

2303



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BARCELONA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE TERMOLOGIA

MECANICA I TERMOLOGIA

2<sup>ON</sup> QUIMIQUES

PROGRAMA I PROBLEMES

MECANICA Y TERMOLOGIA

2<sup>DO</sup> QUIMICAS

PROGRAMA I PROBLEMAS

DRA. MA.D. BARÓ MARINÉ

DR. S. SURIÑACH CORNET

## P R O G R A M A

### I - FUNDAMENTOS DE LA TERMODINAMICA

- 1 - Conceptos fundamentales.- Sistemas, paredes y medios.- Descripción macroscópica y microscópica de un sistema.- Variables termodinámicas. Estados de equilibrio.- Interacción y procesos.
- 2 - Principio cero.- Equilibrio térmico entre sistemas.- Principio cero de la Termodinámica.- Temperatura.- Escalas empíricas de temperatura.
- 3 - Medida de temperatura.- Escala de temperatura del gas ideal.- Escala práctica internacional.- Diversos tipos de termómetros.
- 4 - Ecuación de estados.- Ecuaciones térmica de estado.- Representación gráfica de las ecuaciones de estado.- Coeficientes térmicas. Ecuación fundamental de estado.
- 5 - Energía interna de un sistema. Calor y trabajo.- Trabajo en un sistema sometido a una presión hidrostática.- Trabajo en procesos cuasiestáticos. Trabajo en distintos sistemas físicos.
- 6 - Primer principio.- Formulación de la primera ley.- Propiedades energéticas de un sistema. Calores específicos.- Medida de calores específicos.- Estudio de algunos procesos: procesos politrópicos y adiabáticos.
- 7 - Segundo principio I.- Necesidad del segundo principio de la Termodinámica. Enunciados clásicos del segundo principio. Su equivalencia.- Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot.- Temperatura termodinámica.
- 8 - Desigualdad de Clausius.- Entropía.- Principio del aumento de entropía.- Procesos reversibles e irreversibles.
- 9 - Significado físico del concepto de entropía.- Entropía y energía.- Entropía y probabilidad.
- 10 - Generalización de los principios de la Termodinámica a sistemas abiertos. Potencial químico.- Ecuación de Gibbs.
- 11 - Estructura formal de la Termodinámica.- Ecuaciones fundamentales en las representaciones de la energía y de la entropía.- Relaciones entre las ecuaciones energética y entrópica. Evaluación de variaciones de entropía. Información mínima necesaria para determinar una ecuación fundamental.

- 12 - Transformaciones de Legendre. Potenciales termodinámicos. Entalpía. Función de Helmholtz y función de Gibbs, funciones de Massieu-Planck.
- 13 - Relaciones entre los potenciales termodinámicos. Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz. Aplicación al estudio termodinámico de una pila electroquímica.
- 14 - Equilibrio. - Características termodinámicas de los estados de equilibrio. Determinación de las condiciones de equilibrio. - Equilibrios térmicos, mecánicos y material. - Caracterización del equilibrio mediante los potenciales termodinámicos.
- 15 - Tercer principio de la Termodinámica. - Diferentes enunciados. - Consecuencias del tercer principio. - Determinación de entropías absolutas. Constante química.
- 16 - Transiciones de fase. - Sistemas heterogéneos multicomponentes. - Conceptos de componente y de fase. - Regla de las fases de Gibbs.
- 17 - Transiciones de fase de primer orden en sistemas unicomponentes. - Ecuaciones de Clapeyron y Clausius. - Reglas de Goulet y Trouton. - Transiciones de fase de orden superior.

## II - ALGUNAS APLICACIONES DE LA TERMODINAMICA

- 1 - Gases perfectos. - Definición de gas perfecto. - Ecuación térmica de estado. - Energía interna y calores específicos. - Entropía del gas ideal. - Mezcla de gases ideales. Ley de Dalton. - Entropía de mezcla.
- 2 - Gases reales. - Ecuaciones térmicas de estado. - Parametros críticos. - Ecuación de estado reducida. Ley de los estados correspondientes. - Factor de compresibilidad.
- 3 - Energía interna de los gases reales. Efecto Joule. - Entalpía de los gases reales. Efecto Joule-Kelvin. - Energética de los procesos de flujo.
- 4 - Propiedades molares parciales. - Relaciones termodinámicas entre propiedades molares parciales. - Propiedades molares aparentes. - Determinación de las magnitudes molares parciales.
- 5 - Funciones termodinámicas de los gases reales. - Potencial químico de un gas real. Fugacidad. - Dependencia de la fugacidad con la presión y la temperatura. - Determinación de la fugacidad.
- 6 - Mezclas de gases reales. - Fugacidad de un componente en una mezcla. - Determinación de la fugacidad en una mezcla de gases. - Regla de Lewis y Randall.
- 7 - Disoluciones. - Definición. - Potencial químico de los componentes en la disolución. - Disolución ideal. Ley de Raoult. - Funciones de mezcla. - Disoluciones diluidas. Ley de Henry. - Ley de Reparto de Nerst.
- 8 - Propiedades coligativas. - Aumento ebulloscópico. - Descenso crioscópico. - Presión osmótica. - Solubilidad de sólidos en líquidos.
- 9 - Disoluciones reales. - Actividad. Coeficiente de actividad. Estados de referencia. - Relación entre el coeficiente de actividad y las leyes de Raoult y Nerst. - Funciones de exceso. - Determinación de los coeficiente de actividad.
- 10 - Calores de disolución y dilución. - Calor integral de disolución. Calor integral de dilución. - Calor diferencial de disolución.
- 11 - Reacciones químicas. - Energética de las reacciones químicas. Calor de reacción. - Ley de Hess. - Entalpías de formación en el estado de referencia. - Variación de la entalpía de reacción con la temperatura y presión.
- 12 - Equilibrio químico. - Grado de avance y potencial de reacción. - Condición general del equilibrio químico. - Constante de equilibrio.
- 13 - Variaciones de la constante de equilibrio con la temperatura. Principio de Le Chatelier. Aplicaciones prácticas de la constante de equilibrio: reacciones homogéneas en gases ideales y reales, reacciones heterogéneas. - Evaluación de la constante de equilibrio.
- 14 - Sistemas binarios. - Equilibrio líquido-vapor. - Mezclas Azeótropas. - Equilibrio sólido-líquido. Mezclas eutécticas. - Diagramas compuestos. Análisis térmico.

III - MECANICA

- 1 - Introducció.- Leyes de Newton. Conceptos de masa y fuerza.- Teoremas de conservaci3n para una partícula.
- 2 - Teoremas de conservaci3n para un sistema de partículas.- Movimiento del centro de masas.- Momento lineal.- Momento angular.- Energía.
- 3 - Principios básicos.- Rotaci3n alrededor de un eje fijo.- Componentes perpendiculares del momento angular.- Ejes principales de inercia. Desplazamientos del origen.- Cuerpos simétricos.- Cálculo de los momentos de inercia.
- 4 - Efecto de una pequeña fuerza sobre el eje.- Velocidad angular instantánea.- Estabilidad de rotaci3n respecto a un eje principal.- Angulos de Euler.- Movimiento libre de un cuerpo simétrico.
- 5 - Cálculo de variaciones.- Ecuaci3n de Euler. La "segunda forma" de la ecuaci3n de Euler.- Funciones de varias variables.- La notaci3n  $\delta$ .
- 6 - Mecánica de Lagrange.- Ligaduras.- Principios de los trabajos virtuales y de d'Alembert.- Principio de Hamilton.
- 7 - Coordenadas generalizadas. Espacio de configuraci3n.- Ecuaciones de Lagrange.- Teoremas de conservaci3n.
- 8 - Mecánica de Hamilton.- Momentos generalizados.- Coordenadas cíclicas.- Ecuaciones can3nicas del movimiento.- Significado físico de la hamiltoniana.
- 9 - Oscilaciones.- Ecuaci3n reducida del movimiento oscilatorio.- Oscilaciones forzadas.- Resonancia.

FORMULARI DE TERMODINAMICA

$$\begin{aligned}
 U &= TS - pV + \sum_i \mu_i N_i & dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \\
 F &= U - TS & dF &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \\
 G &= U - TS + pV & dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \\
 H &= U + pV & dH &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i
 \end{aligned}$$

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

$$F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad \left| \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right|_{V, N} = - \frac{U}{T^2}$$

$$H = U + p \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N} \quad \left| \frac{\partial (U/p)}{\partial p} \right|_{S, N} = - \frac{U}{p^2}$$

$$G = F + p \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} \quad \left| \frac{\partial (G/p)}{\partial p} \right|_{T, N} = - \frac{F}{p^2}$$

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} \quad \left| \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right|_{p, N} = - \frac{H}{T^2}$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{\left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_z}{\left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_z}$$

Sistema tancat:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V ; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ; \quad \chi_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T ; \quad \chi_S = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\gamma} \chi_T ; \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P ; \quad \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ; \quad C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$T ds = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$T ds = C_P dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$T ds = C_P \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + C_V \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP$$

Canvi de fase:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V' - V)} ; \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{L}{T} \right) = \frac{C'_P - C_P}{T} + \frac{\alpha V - \alpha' V'}{V' - V} \frac{L}{T}$$

$$\mu_{JK} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_P} | T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V | = \frac{V_C}{C_P} | T_r \left( \frac{\partial V_r}{\partial T_r} \right)_{P_r} - V_r |$$

$$\frac{h^* - h}{T_C} = R \int_0^P T_r^L \left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d(\ln p_r)_{T_r}$$

$$\Delta S_{id} = - R \sum N_i \ln X_i$$

$$\bar{f}_i = X_i f_i$$

$$RT \ln \frac{\bar{f}_i}{X_i} = \int_0^P (\bar{V}_i - V_i^X) dP$$

$$\bar{y}_1 = \bar{Y} + x_2 \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial x_1} \right)_{T,p}$$

$$\bar{y}_2 = \bar{Y} - x_1 \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial x_1} \right)_{T,p}$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^0 - RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P,X}$$

