



La fecha límite de entrega será el **viernes 11 de enero de 2008**. Bajo ningún concepto se admitirán problemas entregados después de esta fecha. **Realice sólo los ejercicios pares o impares dependiendo de si la suma de las cifras de su DNI o Pasaporte (obviando las letras) es par o impar.** El último problema del listado lo tienen que resolver todos los alumnos.

## PROBLEMAS (\*)

1.1. Cierta gas obedece la ecuación de estado de los gases ideales. Demostrar que el volumen molar aumenta con la temperatura si la presión se mantiene constante.

1.2 Demuestra a partir la ecuación generalizada de estado para sólidos, que la variación de la presión con la temperatura a volumen constante es:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$$

$\alpha$  = coeficiente de dilatación térmica;  $\beta$  = coeficiente de compresibilidad.

1.3. Para un gas que sigue la ecuación de estado  $P(V-b) = RT$ , siendo  $b$  una constante, se pide representar una isoterma, una isobara y una isocora.

1.4 La composición, en porcentaje en peso (wt.%), del aire al nivel del mar es aproximadamente:  $N_2 = 75.5$  wt.%;  $O_2 = 23.3$  wt.%;  $Ar = 1.3$  wt.%. Calcular la presión parcial de cada componente cuando la presión total es 1.2 atm.

Datos: Pesos moleculares:  $N_2 = 28.02$  g mol<sup>-1</sup>;  $O_2 = 32.00$  g mol<sup>-1</sup>;  $Ar = 39.95$  g mol<sup>-1</sup>.

1.5

(A) Los compuestos fluorocarbonados tales como el  $CCl_3F$  y el  $CCl_2F_2$  se consideran los principales causantes de la desaparición de la capa de ozono en la Antártida. En 1994, estos gases se encontraba en concentraciones comprendidas entre 261 y 509 ppt (partes por trillón = 10<sup>12</sup>). Calcular la concentración molar en condiciones: a) de la troposfera en latitudes ecuatoriales (10 °C y 1.0 atm) y b) en la estratosfera Antártica (200 K y 0.005 atm)

(B) La composición de la atmósfera es de 80 wt% de  $N_2$  (wt% = porcentaje en peso) y 20 wt% de  $O_2$ : (a) ¿A qué altitud tendrá la atmósfera una composición de 90 wt% en  $N_2$  y 10 wt% en  $O_2$ ? Considera que la temperatura es constante e igual a 25 °C; (b) ¿Cuál es la presión atmosférica a esa altitud?

1.6

(A) La densidad del vapor de agua a 327.6 atm y 776.4 K es de 133.2 g cm<sup>-3</sup>. a) Calcular el volumen molar ( $V_m$ ) y el factor de compresión ( $Z$ ) del agua a estas condiciones; b) Calcular  $Z$  a partir de la ecuación de estado de Van der Waals con  $a = 1.364$  L<sup>2</sup>atm mol<sup>-2</sup> y  $b = 0.0305$  L mol<sup>-1</sup>

(B) Un recipiente de 22.4 L contiene 2.0 moles de  $H_2$ , 1 mol de  $N_2$  a 273.15 K. Calcular la fracción molar de cada componente, sus presiones parciales y la presión total.

(C) Un gas de Van der Waals con  $a = 0.5$  m<sup>6</sup> Pa mol<sup>-2</sup>, posee un volumen de  $5.00 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 273 K y 3.0 MPa. Con esta información calcular la constante de Van der Waals para este gas. ¿Cuál es el factor de compresión para el gas a estas condiciones de presión y temperatura?

(\*) Nota: En los problemas se ha adoptado el sistema anglosajón de utilizar el punto, y no la coma, para la separación de las cifras decimales, tal y como aparecen normalmente en calculadoras científicas y programas de cálculo.



1.7

- (A) El coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\beta$ ) de la forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) es de  $8.33 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ , y su volumen a condiciones estándares (SATP= 1 atm, 25 °C) es de  $43.79 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ . ¿Cuál es la variación del volumen molar de la forsterita a presiones de 1 GPa y 298 K?
- (B) Un cristal de cuarzo tiene un volumen de 7.5 mL a 298 K y 0.1 MPa. ¿Cuál es el volumen del cristal a 840K y 12.3 MPa si  $\alpha = 1.4654 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  y  $\beta = 2.276 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  y ambos coeficientes son independientes de la T y P?

