n} \right)_{T, p} dn = -s dT + v dp + \mu dn$$

Las derivadas primeras del potencial de Gibbs son:  $-s, v, \mu$ , por tanto, en una transición de orden superior son continuas. Por tanto, la afirmación es falsa.

$\mu =$  Potencial químico

b) Si es de primer orden, la entropía de las distintas fases es idéntica.

Las transiciones de fase de primer orden son aquellas que presentan una discontinuidad finita en las derivadas primeras del potencial de Gibbs, y, eventualmente, en las de orden superior. Por tanto, la entropía sufrirá una variación finita y esta afirmación también es falsa.

c) En ambos casos, van acompañadas de efecto térmico.

Las transiciones de primer grado van acompañadas de manifestaciones energéticas en forma de calor. Las transiciones de segundo orden no van acompañadas de manifestaciones energéticas. Por tanto, esta afirmación también es falsa.  $\oplus \rightarrow$  Al final de todo.

5. 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

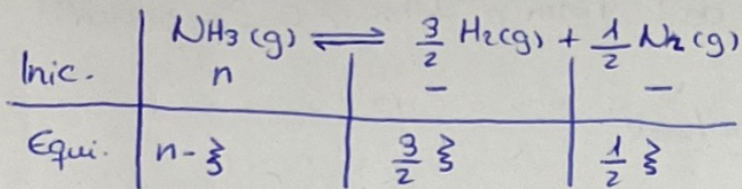
$$\ln K_p = -12.06 - \frac{4583}{T} + 3.749 \ln T - 1.857 \cdot 10^{-3} T + 0.118 \cdot 10^{-6} T^2$$

en el intervalo 300K a 1500K. Determinar:

a) La entalpía de reacción estándar.

$$\begin{aligned} \text{Isóbara de von't Hoff} &\rightarrow \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\tilde{\Delta} H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \tilde{\Delta} H^\circ = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \\ &= RT^2 \left( \frac{4583}{T^2} + \frac{3.749}{T} - 1.857 \cdot 10^{-3} + 0.236 \cdot 10^{-6} T \right) = \\ &= R \left( 4583 + 3.749T - 1.853 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.236 \cdot 10^{-6} T^3 \right) \end{aligned}$$

b) El grado de disociación a 1 atm y 1000 K.



$$\alpha = \frac{\xi}{n} \Rightarrow \xi = \alpha n$$

$$n_T = n - \xi + \frac{3}{2} \xi + \frac{1}{2} \xi = n + \xi = n(1 + \alpha)$$

$$K_p = e^{-12'06 - \frac{4583}{1000} + 3'749 \ln 1000 - 1'857 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 + 0'118 \cdot 10^{-6} \cdot 1000^2} = 1836$$

$$K_p = \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{v_i} = \prod_{i=1}^3 p^{v_i} x_i^{v_i} = p^{\Delta v} \prod_{i=1}^3 x_i^{v_i} = p^1 \left( \frac{\alpha}{2(1+\alpha)} \right)^{1/2} \left( \frac{3\alpha}{2(1+\alpha)} \right)^{3/2} =$$

$$= \frac{\sqrt{3} \alpha^2 (1+\alpha)}{(1-\alpha)(1+\alpha)^2 \cdot 4} = \frac{3\sqrt{3} \alpha^2}{4(1-\alpha^2)} \Rightarrow 3\sqrt{3} \alpha^2 = 4K_p - 4K_p \alpha^2 \Rightarrow$$

$$\begin{cases} x_{\text{N}_2} = \frac{\frac{1}{2} \alpha n}{n(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{2(1+\alpha)} \\ x_{\text{H}_2} = \frac{\frac{3}{2} \alpha n}{2n(1+\alpha)} = \frac{3\alpha}{2(1+\alpha)} \\ x_{\text{NH}_3} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \end{cases} \Rightarrow \alpha^2 (4K_p + 3\sqrt{3}) = 4K_p \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{4K_p}{4K_p + 3\sqrt{3}}} =$$

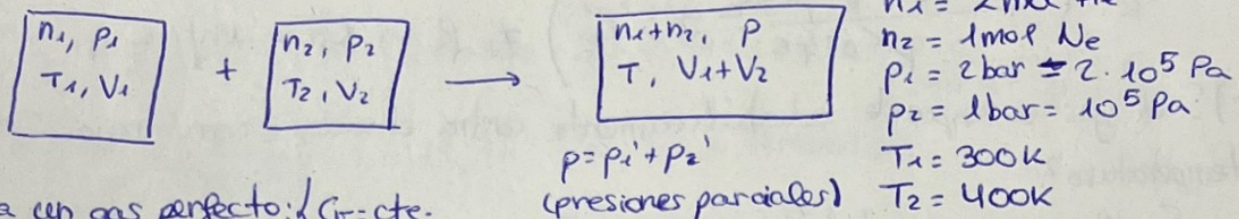
$$= \sqrt{\frac{4 \cdot 1836}{4 \cdot 1836 + 3\sqrt{3}}} = 0'9996 \rightarrow 99'96\% \text{ el grado de disociación.}$$

\* Particularizando en el caso de la transición de primer orden, como en equilibrio la transición es reversible tenemos que  $d\alpha = T ds$  y como hemos visto que  $ds \neq 0$ , aparece un calor de transición.

En el caso de las de segundo orden, hemos visto que  $ds = 0 \Rightarrow d\alpha = 0$

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.