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^0 - RT \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P,Y} - R \ln a_i$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_2 + \int_{T_1}^{T_2} (\sum \nu_K C_{PK}) dT$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$P_1 = P_2^0 X_1^L \quad (\text{Raoult})$$

$$P_2 = K_2 X_2^L \quad (\text{Henry})$$

$$\frac{a_B^Y}{a_B^\alpha} = K(T) \quad B(\text{sol.}\alpha) \leftrightarrow B(\text{sol.}\gamma)$$

$$\left( \frac{\partial \ln X^L}{\partial T} \right)_P = - \frac{1_V}{RT^2} \quad \ln X^L = \frac{1_V}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\left( \frac{\partial \ln X^L}{\partial T} \right)_P = \frac{1_f}{RT^2} \quad \ln X^L = \frac{1_f}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\nu_1 \pi = - RT \ln X_{i\gamma}^L$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\partial L}{\partial q_\alpha} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_\alpha} = 0 \quad \frac{\partial H}{\partial q_\alpha} = - \dot{p}_\alpha$$

$$\alpha = 1 \dots S$$

$$\frac{\partial H}{\partial P_\alpha} = \dot{q}_\alpha$$

$$\alpha = 1 \dots S$$

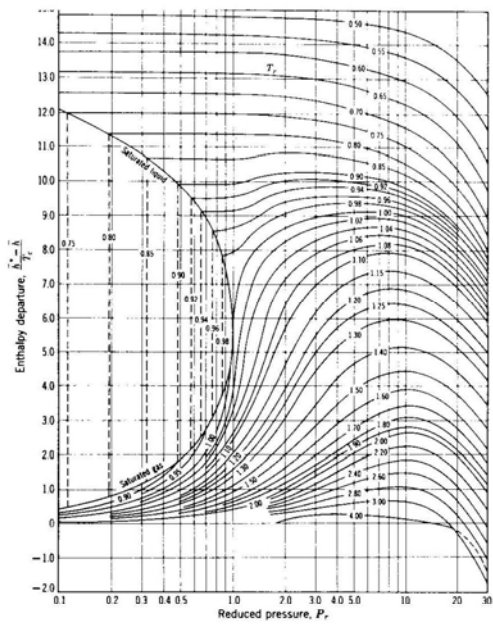


Fig. A.3. Generalized enthalpy departure from ideal gas behavior (per mole of gas or liquid,  $Z_c = 0.27$ )

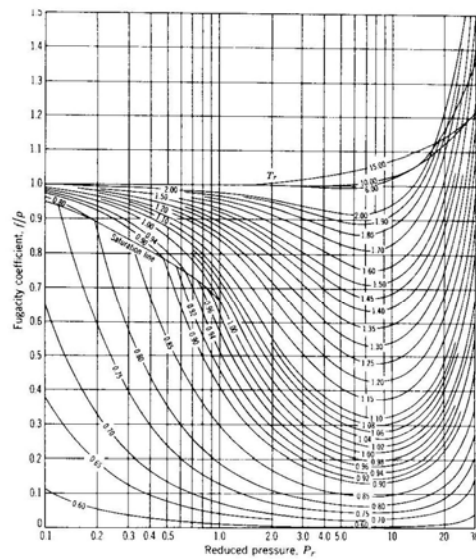


Fig. A.4. Generalized fugacity coefficients of pure gases and liquids ( $Z_c = 0.27$ )

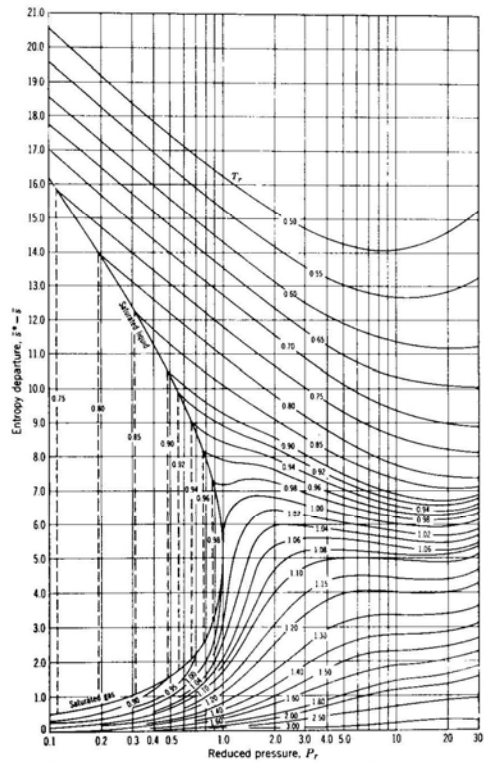


Fig. A.5. Generalized entropy departure from ideal gas behavior (per mole of gas or liquid,  $Z_c = 0.27$ )

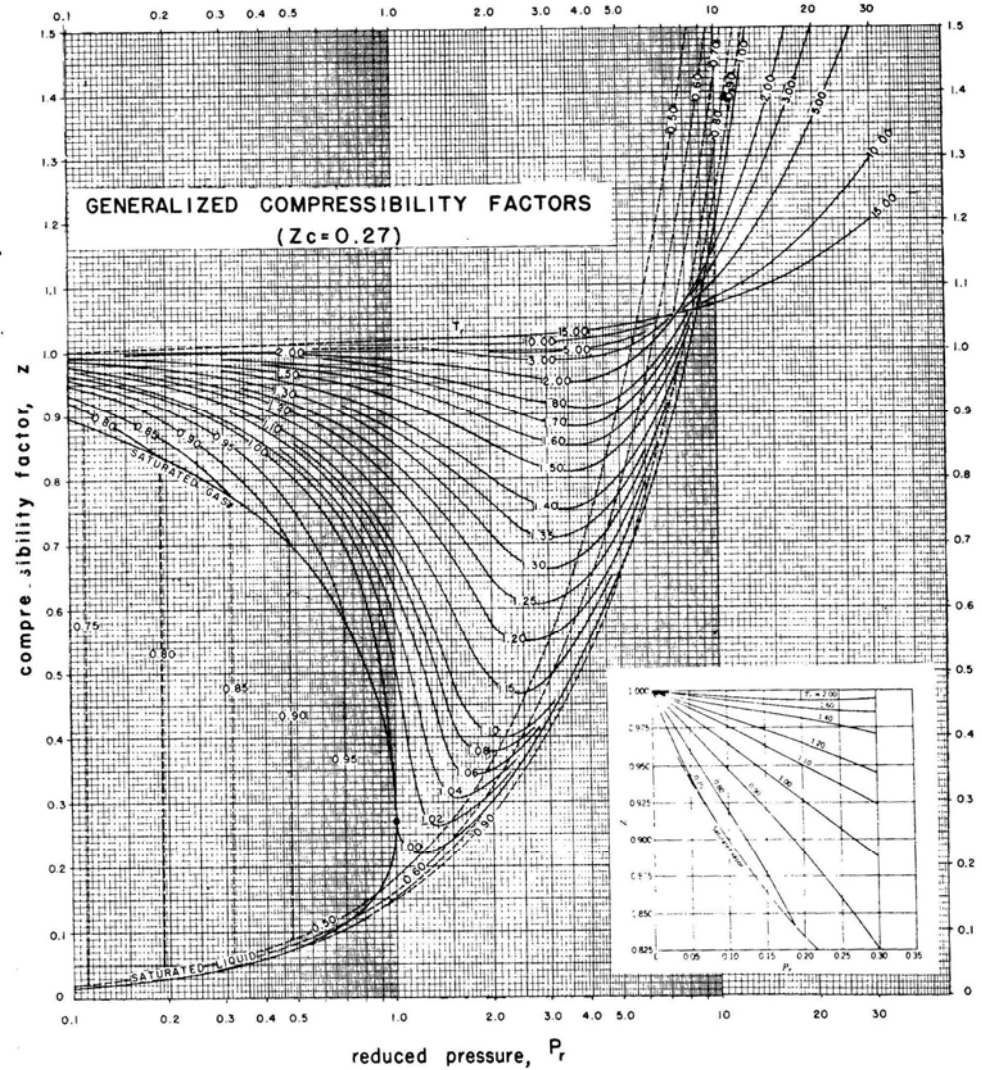
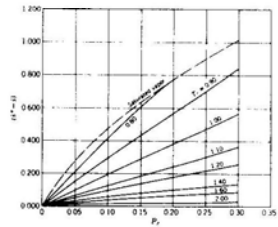
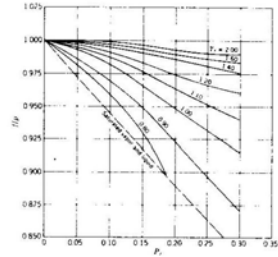
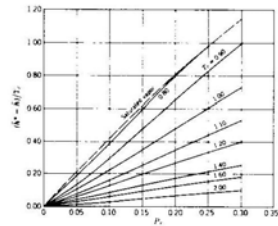


Fig. A.1. Generalized compressibility chart

## P R O B L E M A S

### Sistemas termodinámicos. Ecuación térmica de estado.

- 1) ¿Qué diferencia existe entre una descripción macroscópica y una descripción microscópica de un sistema termodinámico? ¿Porqué se especifica "...integrado por un gran número de partículas", en la definición de sistema termodinámico?
- 2) ¿Cabría hablar de la temperatura de una masa puntual?
- 3) Qué se entiende por: a) Sistema termodinámico abierto. b) Sistema termodinámico cerrado. c) Sistema termodinámico aislado.  
Indíquese de los siguientes sistemas, cuales son abiertos, cerrados y aislados:
  - 1) gas real que se expande en un cilindro provisto de un émbolo,
  - 2) caldera de una máquina térmica,
  - 3) máquina térmica completa,
  - 4) cohete,
  - 5) vaso termocerrado y lleno de agua caliente,
- 4) Pared diatérmica e impermeable es aquella que
  - a) está constituida por material no magnético y además muy compacto,
  - b) impide una interacción mecánica, pero permite la interacción material,
  - c) permite las interacciones térmica y material,
  - d) está constituida por material conductor del calor y además es poroso,
  - e) constituye la superficie límite de un sistema termodinámico aislado,
  - f) constituye la superficie límite de un sistema abierto,
  - g) permite el flujo de energía en forma de calor a través de su seno, pero no el de materia.
- 5) Se ha realizado la siguiente experiencia: dos sistemas en equilibrio termodinámico se ponen en contacto térmico, de forma que entre ellos se establezca una interacción térmica pura, en virtud de la cual evolucionan hasta alcanzar un nue-

vo estado de equilibrio. ¿Qué consecuencias puede inferir de la experiencia anterior?

