

PROBLEMAS QFI tema 4

4.1. Partint de: $dU = TdS - PdV$ dedueix la següent igualtat: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Ajuda. En la demostració hauràs de fer ús d'una relació de Maxwell.

4.2. Una substància té la següent equació tèrmica d'estat $v = RT/P - A/T^3$ on A és una constant. Determineu la variació d'entalpia molar experimentada per la substància a una temperatura T constant si la seua pressió passa de P_1 a P_2 .

Ajuda. Pots partir de $dH = TdS + VdP$, i ficar dS en funció de dT i dP. En ser T=ct. Quedarà, després d'usar l'apropiada relació de Maxwell, $dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$.

Solució. $\Delta H = \frac{-4A}{T^3}(P_2 - P_1)$.

4.3. S'estira una làmina d'aigua de manera reversible a P i T constants fins que la seua superfície creix 1 cm^2 . El canvi d'entalpia lliure associat ve donat per la expressió: $G_2 - G_1 = 75.64 - 0.14 t$ (t en °C y $G_2 - G_1$ en ergs)

El volum total del agua pot considerar-se constant. Determineu:

- W que acompanya l'estirament de la làmina a la temperatura de 10°C .
- Calor absorbit en el procés d'estirament.
- Incrementos de U, H, S y F que acompanyen l'allargament.
- Després d'estirada, deixem que la làmina recobre espontània i irreversiblement l'àrea inicial. No es recupera cap treball en aquest procés. Determineu ΔG para la contracció espontània.
- Calculeu Q, ΔU , ΔH , ΔS y ΔF per al procés de contracció espontània.

Solució. a) -74.24 ergs, b) $Q=39.62$ ergs, c) $\Delta U=113.86$ ergs, $\Delta H=113.86$ ergs, $\Delta S=0.14$ ergs /K, $\Delta F=74.24$ ergs, d) $\Delta G=-74.24$ ergs, e) $Q=-113.86$ ergs, $\Delta U=-113.86$ ergs, $\Delta H=-113.86$ ergs, $\Delta S=-0.14$ ergs /K, $\Delta F=-74.24$ ergs

4.4. Hi ha una transició de sofre ròmbic a sofre monoclínic de forma reversible a la temperatura constant de 95.5°C i pressió d'1 at. Les entropies molars absolutes de las dues formes al·lotròpiques són:

$$S(\text{ròmb}) = -14.61 + 3.58 \ln T + 0.00624 T \text{ cal/mol K}$$

$$S(\text{monoc}) = -14.55 + 3.56 \ln T + 0.00696 T \text{ cal/mol K}$$

Calculeu l'increment del potencial molar de Gibbs para el procés:

$$S(\text{ròmb}) \xrightarrow{298\text{K}, 1\text{atm}} S(\text{monoc})$$

Ajuda. Atès que S és funció d'estat, pots considerar una via adient para anar del S(ròmb, 298 K, 1 at.) al S(monoc, 298 K, 1 at) que incloga l'etapa S(ròmb, 95.5°C , 1 at.) $\rightarrow$ S(monoc, 95.5°C , 1 at.), etapa en la que $\Delta G = 0$ (perquè?).

Solució. $\Delta G=12.96$ cal.

4.5. La taula adjunta proporciona, a 25°C y $P=1$ at, les entalpies molars, les entropies molars i les densitats de dos varietats cristal·lines del carboni: el diamant i el grafit.

	h (Kcal/mol)	s (Kcal/mol K)	ρ (Kg/m ³)
C(diamant)	172.15	$0.6 \cdot 10^{-6}$	$3.51 \cdot 10^3$
C(grafit)	171.70	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$2.26 \cdot 10^3$

a) Quina és la forma estable a 25°C y 1 at. de pressió?

b) A quina pressió (a 25°C), se converteix en estable l'altra forma?

Nota. Suposeu les densitats independents de la pressió.

Solució. a) Per C(diamant) $\rightarrow$ C(grafit), $\Delta G(298\text{K}, 1\text{atm}) = -0.854 \text{ Kcal/mol} < 0 \Rightarrow$ grafit és més estable.

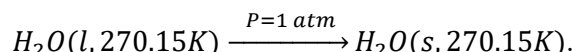
b) A una $P=18647$ at. (a 298K) comença el diamant a ser el més estable.