Para un gas perfecto:  $C_V = \text{cte.}$

Gases monoatómicos:  $C_V = \frac{3}{2} R$

Ley de Mayer:  $C_p - C_V = R \Rightarrow C_p = R + C_V = \frac{5}{2} R$

$$\Delta S^M = S^f - S^i$$

$$S^i = S_{01} + n_1 C_p \ln T_1 - n_1 R \ln p_1 + S_{02} + n_2 C_p \ln T_2 - n_2 R \ln p_2$$

Teorema de Gibbs: La entropía de una mezcla de gases perfectos no reaccionantes es siempre igual a la suma de entropías parciales.

$$S^f = S_{01} + n_1 C_p \ln T - n_1 R \ln p_1' + S_{02} + n_2 C_p \ln T - n_2 R \ln p_2'$$

$$\Delta S^M = S_{01} + n_1 C_p \ln T - n_1 R \ln p_1' + S_{02} + n_2 C_p \ln T - n_2 R \ln p_2' - S_{01} - n_1 C_p \ln T_1 + n_1 R \ln p_1^i - S_{02} - n_2 C_p \ln T_2 + n_2 R \ln p_2^i$$

Calculamos la temperatura final de la mezcla con la condición de recipiente aislado.

$$\text{Recipiente aislado} \Rightarrow \Delta U = 0 \quad \Delta U^M = U^f - U^i = 0 \Rightarrow U^f = U^i$$

Por ser gases perfectos:  $U^i = n_1 C_V T_1 + U_{01} + n_2 C_V T_2 + U_{02}$

$$U = n C_V T + U_0$$

Por ser mezcla ideal:  $U^f = n_1 C_V T + U_{01} + n_2 C_V T + U_{02}$

$$n_1 C_V T + U_{01} + n_2 C_V T + U_{02} = n_1 C_V T_1 + U_{01} + n_2 C_V T_2 + U_{02} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \frac{n_1 C_V T_1 + n_2 C_V T_2}{(n_1 + n_2) C_V} = \frac{2 \cdot 300 + 1 \cdot 400}{3} = 333,3 \text{ K}$$

$$V_{p1} = \frac{n_1 RT_1}{p_1} = \frac{2 \cdot 0.082 \cdot 300}{2} = 24.6 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{n_2 RT_2}{p_2} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 400}{1} = 32.8 \text{ L}$$

$$V = V_1 + V_2 = 24.6 + 32.8 = 57.4 \text{ L}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{3 \cdot 0.082 \cdot 333.3}{57.4} = 1.43 \text{ atm} = 1.45 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta S^H = c_p \ln T (n_1 + n_2) - c_p \ln T_1 n_1 - n_2 c_p \ln T_2 + n_1 R \ln \left( \frac{p_1}{p_i} \right) + n_2 R \ln \left( \frac{p_2}{p_i} \right) =$$

$$= 3 c_p \ln T - 2 c_p \ln T_1 - c_p \ln T_2 + 2R \ln \left( \frac{p_1}{p_i \cdot x_1} \right) + R \ln \left( \frac{p_2}{p_i \cdot x_2} \right) =$$

$$= 3 \cdot \frac{5}{2} R \ln 333.3 - 2 \cdot \frac{5}{2} R \ln 300 - \frac{5}{2} R \ln 400 + 2R \ln \left( \frac{2 \cdot 10^5}{1.45 \cdot 10^5 \cdot \frac{2}{3}} \right) +$$

$$+ R \ln \left( \frac{10^5}{1.45 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{3}} \right) = 18.71 \text{ J/K} > 0 \rightarrow \text{Irreversible}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{mezcla}}$$

↳ Sistema aislado.

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 la temperatura de la mezcla (Th. de Gibbs). Pero en este caso, por tratarse de gases ideales,  $H = H(T)$  y en consecuencia la afirmación es cierta.

$$H_{\text{mezcla}} = \sum_i H_i(T, V_T) = \sum_i H_i(T)$$

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  $R$ .

La temperatura de Boyle es aquella para la cual  $\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p v}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$

$$p v = RT + bp - \frac{ap}{RT^2}$$

$$\left( \frac{\partial p v}{\partial p} \right)_T = b - \frac{a}{RT^2} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p v}{\partial p} \right)_{T_B} = b - \frac{a}{RT_B^2} = 0 \Rightarrow \frac{a}{RT_B^2} = b \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_B = \sqrt{\frac{a}{Rb}}$$

b) ¿Es válida la relación  $c_p - c_v = R$ ?

Ley de Mayer:  $c_p - c_v = \frac{T \alpha^2 V}{\kappa_T}$  → Para un sistema expansivo simple

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^3} \right)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( -\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{RT}{VP^2}$$

$$c_p - c_v = \frac{\cancel{V} \frac{1}{\cancel{V^2}} \left( \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^3} \right)^2 \cdot \cancel{V}}{\frac{RT}{\cancel{V} P^2}} = \frac{P^2}{R} \left( \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^3} \right)^2 = \frac{P^2}{R} \left( \frac{R^2}{P^2} + \frac{2Ra}{PRT^3} + \frac{a^2}{R^2 T^6} \right)$$

$$= \frac{P^2}{R} \left( \frac{R^4 T^6 + 2R^2 P^2 T^3 a + a^2 P^2}{P^2 R^2 T^6} \right) \neq R \rightarrow \text{No se verifica } c_p - c_v = R$$

c) Si el gas se expande adiabáticamente contra el vacío, ¿cómo variará su temperatura?

Si el proceso es adiabático,  $Q=0$  y si la expansión es contra el vacío,

$W=0$  por ser  $p_{ext}=0$ .  $\Rightarrow \Delta U=0$

$$dU=0 = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = c_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV =$$

$$= c_v dT + \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV$$

$$M = \left( \frac{dT}{dV} \right)_U = \frac{1}{c_v} \left\{ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right\} \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{c_v} \cdot \frac{-2R^2 T^3 a}{[(c_v - b)RT^3 + a]^2} \rightarrow$$

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

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U < 0$$

Suponemos  $a > 0$

Como en una expansión el volumen aumenta, la temperatura disminuye.