- a) Que el estado de equilibrio inicial y final coinciden en cada sistema,
  - b) que inicialmente los sistemas, contrariamente a lo que se dice en el enunciado, no se encontraban en equilibrio termodinámico,
  - c) que los parámetros externos son insuficientes para describir el estado del sistema,
  - d) que, dado el enunciado, la interacción no puede ser térmica pura si es que se alcanza un nuevo estado de equilibrio,
  - e) que las paredes del sistema son adiabáticas,
  - f) que debe existir un parámetro que junto a los parámetros externos permita especificar el estado del sistema de modo completo,
  - g) que la experiencia, tal como se ha enunciado, es irrealizable.
- 6) Supóngase cierta propiedad  $x$  de una sustancia que depende de la temperatura centígrada  $t$  según la expresión:  $x = A+Bt^3$  adoptando los valores  $x=10$  en el punto de fusión del hielo y  $x=80$  en el de ebullición del agua. Si se construye un termómetro utilizando dicha propiedad como variable termométrica:
    - a) ¿Qué temperatura centígrada corresponderá a la indicación  $x=70$ ?
    - b) ¿Qué función termométrica de  $x$  permitirá asignar a las lecturas justamente las temperaturas centígradas?
  - 7) Cuando la soldadura de referencia de un termopar se mantiene en el punto de fusión del hielo y la soldadura medida está a la temperatura Celsius  $t$ , la f.e.m.  $E$  del par viene dada por la expresión:
$$E = \alpha t + \beta t^2$$
en la que  $\alpha = 0.20 \text{ mv/grado}$  ;  $\beta = -5.0 \times 10^{-4} \text{ mv/grado}^2$ 
    - a) Calcular la f.e.m. para  $t = -100^\circ\text{C}, 200^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$  y dibújese una gráfica de  $E$  en función de  $t$  en este intervalo.
    - b) Supóngase que se toma  $E$  como magnitud termométrica y que se defina una escala de temperatura  $t'$  mediante la ecuación



lineal  $t' = aE + b$ , tomando  $t' = 0$  en el punto de fusión del hielo y  $t' = 100$  en el punto de ebullición del agua. Calcúlense los valores numéricos de  $a$  y  $b$  y dibújese una gráfica de  $E$  en función de  $t'$ .

c) Hállense los valores de  $t'$  para  $t = -100, 200, 400, 500^\circ\text{C}$  y dibújese una gráfica de  $t'$  en función de  $t$

d) Compárese la escala Celsius con la escala  $t'$ .

- 8) Los coeficientes térmicos de cierta sustancia vienen dados por

$$\alpha = \frac{V-b}{VT} \left(1 + \frac{a}{T}\right) \quad \chi = \frac{V-b}{pV}$$

siendo  $V$  el volumen molar,  $P$  la presión,  $T$  la temperatura absoluta de las sustancias, y  $a$  y  $b$  dos constantes características de ellas.

a) Encontrar la ecuación de estado de la sustancia.

b) Si a 3 atm y  $25^\circ\text{C}$ , 2,5 moles de tal sustancia ocupan  $18 \text{ cm}^3$  ¿cuánto ocuparán al duplicar la presión y la temperatura centígrada?

$$a = 490\text{K}, \quad b = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol}$$

- 9) Experimentalmente se ha encontrado que el módulo de Young isoterma,  $Y$ , y el coeficiente de dilatación lineal,  $\alpha$ , de una cuerda elástica de sección constante,  $S$ , vienen dados por las expresiones

$$Y = \frac{2\tau L^2}{S(L^2 - L_0^2)} \quad \alpha = \frac{L_0^2 - L^2}{2L^2 T}$$

donde  $\tau$ ,  $L$  y  $T$  son, respectivamente, la tensión, longitud y temperatura de la cuerda y  $L_0$ , una constante. a) Deducir su ecuación térmica de estado. b) Si a  $27^\circ\text{C}$  la longitud de la cuerda es de 100 cm cuando se encuentra sometida a una tensión de 8 Kg, determinar su longitud a  $37^\circ\text{C}$ , al aplicarle una tensión de 10 Kg, sabiendo que  $L_0 = 90 \text{ cm}$ .

### Primer principio de la Termodinámica

- 10) Definir desde los puntos de vista físico y matemático, los conceptos de magnitudes extensivas e intensivas. De la relación siguiente: densidad ( $\rho$ ), volumen ( $V$ ), momento magné-

tico total ( $M$ ), carga de un condensador ( $q$ ), fuerza electro motriz de una pila ( $\epsilon$ ), número de moléculas del sistema ( $N$ ) capacidad calorífica ( $C$ ), e Índice de refracción ( $n$ ), indicar cuales son extensivas y cuales son intensivas.

- 11) La energía interna de un gas perfecto, viene dada por  $U = U_0 + naT$ , donde  $U_0$  es la energía en el punto cero,  $n$  el número de moles,  $T$  la temperatura absoluta y  $a$  una constante. Comentar el hecho, en relación con el carácter extensivo de la magnitud  $U$  ¿Qué unidades tiene  $a$ ?

- 12) Comprobar el teorema de Euler para la siguiente función

$$f(x,y) = xy + x^2 - y^2$$

En el supuesto que la  $x$  sea la magnitud extensiva independiente del sistema, ¿podría la función  $f$  representar una magnitud termodinámica?

- 13) Sean  $A$  y  $B$  magnitudes extensivas. Decir cuales de las magnitudes siguientes son extensivas y cuales intensivas

$$A+B, AB, A/B, \partial A/\partial B, A^2, B^2$$

Mismo problema cuando las magnitudes  $A$  y  $B$  son intensivas. Aplicar el anterior resultado a los pares de magnitudes  $U$ ,  $V$  y  $T$ ,  $P$ .

- 14) En un recipiente de latón de 120 g hay 200 g. de hielo, estando el conjunto a  $-8^\circ\text{C}$ . Se hacen llegar hasta él 20 g de vapor de agua a  $100^\circ\text{C}$ . ¿Cuál será la situación final del sistema?

$$C_p(\text{latón}): 0.095 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} ; \quad C_p(\text{hielo}): 0.5 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$l_f(\text{hielo}): 80 \text{ cal/g} ; \quad l_v(\text{agua}): 540 \text{ cal/g}$$

- 15) Un mol de gas ideal se encuentra inicialmente comprimido por un émbolo a una presión de 3 atm y una temperatura de 330 K. Se deja evolucionar el émbolo hasta que la presión del gas se iguala con la presión atmosférica externa y la temperatura final desciende a 315 K.

- a) Representar el proceso en un diagrama  $P$ - $V$   
 b) Calcular el volumen final alcanzado por el gas  
 c) Calcular el trabajo puesto en juego

16) Calcular el trabajo cuasiestático que se debe realizar para comprimir 100 g de un líquido por aumento de la presión desde 10 a 100 atm a una temperatura constante de 20°C. El coeficiente de compresibilidad isotérmica vale  $K_T = 82 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ . Suponer que permanece constante en el intervalo de presiones anterior y que la densidad del líquido a 20°C y a 1 atm es  $0.792 \text{ g/cm}^3$ .

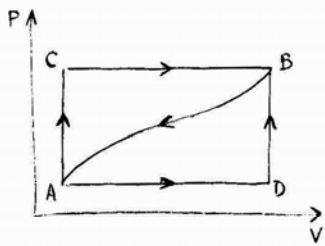
17) Los coeficientes de dilatación cúbica y compresibilidad del agua en condiciones ordinarias son respectivamente

$$\alpha = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ grad}^{-1} \quad \chi_T = 49 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

a) Calcular el calor absorbido y el trabajo producido al calentar un mol de agua de 0 a 25°C a 1 atm, y comparar estos valores con los correspondientes a calentar en estas condiciones 1 mol de gas ideal monoatómico.

b) Calcular el trabajo exigido en la compresión de un mol de agua líquida de 1 atm a 25 atm, a 20°C y compararlo con el trabajo precisado para comprimir en estas condiciones 1 mol de gas ideal.

18) Cuando un sistema pasa del estado A al B como se muestra en la figura, por el camino ACB, el sistema realiza un trabajo de 30 J y absorbe 80 J de calor,



a) ¿Cuánto calor absorberá el sistema por el camino ADB si el trabajo que realiza es de 10 J?

b) Si el sistema vuelve desde B

hasta A por el camino curvado, el trabajo realizado sobre el sistema es de 20 J. ¿Absorbe o libera calor durante el regreso? ¿Cuánto? c) Si  $U_A = 0$  y  $U_D = 40$  y el trabajo es realizado cuasiestáticamente. Calcular el calor absorbido en AD y DB.

19) Cien gramos de  $N_2$  están a 25°C y 30 atm. Se pasa bruscamente a la presión de 10 atm, mediante una expansión adiabática del gas contra una presión exterior constante de 10 atm. Calcular la temperatura final y  $\Delta U$ . Admitir que el gas se comporta idealmente y que su calor molar a volumen constante es  $4,95 \text{ cal/mol K}$ .

20) Las ecuaciones térmica y energética de estado de una cuerda elástica ideal están dadas por

$$\tau = kT(L-L_0) \quad U = C_L T$$

siendo  $k$ ,  $L_0$  y  $C_L$  constantes. Determinar: a) La diferencia entre  $C_T$  y  $C_L$ . b) La ecuación de las adiabáticas en la representación T-L. ¿Cuál sería la forma de esta ecuación en la representación  $\tau$ -L?

### Segundo principio de la Termodinámica

21) ¿Es el movimiento orbital de la Tierra alrededor del Sol un caso de movimiento perpetuo y que en consecuencia viola las leyes de la Termodinámica? Razónese la contestación.

22) ¿Es el movimiento continuo y caótico de las moléculas de un gas un caso de movimiento perpetuo y que en consecuencia viola las leyes de la termodinámica? Razónese la contestación.

23) Dos cuerpos a temperaturas diferentes están conectados mediante un alambre de conductividad térmica infinitesimal de modo que el calor fluye con velocidad infinitamente lenta desde el cuerpo caliente hacia el cuerpo frío hasta que ambos alcanzan la misma temperatura. ¿Es reversible este proceso? Explíquese brevemente.

24) Una persona que tiene un conocimiento superficial de Termodinámica consulta sobre la siguiente dificultad. "En la reacción  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ ,  $\Delta S$  es negativo, según se deduce de una tabla de entropías según la Tercera Ley. La entropía tiene que aumentar en todos los procesos. ¿Podría afirmarse que dicha reacción es imposible?. Explíquese cuál es la suposición incorrecta, cuál debe ser el correspondiente enunciado correcto, y las condiciones particulares, si existen, bajo las cuales la suposición original y la conclusión podrían llegar a ser correctas.

25) En un proceso adiabático  $q=0$  (por definición) y en consecuencia  $q/T=0/T=0$ . ¿Cómo se explica, entonces, que se produzca un aumento de entropía ( $\Delta S > 0$ ) en una expansión adiabática contra el vacío?

26) Un sólido en su punto de fusión  $T_f$  pasa al estado líquido suministrándole irreversiblemente una cantidad de calor  $q$ .

¿Es cierto que en este proceso  $\Delta S = q/T_f$ ? Si es cierto, ¿por qué y en qué supuestos está justificado ignorar el hecho de que el proceso es irreversible?. Si es falso, ¿cómo puede obtenerse una expresión correcta de  $\Delta S$ ?