4.6. Las propietats termodinàmiques del vapor d'aigua són, per a les P i T indicades, les següents:

Estat	P(atm)	t(°C)	h(Kcal/Kg)	s(Kcal/Kg.K)	v(m³/Kg)
(1)	12	680	926	1.95	0.372
(2)	1	680	927	2.22	0.448

Determineu el W isotherm associat al procés en que 5 moles de vapor passen de manera reversible del primer al segon dels estats indicats. (1 at.-litre = 24.22 calories).

4.7. Calculeu el ΔG associat amb el procés següent:



L'increment d'entalpia de fusió de l'aigua a 0°C y 1 at és 6000 J/mol i les capacitats calorífiques a pressió constant de l'aigua i del gel les pots considerar-les constants i iguals a 75.3 y 38 J/mol K, respectivament.

4.8. Demostreu que si el factor de compressibilitat es pot aproximar per $z = 1 + BP/RT$, aleshores, la fugacitat se podrà escriure en la forma $f = Pe^{z-1}$. A més, si z és proper a la unitat, tenim que $e^{z-1} = 1 + (z - 1) + \dots \cong z$ i per tant, $f \cong Pz$, és a dir el factor de compressibilitat és també el factor de fugacitat.

4.9. A 298.15K i a una pressió P determinada, un gas real té un coeficient de fugacitat $\gamma = 2$. A aquesta pressió i temperatura, quina és la diferència entre el potencial químic d'aquest gas real i un gas ideal?

Solució. 1718.39 J/mol.

4.10. L'expressió següent és una extensió de la fórmula límit de Debye-Hückel per al càlcul de les activitats iòniques en termes de la força iònica:

$$\text{Log}[\gamma_{\pm}] = \frac{-A \cdot |z_+ z_-| \sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}}$$

on $A = 0.509$ i $B = 0.328$.

Que li passa a γ quan creix la força iònica? A força iònica zero, quin és el valor del coeficient d'activitat (γ)? Quina és l'activitat en aquest mateix punt? Tenim una dissolució molt diluïda ($10^{-6}M$) de HCl com afecta al coeficient d'activitat del $\gamma_{\pm}^{HCl}$ l'adició de KNO_3 fins a formar una concentració 1M?

4.11a. Al problema 4.4 se proporcionen fórmules d'entropia molar d'un parell de compostos. En general, podem trobar en la literatura també fórmules dels altres potencials termodinàmics molars. Amb la finalitat de tindre una idea de com es poden obtenir proposem en aquest exercici la deducció de l'entropia, energia interna, entalpia, energia lliure i entalpia lliure molars a partir de l'equació tèrmica del gas ideal monoatòmic: $pv = RT$.

Nota: El gas ideal monoatòmic és un cas particular del gas ideal general (veure e.g. pàg. 50ss i l'apèndix D de la Termodinàmica de H. B. Callen, AC 1981) que té la propietat de tindre la capacitat calorífica constant.

Solució. $u = u_0 + c_v T$, $s = s_0 + c_v \ln T + R \ln v$, $h = h_0 + c_p T$, llei de Mayer $c_p - c_v = R$, $f = u_0 + (c_v - s_0) T - T c_v \ln T - RT \ln v$, $g = h_0 + (c_p - s_0) T - T c_v \ln T - RT \ln v$.

4.11b Repetiu el problema 4.11a per al gas real de Clausius, $p(v - b) = RT$ amb c_p, c_v constants.

Solució. $u = u_0 + c_v T$, $s = s_0 + c_v \ln T + R \ln(v - b)$ o també $s = \tilde{s}_0 + c_p \ln T - R \ln p$, $h = h_0 + c_p T + b p$, igual llei de Mayer $c_p - c_v = R$, $g = h_0 + (c_p - s_0) T - T c_v \ln T - RT \ln(v - b) + \frac{bRT}{v-b}$.

4.11c. Per a un gas de van der Waals $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ amb c_p, c_v constants, calculeu u , s i h (a partir de u , s i h és immediat calcular f i g). Per a aquest gas se complica un poc l'obtenció

la llei de Mayer: $c_p - c_v = \frac{R^2 T v^3}{R T v^3 - 2a(v-b)^2}$.

Solució. $u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v}$, $s = s_0 + c_v \ln T + R \ln(v - b)$, $h = u_0 + (c_v + \frac{Rv}{v-b}) T - \frac{2a}{v}$.