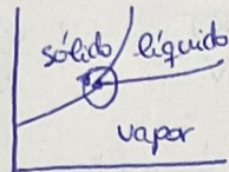
3. Las presiones de vapor de las fases sólida y líquida de una sustancia desconocida vienen dadas, respectivamente, por  $\ln p = 22'413 - \frac{2035}{T}$  y  $\ln p = 18'352 - \frac{1736}{T}$ ,  $p \equiv \text{Torr}$ ,  $T \equiv \text{K}$ . Determinar la temperatura de fusión normal de dicha sustancia. Variación de volumen en la fusión  $3'44 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$ .  
¿Puede variarse la temperatura sin que varíe el n.º de fases en el equilibrio cuando el sistema se encuentra a  $83'6 \text{K}$  y  $1 \text{Torr}$ ?

Primero, calculamos las coordenadas del punto triple intersecando ambas curvas.

$$18'52 - \frac{1736}{T_3} = 22'413 - \frac{2035}{T_3} \Rightarrow T_3 = \frac{2035 - 1736}{22'413 - 18'52} = \frac{300}{3'893} = 73'6 \text{ K}$$

$$P_3 = e^{\frac{18'352 - \frac{1736}{73'6}}{R}} = 5'33 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg} \quad \text{mmHg} = \text{Torr}$$

Ec. Clausius-Clapeyron:  $\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T \Delta v}}$



Como la entalpía es función de estado, alrededor del punto triple se cumple que:  $l^s + l^v - l^s = 0 \Rightarrow l^s = l^s - l^v$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT}$$

•  $l^s$   $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{2035}{T^2} \Rightarrow p \cdot \frac{2035}{T^2} = \frac{l^s}{T(v^v - v^s)} \downarrow \frac{l^s}{T v^v} \downarrow \frac{l^s}{RT^2} \Rightarrow$

$$\Rightarrow p \cdot \frac{2035}{T^2} = \frac{l^s p}{RT^2} \Rightarrow l^s = 8'31 \cdot 2035 = 16910'85 \text{ J/mol}$$

Consideramos  $v^v \gg v^s$  Suponemos gas ideal

•  $l^v$   $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1736}{T^2} \Rightarrow \frac{1736}{T^2} p = \frac{l^v}{T(v^v - v^l)} \downarrow \frac{l^v}{T v^v} \downarrow \frac{l^v p}{RT^2} \Rightarrow$

$$\Rightarrow p \cdot \frac{1736}{T^2} = \frac{l^v p}{RT^2} \Rightarrow l^v = 8'31 \cdot 1736 = 14426'16 \text{ J/mol}$$

Consideramos  $v^v \gg v^s$  Suponemos gas ideal

$$l^s = 16910'85 - 14426'16 = 2484'69 \text{ J/mol}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l^s}{T \Delta v} \Rightarrow \int_{P_3}^{P_n} dp = \frac{l^s}{\Delta v} \int_{T_3}^{T_n} \frac{dT}{T} \Rightarrow P_n - P_3 = \frac{l^s}{\Delta v} \ln \left( \frac{T_n}{T_3} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_n = 73'6 \cdot e^{\frac{3'44 \cdot 10^{-6}}{2484'69} (1'013 - 5'33 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^5} = 73'61 \text{ K}$$

↳ Como era de esperar, pues la curva de fusión es casi vertical.

→ El punto (83'6 K, 1 Torr) corresponde a la fase líquida, por lo que  $F = 1$  fase.  
 $c = 1$  componente

$$F + L = c + 2 \Rightarrow L = c + 2 - F = 1 + 2 - 1 = 2 \text{ grados de libertad.}$$

Podemos modificar el valor de dos variables de estado sin que varíe el número de fases en equilibrio siempre dentro de los valores de la región de equilibrio de la fase líquida.

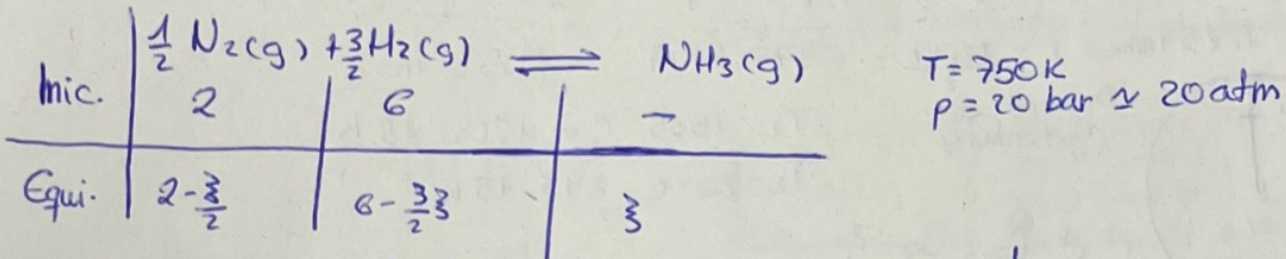
Equilibrio líquido-vapor  $p = 1 \text{ Torr}$   $\ln p = \ln 1 = 0$

$$\frac{2035}{T} = 22'413 \Rightarrow 18'352 = \frac{1736}{T} \Rightarrow T = 94'6 \text{ K}$$

Equilibrio sólido-líquido

$$T = 73'6 \cdot e^{\frac{3'44 \cdot 10^{-6}}{2484'69} (1'013 - 1) \cdot 10^5} = 73'6 \text{ K}$$

