

Guía N°5: Energía libre y ecuaciones fundamentales

5.1. Calcule la variación de G para la expansión isotérmica a 300 K de un mol de gas ideal desde 50 a 2 atm. Demuestre que para el gas ideal bajo estas condiciones $\Delta G = \Delta A$.

R: -8,03 kJ

El proceso es isotérmico, luego $dT = 0$. Calculamos ΔG con la ecuación fundamental:

$$\begin{aligned} dG &= \cancel{S}dT + VdP \\ \Delta G &= \int_{P_1}^{P_2} V dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{2 \text{ atm}}{50 \text{ atm}} = -8029 \text{ J} \end{aligned}$$

Efectivamente, si $dA = \cancel{S}dT - PdV = -PdV$, luego:

$$\Delta A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = \Delta G$$

Aquí usé la ley de Boyle que dice que $P_1 V_1 = P_2 V_2$.

5.2. Usando la ecuación de van der Waals en la forma:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{P}{RT}$$

establezca una expresión para ΔG si un mol de gas se comprime isotérmicamente desde una presión P_1 hasta P_2 .

$$\begin{aligned} \text{Desde: } \frac{P\bar{V}}{RT} &= 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{P}{RT} \\ \text{despejo: } \bar{V} &= \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \end{aligned}$$

y reemplazando en la ecuación fundamental: $dG = \cancel{S}dT + VdP$, obtengo:

$$\begin{aligned} \int_{G_1}^{G_2} dG &= \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \right) dP \\ \Delta G &= RT \ln \frac{P_2}{P_1} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) (P_2 - P_1) \end{aligned}$$

5.3. Calcule ΔG para la expansión isotérmica de un mol de oxígeno como un gas de van der Waals (ejercicio 5.2) a 300 K desde 50 a 2 atm. Para O_2 : $a = 1,38 \frac{\text{L}^2 \cdot \text{atm}}{\text{mol}^2}$, $b = 0,0318 \text{L/mol}$. Compare con 5.1

R: -7,91 kJ

Utilizando la expresión del ejercicio anterior (5.2),

$$\begin{aligned} \Delta G &= 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{2 \text{ atm}}{50 \text{ atm}} \\ &+ \left(0,0318 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - \frac{1,38 \frac{\text{L}^2 \cdot \text{atm}}{\text{mol}^2}}{0,08206 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300 \text{ K}} \right) (2 \text{ atm} - 50 \text{ atm}) \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = -7911 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

El error al considerar el gas del ejercicio 5.1 como ideal no es tan significativo respecto de cuando se usa la ecuación de van der Waals.

5.4. Tomando en cuenta la ecuación termodinámica de estado correspondiente demuestre que para un gas de van der Waals es válido:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

La ecuación de van der Waals es: $P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}}$

y derivando respecto a la temperatura a \bar{V} constante, obtengo: $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V} - b}$

y luego reemplazo en la ecuación termodinámica de estado:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{V}} - P = T \cdot \frac{R}{\bar{V} - b} - \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}}\right) = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{RT}{\bar{V} - b} + \frac{a}{\bar{V}} = \frac{a}{\bar{V}}$$

5.5. Estimar el cambio de la función de Gibbs de 100 mL de agua cuando la presión sobre ella crece de 1 a 100 atm a una temperatura constante de 25°C. (a) Suponer que el agua es incompresible. (b) Suponer que el agua puede modificar su volumen de acuerdo con su coeficiente de compresibilidad ($\kappa = 4,52 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$). Por integración se puede obtener para el volumen la expresión $V = V_0[1 - \kappa(P - 1)]$, donde V_0 es el volumen bajo la presión de una atmósfera. ¿Es buena la aproximación respecto a la incompresibilidad del líquido? (c) Obtenga además ΔA para el agua. ¿Qué es exactamente ΔA ?

R: (a) = 1,00 kJ (b) = 1,00 kJ (c) 2,30 J

Caso (a), como los anteriores. $dG = VdP$ y considerando V constante, $\Delta G = V\Delta P = 0,1 \text{ L} \cdot 99 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 1003 \text{ J}$.

