

QUIMICA DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

TEMA 3

FUNCIONES TERMODINAMICAS

3ª relación de problemas

1.- Deducir, a partir de la 1ª y 2ª ley y definiciones relacionadas, la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

2.- Obtenga una expresión para $(\partial U/\partial V)_T$ para un gas de Van der Waals:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad \text{donde } a \text{ y } b \text{ son constantes}$$

3.- Deduzca la ecuación:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P - PV\alpha$$

INDICACION: sustituya la ecuación $H=U+PV$ en $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

4.- Para un líquido a 25°C y 1 atm calcule:

$$\text{a) } \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_P \quad \text{b) } \left(\frac{\partial U_m}{\partial P}\right)_T \quad \text{c) } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \text{d) } \left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_P \quad \text{e) } \left(\frac{\partial S_m}{\partial P}\right)_T$$

DATOS: $\alpha = 10^{-3} K^{-1}$, $k = 10^{-4} atm^{-1}$, $V_m = 50 cm^3 mol^{-1}$, $C_{P,m} = 40 cal mol^{-1} K^{-1}$

Utilice como unidad de energía la caloría.

Solución: 40 cal/mol K, -0.4 cal/mol atm, 72 cal/cm³, 0.13 cal/mol K², -0.0012 cal/mol K atm

5.- Un cierto gas obedece la ecuación de estado: $PV_m = RT(1+bP)$, donde b es constante. Compruebe que para este gas:

$$\text{a) } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = bP^2 \quad \text{b) } C_{P,m} - C_{V,m} = R(1+bP)^2$$

$$\text{c) Demuestre que, si el gas fuera ideal: } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

6.- Calcule ΔG para la compresión isotérmica de 30,0 g de agua desde 1,0 atm a 100,0 atm a 25°C. Desprecie la variación de V con P .

DATOS: la densidad del agua a 25°C es $\rho = 0,997 g/cm^3$.

Solución: 72,1 cal

7.- Se coloca una muestra de mercurio en un recipiente cerrado a 20°C. Suponga que el mercurio llena completamente el recipiente. Calcule el aumento de presión del mercurio cuando se eleva la temperatura 20K.

DATOS del mercurio: $\alpha = 0,182 \times 10^{-3} K^{-1}$ y $k = 3,9 \times 10^{-6} atm^{-1}$

Solución: 933 atm