1.8 Se ha determinado experimentalmente que para cierto fluido, los coeficientes de expansión térmica ( $\alpha$ ) y de compresibilidad isotérmica ( $\beta$ ) vienen dados por:

$$\alpha = \frac{n}{P} \cdot \frac{R}{V} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{P} \cdot \frac{a}{V}$$

Donde n, R y a son constantes. Calcular la ecuación de estado para dicho fluido.

1.9 Durante un proceso un sistema cerrado pasa de un estado A a otro B adquiriendo 55 kJ en forma de calor y realizando un trabajo de expansión de 70 kJ. Cuando el sistema vuelve al estado A se realiza un trabajo de compresión sobre el sistema de 35 kJ. Determinar que cantidad de calor se ha transferido en el proceso  $B \rightarrow A$ .

1.10 (A) Utilizando los datos termodinámicos de la tabla, calcule la entropía estándar y la variación de la entalpía de formación de la anortita a 300, 500 y 1000 °C, durante un proceso isobárico. Considere que no existen transiciones de fase durante el proceso; (B) Calcular el cambio total de entalpía y entropía producido al calentar 50g de cuarzo entre 25 y 1000 °C, en condiciones estándar. A 575 °C existe una transición de fase en la que el cuarzo- $\alpha$  se transforma a cuarzo- $\beta$ . La variación de entalpía estándar a la temperatura de la transición es de  $\Delta_{\text{trs}}H^\circ = 0.350 \text{ kJmol}^{-1}$ .

(Todos) Estimar el volumen molar de  $\text{CO}_2$ :

- a) A 500 K y 100 atm, y a 500 K y 0.5 GPa considerando que se comporta como un gas perfecto. ¿Cuál es la reducción relativa de volumen?
- b) A 500 K y 100 atm, y a 500 K y 0.5 GPa considerando que se comporta como un gas de van der Waals. Los coeficientes de Van der Waals para el  $\text{CO}_2$  son:  $a = 3.610 \text{ atmL}^2\text{mol}^{-2}$ ;  $b = 4.29 \times 10^{-2} \text{ Lmol}^{-1}$ . ¿Cuál es la reducción relativa de volumen?

Para el cálculo del volumen parcial, la ecuación de estado de Van der Waals se expresa como:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) \cdot V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right) \cdot V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

(se necesita una calculadora científica que calcule las raíces de ecuaciones de tercer grado, o un programa matemático como Matlab, Mathematica o similar)

- c) ¿Cual es la diferencia relativa, en porcentaje, entre volumen molar del  $\text{CO}_2$  asumiendo que se comporta como un gas perfecto y un gas real en condiciones de presión litostática de la corteza continental media ( $p = 0.5 \text{ GPa}$ )? ¿A qué se debe esta diferencia? ¿Crees que puede considerarse el  $\text{CO}_2$  como un gas perfecto en condiciones geológicas profundas?
- d) ¿Cuál es la reducción de volumen molar del  $\text{CO}_2$  (en porcentaje) a 5 km de profundidad ( $p = 1500 \text{ atm}$ ;  $T = 450 \text{ K}$ ) relativas a las condiciones ambientales ( $p = 1 \text{ atm}$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ).

(\*) Nota: En los problemas se ha adoptado el sistema anglosajón de utilizar el punto, y no la coma, para la separación de las cifras decimales, tal y como aparecen normalmente en calculadoras científicas y programas de cálculo.



- e) Para cumplir con la normativa de Kyoto de reducir la emisión de gases nocivos como el CO<sub>2</sub>, existe un proyecto de investigación financiado por la Unión Europea (<http://www.co2sequestration.info/>) que consiste en la inyección de gas CO<sub>2</sub> producido por procesos industriales en depósitos geológicos tales como los depósitos petrolíferos o de gas. A la luz de los resultados anteriores, discute el interés práctico que puede tener la inyección de CO<sub>2</sub> en profundidad frente a otros métodos de reducción del CO<sub>2</sub>.

*Datos: Constante de los gases perfectos:  $R = 8.20574 \times 10^{-2} \text{ L atm}^{-1} \text{ K mol}^{-1}$*

---

**APÉNDICE 1 (página 4):** Tabla de datos termodinámicos en condiciones estándar ( $T = 298.15 \text{ K}$ ;  $p = 0.1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$ ) para miembros puros de minerales petrogenéticamente importantes.

**IMPORTANTE:** En las tablas, la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) se ha tabulado considerando una dependencia de la temperatura en la que el término  $c$  es negativo en la ecuación:

$$C_p = a + bT - \frac{c}{T^2}$$

Esta notación es diferente a la que hemos visto en Teoría en la que el término  $c$  es positivo:

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Si se utiliza esta última ecuación los términos  $c$  de  $C_p$  en las tablas de datos termodinámicos deben considerarse como valores negativos.