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  $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ , alcanzándose el equilibrio a 20 bar y 750 K. Si la entalpía y la entropía de reacción estándar a 25°C valen, respectivamente,  $-45'9 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}$  y  $-99'05 \frac{J}{mol \cdot K}$ , ¿cuál es la composición del sistema al alcanzarse el equilibrio? Para esta reacción a una T dada ¿coinciden  $K_p$  y  $K_x$ ?



$$n_T = 2 - \frac{3}{2} + 6 - \frac{3}{2} + 3 = 8 - 3 + 3 = 8 - 3 \text{ mol} \quad | \quad G = H - TS$$

$$\tilde{\Delta G}^0 = \tilde{\Delta H}^0 - T \tilde{\Delta S}^0 = -45'9 \cdot 10^3 - 298'15 \cdot (-99'05) = -16368'24 \frac{J}{mol}$$

$$\boxed{\tilde{\Delta G} = \tilde{\Delta G}^0 + RT \ln J} \quad \text{En equilibrio: } \tilde{\Delta G} = 0, \quad J = K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\tilde{\Delta G}^0}{RT} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\tilde{\Delta G}^0}{RT}} = e^{-\frac{-16368'24}{8'314 \cdot 298'15}} = 739'83$$

Lo que nos interesa es hallar  $K_p$  a 750 K.

Isobara de van't Hoff  $\rightarrow \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\tilde{\Delta H}^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{K_{p1}}^{K_{p2}} d \ln K_p = \frac{\tilde{\Delta H}^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow$   
 $K_{p1}$  Consideramos  $\tilde{\Delta H}^0$  etc. en nuestro rango de temperaturas.

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = \frac{\tilde{\Delta H}^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K_{p2} = K_{p1} e^{\frac{\tilde{\Delta H}^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = 0'0105$$

$$\begin{cases} x_{N_2} = \frac{2-3/2}{8-3} \\ x_{H_2} = \frac{6-3/2}{8-3} \\ x_{NH_3} = \frac{3}{8-3} \end{cases} \quad K_p = \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{v_i} = \prod_{i=1}^3 (p x_i)^{v_i} = p^{\Delta v} \prod_{i=1}^3 x_i^{v_i} = \frac{K_x}{K_p}$$

$$= 20^{-1} \cdot \frac{3}{(2-3/2)(6-3/2)^3} \Rightarrow 20 \cdot \frac{3}{(8-3)^2}$$

$$\Rightarrow 3 = 0'4561$$

↳ Falta hacer la ecuación

$$x_{N_2} = 0'2349$$

$$x_{H_2} = 0'7047$$

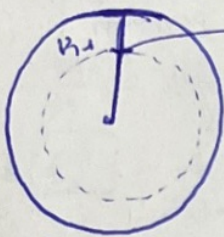
$$x_{NH_3} = 0'0605$$

$$K_p = \frac{1}{p} K_x \Rightarrow K_p \neq K_x$$

↓  
p ≠ 1

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  $k = 0.150$  (uds. del SI) y el núcleo se considera formado por hierro fundido a  $1535^\circ\text{C}$ . Aceptando que la temperatura media de la superficie terrestre es de  $20^\circ\text{C}$ , hallar la energía térmica que llega a la superficie terrestre por unidad de tiempo y de superficie.

$$d = 12757 \text{ km} \Rightarrow r = \frac{12757}{2} = 6378.5 \text{ km} \quad k_1 = 0.150$$



Discont. de Gutenberg

$$T_1 = 1535^\circ\text{C} = 1808.15 \text{ K}$$

$$T_2 = 20^\circ\text{C} = 293.15 \text{ K}$$

$$i \frac{Q}{\Delta t} = \vec{J}_Q ?$$

$$\vec{J}_u = \vec{J}_Q + \mu \vec{J}_n = \vec{J}_Q$$

↳ No hay transporte de carga.

Equación de continuidad:  $\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u$

Suponiendo estado estacionario:  $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$

Ley de Fourier:  $\vec{J}_Q = -k \nabla T$

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

Coordenadas cilíndricas. Suponiendo flujo en dirección radial:

$$\nabla^2 T = \nabla \cdot (\nabla T) = \nabla \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial r} \hat{r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r^2 \frac{\partial T}{\partial r} = A \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{A}{r^2} \Rightarrow \frac{dT}{dr} = \frac{A}{r^2} \Rightarrow T(r) = -\frac{A}{r} + B$$

Aplicando las condiciones:

$$T(r_1) = -\frac{A}{r_1} + B$$

$$T(r_2) = -\frac{A}{r_2} + B$$

$$\left. \begin{array}{l} T(r_1) + \frac{A}{r_1} = T(r_2) + \frac{A}{r_2} \\ \Rightarrow A = \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}} = \end{array} \right\} = \frac{1535 - 20}{\frac{1}{6378.5} - \frac{1}{6378.5 - 2900}} \cdot 10^3 = -1.16 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2 \text{K}}{\text{m}}$$

$$\vec{J}_Q = \frac{Q}{\Delta t} = -k \nabla T = -k \frac{A}{r^2} \hat{r} = \frac{A}{r^2} \hat{r} = 4.27 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2 \text{ s}$$

$r = 6378.5$

MAYO 2015

1. 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 espacio volumen de 30L. El otro compartimento, de 50L, 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.