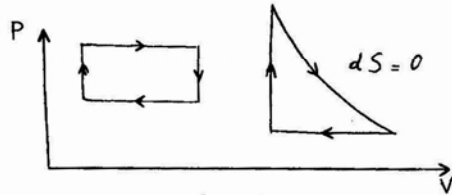
- 27) Se calienta 1 l de agua líquida de 10 a 90°C a presión constante suministrando calor, a) reversiblemente ¿En que caso será mayor la variación de entropía del agua? ¿por qué?  
b) irreversiblemente
- 28) Un sistema experimenta una transformación pasando del estado  $(p_1, V_1, T_1)$  al  $(p_2, V_2, T_2)$  por dos caminos distintos, uno reversible y el otro irreversible, ¿qué podemos decir acerca de la razón  $W_{\text{irrev}}/W_{\text{rev}}$  en el caso que: a)  $V_1 > V_2$ ; b)  $V_2 > V_1$ ?
- 29) Si un sistema realiza un cambio irreversible desde un estado de equilibrio inicial  $i$  a un estado final  $f$ , el cambio de entropía del medio que le rodea ¿ha de ser menor, igual o mayor (algebraicamente) que el correspondiente al sistema si variara de  $i$  hasta  $f$  reversiblemente?
- 30) Deducir y dibujar en gráficas S-T, S-V y S-p la variación de entropía de 1 mol de gas ideal monoatómico ( $c_v = 3R/2$ ) a partir de un estado inicial fijo en los siguientes procesos: a) isoterma b) isócoro c) isóbaro. Asimismo deducir y dibujar en gráficas U-T, U-V y U-p la variación de energía interna de 1 mol de gas ideal monoatómico en los procesos antes citados.
- 31) Hallar la presión a la cual los trabajos efectuados por vía adiabática e isotérmica sobre un gas ideal partiendo de un estado inicial de 1 atm, 1 l y 0°C, se igualan.
- 32) Un trozo de hielo de 200 g y temperatura -2°C, se introduce en un recipiente adiabático que contiene 1,6 Kg de agua a 20°C. Calcular la temperatura final. ¿El proceso es reversible o irreversible?  
Seguidamente el sistema que resulta de la mezcla anterior, una vez que se ha alcanzado el equilibrio térmico, es trasladado a un recipiente de paredes diatérmicas y se coloca en un ambiente a 20°C. Calcular:  
a) La temperatura de equilibrio con el ambiente.  
b) Las variaciones de entropía del sistema, del ambiente y

del universo.

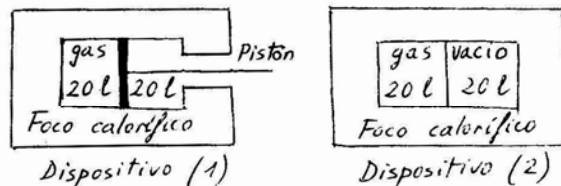
- 33) Un pequeño objeto metálico de capacidad calorífica  $C = 500 \text{ J (K)}^{-1}$  se calienta hasta la temperatura de  $T_1 = 500 \text{ K}$ . El objeto se introduce en el mar que está a la temperatura  $T_2 = 290 \text{ K}$ . Calcular el cambio en la entropía del universo. El mismo objeto se calienta de nuevo a 500 K. Esta vez se enfría en dos etapas. Primero se introduce en un gran recipiente conteniendo agua hirviendo. Cuando se ha alcanzado el equilibrio con el agua se introduce de nuevo en el mar. Calcular el cambio de entropía del universo y comparar los resultados con el caso anterior. Explicar como podría realizarse el proceso de manera que el cambio en la entropía del universo fuera nulo y demostrar esto matemáticamente.
- 34) Tres Kg de agua a 18°C, se mezclan con nueve a 72°C. Una vez establecido el equilibrio, se restituyen las dos cantidades de agua a su estado inicial, colocando 3 Kg en contacto con una fuente térmica a 18°C y los 9 Kg restantes en otra a 72°C. Calcular el incremento de entropía del agua y del universo.  
a) En el primer proceso.  
b) En el segundo proceso y en el proceso global.  
c) En el segundo proceso y en el proceso global, si la restitución del agua a su estado inicial se realiza por vía reversible, colocando las dos masas de agua en contacto con infinitas fuentes térmicas hasta alcanzar las temperaturas correspondientes.
- 35) Un recipiente cilíndrico, cerrado de paredes impermeables al calor está dividido en dos partes iguales por un émbolo sin rozamiento, también impermeable al calor. En cada compartimento hay un gas ideal diatómico e inicialmente ambos están a  $t = 27^\circ\text{C}$ ,  $p = 710 \text{ mm Hg}$ . El volumen total del cilindro es de 10 l. El compartimento de la izquierda lleva un sistema de calefacción que permite calentar el gas que hay en él, se acciona este sistema y se triplica así la presión. Calcular: a) Las temperaturas y volúmenes finales de los dos compartimentos. b) La cantidad de calor absorbido por

el gas de la izquierda. c) El incremento de entropía del conjunto.

- 36) Dibujar de forma aproximada en un diagrama TS los ciclos experimentados por un gas ideal cuyas representaciones en el diagrama PV se indican en la siguiente figura.



- 37) Se hace circular durante 1s una corriente de 10A por una resistencia eléctrica de  $25\Omega$  mantenida a una temperatura constante de  $27^\circ\text{C}$ . Calcular los cambios de entropía de la resistencia y del universo. Hallarla asimismo para el caso de que la resistencia esté térmicamente aislada, con una temperatura inicial de  $27^\circ\text{C}$  si tiene una masa de 10g y  $c_p=0,85\text{ J/g K}$ .
- 38) En tres experiencias diferentes, un mol de gas ideal se dilata isotérmicamente, a  $27^\circ\text{C}$ , desde 20l hasta 40l. Los tres tienen lugar en el interior de un gran foco calorífico de volumen constante. Las dos primeras en el dispositivo (1) y la tercera en el dispositivo (2).
- a) El primer experimento se efectúa de forma reversible, reduciendo lentamente la presión sobre el pistón hasta alcanzar el valor final.
- b) El segundo se realiza reduciendo rápidamente la presión exterior a su valor final.
- c) En el tercero, por rotura de una membrana fina.
- Calcular en cada proceso: Q, W y  $\Delta U$ , para el gas y para el termostato.



Potenciales termodinámicos. Relaciones entre derivadas parciales.

- 39) La ecuación energética fundamental de un sistema químico es

$$U = \frac{1}{27A} \frac{S^3}{V}$$

donde A es una constante. Determinar: a) Los parámetros energéticos intensivos. b) La ecuación térmica de estado. c) Las capacidades caloríficas  $C_v$  y  $C_p$ . d) Los coeficientes térmicos.

- 40) Las ecuaciones fundamentales de dos sistemas termodinámicos son:

$$S_1 = A(U_1 V_1 N_1)^{1/3} \quad S_2 = A(U_2 V_2 N_2)^{1/3} \quad (A: \text{cte. positiva})$$

- a) Hallar la ecuación fundamental del sistema compuesto 1+2.
- b) Supongamos que los sistemas 1 y 2 se encuentran separados por una pared rígida, impermeable y diaterma. El sistema 1 tiene  $V_1=9\text{cm}^3$ ,  $N_1=3$  moles. El sistema 2,  $V_2=4\text{cm}^3$ ,  $N_2=2$  moles. La energía interna del sistema compuesto es de 20 cal.
- 1) Representar la entropía del sistema 1+2 en función de  $U_1/(U_1+U_2)$ .
- 2) En el equilibrio ¿cual será el valor de la energía interna de cada sistema?

- 41) Las propiedades termodinámicas del vapor de agua, obtenidas de las tablas existentes en la bibliografía para esta sustancia, son, en las condiciones de presión y temperatura indicadas, las que figuran en la tabla adjunta. Si 13 Kg. de vapor de agua pasan del primero al segundo de los estados especificados, determinar : a) La variación experimentada por los potenciales de Helmholtz y de Gibbs. b) El trabajo máximo puesto en juego durante el proceso.

p(atm)	t( $^\circ\text{C}$ )	h(kcal/kg)	s(kcal/kgK)	v( $\text{m}^3/\text{kg}$ )
12	680	926	1,95	0,372
1	680	927	2,22	0,448

- 42) Se ha encontrado experimentalmente que la función de Helmholtz molar ( $f$ ) de un hilo metálico viene dada por:

$$f = \frac{a}{S} TL \left( \frac{L}{2} - L_0 \right) - bT^3 + cT^2 + d$$

donde  $L_0$  (longitud del hilo, sin tracción),  $S$  (sección del hilo),  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$  son constantes

- 1) Dar la ecuación de dimensiones de  $a, b, c$  i  $d$ .
  - 2) Deducir la ecuación térmica de estado.
  - 3) Obtener el coeficiente de dilatación a tracción constante y el módulo de Young isotérmico del hilo.
  - 4) Calcular su capacidad calorífica a longitud constante.
- 43) Calcúlese la variación de la función  $F$  que se producirá en el calentamiento de 5 g mol de un gas que verifica  $C_p - C_v = R$  a volumen constante, desde 50°C a 120°C si su calor específico viene dado por la expresión

$$C_p = 7,84 + 2,27 \times 10^{-4} T^2 - 3,2 \times 10^{-6} T^3 \text{ cal/mol K}$$

y el valor de la entropía específica a 50°C es igual a 44,7 cal/mol K.

- 44) La f.e.m. de la pila Daniel,  $Zn/ZnSO_4 // Cu SO_4 / Cu$  viene dada en función de la temperatura, por la expresión

$$E(\text{voltios}) = 1,0934 - 4,533 \times 10^{-5} (T - 273)$$

Calcular: a) El trabajo útil máximo que puede proporcionar la citada pila cuando reaccionan 95g de Zn a la temperatura constante de 25°C, b) La energía en forma de calor puesta en juego en el proceso anterior.

- 45) Las ecuaciones térmica y energética de un gas ideal monoatómico son respectivamente  $PV = nRT$  y  $U = \frac{3}{2} nRT$ . Cierta cantidad de este gas ocupa un recinto adiabático y rígido de 1000 l a la temperatura de 20°C y a la presión de 0,5 atm. Otro recipiente, igualmente adiabático y rígido, de igual volumen, contiene otra cantidad del mismo gas a la presión de 1 atm, y a la temperatura de 80°C. Ambos recipientes se ponen en comunicación mediante una conducción provista de una válvula. Si ésta se abre, calcular la  $T$ , la presión final y la variación de entropía.

