

## Termodinámica, curso 2015-16

### Tema 7

1. Cuando 1 g de H<sub>2</sub>O en estado líquido se transforma en vapor a la presión atmosférica ocupa un volumen de 1.671 cm<sup>3</sup>, siendo el calor de cambio de estado a esta presión de 539 cal/g. Determine el calor y el trabajo intercambiados y las variaciones de energía interna, entalpía, entropía, función de Gibbs y función de Helmholtz de la transición.
2. Los potenciales químicos de dos formas alotrópicas de una sustancia pura vienen dados por  $\mu_1 = -AT^4/p$  y  $\mu_2 = -BT^2/p^2$ , siendo  $A$  y  $B$  constantes positivas. Determine, en función de  $T$ , el cambio de entalpía asociado a la transición de fase de 1 a 2.
3. Sea  $x$  la fracción en peso de fase sólida en un sistema bifásico sólido-líquido. Si se modifica la temperatura a volumen total constante, halle la razón de variación de  $x$ , esto es, determínese  $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V$ .
4. Calcule el cambio de entropía del sistema formado al mezclar adiabáticamente 1 kg de agua a 25 °C y 2 kg de hielo. Datos: presión ambiente 1.01325 bar, entalpía específica de fusión del hielo 334.4 kJ/kg, calor específico del agua a presión constante 4.18 kJ/K.
5. Las funciones de Gibbs molares de dos formas alotrópicas de una sustancia se pueden aproximar por  $g_1 = -AT^2/p$  y  $g_2 = -BT^3/p^2$ , siendo  $A$  y  $B$  positivas. Determine en función de  $A$  y  $B$  el dominio de temperatura y presión en el que se puede dar la transformación y las condiciones que deben verificar  $A$  y  $B$  para que la pendiente de la curva de equilibrio entre ambas fases en el diagrama  $(p, T)$  sea positiva.
6. Estime el calor latente de vaporación del agua a 100 °C usando los datos de la tabla

$T$ saturación (°C)	$p$ saturación (Nm <sup>-2</sup> )	$V$ específico líquido (m <sup>3</sup> /kg)	$V$ específico gas (m <sup>3</sup> /kg)
99	0.9778 10 <sup>5</sup>	1.042 10 <sup>-3</sup>	1.730
100	1.0132 10 <sup>5</sup>	1.043 10 <sup>-3</sup>	1.673
101	1.0502 10 <sup>5</sup>	1.044 10 <sup>-3</sup>	1.618

7. A la presión atmosférica, el mercurio funde a -38.9 °C. Tomando el calor latente de fusión como 2.94 cal/g y el cambio de volumen de sólido a líquido como 2.5 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g, determine la presión a la que es preciso someter el mercurio sólido para que funda a 0 °C.
8. A la presión atmosférica, el ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) hierve a 100.5 °C mientras que a la presión de 0.35 atm la temperatura de ebullición desciende a 83.22 °C. Calcule el cambio de volumen específico al evaporar el ácido fórmico suponiéndolo constante y tomando su calor latente como 106.4 cal/g.
9. Teniendo en cuenta que el calor de vaporación del agua es de 542 cal/g, calcule el punto de ebullición del agua si el barómetro marca 60 cm de Hg.
10. Teniendo en cuenta que el O<sub>2</sub> está bien descrito por la ecuación de van der Waals, encuentre la temperatura de ebullición del O<sub>2</sub> a 1 atm y a 0.5 atm de presión. Datos:  $a = 1.361 10^6$  atm cm<sup>6</sup>,  $b = 32.58$  cm<sup>3</sup>.

11. Un líquido con calor de vaporización de 1000 cal/mol hierve a 127 °C a la presión de 800 mm de Hg. ¿A qué temperatura hervirá si la presión se eleva a 810 mm de Hg?
12. Sabido que la entalpía de fusión del hielo es 6.010 kJ/mol y su densidad 0,9168 g/cm<sup>3</sup>, determine el cambio de la temperatura de fusión cuando la presión aumenta de 1 a 2 atm.
13. El butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) tiene una masa molar de 58 g/mol y su presión de vapor, en mm de Hg, puede aproximarse por  $\log_{10} p = 7.40 - \frac{1.225}{T}$ . Calcule el calor de vaporación del butano suponiéndolo constante.
14. Se dispone de hielo a -2 °C y 1.01325 bar. Calcule la temperatura y la presión a la que comenzaría a fundir si lo sometemos a una compresión reversible: (a) isócara y (b) adiabática. Datos de la fusión: cambio de entalpía 334.4 kJ/kg, presión 1.01325 bar, cambio de volumen específico  $-9.05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Datos del hielo:  $\alpha = 1.57 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa_T = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $c_p = 2.09 \text{ kJ/kg}$  y  $\rho = 917 \text{ kg/m}^3$ .
15. Calcule la curva de presión de vapor en un diagrama ( $p, T$ ) para una sustancia pura suponiendo que la entalpía de vaporación es constantes, que el volumen molar del líquido es despreciable frente al del vapor y que éste obedece la ecuación de estado  $pv = RT + K$ , siendo  $K$  una constante positiva.
16. La curva de presión de vapor  $p_v$  para una sustancia pura viene dada por  $\ln \left( \frac{p_0 - p_v}{p_0} \right) = A - \frac{B}{T_0 - T}$ , donde  $A, B, p_0, T_0$  son constantes. Los volúmenes molares de las fases en equilibrio están relacionados entre sí mediante la ecuación  $v_v = v_l + C(T_0 - T)^2$ , siendo  $C$  otra constante. Determine los cambios de entalpía molar, de entropía molar y del potencial de Gibbs molar en la transición líquido vapor, en términos de la temperatura y de las coordenadas del punto crítico de dicha sustancia.
17. Una columna vertical de cierto líquido se mantiene a 270 K. El sistema, debido a la presión de la columna, está en fase sólida hasta una determinada altura por encima de la cual se encuentra en fase líquida. En estas condiciones se reduce la temperatura hasta  $T = 269 - .8 \text{ K}$  y se observa que el nivel del líquido en la columna desciende 0.03 m de altura. Las densidades de las fases líquida y sólida son  $\rho_l = 10^4 \text{ kg/m}^3$  y  $\rho_s = 3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ , respectivamente. ¿Cuál es la entropía específica de fusión del sistema? Determine el cambio que se produce en la altura de la frontera de separación entre las fases.
18. (a) Demuestre que para un sólido cuyo vapor se comporta como un gas ideal, la curva de sublimación tiene la forma  $\ln p = -B/T + A$  siendo  $A$  y  $B$  constantes. (b) Para el Mg a 700 K es  $B = 7527$ . Calcule el calor de sublimación.
19. Deduzca la primera ecuación de Ehrenfest para una transición de segundo orden:  $\frac{dp}{dT} = \frac{1}{vT} \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha}$ .
20. Deduzca la segunda ecuación de Ehrenfest para una transición de segundo orden:  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa}$ .
21. En las proximidades del punto triple del amoníaco líquido la presión de vapor viene dado, en atmósferas, por  $\ln p = 15.16 - 3063/T$  mientras que la presión de vapor del amoníaco sólido viene dada por  $\ln p = 18.70 - 3754/T$ . (a) Calcule la temperatura y la presión del punto triple. (b) Determine los calores latentes de sublimación y vaporación. (c) ¿Cuál es el calor latente de fusión en el punto triple?