Como ambos compartimentos están a la misma temperatura y a la misma que el foco térmico (27°C = 300.15K), existe equilibrio térmico y por ende la temperatura permanecerá constante (dT=0).

$$S = S(T, P) \quad ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = - \frac{nR}{P} dP$$

Además de comportamiento ideal, vamos a suponer gases perfectos. Para un gas perfecto:  $V = \frac{nRT}{P}$

$$S = S_0 + nC_p \ln T - nR \ln P$$

$$\Delta S^M = S^f - S^i$$

$$S^i = S_{O_2} + n_1 C_p \ln T - n_1 R \ln p_1 + S_{N_2} + n_2 C_p \ln T - n_2 R \ln p_2$$

$\begin{matrix} P_1 & T \\ V_1 & n_1 \end{matrix}$	+	$\begin{matrix} P_2 & T \\ V_2 & n_2 \end{matrix}$	→	$\begin{matrix} P & T \\ V_1 + V_2 = V & n_1 + n_2 \end{matrix}$
$O_2 \rightarrow 1$		$N_2 \rightarrow 2$		$P = P_1 + P_2$ (presiones parciales)
		$C_{p1} = C_{p2}$ ↓ Diatómicos		

TEOREMA DE GIBBS: La entropía de una mezcla de gases perfectos <sup>no reaccionantes</sup> siempre es igual a la suma de las entropías parciales.

$$S^f = S_{O_2} + n_1 C_p \ln T - n_1 R \ln p_1' + S_{N_2} + n_2 C_p \ln T - n_2 R \ln p_2'$$

$$\Delta S^M = S_{O_2} + n_1 C_p \ln T - n_1 R \ln p_1' + S_{N_2} + n_2 C_p \ln T - n_2 R \ln p_2' - S_{O_2} - n_1 C_p \ln T + n_1 R \ln p_1 - S_{N_2} - n_2 C_p \ln T + n_2 R \ln p_2 = n_1 R (\ln p_1 - \ln p_1') + n_2 R (\ln p_2 - \ln p_2')$$

• Calculamos  $n_1$  y  $n_2$ :  $n_i = \frac{p_i V}{RT}$

$$1L = 1dm^3 = \frac{1m^3}{10^3 dm^3} = 10^{-3} m^3$$

$$\left. \begin{matrix} n_1 = \frac{300 \cdot 10^3 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{8.31 \cdot 300.15} = 3.61 \text{ mol } O_2 \\ n_2 = \frac{500 \cdot 10^3 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{8.31 \cdot 300.15} = 10.03 \text{ mol } N_2 \end{matrix} \right\}$$

• La presión total parcial de cada gas en la mezcla será:

$$p_1' = \frac{n_1 RT}{P V} = \frac{3.61 \cdot 8.31 \cdot 300.15}{(30+50) \cdot 10^{-3}} = 1.13 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_2' = \frac{n_2 RT}{V} = \frac{10.03 \cdot 8.31 \cdot 300.15}{(30+50) \cdot 10^{-3}} = 3.13 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta S^M = 3.61 \cdot 8.31 \cdot [\ln(3 \cdot 10^5) - \ln(1.13 \cdot 10^5)] + 10.03 \cdot 8.31 \cdot [\ln(5 \cdot 10^5) - \ln(3.13 \cdot 10^5)] = 64.68 \text{ J/molK}$$

El factor de compresibilidad de un gas depende linealmente de la presión. ¿Puede enfriarse dicho gas por un proceso de estrangulación adiabática?

$$z = a + bp \quad \text{Virial} \rightarrow z = 1 + B'p \quad \boxed{a=1}$$

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + bp \Rightarrow v = \frac{RT}{p} + bRT \quad \boxed{b=B'}$$

PROCESO DE ESTRANGULACIÓN ADIABÁTICA\*  $\rightarrow \mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \rightarrow$  COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON

$$\boxed{\mu_{JT} = \frac{v}{C_p} (T\alpha - 1)} \quad \alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{R}{p} + bR \right) = \frac{1}{v} \cdot \frac{v}{T} = \frac{1}{T}$$

$T\alpha - 1 = T \cdot \frac{1}{T} - 1 = 0 \Rightarrow \mu_{JT} = 0 \rightarrow$  El gas no se puede enfriar por un proceso de estrangulación adiabática (no va a variar su temperatura).

\* En un proceso de estrangulación adiabática  $\Delta p < 0$ . Si lo que queremos es enfriar el gas ( $\Delta T < 0$ ),  $\mu_{JT}$  debe ser positivo.

3. La presión de vapor (en mmHg) de una sustancia en fase sólida y en fase líquida viene dada, respectivamente, por:

$$\log p_{\text{sol.}} = 10'648 - \frac{2559}{T} \quad \log p_{\text{liq.}} = 7'540 - \frac{1511}{T}$$

Determinar:

a) Las coordenadas del punto triple.

Para hallar las coordenadas del punto triple intersecamos ambas curvas.

$$10'648 - \frac{2559}{T_3} = 7'540 - \frac{1511}{T_3} \Rightarrow T_3 = \frac{2559 - 1511}{10'648 - 7'540} = 357'92 \text{ K}$$

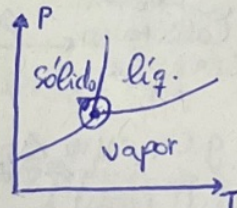
$$p_3 = 10^{10'648 - \frac{2559}{357'92}} = 3150'34 \text{ mmHg}$$

Coordenadas del punto triple: (357'92 K, 3150'34 mmHg)

b) La presión de vapor de saturación a 1 atm; bajo esas condiciones, ¿el equilibrio es con la fase sólida o con la fase líquida?

$$p_3 = 3150'34 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 4'15 \text{ atm}$$

1 atm  $\neq$   $p_3 \rightarrow$  Equilibrio con la fase sólida.



c) La entalpía de fusión.

Como la entalpía es función de estado, alrededor del punto triple se cumple que:  $l^s + l^v - l^s = 0 \Rightarrow l^s = l^s - l^v$

Teniendo en cuenta la ecuación de Clausius-Clapeyron y la siguiente expresión, calcularemos  $l^s$  y  $l^v$ .