- 46) Calcular los incrementos de energía interna, entalpía, entropía y entalpía libre cuando se comprime un mol de agua de 1 a 100 atm a la temperatura constante de 50°C. A esta temperatura el coeficiente de dilatación del agua es  $4,65 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$  y el volumen específico es  $1,012 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

- 47) Un sistema constituido por 200g de mercurio pasa de un estado A (25°C, 1 atm) a un estado B (100°C, 900 atm). Calcular  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ . El volumen específico del mercurio varía con la presión según  $v = v_0(1 - \alpha p)$  siendo  $\alpha = 3,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$  y  $v_0$  función única de la temperatura. A 25°C  $v_0 = 7,39 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $\alpha = 1,82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  la entropía específica a 25°C y 1 atm vale  $9,25 \times 10^{-2} \text{ cal/gK}$  y  $c_p = 3,31 \times 10^{-2} \text{ cal/gK}$  y es constante.

- 48) Determinar las variaciones de  $H$  y de  $G$  experimentadas por un gas en una transformación cuasiestática e isoterma ( $T = 800 \text{ K}$ ) en la que su presión pasa de  $p = 1 \text{ atm}$  a  $p = 2 \text{ atm}$ , sabiendo que sus coeficientes de dilatación isóbara, y de compresibilidad isoterma vienen dados por:

$$\alpha = \frac{1}{T} \frac{v-b}{v} \quad \chi = \frac{1}{p} \frac{v-b}{v}$$

donde  $b = 0,0364 \text{ l/mol}$ . Suponer que para valores altos de volumen  $v$ , el gas se comporta idealmente.

- 49) Demostrar que para un gas de Van der Waals se cumple

$$C_p - C_v = R \left[ 1 - \left( \frac{2a}{RTv} \right) \left( \frac{v-b}{v} \right)^2 \right]^{-1}$$

- 50) Demostrar que en el diagrama  $H-S$  las pendientes de las curvas representativas de un proceso: a) isobárico, b) isotermo, c) isocoro, vienen dadas en cada punto por: a)  $T$ , b)  $T - 1/\alpha$ , c)  $T + (\chi - 1)/\alpha V$

- 51) A partir de los siguientes datos, correspondientes a las dos formas sólidas del carbono (grafito y diamante), en condiciones normales

Forma	Calor de combustión k cal/mol	entropía molar (cal/mol K)	densidad (g/cm <sup>3</sup> )
grafito	- 94,030	1,365	2,260
diamante	- 94,484	0,585	3,513

a) Determinar el sentido espontáneo de la transición entre ambas formas en las referidas condiciones standard.

b) Estimar la presión a partir de la que pueda invertirse el sentido espontáneo de la transición a 25°C, admitiendo que las densidades de ambas formas son independientes de la presión en el intervalo estudiado .

- 52) Un mol de un gas, de ecuación de estado  $pV=RT(1+\frac{B}{V})$ , ocupa el volumen V a la temperatura T. Calcular W, ΔU, ΔG, ΔF y ΔH del gas en un proceso cuasiestático e isotérmico en el que pasa del estado inicial (T<sub>1</sub>= 127°C, V<sub>1</sub>= 10 l.) al estado final (V<sub>2</sub>= 20 l.) B = 0,1 l/mol.

### Tercer Principio

- 53) Un sistema cumple a la temperatura ambiente la ecuación

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p+kp^2T$$

siendo k=Cte. Teniendo en cuenta el tercer principio de la Termodinámica, ¿puede seguir siendo válida esta ecuación para T→0?

- 54) Hállese la expresión de la afinidad química a p=cte en función de la temperatura absoluta T para la transformación del azufre rómbico en monoclinico sabiendo que la diferencia del calor de transformación respecto de T viene dada por  $Q=50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4} T^2$ .

Calcúlese la temperatura de equilibrio de la transformación.

- 55) El calor molar a volumen constante de un sólido a bajas temperaturas viene dado por la fórmula de Debye :  $C=12\pi^4 RT^3/5\theta^3$ , donde θ es una constante específica del sólido, denominada "temperatura característica de Debye", que puede calcularse a partir de una determinación de C<sub>v</sub>. Sabiendo que dicha fórmula proporciona valores correctos para el calor molar de las formas cristalinas β y γ del cloruro de metilamonio en el intervalo de temperaturas 0-20K, encontrar el calor de transformación de la forma β a la γ a la temperatura de 220,4K, teniendo en cuenta los siguientes datos: (todos ellos expresados en cal/mol K)

$$C_p(12K) = 0,20 \int_{12}^{220,4} C_p/T dT = 22,55 \quad C_p(19,5K) = 1,43 \int_{19,5}^{220,5} C_p/T dT = 23,88$$

- 56) Sabiendo que la fórmula de Debye es aplicable al nitrometano en el intervalo 0-15K, determinar la entropía molar absoluta del nitrometano gaseoso a 1 atm, y 25°C, admitiendo que en tales condiciones se comporta idealmente y utilizando la siguiente tabla de calores específicos

T (K)	C <sub>p</sub> (cal/molK)	T (K)	C <sub>p</sub>
15	0,89	120	13,56
20	2,07	140	14,45
30	4,59	160	15,31
40	6,90	180	16,11
50	8,53	200	17,08
60	9,76	220	17,98
70	10,70	240	18,88
80	11,47	260	25,01
90	12,10	280	25,17
100	12,62	300	25,35

Punto fusión: 244,7°K, calor latente de fusión: 2.319 cal/mol a 298,16K calor latente vaporización 9.147 cal/mol y presión de vapor 56,65 mm Hg.

- 57) Para determinar la constante química del cadmio, se han realizado medidas de su presión de vapor a diferentes temperaturas así como determinaciones de su calor molar a presión constante. De este modo se ha podido calcular gráficamente la integral  $I = \frac{1}{2,3R} \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$  obteniéndose los resultados que se expresan en la tabla adjunta:

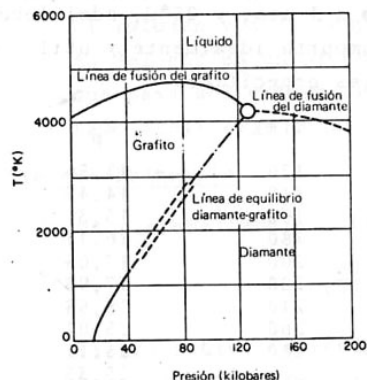
T(K)	360	380	400	450	500	550	594
(PmmHg)	3'63.10 <sup>-8</sup>	2'69.10 <sup>-7</sup>	1'59.10 <sup>-6</sup>	6'76.10 <sup>-5</sup>	1'58.10 <sup>-3</sup>	1'70.10 <sup>-2</sup>	1'03.10 <sup>-1</sup>
I	1'82	1'88	1'94	2'08	2'20	2'32	2'41

Determinar la constante química, si suponemos que el Cadmio se comporta como un gas ideal monoatómico.

Cambios de fase

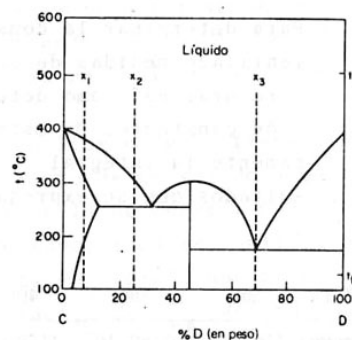
58) En la figura se expresa el diagrama de fases presión-temperatura del carbono.

- a) ¿Qué presión sería necesaria para convertir el grafito en diamante a 2000°K?  
 b) ¿A una temperatura y presión determinadas, qué fase es más densa, el grafito o el diamante?



c) ¿Si este diagrama es correcto, a qué temperatura y presión tienen la misma densidad el grafito y el carbono fundido?

- 59) a) Identifíquense las zonas de la figura de un modo lógico.  
 b) Dibújense las curvas de enfriamiento para las composiciones  $x_1, x_2,$  y  $x_3$  desde la temperatura  $t_i$  a la temperatura  $t_f$ .  
 c) ¿Cuál sería el máximo peso de D puro que puede obtenerse por cristalización a partir de 150g de un fundido que tiene 90% de D, en peso, de composición inicial?.



60) Para la transición azufre rómbico → azufre monoclinico, la variación de entalpía vale 77,0 cal/mol a 0°C. La temperatura de transición es de 95°C, Los calores molares a presión constante a p = 1 atm valen:

$$C_p(r) = 4,12 + 4,7 \cdot 10^{-5} T \text{ cal/mol K}$$

$$C_p(m) = 3,62 + 7,2 \cdot 10^{-5} T \text{ cal/mol K}$$

Calcular:

- a)  $\Delta H$  en el punto de transición.  
 b)  $\Delta G$  a 0°C ¿Cuál es la forma estable a esta temperatura?  
 61) El calor de fusión del hielo a 0°C es 79,7 cal/g, el calor específico del agua, 1 cal/g K, y el calor específico del hielo, 0,48 cal/g K. Calcular los incrementos de H, S y G para la transformación de 1 mol de agua subfundida a -5°C en hielo a -5°C.  
 62) La temperatura normal de fusión de cierta sustancia, X, es 300°K. El calor de fusión ( $\overline{\Delta H}$ ) de X a 300°K es 3000 cal mol<sup>-1</sup>. Las capacidades caloríficas de X en estado sólido y líquido son  $\overline{C}_p(s) = 20,0 \text{ cal}^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y  $\overline{C}_p(\text{liq.}) = 25,0 \text{ cal}^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 a) Explíquese si a 290°K el valor de  $\overline{\Delta G}$  correspondiente a la fusión del sólido, X, es positivo, negativo o cero.  
 b) Calcúlese  $\overline{\Delta H}$  a 290°K.  
 c) Calcúlese  $\overline{\Delta S}$  correspondiente a la fusión de 1 mol de sólido X a 300°K.  
 d) Calcúlese  $\overline{\Delta S}$  correspondiente a la fusión de 1 mol de sólido X a 290°K.  
 e) Calcúlese  $\overline{\Delta G}$  correspondiente a la fusión de 1 mol de sólido a 290°K.  
 Compárese el resultado con la explicación (a).

63) La dependencia de las presiones de vapor (en mm Hg) del amoníaco sólido y líquido respecto de la temperatura absoluta T (en K) viene dada por las expresiones

$$\text{Log } P = 10,00 - 1630/T$$

$$\text{Log } P = 8,46 - 1330/T$$

respectivamente.

Calcular, para el amoníaco:

- a) los calores de sublimación, vaporización y fusión.

- b) el punto de ebullición y la entropía molar de ebullición.  
 c) la temperatura y la presión del punto triple.

(Para temperaturas comprendidas en el intervalo de validez de las expresiones indicadas arriba, los volúmenes molares del sólido y del líquido resultan despreciables frente al del vapor. El comportamiento de dicho vapor puede admitirse ideal).