Caso (b), con volumen función de la presión:

$$\begin{aligned} \Delta G &= V_0 \int_{P_1}^{P_2} [1 - \kappa - \kappa P] dP \\ &= V_0 (1 - \kappa) (P_2 - P_1) - \frac{\kappa V_0}{2} (P_2^2 - P_1^2) \\ &= 0,1 \text{ L} (1 - 4,52 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}) \cdot 99 \text{ atm} - \frac{4,52 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}{2} \cdot 9999 \text{ atm} \\ &= 9,88 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 1001 \text{ J} \end{aligned}$$

(c) La función de Helmholtz es exactamente igual al trabajo: $dA = -SdT - PdV = -PdV = dw$, y sabiendo que $dV = -V\kappa dP$, calculo:

$$\Delta A = \kappa V \int_{P_1}^{P_2} P dP = \frac{\kappa V}{2} (P_2^2 - P_1^2) = \frac{4,52 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}{2} \cdot 9999 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 2,28 \text{ J}$$

El agua líquida, al comprimirse, hace un trabajo muy pequeño. Efectivamente, la aproximación es buena.

5.6. A 300 K, un mol de sustancia es sometido a un aumento isotérmico de presión desde 1 a 10 atm. Calcule ΔG en cada uno de los siguientes casos y compare sus efectos. Considere

que el volumen permanece constante en líquidos y sólidos: (a) Gas ideal (b) Agua líquida, $\bar{V} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (c) Cobre, $\bar{V} = 7,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (d) Cloruro de sodio, $\bar{V} = 27 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

R: 5,74 kJ; 16,4 J; 6,47 J; 24,6 J

$$(a) \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{10}{1} = 5743 \text{ J.}$$

$$(b) \Delta G = V \cdot \Delta P = 0,018 \text{ L} \cdot 9 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 16,4 \text{ J.}$$

$$(c) \Delta G = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 9 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 6,5 \text{ J.}$$

$$(d) \Delta G = 0,027 \text{ L} \cdot 9 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 24,6 \text{ J.}$$

5.7. Suponga que 1 mol de agua, inicialmente a 25°C y 1 atm es llevado reversiblemente hasta 100°C y 50 atm. Determine: (a) ΔU , (b) ΔH y (c) ΔS . Use los datos siguientes: $\alpha = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 4,52 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$, $C_P = 75,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, Volumen molar = 0,0181 L/mol. Suponga que estas propiedades no cambian por efecto de la temperatura y presión. Sugerencia: considere una etapa isobárica seguida de una etapa isotérmica.

R: (a) 5,64 kJ (b) 5,73 kJ (c) 16,9 J/K

Consideremos:

Proceso A, desde 1 atm y 25°C a 1 atm y 100°C

Proceso B, desde 1 atm y 100°C a 50 atm y 100°C.

(a) Proceso A, isobárico. $dU = TdS - PdV$. Sabemos que $dS = n \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP$ (isobárico, $dP = 0$) y $dV = V\alpha dT - \kappa V dP$. Nos queda $dU = (nC_P - \alpha PV)dT$ y $\Delta U = (nC_P - \alpha PV)\Delta T = (1 \text{ mol} \cdot 75,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} - 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 1 \text{ atm} \cdot 0,0181 \text{ L} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}}) \cdot 75 \text{ K} \approx 5648 \text{ J.}$

Proceso B, isotérmico. El mismo asunto, $dU = TdS - PdV$, pero ahora tachamos el otro lado de las dos ecuaciones: $dS = n \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP$ (isotérmico, $dT = 0$) y $dV = V\alpha dT - \kappa V dP$. Nos queda $dU = -\alpha TV dP + \kappa VP dP$ y $\Delta U = -\alpha TV \Delta P + \frac{\kappa V}{2} (P_2^2 - P_1^2) = -3,04 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 373 \text{ K} \cdot 0,0181 \text{ L} \cdot 49 \text{ atm} + 0,5 \cdot 4,52 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \cdot 0,0181 \text{ L} (49^2 \text{ atm}^2 - 1 \text{ atm}^2) \approx -0,1 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \approx -10 \text{ J.}$

Sumando ambos procesos, $\Delta U = 5648 - 10 = 5638 \text{ J.}$

$$(b) \text{ Proceso A, } \Delta H_A = n \cdot C_P \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 75,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 75 \text{ K} = 5648 \text{ J.}$$

$$\text{Proceso B, } \Delta H_B = V(1 - T\alpha)\Delta P = 0,0181 \text{ L} \cdot (1 - 373 \text{ K} \cdot 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}) \cdot 49 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 79,7 \text{ J.}$$