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT}$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T \Delta v}} \rightarrow \text{Ec. Clausius-Clapeyron}$$

$l^s$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l^s}{T(v^s - v^l)} \xrightarrow{\text{Consideramos } v^v \gg v^s} \frac{l^s}{T v^s} \xrightarrow{\text{Suponemos gas ideal}} \frac{l^s p}{RT^2} \quad \left| \log p = \frac{\ln p}{\ln 10} \Rightarrow \ln p = \ln 10 \log p \right.$$
~~$$\frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT} = p \frac{2559}{T^2} = \frac{l^s p}{RT^2} \Rightarrow l^s = 8'31 \cdot 2559 = 21265'29 \text{ J/mol}$$~~

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT} = p \ln 10 \frac{d \log p}{dT} = p \ln 10 \cdot \frac{2559}{T^2} = \frac{l^s p}{RT^2} \Rightarrow l^s = \ln 10 \cdot 8'31 \cdot 2559 = 48965'14 \text{ J/mol}$$

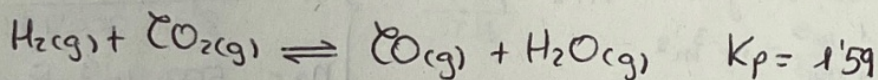
$l^v$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l^v}{T(v^v - v^l)} \xrightarrow{\text{Consideramos } v^v \gg v^l} \frac{l^v}{T v^v} \xrightarrow{\text{Suponemos gas ideal}} \frac{l^v p}{RT^2}$$

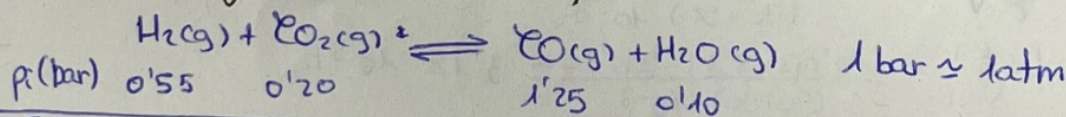
$$\frac{dp}{dT} = p \frac{d \ln p}{dT} = p \ln 10 \frac{d \log p}{dT} = p \ln 10 \cdot \frac{1511}{T^2} = \frac{l^v p}{RT^2} \Rightarrow l^v = \ln 10 \cdot 8'31 \cdot 1511 = 28912'2 \text{ J/mol}$$

$$l^f = l^s - l^v = 48965'14 - 28912'2 = 20052'94 \text{ J/mol}$$

4. Supongamos que disponemos de la mezcla gaseosa  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  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 ideal inicial, a 800 K?



$$\boxed{\Delta \tilde{G} = \Delta \tilde{G}^\circ + RT \ln J} \quad \text{En el equilibrio: } \Delta \tilde{G} = 0 \text{ y } J = K_p$$

$$J = \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{v_i}$$

$$J = \frac{1'25 \cdot 0'10}{0'55 \cdot 0'2} = 1'14 < K_p \rightarrow \text{No está en equilibrio y además se produce la reacción directa.}$$

Si esto último no lo vemos, podemos calcular  $\tilde{\Delta G}$ .

$$\tilde{\Delta G} = 8'31 \cdot 1260 \ln 1'14 + \tilde{\Delta G}^0 = 8'31 \cdot 1260 \ln (1'14 \cdot 1'59) = -3483'63$$

$$\tilde{\Delta G}^0 = -RT \ln K_p = -8'31 \cdot 1260 \ln 1'59$$

Para el segundo apartado, haremos uso de la expresión de la isóbara de van't Hoff.

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\tilde{\Delta H}^0}{RT^2} \quad (*)2$$

$\frac{J}{\text{mol}} < 0$   
 $\downarrow$   
 Se desplaza hacia productos (es la reacción espontánea)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\tilde{\Delta H}^0}{RT^2} \Rightarrow d \ln_p K_p = \frac{\tilde{\Delta H}^0}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \int_{K_{p1}=1'59}^{K_{p2}} d \ln K_p = \frac{\tilde{\Delta H}^0}{R} \int_{T_1=1260K}^{T_2=800K} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln K_{p2} - \ln K_{p1} = \frac{\tilde{\Delta H}^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K_{p2} = e^{\frac{\tilde{\Delta H}^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_{p1}} = K_{p1} e^{\frac{\tilde{\Delta H}^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$= 1'59 \cdot e^{\frac{41209}{8'31} \left( \frac{1}{1260} - \frac{1}{800} \right)} = 0'165$$

En este caso  $J > K_p \rightarrow$  La reacción no está en equilibrio y se desplaza hacia los reactivos.

$$\tilde{\Delta G} = 8'31 \cdot 800 (\ln J - \ln K_{p2}) = 8'31 \cdot 800 \cdot \ln \left( \frac{1'14}{0'165} \right) = 12849'51 \frac{J}{\text{mol}} > 0$$

2\*) Consideramos  $\tilde{\Delta H}^0$  cte. entre las condiciones en las que trabajamos.

Reacción directa no espontánea.

5. El carbonato cálcico presenta dos formas cristalinas, calcita y aragonita. La variación del potencial de Gibbs para la transición calcita  $\rightarrow$  aragonita a  $25^\circ\text{C}$  es de  $1'04 \text{ kJ/mol}$ . A esa temperatura la densidad de la calcita es  $2'710 \text{ g/cm}^3$  y la de la aragonita es  $2'930 \text{ g/cm}^3$ . A la temperatura indicada, ¿a qué presión se encuentran las dos formas en equilibrio?