- 64) Para temperaturas comprendidas entre 0 y 150°C, el calor latente de vaporización del agua puede ser calculado con suficiente aproximación mediante la expresión:  
 $L(\text{cal/g}) = -0,60T(\text{K}) + 763,9$ .  
 Con ayuda de la misma y suponiendo para el vapor de agua comportamiento ideal, calcular:  
 a) la presión a la que hervirá el agua a 90°C.  
 b) la temperatura a la que hervirá el agua en un lugar en que la presión atmosférica sea de 650 mm de Hg.
- 65) Partiendo del conocimiento de las siguientes magnitudes para el H<sub>2</sub>O a 0°C: calor latente fusión  $L_F = 3,33 \times 10^5$  J/Kg; calor latente sublimación  $L_S = 2,83 \times 10^6$  J/Kg volumen específico del agua  $10^{-3}$  m<sup>3</sup>/Kg, volumen específico del hielo  $1,09 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/Kg; presión de vapor del hielo a 0°C  $6,09 \times 10^{-2}$  N/m<sup>2</sup>. Admitiendo que el vapor de agua se comporta idealmente. Hallar las coordenadas del punto triple del agua.
- 66) Un trozo de hielo (calor latente de fusión: 80 cal/g, volumen específico = 1,09 cm<sup>3</sup>/g y calor específico = 0,48 cal/g grado) que inicialmente se encuentra a -3°C y 1 atm se comprime adiabáticamente y reversiblemente hasta que comienza a fundir. Admitiendo que en el intervalo comprendido entre el estado inicial y aquel en que comienza la fusión  $(\partial P / \partial T)_S = 428$  atm/Ky que también la pendiente de la curva de fusión permanece constante (siendo el volumen específico del agua líquida 0,9995 cm<sup>3</sup>/g), calcular:  
 a) las coordenadas termodinámicas del estado en el que el hielo comienza a fundir.  
 b) El coeficiente de dilatación isobara del hielo a -3°C.

### Fluidos reales

- 67) Calcular la presión ejercida por 1,27 g de eteno que a 75°C ocupan un volumen de 43,1 cm<sup>3</sup>

$$a = 4,47 \frac{\text{l}^2 \times \text{atm}}{\text{mol}^2} \quad b = 0,057 \text{ l/mol}$$

- a) Supuesto gas ideal  
 b) Supuesto gas de Van der Waals  
 c) Utilizando las cartas de compresibilidad generalizada

$$P_c = 50,5 \text{ atm} \quad T_c = 9^\circ\text{C}$$

- 68) La compresibilidad del nitrógeno a 0°C, entre 0 y 400 atm está bien representada por la ecuación

$$z = A + Bp + Cp^2 + Dp^3$$

donde p se expresa en atmósferas,  $A = 1,000$ ,  $B = 5,314 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$ ,  $C = 4,276 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$  y  $D = 3,292 \cdot 10^{-9} \text{ atm}^{-3}$ . Calcular el coeficiente de compresibilidad isoterma del nitrógeno a 100 atm

- 69) Utilizando la ecuación de estado de Dieterici

$$p(v-b) = RTe^{-a/RTv}$$

Demostrar que

$$p_c = \frac{a}{4e^2 b^2} \quad v_c = 2b \quad T_c = \frac{a}{4eb}$$

- 70) Admitiendo que el comportamiento del nitrógeno (constantes críticas: 33,5 atm y 126,2 K) está gobernado por la ecuación de Dieterici

$$p(v-b) = RTe^{-a/RTv}$$

determinar: a) la ecuación de Dieterici en forma reducida;  
 b) la temperatura de ebullición del nitrógeno a la presión de 1,3 atm sabiendo que la presión y temperatura críticas del amoníaco, gobernado igualmente por la ecuación de Dieterici, son 111 atm y 406 K, y que la temperatura de ebullición del amoníaco varía con la presión de acuerdo con la ta



bla siguiente

p (atm)	1	2	3	4	5
T (K)	257,6	275,5	282,0	285,5	295,7

71) Para el amoníaco, el coeficiente de Joule-Thomson es igual a 0,370 a 300°C y bajo una presión de 40 atm. Comparar el valor experimental del coeficiente de Joule-Thomson con el valor calculado.

a) A partir de los resultados experimentales P-V-T dados en la tabla.

TABLA

b) Utilizando la ecuación de Van der Waals.

P = 40 atm

c) Calcular la temperatura de inversión del amoníaco.

T (°C)	v (ml.mol <sup>-1</sup> )
225	962
250	1017
275	1076
300	1136
325	1186

El calor específico molar  $c_p$  del amoníaco a la temperatura y presión dada es igual a 11,0 cal/kmol. Para el amoníaco -

Las constantes de la ecuación de Van der Waals son:

$$a = 4,0 \text{ atm}^2 \text{ mol}^{-2} \quad ; \quad b = 0,036 \text{ l.mol}^{-1}$$

72) Una turbina de vapor desarrolla una potencia real de  $43 \cdot 10^3$  kw, empleando 250 toneladas de vapor por hora, que penetra a la presión de 90 atm con un volumen específico de 30 l/kg y una entalpía de 725 cal/g. El vapor sale a 2 mm de mercurio de presión, una entalpía de 425 kcal/kg y un volumen específico de  $20 \text{ m}^3/\text{kg}$ . La entrada del vapor está a 1,8 m sobre la salida. El diámetro del tubo de entrada es de 30,4 cm y el del tubo de salida 304 cm. Hallar la variación: a) de la energía potencial, b) de la energía cinética, c) de la energía interna específica, d) y su rendimiento.

73) El coeficiente Joule-Kelvin  $\mu_{J-K}$  es una medida del cambio de temperatura durante un proceso de estrangulamiento (a entalpía constante). Una medida análoga del cambio de temperatura producido por una variación isentrópica de presión

viene dada por el coeficiente  $\mu_s$ , definido por:

$$\mu_s = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$$

Demostrar que  $\mu_s = \mu_{JK} = \frac{v}{c_p}$

74) Para presiones no muy elevadas, el comportamiento de los gases se acopla a la ecuación  $Pv = RT + BP$ . Para un mol de oxígeno a 25°C y en el intervalo de presiones bajas, el valor de B es de -0,021 l, a) Calcular la fugacidad del oxígeno a 1 atm b) A qué presión la fugacidad valdría 1 atm.

75) Dadas las constantes críticas del metano  $T_c = 191 \text{ K}$  y  $P_c = 46 \text{ atm}$  determinar la fugacidad de dicha sustancia a 200 atm y 228,4 K. Utilizar la carta de compresibilidad.

76) El factor de compresibilidad de cierto gas a 0°C está dado por la expresión

$$z = 1 - 3,502 \cdot 10^{-4} p + 2,422 \cdot 10^{-6} p^2$$

hasta presiones de 200 atm. Calcular a) la fugacidad del gas a 100 atm, b) la presión a la cual la fugacidad difiere de la presión en un 2%

77) Evaluar la fugacidad de un gas cuyo comportamiento está regido por la ecuación de Berthelot.

78) Considerese la expansión reversible e isoterma de un mol de argón desde 100 a 1 atm a 25°C. Calcular q, w,  $\Delta u$ ,  $\Delta h$ ,  $\Delta s$ ,  $\Delta g$

a) Suponiendo que es un gas ideal

b) Suponiendo  $p(v-b) = RT$  con  $b = -16,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$

c) Suponiendo  $p v = RT + Bp$  con  $B = a+BT$

$$a = 33,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$B = -0,2 \text{ cm}^3/\text{molK}$$

d) Tomando las cartas generalizadas

$$P_c = 49 \text{ atm} \quad T_c = -122^\circ\text{C}$$

### Mezclas y disoluciones

79) En una mezcla de agua y alcohol etílico cuya fracción molar de agua es 0,4 el volumen molar parcial del alcohol es  $57,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y la densidad de la mezcla es  $0,8494 \text{ Kg}/\text{dm}^3$ . Calcular el volumen molar parcial del agua en esta mezcla.

80) Los siguientes datos se han obtenido para una serie de disoluciones acuosas de etanol a  $25^\circ\text{C}$

Fracc. masa etanol	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Vol. espec. ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1,003	1,019	1,033	1,049	1,071	1,095
Fracc. masa etanol	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
Vol. espec. ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1,121	1,154	1,188	1,224	1,270	

Determinése los volúmenes molares parciales de etanol y agua en la disolución que contiene una fracción de masa de etanol 0,5

81) El volumen de una disolución acuosa de ácido sulfúrico formada por 1000 g de agua y  $m$  moles del ácido viene dado por la expresión

$$v(\text{cm}^3) = 1001,8 + 35,35 m + 0,863 m^2$$

Calcular los volúmenes molares parciales del ácido sulfúrico y del agua en función de la molalidad y calcular la densidad de la disolución para una disolución 1 mol.

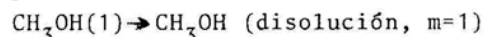
82) El volumen molar aparente del ioduro potásico (IK) en metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) viene dado en función de la molalidad por la expresión

$$\theta_v = 21,45 + 11,5 m^{\frac{1}{2}}$$

Calcular: Los volúmenes molares parciales del IK y del  $\text{CH}_3\text{OH}$

El volumen molar medio de la disolución.

La variación del volumen que tiene lugar en el proceso.



Densidad del metanol puro  $0,7865 \text{ g}/\text{cm}^3$

83) Se mezcla un litro de oxígeno y 4 litros de nitrógeno, ambos a una atmósfera de presión y  $27^\circ\text{C}$  para formar una mezcla de gases ideales que ocupa 5 l, a la misma temperatura. Calcular  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ , y  $\Delta H$ .

84) Dos recipientes aislados térmicamente, de volúmenes 10 y 30 l, están conectados mediante un tubo provisto de una llave. Cerrada ésta, el recipiente menor se llena de  $\text{N}_2$  a  $0^\circ\text{C}$ , 5 atm y el otro recipiente se llena con  $\text{O}_2$  a  $100^\circ\text{C}$  y 2 atm. Hallar la temperatura, la presión y el incremento de entropía de la mezcla de los gases obtenidos al abrir la llave. Indicar cual sería el  $\Delta S$  en el caso de que los recipientes se hubiesen llenado con el mismo gas.

85) Dos recipientes aislados térmicamente de volúmenes 2 l y 11, están conectados mediante un tubo provisto de una llave. Cerrada ésta, el recipiente menor se llena de He a 4 atm y  $20^\circ\text{C}$  y el otro con  $\text{O}_2$  a 1 atm y  $100^\circ\text{C}$ . Hallar la temperatura, presión,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ , de la mezcla de los gases obtenida al abrir la llave ( $C_p(\text{O}_2) = \frac{7}{2} R$ ;  $C_p(\text{He}) = \frac{5}{2} R$ )

86) En la tabla siguiente se indican los volúmenes molares parciales de  $\text{H}_2$  en una mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , a la temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , y a diferentes presiones. Calcular la fugacidad del  $\text{H}_2$ , a la temperatura indicada y 400 atm en una mezcla que contenga un 60% en volumen de  $\text{H}_2$ .

