



Nota: El opositor deberá contestar obligatoriamente a los problemas 3,4 y 7.
De los problemas 1 y 2 optará por uno de ellos y de los problemas, 5 y 6 elegirá otro.

PROBLEMA 4.- Un mol de vapor de agua a 100 °C es comprimido a 2 atmósferas, en estas condiciones el vapor está sobresaturado y, puesto que la presión y la temperatura se mantienen constantes, al cabo de cierto tiempo se produce la condensación completa. El proceso es:

$\text{H}_2\text{O} (\text{g}, 100\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}, 100\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ atm})$, conociéndose los siguientes datos:

C_p para el vapor de agua = 7 cal/mol K

C_p para el agua líquida = 18 cal/mol K

Calor latente de vaporización del agua = 540 cal/g

Calcule para este proceso: ΔH , ΔG e ΔS .

En general en problemas de termodinámica debemos comenzar dejando claro el convenio de signos usado: se utiliza el convenio IUPAC según el cual la primera ley es $\Delta U=Q+W$, $Q>0$ y $W>0$ son aportados al sistema (no se utiliza el convenio Clausius según el cual es $\Delta U=Q-W$)

Se piden variaciones de funciones de estado, buscamos un camino para llegar de un estado a otro que permita cálculos sencillos con los datos aportados:

(1) Expansión isotérmica (disminuye P): se pasa de gas a 100 °C y 2 atm \rightarrow gas 100 °C y 1 atm

(2) Condensación: se pasa de gas a 100 °C y 1 atm \rightarrow líquido a 100 °C y 1 atm

>Usamos 1 atm porque aunque el enunciado no lo diga explícitamente, asumimos que "Calor latente de vaporización del agua = 540 cal/g" es un dato dado en condiciones normales para las que utilizamos 1 atm ya que enunciado usa atm (aunque la definición de condiciones normales cambió en 1982 y ahora es 10^5 Pa y no 1 atm= 101325 Pa <http://goldbook.iupac.org/S05921.html>)

(3) Compresión isotérmica (aumenta P): líquido a 100 °C y 1 atm \rightarrow líquido a 100 °C y 2 atm

(1) Isotérmica, $\Delta T=0$, $\Delta H\approx 0$, $\Delta U=0$, $Q=-W$

Gas:

$Q=-W=-(-PV)=PV=nRT \rightarrow P/T = nR/V$

Luego se intercambia P por V, ley Boyle: $PV=\text{cte} \rightarrow V_2/V_1=P_1/P_2$

>También $PdV+dPV=0 \rightarrow dv/V=-dP/P$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nR \int_1^2 \frac{dP}{P} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = -1 \cdot 1,987 \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) = 1,38\text{ cal/K} \quad \text{Entropía}$$

positiva, se expande.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 373 \cdot 1,38 = -514,74\text{ cal}$

De manera análoga al ser gas $\Delta G = nRT \ln(P_2/P_1) = 1 \cdot 1,987 \cdot \ln(1/2) = -513,73\text{ cal}$

(2) $M(\text{H}_2\text{O})=18\text{ g/mol}$

$\Delta H = -m \cdot L_f = 18 \cdot 540 = -9720\text{ cal}$

A ser $T=\text{cte}$, $\Delta S = Q/T = -9720/373 = -26,1\text{ cal/K}$

$\Delta G=0$, proceso de equilibrio (cambio de estado)

(3) $T=\text{cte}$, líquido, no cambia volumen

$\Delta H\approx 0$, $\Delta S\approx 0$, $\Delta G\approx 0$

Proceso global, totales:

$\Delta H = -9720\text{ cal}$

$\Delta S = 1,38 - 26,1 = -24,72\text{ cal/K}$

$\Delta G = -514,74\text{ cal}$