22. La temperatura y presión del punto triple del oxígeno  $O_2$ , de masa molar 32 g/mol, valen  $-118.4^\circ C$  y 50.14 atm, respectivamente. El calor específico a presión constante valen 0.397 cal/(gK) en el líquido y 0.218 cal/(gK) en el vapor. Determine la presión de vapor del oxígeno a  $-150^\circ C$ .
23. Use la ecuación integrada de Clapeyron para obtener la entalpía y la entropía de vaporización del benceno. Calcule así mismo la temperatura y presión del punto triple. Datos: temperatura normal de ebullición: 353.24 K, presión de vapor del benceno líquido a  $20^\circ C$ :  $10^4$  Pa, entalpía de fusión: 9.95 kJ/mol, presión de vapor del benceno sólido a  $-44.3^\circ C$ : 88 Pa.
24. El óxido de plomo  $PbO$ , de masa molar 223.2 g/mol, presenta dos fases: óxido de plomo rojo (minio) y óxido de plomo amarillo. A la presión atmosférica, el cambio de la fase roja a la amarilla se produce a la temperatura  $488.8^\circ C$  con una absorción de 1.79 cal/g. Determine cuál es la fase ordinaria a la presión atmosférica y  $18^\circ C$ .
25. Demuestre que las compresibilidades  $\kappa_T^G(T)$  y  $\kappa_T^L(T)$  de la fase gas y líquido, respectivamente, calculadas en la región de coexistencia líquido-vapor divergen ambas cuanto  $T \rightarrow T_c$ .
26. El calor latente del agua, de masa molar 18 g/mol, en coexistencia líquido-vapor a la presión atmosférica es de 539.9 cal/g. Los calores específicos medios del agua líquida y vapor son 1.09 cal/(gK) y 0.428 cal/(gK), respectivamente. Determine la presión del punto triple del agua, sabiendo que su temperatura es  $0.01^\circ C$ , despreciando el volumen específico del líquido frente al vapor y considerando un gas ideal el vapor.
27. Un depósito cerrado tiene 400  $\ell$  de volumen y está dividido en dos partes iguales. En una de ellas se hace vacío mientras que la otra contiene agua líquida a  $100^\circ C$  y 1 atm. Manteniendo el sistema en contacto con un baño térmico a  $100^\circ C$ , se elimina la partición interna. Calcule el intercambio de calor entre el depósito y el baño. Datos: volumen específico del líquido 0.00104  $\ell/g$  y del vapor 0.16729  $\ell/g$ , entalpía específica del líquido 419.04 J/g y del vapor 2676.1 J/g.
28. Las curvas de coexistencia entre las fases líquido y vapor de una disolución de A y en B, en un diagrama  $(T, x_A)$  a la presión de 1.01325 bar, vienen dadas por  $T = T_0(T_0 - T_1)x_{A,l}(2 - x_{A,l})$  y  $T = T_0 - (T_0 - T_1)x_{A,v}^2$  siendo  $T_0 > T_1$ . Un vaso que contiene los mismos moles de A y B se calienta hasta la temperatura de ebullición. ¿Cuál es la composición del vapor en el momento en que la disolución empieza a hervir? ¿Tiende la ebullición a aumentar o disminuir la fracción molar de A en B?
29. Pruebe la desigualdad de Rushbrooke  $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$ , siendo  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  los exponentes críticos dados por  $C_V \sim |T - T_c|^{-\alpha}$ ,  $\kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}$  y  $\Delta v \sim |T - T_c|^\beta$  cerca de  $T_c$ .
30. Calcule el exponente crítico  $\beta$  que se deduce de la ecuación de van der Waals y la construcción de Maxwell.