$p$ (atm.)	50	100	200	300	400
$v$ (ml/mol)	466,4	241,3	129,1	91,1	72,5

86) Calcular la fugacidad de cada uno de los componentes de una mezcla, que se encuentra a 15 atm y 290 K, cuya composición, expresada en % molar, y coordenadas críticas de sus componentes son las que se especifican en la tabla adjunta

	% molar	$T_c$ (k)	$p_c$ (atm)
$\text{CH}_4$	17	191	46
$\text{C}_2\text{H}_6$	35	306	49
$\text{C}_3\text{H}_8$	48	370	44

- 87) Una mezcla gaseosa que contiene un 75% de  $\text{CH}_4$  y un 25% de  $\text{C}_2\text{H}_4$  (los % corresponden a moles) se halla a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y está sometida a la presión de 80 atm en el interior de un cilindro de 280 l de volumen. Determinar la masa total de gas en el interior del cilindro suponiendo que se trata de una disolución ideal de fluidos reales y comparar el resultado con el obtenido suponiendo una mezcla de gases ideales. Coordenadas críticas:

$$\text{CH}_4 : P_c = 46,0 \text{ atm.} \quad T_c = 191 \text{ K}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 : P_c = 50,5 \text{ atm.} \quad T_c = 282 \text{ K}$$

- 88) La G de una disolución real está dado por

$$G = n_A \mu_A^\circ + n_B \mu_B^\circ + RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) + \frac{C_A n_A n_B}{n_A + n_B}$$

Obtengase  $\mu_A$  y  $\gamma_A$  en función de las magnitudes que aparecen en el miembro derecho de la ecuación anterior.

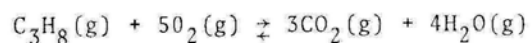
- 89) Comprobar que la siguiente ecuación es válida en un sistema de una fase

$$\alpha dT - \chi dP + \sum \bar{V}_i dc_i = 0$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de dilatación térmica,  $\chi$  es el coeficiente de compresibilidad, y  $c_i$  es el número de moles de la especie  $i$  por unidad de volumen.

#### Energética de reacciones

- 90) Determinar la temperatura de llama (temp. reacción adiabática) del propano cuando se quema a  $298,15 \text{ K}$  en presencia de una cantidad de aire tal que representa un exceso del 100% en relación con la cantidad de aire que se necesita si la estequiometría de la reacción es la siguiente:



Suponer que la composición del aire en volumen es de 79%  $\text{N}_2$  y 21% de  $\text{O}_2$  y que  $\Delta H_{298,15}^\circ = -488,42 \text{ Kcal/mol}$ . Los calores

específicos a presión constante serían

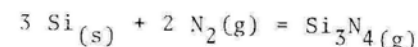
$$C_p \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 7,52 + 2,29 \cdot 10^{-3} T + 0,28 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ cal/mol K}$$

$$C_p \text{CO}_2(\text{g}) = 6,21 + 10,39 \cdot 10^{-3} T - 3,45 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_p \text{N}_2(\text{g}) = 6,52 + 1,25 \cdot 10^{-3} T - 10^{-9} T^2$$

$$C_p \text{O}_2(\text{g}) = 6,15 + 3,1 \cdot 10^{-3} T - 0,923 \cdot 10^{-6} T^2$$

- 91) La variación de la energía libre de Gibbs standard de la reacción



viene dada por:

$$\Delta G^\circ = -1,77 \cdot 10^5 - 5,76 T \log T + 96,35 T \text{ (cal/mol)}$$

Calcular el calor de formación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y la presión de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $1000 \text{ K}$ , a  $P$  total de 1 atm

- 92) Los calores de combustión del carbono, hidrógeno y metano, a  $20^\circ\text{C}$  y a una atmósfera respectivamente 94,2; 68,3 y 213,0 Kcal/mol. El calor molar a presión constante de cada una de estas sustancias depende de la temperatura según las expresiones:

$$C_p(\text{C}) = 1,10 + 4,80 \cdot 10^{-3} T \text{ cal/Kmol}$$

$$C_p(\text{H}_2) = 6,50 + 0,90 \cdot 10^{-3} T \text{ cal/Kmol}$$

$$C_p(\text{CH}_4) = 5,34 + 11,50 \cdot 10^{-3} T \text{ cal/Kmol}$$

Calcular el calor de formación del metano a presión constante y a volumen constante a  $500^\circ\text{C}$ .

- 93) La entalpía molar parcial del soluto,  $\Delta \bar{H}_2$ , de una disolución de  $n_2$  moles de  $\text{ClNa}$  en 1000 g de agua está dada, a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, por la expresión

$$\Delta \bar{H}_2(\text{cal mol}^{-1}) = 923 + 714,2 n_2^{1/2} + 1452,2 n_2 + 608,8 n_2^{3/2}$$

Calcular: a) La entalpía molar parcial del disolvente  $\Delta \bar{H}_1$   
b) La energía en forma de calor que se pone en juego al disolver 1 mol de  $\text{ClNa}$  en 1000 g de agua.

- 94) El calor integral de disolución a  $25^\circ\text{C}$  de cierto ácido en agua está dado por la fórmula

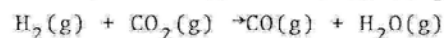
$$\Delta H(\text{cal}) = 2,00 n_1^{1/2} + 3,00 n_1^{3/2} + 4,00 n_1^{5/2}$$

siendo  $n_1$  el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  por mol de ácido. Calcúlese  $\Delta \bar{H}_2$  correspondiente a una disolución en la que el porcentaje molar de ácido es 10

- 95) Si para la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  ( $K_p = 0,141$  atm a  $25^\circ\text{C}$ ). Calcular: a) el grado de disociación definido por (1) b) densidad de la mezcla en el equilibrio a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm (Admitir comp. ideal)

### Equilibrio químico

- 96) A  $35^\circ\text{C}$  y 1 atm. el grado de disociación del proceso  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  vale 0,27. a) Hallar el grado de disociación a 5 atm y a la misma temperatura; b) Determinar la variación del potencial de Gibbs que acompaña al proceso cuando transcurre a  $135^\circ\text{C}$  y a 1 atm (suponer comportamiento ideal). El calor de reacción puede suponerse constante e igual a 13,6 Kcal/mol en el intervalo de temperatura.
- 97) Considérese la reacción de formación de gas de agua:



a la  $T = 298$  K. Admitiendo que inicialmente se coloca 1 mol de cada una de las especies químicas: 1) Calcular la expresión de la constante de equilibrio en función del grado de avance de la reacción, 2) Evaluar la coordenada de reacción sabiendo que en las tablas termodinámicas se obtiene

Especie	$\Delta H^\circ$ Kcal/mol	$\Delta G^\circ$ Kcal/mol	$S^\circ$ cal/mol K
$\text{CO}_2$	- 94,05	- 94,26	51,06
CO	- 26,42	- 32,81	47,30
$\text{H}_2$	0	0	31,21
$\text{H}_2\text{O}$	- 57,82	- 54,64	45,11

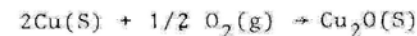
- 98) Para la reacción:  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  las constantes de equilibrio a distintas temperaturas son

T(K)	600	700	800	900	1000
$K_p$	140	5,14	0,437	0,0625	0,0131

Calcular la variación media de entalpía molar de la reacción

en este intervalo de temperaturas

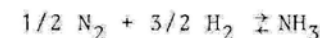
- 99) Nitrógeno libre de oxígeno se prepara normalmente en el laboratorio haciendo pasar nitrógeno líquido procedente de la destilación del aire, sobre cobre calentado a alta temperatura. La reacción es:



Para la cual  $\Delta G^\circ(\text{cal}) = - 39850 + 15,60 T$

¿Cuál debe ser la concentración residual de oxígeno en el gas nitrógeno, expresada en % molar si alcanza el equilibrio a  $600^\circ\text{C}$  y a la presión de 1 atm ?

- 100) Calcular la constante de equilibrio  $K_f$  para la reacción de síntesis del amoníaco

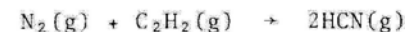


a  $450^\circ\text{C}$  y para la presión de 300 atm utilizando la gráfica de los coeficientes de fugacidad en función de las magnitudes reducidas.

Datos: a  $450^\circ\text{C}$  el valor de  $K_p$  a 300 atmes de  $0,00884 \text{ atm}^{-1}$ . Las presiones y temperaturas críticas son: del  $\text{H}_2$ ,  $P_c = 12,8$  atm  $T_c = 32,2$  K, del  $\text{N}_2$   $P_c = 36,6$  atm  $T_c = 126,0$  K y del  $\text{NH}_3$   $P_c = 111,6$  atm,  $T_c = 406$  K.

Para el cálculo de las coordenadas reducidas del  $\text{H}_2$  utilícese la expresión empírica  $T_r = T/(T_c + 8)$ ,  $P_r = P/(P_c + 8)$

- 101) Un método para producir cianuro de hidrógeno (HCN) es mediante la nitrogenación en fase gaseosa del acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) de acuerdo con la reacción



se alimenta un reactor con las cantidades de  $\text{N}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_2$  gaseosas en las proporciones estequiométricas según la reacción anterior. Se controla la temperatura de la reacción a  $300^\circ\text{C}$ . Estimar la fracción molar máxima de HCN en los productos si la presión del reactor es a) 1 atm y b) 200 atm. A  $300^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G^\circ$  para la reacción es 7190 cal/gmol. Las constantes críticas son

	$T_c$ (K)	$P_c$ (at)
$C_2H_2$	309	34
$N_2$	126	36
HCN	457	49

- 102) Para la reacción gaseosa  $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$  a 900K,  $\Delta H^\circ = 34,42$  Kcal y  $\Delta G^\circ = 5,35$  Kcal. Calcúlese el tanto por ciento de hidrógeno presente en el equilibrio al pasar etano puro sobre un catalizador deshidrogenante a dicha temperatura y 1 atm de presión, y a 1000K y 1 atm. Suponer que  $C_p(C_2H_6) = 10$  Kcal/mol K,  $C_p(C_2H_4) = 9$  cal/mol K y  $C_p(H_2) = 8$  cal/mol K.
- 103) El Butano normal se isomeriza a isobutano por acción de un catalizador adecuado. En el equilibrio a 44°C se isomeriza un 69% de butano y a 118°C un 57%. Hallar la variación de la entalpía libre standard para esta reacción a estas dos temperaturas y los valores medios para el calor de reacción y la variación de entropía en este intervalo de temperaturas.