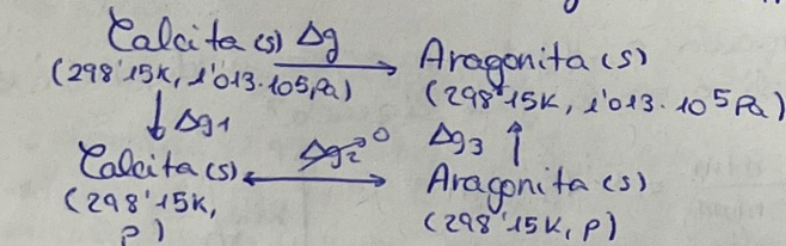
ups: Ocorre la reacción inversa.

$$T = 25^\circ\text{C} = 298'15 \text{ K}$$

$$\Delta g = 1040 \text{ J/mol}$$

$$\rho_{\text{calc}} = 2'710 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{ara}} = 2'930 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$$



Como la energía libre de Gibbs es función de estado, tengo que en el ciclo:  $\Delta g_1 + \Delta g_2^0 + \Delta g_3 = -\Delta g = 0$   
 $\Delta g = \Delta g_1 + \Delta g_3$

$$g = g(T, p) \Rightarrow \Delta g_2 = 0$$

$$dg = -s dt + v dp \quad \downarrow \quad T, p = \text{cte.}$$

$$p_n = 1'013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$CaCO_3 \rightarrow M(CaCO_3) = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ g/mol} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mol} = 0'1 \text{ Kg/mol}$$

$$g = g(T, p) \quad dg = -s dT + v dp$$

$T = \text{cte.}$

$$v = \frac{V}{n} = \frac{m}{\rho n} = \frac{M}{\rho}$$

$$\Delta g_1 = \int_{P_n}^P v_1 dp = \frac{M}{\rho_{\text{sol}}} (p - 1'013 \cdot 10^5)$$

Suponemos  $v \approx \text{cte.}$  al ser sustancias s\u00f3lidas.

$$\Delta g_3 = \int_P^{P_n} v_3 dp = \frac{M}{\rho_{\text{ara}}} (1'013 \cdot 10^{-5} - p)$$

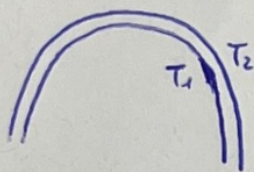
$$\Delta g = \frac{0'1}{2'71 \cdot 10^3} p - \frac{1'013 \cdot 10^4}{2'71 \cdot 10^3} + \frac{1'013 \cdot 10^4}{2'930 \cdot 10^3} - \frac{0'1 p}{2'930 \cdot 10^3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p \left( \frac{0'1}{2'71 \cdot 10^3} - \frac{0'1}{2'930 \cdot 10^3} \right) = \Delta g + 1'013 \cdot 10^4 \left( \frac{1}{2'71 \cdot 10^3} - \frac{1}{2'93 \cdot 10^3} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p = \frac{1040 + 1'013 \cdot 10^4 \left( \frac{1}{2'71 \cdot 10^3} - \frac{1}{2'93 \cdot 10^3} \right)}{0'1 \left( \frac{1}{2'71 \cdot 10^3} - \frac{1}{2'930 \cdot 10^3} \right)} = 3'75 \cdot 10^8 \text{ Pa}$$

$$3'75 \cdot 10^8 \text{ Pa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{1'013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 3'7 \cdot 10^3 \text{ atm}$$

5. Un iglú semiesférico hecho con nieve compactada tiene un radio de 2 m. Se desea mantener en su interior una temperatura de  $20^\circ\text{C}$  cuando la temperatura exterior es de  $-20^\circ\text{C}$ . El calor generado por los habitantes del iglú es  $38\text{ MJ/día}$ . ¿Qué espesor deberán tener las paredes del iglú si la conductividad térmica de la nieve compactada es  $0.209\text{ W/mK}$ ? Como aproximación, suponer que la superficie interior tiene el mismo área que la exterior.



$$T_1 = 20^\circ\text{C}$$

$$T_2 = -20^\circ\text{C}$$

$$Q = \frac{38 \text{ MJ}}{\text{día}} \cdot \frac{10^6 \text{ J}}{1 \text{ MJ}} \cdot \frac{1}{24 \cdot 3600 \text{ s}} = 439'815 \text{ J/s}$$

$$\vec{J}_u = \vec{J}_Q + \mu \vec{J}_n \quad r_1 = 2\text{ m}$$

↳ No hay flujo de carga.

Ec. de continuidad  $\rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u$

Ley de Fourier:  $\vec{J}_Q = -K \nabla T$

Suponemos régimen estacionario:  $\frac{\partial u}{\partial t} = 0 \Rightarrow -\nabla \cdot \vec{J}_u = -\nabla \cdot \vec{J}_Q = K \nabla^2 T = 0$

Coordenadas esféricas

Consideramos flujo en dirección radial  $\left\{ \nabla^2 T = \nabla \cdot (\nabla T) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \Rightarrow \right.$

$$\Rightarrow r^2 \frac{\partial T}{\partial r} = C_1 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{dT}{dr} = \frac{C_1}{r^2} \Rightarrow T(r) = -\frac{C_1}{r} + C_2$$