Sumando ambos procesos, $\Delta H = 5648 + 80 = 5728 \text{ J.}$

$$(c) \text{ Proceso A, } \Delta S = nC_P \ln(T_2/T_1) = 1 \text{ mol} \cdot 75,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \ln(373/298) = 16,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

$$\text{Proceso B, } \Delta S = -\alpha V \Delta P = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 0,0181 \text{ L} \cdot 49 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} = 0,0273 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Sumando ambos procesos $\Delta S = 16,9 + 0,0273 = 16,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$. El aporte de entropía del proceso B es despreciable.

Para los problemas 5.8 a 5.10 considere los datos siguientes a 25°C.

	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ/mol})$	$\Delta G_f^\circ / (\text{kJ/mol})$	$S^\circ / (\text{J/mol K})$	$C_P^\circ / (\text{J/mol K})$
CO (g)	-110,5	-137,2	197,6	29,1
O ₂ (g)	0	0	205,0	29,4
CO ₂ (g)	-393,5	-394,3	213,6	37,1
C (s, grafito)	0	0	5,69	8,64
SiO ₂ (s)	-859,4	-805,0	41,84	44,4
Si (s)	0	0	18,8	19,9

5.8. Evalúe ΔG a 1000 K para la reacción: $\text{CO (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)}$ tomando en cuenta diferentes niveles de aproximación: (a) Considere que ΔH y ΔS no dependen de la temperatura. (b) Evalúe ΔH y ΔS en función de T separadamente a 1000 K y luego determine ΔG . (c) Calcule ΔG usando la ecuación de Gibbs-Helmholtz suponiendo que ΔH no cambia con la temperatura.

R: (a) $-196,5 \text{ kJ}$ (b) $-193,1 \text{ kJ}$ (c) $-196,6 \text{ kJ}$

$$(a) \Delta H^\circ = -393,5 + 110,5 = -283,0 \text{ kJ}, \Delta S^\circ = -197,6 + 213,6 - 0,5 \cdot 205,0 = -86,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\text{y } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -283,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1000 \text{ K} \cdot 0,0865 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = -196,5 \text{ kJ}.$$

$$(b) \Delta C_P = 37,1 - 29,1 - 0,5 \cdot 29,4 = -6,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}, \text{ y}$$

$$\Delta H_{1000}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1000} \Delta C_P dT = -283 \text{ kJ} - 0,0067 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \cdot (1000 \text{ K} - 298 \text{ K}) = -287,7 \text{ kJ}$$

De igual forma,

$$\Delta S_{1000}^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta C_P}{T} dT = -86,5 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 6,7 \ln \frac{1000}{298} = -94,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\text{y } \Delta G_{1000}^\circ = \Delta H_{1000}^\circ - T\Delta S_{1000}^\circ = -193,1 \text{ kJ}.$$

(c) Usando la ecuación de Gibbs-Helmholtz integrada. Primero calculamos $\Delta G_{298}^\circ = -394,3 + 137,2 = -257,1 \text{ kJ}$, y:

$$\begin{aligned} \Delta G_2^\circ &= T_2 \cdot \left(\frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} + \Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \\ &= 1000 \text{ K} \cdot \left(\frac{-257,1 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} - 283 \text{ kJ} \cdot \left(\frac{1}{1000 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \right) = -196,1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

5.9. Determine ΔG para las reacciones: (a) $2 \text{CO (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2 \text{(g)}$ y (b) $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)}$ a las temperaturas de 298, 500, 1000 y 2000 K. Confeccione un gráfico ΔG vs T . A partir de sus resultados establezca la calidad de los reductores CO y C a diferentes temperaturas. Considere que la entalpía y entropía son independientes de la temperatura.

Podríamos repetir los cálculos para cada caso, pero lo vamos a hacer más rápido. Para la reacción (a):

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot -393,5 - (2 \cdot -110,5 + 0) = -566 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \cdot 213,6 - (2 \cdot 197,6 + 205) = -173 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -0,173 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -566 \text{ kJ} + 0,173 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \cdot T$$

De mirar la pendiente de esta ecuación se desprende que el CO es mejor reductor a temperaturas bajas.