#### Equilibrio líquido vapor

- 104) Las presiones de vapor saturado de benceno y tolueno vienen dadas por la ecuación

$$\log P(N/m^2) = -0,05223A/T + B$$

donde T es la temperatura termodinámica y A y B tienen los siguientes valores

	A	B
Benceno	32295	9,7795
Tolueno	39198	10,4549

Suponiendo que las mezclas de benceno y tolueno forman disoluciones ideales, calcúlese el porcentaje molar de benceno en : a) una mezcla que hierva a 97°C bajo una presión externa de 1 atm, b) el condensado inicialmente formado por la destilación de esa mezcla.

- 105) Calcúlese el coeficiente de actividad del bromo en una disolución de bromotetracloruro de carbono sobre la que la presión parcial del bromo es 10,27 tor. La composición de la disolución en fracciones molares es 0,0250 de  $Br_2$  y 0,9750 de  $CCl_4$ . La presión de vapor del bromo puro a la misma temperatura es 213 tor. Considérese el bromo líquido puro como estado tipo para el bromo.
- 106) Cuando 1,046 g de Cadmio se disuelven en 25,23 g de mercurio, la presión de vapor de la amalgama resultante es, a 32,3°C, 0,920 veces la del mercurio puro ¿Cuál es: a) La actividad y, b) el coeficiente de actividad (en la escala de fracciones molares) del mercurio en la amalgama?
- 107) Los valores de la composición en el equilibrio de la fase líquida y de la fase gaseosa de un sistema binario acetona-alcohol metílico, bajo una presión de 760 mm de Hg son  $x_1=0,400$ ,  $y_1=0,516$ . La temperatura de equilibrio es de 57,2°C y las tensiones de vapor de las dos sustancias puras es  $P_1 = 786$  y  $P_2 = 551$  ambas en mm de Hg. Calcular las actividades y los coeficientes de actividad de las dos sustancias en la solución cuya composición es la dada.
- 108) Una mezcla integrada por benceno y tolueno puede admitirse que exhibe comportamiento de una disolución ideal. Si se considera una disolución constituida por 1 mol de benceno y 1 mol de tolueno a temperatura de 300K, calcular la composición y las cantidades de las fases líquidas y vapor cuando la presión de la mezcla se reduce isotérmicamente a 55 mm de Hg. Datos: Las presiones de vapor en estado puro son para el benceno 103 mm de Hg y 32 para el tolueno, ambos a temperatura de 300 K.
- 109) En un depósito en el que se ha practicado el vacío se introducen 120g de una disolución de benceno y tolueno cuya composición es el 50% molar del benceno. Se eleva la temperatura hasta 96°C y se observa entonces que la presión es de 1 atm. Calcular la composición de las dos fases en que se separa aquella mezcla, la masa de la fase líquida y el volumen de fase gaseosa. Las presiones de vapor a 96°C son 1,570 atm para el benceno y 0,646 atm para el tolueno.

(Se supone comportamiento ideal de ambas fases).

### Propiedades coligativas

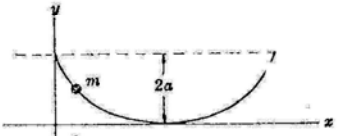
- 110) Al disolver en 100 g de benceno 2 g de hidrocarburo no volátil con un contenido en C de 94,4 %, disminuye la presión de vapor del benceno a 20°C desde 74,66 mm hasta 74,01 mm. Calcular la fórmula empírica del hidrocarburo.
- 111) La presión de vapor del benceno a 75°C es 651 tor y la de una disolución de una sustancia no volátil es 620 tor a la misma temperatura. El punto de ebullición normal del benceno es 80,1°C. Calcular el punto de ebullición de la disolución.
- 112) Por el método osmométrico se ha determinado que el peso molecular de una sustancia orgánica compleja es 25000. Calcular la cantidad de sustancia disuelta en 100 ml de una disolución, que a 25°C tiene una presión osmótica -- igual a 157,0 mm de agua.
- 113) Para cierto compuesto orgánico obtenido por síntesis se ha analizado su contenido en C y en H<sub>2</sub>, obteniéndose el 63,2% y el 8,8% respectivamente, siendo el resto O<sub>2</sub>. Una disolución de 0,071 g de este compuesto en 0,804 g de alcanfor (temperatura de fusión 178,4°C. y calor latente de fusión 10,8 cal/g) congela a 164,0°C. Determinar: a) La constante crioscópica molal del alcanfor, b) La fórmula empírica del compuesto.

### Equilibrio líquido-sólido

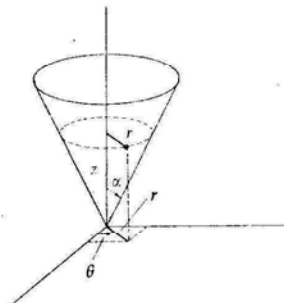
- 114) El punto de fusión del paradiclorobenceno es 53,2°C y el del naftaleno es 80,2°C. La temperatura del eutéctico es 30,2°C y en él, la fracción molar del naftaleno en la fase líquida es 0,394. Calcular los calores molares de fusión de los componentes del sistema, suponiendo que la disolución se comporta idealmente.
- 115) El calor de fusión del naftaleno es 4,56 Kcal/mol y su punto de fusión es 80,2°C a) Evaluar la fracción molar de naftaleno (A) en una disolución saturada de naftaleno en benceno (B) a 30,0°C. Suponer comportamiento de disolución -

ideal b) El calor de fusión del benceno es 2,37 Kcal/mol y su punto de fusión es de 5,4°C. Evaluar la temperatura y la composición del eutéctico en una mezcla de benceno naftaleno.

### Mecánica

- 116) Clasificar cada uno de los siguientes sistemas según ellos sean:
- escleronómicos o reonómicos, ii) holonómicos o no-holonómicos y iii) conservativos o no conservativos
- Una esfera que rueda hacia abajo desde la parte superior de una esfera fija.
  - Un cilindro que rueda sin deslizarse hacia abajo en un plano rugoso inclinado un ángulo  $\alpha$
  - Una partícula que se desliza hacia abajo sobre la superficie interior, con coeficiente de rozamiento  $\mu$ , de un paraboloide de revolución que tiene un eje vertical y su vértice inclinado.
  - Una partícula que se mueve sobre un alambre muy largo sin rozamiento, el cual rota con velocidad angular constante alrededor de un eje horizontal.
- 117) Sea un péndulo simple. Encontrar a) la función lagrangiana b) la ecuación de movimiento c) los momentos generalizados d) el Hamiltoniano, e) las ecuaciones de Hamilton
- 118) Una pequeña esfera se desliza sin rozamiento en un alambre liso doblado en forma de cicloide (ver dibujo) cuya ecuación es
- 
- $$x = a(\theta - \text{sen}\theta) \quad y = a(1 + \text{cos}\theta)$$
- donde  $0 \leq \theta \leq 2\pi$ . Encontrar a) la función lagrangiana, b) la ecuación de movimiento, c) los momentos generalizados, d) el Hamiltoniano, e) las ecuaciones de Hamilton.
- 119) Usar las ecuaciones de Lagrange para hallar la ecuación diferencial de un péndulo compuesto que oscila en un plano vertical alrededor de un eje horizontal fijo.

120) Consideremos una partícula de masa  $m$  limitada a moverse sobre la superficie de un cono de semiángulo  $\alpha$  y sometida a la acción de la gravedad. El eje del cono se encuentra sobre el eje  $Z$ , y su vértice sobre el origen de coordenadas. Hallar a) la función Lagrangiana, b) la ecuación de movimiento.



121) Sea un péndulo doble simple que se mueve en un plano. Determinar a) nº de grados de libertad, b) la función Lagrangiana, c) las ecuaciones del movimiento, d) los momentos generalizados, e) el Hamiltoniano y f) las ecuaciones de Hamilton.

#### BIBLIOGRAFIA

C.J. ADKINS  
Termodinámica del Equilibrio.  
Reverté S.A., Barcelona, 1977.

I. AGUILAR  
Curso de Termodinámica  
Alhambra, Madrid, 1981

H.B. CALLEN  
Termodinámica  
Editorial A.C., Madrid, 1981

M. DIAZ PEÑA Y A. ROIG MUNTANER  
Química Física  
Alhambra, Madrid, 1975

V. GANDIA  
Problemas de Termología  
Valencia, 1977

L.C. LABOWITZ y J.S. ARENTS  
Fisicoquímica. Problemas y soluciones  
Editorial A.C., Madrid, 1975

J. PELLICER y F. TEJERINA  
Termodinámica. Teoría y problemas.  
Editorial A.C., Madrid 1979

P.A. ROCK  
Chemical Thermodynamics  
Collier. Mc Millan, Toronto, 1969

M.R. SPIEGEL  
Mecánica Teórica. Teoría y Problemas  
Mc Graw Hill, Mexico, 1976

K.R. SYMON  
Mecánica  
Aguilar, Madrid, 1977

A.F. TEJERINA  
Termodinámica  
Paraninfo, Madrid 1977

G.S. VAN WYLEN  
Fundamentals of Classical Thermodynamics  
John Wiley, New York, 1965

- 1.- Termómetro de gas a volumen constante ( 2 unidades )
- 2.- a) Calibrado de una resistencia de platino y de un termistor.  
b) Estudio del termopar Chromel-Alumel.
- 3.- a) Propiedades termoelásticas de los gases. Ley de Boyle.  
\* b) Propiedades termoelásticas de los líquidos. Determinación del coeficiente de dilatación térmica.
- 4.- Medida de calores específicos de líquidos.  
a) Método eléctrico.  
b) Método de la curva de enfriamiento. Ley de Newton.
- \* 5.- Experiencia de Clement-Desormes (aire y CO<sub>2</sub>) (2 unidades)
- 6.- Experiencia de Ruckhardt. Método de Rinkel.  
Método acústico (2 unidades)
- 7.- \* a) Medida de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para una reacción química.  
Pila Clark.  
b) Efecto Joule-Thomson
- 8.- Determinación de volúmenes molares parciales  
a) picnómetro.  
b) balanza de Mohr-Westphal.
- \* 9.- Calor latente de vaporización de un líquido (2 unidades)
- \*10.- Variación de la temperatura de ebullición del agua con la presión (2 unidades)
- 11.- Diagramas de equilibrio en sistemas binarios.  
a) equilibrio sólido-líquido. Preparación muestras práctica 12a  
b) equilibrio líquido-vapor.
- 12.- a) Determinación de la constante de equilibrio del sistema etanol-ácido acético-agua-acetato de etilo.  
b) Reacción descomposición sólido-vapor.
- \*13.- Crioscopía.  
a) Determinación del peso molecular de la urea  
b) Determinación de la constante crioscópica del agua.
- 14.- Medida del calor integral de disolución de una sustancia por el método calorimétrico (2 unidades)

(\*) PRACTICAS EN LAS QUE SE HA DE HACER CALCULO DE ERRORES.