Aplicando las condiciones iniciales:

$$\begin{cases} T_1 = -\frac{C_1}{r_1} + C_2 \\ T_2 = -\frac{C_1}{r_2} + C_2 \end{cases} \Rightarrow T_1 - T_2 = C_1 \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \Rightarrow C_1 = \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}}$$

$$\vec{J}_Q = \frac{\dot{Q}}{A} = -K \nabla T = -K \frac{C_1}{r^2} \Rightarrow \frac{\dot{Q}}{4\pi r^2} = -K \frac{C_1}{r^2} = -K \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} = -\frac{K(T_1 - T_2)}{\dot{Q}} \cdot 2\pi \Rightarrow \frac{1}{r_2} = -\frac{K(T_1 - T_2)2\pi}{\dot{Q}} + \frac{1}{r_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left[ e = \frac{1}{-\frac{2\pi K(T_1 - T_2)}{\dot{Q}} + \frac{1}{r_1}} - r_1 = \frac{1}{-\frac{2\pi \cdot 0.209 \cdot 40}{439'815} + \frac{1}{2}} - 2 = 0.63 \text{ m} \right]$$

7. 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  $105 \text{ kPa}$ . ¿Qué número de partículas ha perdido el contenedor en ese tiempo? ¿Cuál es la masa de gas perdida? Suponer que la presión externa es nula.  $M(\text{N}_2) = 28.013 \text{ g/mol}$

$$\frac{dN^{\text{esc}}}{dAdt} = \frac{n\bar{v}}{4} = \frac{N}{4V} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{nNA}{4V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{pNA}{4RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$N^{\text{esc.}} = N_0 - N \Rightarrow \frac{dN^{\text{esc.}}}{dt} = -\frac{dN}{dt} = -\frac{d}{dt}(nNA) = -\frac{d}{dt}\left(\frac{pVA}{RT}\right) = -\frac{VNA}{RT} \frac{dp}{dt}$$

$$-\frac{VNA}{RT} \frac{dp}{dt} = \frac{pNA}{4RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Rightarrow -\frac{4V}{A} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} \frac{dp}{p} = dt \Rightarrow \Delta t = -\frac{4V}{A} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) =$$

$$= -\frac{4 \cdot 22}{\pi (5 \cdot 10^{-5})^2} \sqrt{\frac{\pi \cdot 28.013 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 8.314 \cdot 293}} \ln\left(\frac{105}{122}\right) = +3.57 \cdot 10^6 \text{ s}$$

~~$$\frac{dN^{\text{esc}}}{dt} = -\frac{VNA}{RT} \frac{dp}{dt} \Rightarrow N^{\text{esc.}} = -\frac{VNA}{RT} \Delta p = \frac{22 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{8.293} \cdot (105 - 122) \cdot 10^3 = 9.6 \cdot 10^{25} \text{ partículas ha perdido el contenedor.}$$~~

$$\frac{dN^{\text{esc}}}{dt} = -\frac{VNA}{RT} \frac{dp}{dt} \Rightarrow N^{\text{esc.}} = -\frac{VNA}{RT} \Delta p = \frac{22 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{8.293} \cdot (105 - 122) \cdot 10^3 =$$

$= 9.6 \cdot 10^{25}$  partículas ha perdido el contenedor.

$$m = Mn = M \cdot \frac{N}{N_A} = 28.013 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{9.6 \cdot 10^{25}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 4.5 \text{ kg}$$

8. Demostrar que el recorrido libre cuadrático medio (raíz cuadrada del promedio 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 partir de la ecuación de supervivencia,  $\frac{N}{N_0} = e^{-r/\lambda} \Rightarrow$

$$\Rightarrow dN = -\frac{N_0}{\lambda} e^{-r/\lambda} dr$$

$$\sigma = \bar{r^2} = \frac{\int_0^\infty r^2 dN}{\int_0^\infty dN} = \frac{-N_0/\lambda \int_0^\infty r^2 e^{-r/\lambda} dr}{-N_0/\lambda \int_0^\infty e^{-r/\lambda} dr} = \frac{2/(1/\lambda)^3}{1/(1/\lambda)} = \frac{2\lambda^3}{\lambda^2} = \frac{2}{\lambda^2} \lambda^3 = 2\lambda^2 \quad \lambda_{\text{CM}} = \sqrt{\sigma} = \sqrt{2} \lambda$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-5x/\lambda} = e^{-5} = 6'74 \cdot 10^{-3} \rightarrow 0'674\%$$

$r = 5\lambda$

9. Calcular la constante de autodifusión del argón a 25°C y 100 kPa. Si se establece en una tubería un gradiente de presión de 0'1 atm/cm, ¿cuál es el flujo del gas debido a la difusión? Masa molar del argón: 39'948 g/mol.

Radio molecular: 1'74 Å.

Ley de Graham  $\rightarrow D = \frac{1}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{V}{N\pi d^2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} =$

$$= \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3} \cdot \frac{V}{nNA\pi d^2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{RT}{pNA\pi d^2} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3} \cdot \frac{8'31 \cdot 298'15}{10^5 \cdot 6'022 \cdot 10^{23} \cdot \pi \cdot (1'74 \cdot 10^{-10})^2} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 8'31 \cdot 298'15}{\pi \cdot 39'948 \cdot 10^{-3}}} = 1'52 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s}$$

Ley de Fick  $\rightarrow J_{n,x} = -D \frac{dn}{dx} = -D \frac{d}{dx} \left( \frac{N}{V} \right) = -D \frac{d}{dx} \left( \frac{nNA}{V} \right) =$

$$= -D \frac{d}{dx} \left( \frac{pNA}{RT} \right) = -\frac{DNA}{RT} \frac{dp}{dx} = + \frac{1'52 \cdot 10^{-5} \cdot 6'022 \cdot 10^{23} \cdot 1'013 \cdot 10^6}{8'31 \cdot 298'15} =$$

$$= 3'7 \cdot 10^{24} \text{ moléculas/m}^2\text{s}$$

$$0'1 \frac{\text{atm}}{\text{cm}} \cdot \frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \cdot \frac{1'013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 1'013 \cdot 10^6 \text{ Pa/m} = \frac{dp}{dx} \text{ (Supleniendo problema unidimensional)}$$