Para la reacción (b):

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot -393,5 - (0 + 0) = -393,5 \text{ kJ}$$

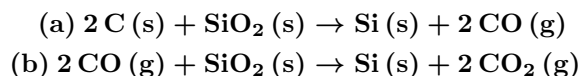
$$\Delta S_{298}^\circ = 213,6 - (5,69 + 205) = 2,91 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -0,00291 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -393,5 \text{ kJ} + 0,00291 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} T$$

y de esto se desprende que el poder reductor del C aumenta con la temperatura, si bien no muy significativamente. Obtengo los datos y el gráfico:

T/K	$\Delta G/\text{kJ}$, rx. (a)	$\Delta G/\text{kJ}$, rx. (b)
298	-514,4	-394,4
500	-479,5	-394,4
1000	-393,0	-396,4
2000	-220,0	-399,3

5.10. Analice las reacciones:



Considere aproximaciones y determine las temperaturas a las cuales las reacciones se hacen posibles y establezca su real factibilidad.

La aproximación es la de siempre: las variaciones de entalpía y entropía las consideramos independientes de la temperatura.

Reacción (a): $\Delta H^\circ = 0 + 2 \cdot -110,5 - (0 - 859,4) = 638,4\text{kJ}$. $\Delta S^\circ = 18,8 + 3 \cdot 197,6 - (2 \cdot 5,69 + 41,84) = 360,78 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 0,36078 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$. Para que la reacción esté favorecida, se requiere:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &< 0 \\ \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ &< 0 \\ 638,4\text{kJ} - 0,36078 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \cdot T &< 0 \\ 638,4\text{kJ} &< 0,36078 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \cdot T \\ T &> 1770\text{K} \end{aligned}$$

y sobre esta temperatura, la reacción procede espontáneamente.

Reacción (b): $\Delta H^\circ = 0 + 2 \cdot -393,5 - (2 \cdot 110,5 - 859,4) = 293,4\text{kJ}$. $\Delta S^\circ = 18,8 + 2 \cdot 213,6 - (2 \cdot 197,6 + 41,84) = 8,96 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 0,00896 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$. Haciendo el mismo análisis anterior, $T > 32746\text{K}$. Esta temperatura no puede alcanzarse ni con los hornos más poderosos disponibles. La reacción *no es factible*.

5.11. A partir de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica derive las cuatro relaciones de Maxwell.

Sabiendo que para $y = y(x,z)$ se cumple: $dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$

y utilizando la relación de reciprocidad de Euler: $\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$

1. Partiendo de $dU = TdS - PdV$, por comparación deduzco que: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ y que $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

Entonces, $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ y por lo tanto $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

2. Partiendo de $dH = TdS + VdP$, por comparación deduzco que: $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ y que $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$

Entonces, $\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$ y por lo tanto $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$

3. Partiendo de $dA = -SdT - PdV$, deduzco que: $-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ y que $-P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

Entonces, $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ y por lo tanto $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

4. Partiendo de $dG = -SdT + VdP$, deduzco que: $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ y que $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$

Entonces, $\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ y por lo tanto $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

5.12. A 25°C la entalpía de la reacción: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ es $-92,2$ kJ y la variación de energía libre de Gibbs es $-33,26$ kJ. Calcular ΔG a (a) 500 K (b) 1000 K. ¿Es espontánea la reacción a la temperatura ambiente? ¿Se favorece o se obstaculiza la formación de amoníaco al elevar la temperatura?

$\Delta S^\circ = \frac{1}{T}(\Delta G^\circ - \Delta H^\circ) = \frac{1}{298\text{K}}(-33,26\text{kJ} + 92,2\text{kJ}) = 197,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Como te habrás dado cuenta (dato del ejercicio) es espontánea a temperatura ambiente. A 500 K, $\Delta G^\circ = -92,2 - 500 \cdot -0,1978 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = 6,7$ kJ, y a 1000 K, $\Delta G = 105,6$ kJ. Como se ve, se entorpece.

