

**P.1**

Eq. (5.3), pp.122 ó equivalentemente  $dU \leq TdS - PdV + \sum_j X_j dY_j$  (signo igual para procesos reversibles). Símbolos definidos en el texto.

**P.2**

De la correspondiente expresión diferencial de la energía interna para un sistema en el que sólo hay trabajos de compresión-expansión y químicos

$$dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dn_j$$

se deducen el resto de las expresiones diferenciales necesarias

$$dF = -SdT - PdV + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_j \mu_j dn_j$$

y es inmediato deducir que

$$\mu_j = \left( \frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{k \neq j}} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_{k \neq j}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{k \neq j}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,P,n_{k \neq j}}$$

(Caps 5 y 7)

**P.3**

En las condiciones del problema:  $C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \rightarrow C_p \approx C_v$  y se pueden despreciar

las pequeñas diferencias entre ambos.

$$dS = \frac{C_v}{T} dT \approx \frac{C_p}{T} dT \rightarrow \Delta S \approx \int_1^8 \frac{4,93 \times 10^{-4} T^3}{T} dT = 0,08397 J/(mol.K)$$

(Caps. 3 y 4)

**P.4**

U, F y G son funciones de estado. Las variaciones pedidas sólo dependen de los estados inicial y final y se pueden determinar si es necesario utilizando una transformación reversible que conecte ambos. En este caso (de gas ideal) es directo obtener que  $\Delta F = \Delta G = -T\Delta S$

pues la energía interna  $U=U(T)$  únicamente, y la transformación útil aquí entre estados es una isoterma (400 K)  $\rightarrow \Delta U = \Delta H = 0$ .

Por ejemplo, con las variables T y V, las variaciones  $i \rightarrow f$  de entropía y de las energías libres se calculan como

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{R}{V} dV = R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = R \ln \left( \frac{P_i}{P_f} \right) = R \ln 5$$

$$\Delta F = \Delta G = -400R \ln 5 = -5352,6686 J / mol$$

(Caps. 3 y 4)

### P.5

$$\Delta S_m = -R \sum_j n_j \ln x_j; \quad \Delta G_m = -T \Delta S_m$$

$$\Delta S_m = -8,3145 \left( 8 \ln \frac{16}{21} + 2 \ln \frac{4}{21} + 0,5 \ln \frac{1}{21} \right) = 58,31945861 J / K$$

$$\Delta G_m = -313,15 \times 58,31945861 = -18262,7385 J$$

(Cap. 7)

### P.6 Este sistema NO es ideal.

A)

$$a.1) F = U - TS = -28878 J / mol; \quad G = H - TS = -26480 J / mol$$

a.2)

$$V = \frac{H - U}{P} = 2,9975 \times 10^{-4} m^3 / mol \rightarrow \rho = \frac{1}{V} = \frac{4000}{1199} = 3,3361 mol / L \equiv 133,2711 kg / m^3$$

B)

Hay que determinar las relaciones lineales para los calores específicos en función de la temperatura absoluta (recta que pasa por dos puntos).

Presión constante:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT; \quad C_P = \frac{3537}{100} - \frac{7}{200} T$$

$$\Delta S = \int_{300}^{310} \frac{1}{T} \left( \frac{3537}{100} - \frac{7T}{200} \right) dT = 0,8098 J / (mol.K)$$

Volumen constante\*:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT; \quad C_V = \frac{139}{10} - \frac{3}{1000} T$$

$$\Delta S = \int_{300}^{310} \frac{1}{T} \left( \frac{139}{10} - \frac{3T}{1000} \right) dT = 0,4258 J / (mol.K)$$

El proceso a presión constante presenta una mayor variación de entropía y en una cantidad de +0,3840 J / (mol.K).

(Similar a problema propuesto en la PEC).

\* Este problema no da los datos de densidad/volumen del estado a T = 310 K porque son de hecho muy próximos a los de T = 300 K, y con los datos disponibles para C<sub>v</sub> la estimación para el problema a V=cte puede obtenerse como se ha hecho. La situación cambiaría de manera radical si esa "casi constancia" no lo fuera.

**P.7**

A) Fórmulas en pp. 227 y 228

$$|\Delta T_f| = k_{c,m} m = \frac{RT_f^2 M_1}{1000 \Delta H_f} \times \frac{g_2 / M_2}{g_1 / 1000} \rightarrow g_2 / M_2 = \frac{6009,48 \times 1000 \times 4,5}{8,3145 \times 273,15^2 \times 18,016} = 2,41964965 \text{ mol}$$

Glicerina:  $g_2 = 222,8255 \text{ g}$ ; etanol:  $g_2 = 111,4733 \text{ g}$ ; 1-propanol:  $g_2 = 145,4451 \text{ g}$

(Cap. 9)

B) Eqs. 10.31 ó 10.33 del texto, p.250, especificando que son a P y T constantes.

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