5.13. El coeficiente de dilatación cúbica del plomo a 25°C es $8,6 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ y el coeficiente de compresibilidad es $2,37 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{dinas}}$ ($1 \text{atm} = 1,013 \cdot 10^6 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2}$). La densidad del plomo es $11,08 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Determine la diferencia $C_P - C_V$ en $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ y C_P sabiendo que $C_V = 25,06 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

R: $1,76 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$; $26,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

Masa molar del plomo = $207,19 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. El volumen molar es:

$$\bar{V} = \frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{207,19 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{11,08 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 18,7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 1,87 \cdot 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

La diferencia de capacidades caloríficas es:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T\bar{V} \frac{\alpha^2}{\kappa} \\ &= 298,15 \text{K} \cdot 1,87 \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \frac{(8,6 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1})^2}{2,37 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{dina}} \cdot 1,013 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2 \cdot \text{atm}}} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \\ &= 1,74 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \end{aligned}$$

Finalmente, $C_P = 1,74 + 25,06 = 26,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

5.14. Sobre 1 mol de benceno a 25°C se aplicó un aumento de presión, reversible e isotérmicamente, desde cero hasta 4000 atm. Calcule: (a) el trabajo efectuado; (b) el flujo de calor; (c) la variación de energía interna; (d) la variación de entalpía; (e) la variación de entropía; (f) la variación de energía libre de Gibbs; (g) la variación de energía libre de Helmholtz. Considere: $\alpha = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$; $\kappa = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{atm}^{-1}$, $\rho = 0,879 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ a 25°C. R: (a) 6,91 kJ (b) $-13,3$ kJ (c) $-6,4$ kJ (d) 22,7 kJ (e) $-44,6$ J/K (f) 36 kJ (g) 6,91 kJ.

La masa molar del benceno es de 78 g/mol y el volumen de un mol de benceno es:

$$\bar{V} = \frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{78 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,879 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 0,08873 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

- (a) $w = \frac{V\kappa}{2} (P_2^2 - P_1^2) = \frac{0,08873 \text{ L} \cdot 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}}{2} (4000^2 - 0) \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 6,91 \text{ kJ}$
- (b) $q = \alpha TV(P_2 - P_1) = -1,24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 0,08873 \text{ L} \cdot 4000 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = -13,3 \text{ kJ}$.
- (c) $\Delta U = q + w = -6,38 \text{ kJ}$
- (d) $\Delta H = V(1 - T\alpha)\Delta P = 0,08873 \text{ L}(1 - 298 \text{ K} \cdot 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \cdot 4000 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 22,7 \text{ kJ}$
- (e) $\Delta S = -V\alpha\Delta P = -0,08873 \text{ L} \cdot 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot 4000 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = -44,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$
- (f) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 22,7 \text{ kJ} - (1000 \text{ K} \cdot -0,0446 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}) = 35,99 \text{ kJ}$
- (g) Si $dA = -PdV = PV\kappa dP = dw$, y $\Delta A = dw$ (vease guía No. 2).

5.15. La presión y la temperatura de 0,5 moles de un gas ideal cambiaron de 1,0 atm y 298 K a 2,0 atm y 358 K. Calcule ΔG y ΔA . Demuestre que para el gas ideal ambos cambios son iguales. Para los efectos del cálculo suponga que primero ocurre un proceso isobárico a 1,0 atm y luego un proceso isotérmico a 358 K.

$$S/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 108 + 3,71 \cdot 10^{-3} T$$

Como la ecuación fundamental es $dG = -SdT + VdP$, puedo meter el cambio completo a la ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -n \int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP \\ &= n \left[- \int_{T_1}^{T_2} (108 + 3,71 \cdot 10^{-3} T) dT + \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP \right] \\ &= n \left[-108 (T_2 - T_1) + \frac{3,71 \cdot 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) + RT \ln \frac{P_2}{P_1} \right] \\ &= 0,5 \text{ mol} \left[-108 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (358 \text{ K} - 298 \text{ K}) - \frac{3,71 \cdot 10^{-3}}{2} (358^2 - 298^2) - 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 358 \text{ K} \cdot \ln \frac{2}{1} \right] \\ &= -1032 \text{ J} \end{aligned}$$

Pero si te fijas,

$$\begin{aligned} dA &= -SdT - PdV \\ \text{y } \Delta A &= -n \int_{T_1}^{T_2} SdT - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = n \left[\int_{T_1}^{T_2} SdT + RT \ln \frac{P_2}{P_1} \right] = \Delta G \end{aligned}$$