(\*) Nota: En los problemas se ha adoptado el sistema anglosajón de utilizar el punto, y no la coma, para la separación de las cifras decimales, tal y como aparecen normalmente en calculadoras científicas y programas de cálculo.



Table 2.2: STANDARD STATE THERMODYNAMIC DATA FOR SOME IMPORTANT MINERALS

| Phase/<br>Compound            | Formula   | $\Delta H_f^\circ$<br>(kJ/mol) | $S^\circ$<br>(J/K-mol) | $\Delta G_f^\circ$<br>(kJ/mol) | $\bar{V}$<br>(cc/mol)* | a      | $C_p$<br>b | c        |
|-------------------------------|---|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------|------------|----------|
| H <sub>2</sub> O <sub>g</sub> | H <sub>2</sub> O(gas)   | -241.81                        | 188.74                 | -228.57                        | 24789.00               | 30.54  | 0.01029    | 0        |
| H <sub>2</sub> O <sub>l</sub> | H <sub>2</sub> O(liquid)  | -285.84                        | 69.92                  | -237.18                        | 18.10                  | 29.75  | 0.03448    | 0        |
| CO <sub>2</sub>               | CO <sub>2</sub>   | -393.51                        | 213.64                 | -394.39                        | 24465.10               | 44.22  | 0.00879    | 861904   |
| Calcite                       | CaCO <sub>3</sub>   | -1207.30                       | 92.68                  | -1130.10                       | 36.93                  | 104.52 | 0.02192    | 2594080  |
| Graphite                      | C   | 0                              | 5.740                  |                                | 5.298                  |        |            |          |
| Diamond                       | C   | 1.86                           | 2.37                   |                                | 3.417                  |        |            |          |
| Aragonite                     | CaCO <sub>3</sub>   | -1207.21                       | 90.21                  | -1129.16                       | 34.15                  | 84.22  | 0.04284    | 1397456  |
| α-Qz                          | SiO <sub>2</sub>  | -910.65                        | 41.34                  | -856.24                        | 22.69                  | 46.94  | 0.03431    | 1129680  |
| β-Qz                          | SiO <sub>2</sub>  | -910.25                        | 41.82                  | -856.24                        |                        | 60.29  | 0.00812    | 0        |
| Cristobal.                    | SiO <sub>2</sub>  | -853.10                        | 43.40                  | -853.10                        | 25.74                  | 58.49  | 0.01397    | 1594104  |
| Coesite                       | SiO <sub>2</sub>  | -851.62                        | 40.38                  | -851.62                        | 20.64                  | 46.02  | 0.00351    | 1129680  |
| Periclase                     | MgO   | -601.66                        | 26.94                  | -569.38                        | 11.25                  | 42.59  | 0.00728    | 619232   |
| Magnetite                     | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | -1118.17                       | 145.73                 | -1014.93                       | 44.52                  | 91.55  | 0.20167    | 0        |
| Spinel                        | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | -2288.01                       | 80.63                  | -2163.15                       | 39.71                  | 153.86 | 0.02684    | 4062246  |
| Hem                           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -827.26                        | 87.61                  | -745.40                        | 30.27                  | 98.28  | 0.07782    | 1485320  |
| Corundum                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -1661.65                       | 50.96                  | -1568.26                       | 25.58                  | 11.80  | 0.03506    | 3506192  |
| Kyanite                       | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>  | -2581.10                       | 83.68                  | -2426.91                       | 44.09                  | 173.18 | 0.02853    | 5389871  |
| Andalusite                    | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>  | -2576.78                       | 92.88                  | -2429.18                       | 51.53                  | 172.84 | 0.02633    | 5184855  |
| Sillimanite                   | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>  | -2573.57                       | 96.78                  | -2427.10                       | 49.90                  | 167.46 | 0.03092    | 4884443  |
| Almandine                     | Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>                                     | -5265.5                        | 339.93                 | -4941.73                       | 115.28                 | 408.15 | 0.14075    | 7836623  |
| Grossular                     | Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>                                     | -6624.93                       | 254.68                 | -6263.31                       | 125.30                 | 435.21 | 0.07117    | 11429851 |
| Albite                        | NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | -3921.02                       | 210.04                 | -3708.31                       | 100.07                 | 258.15 | 0.05816    | 6280184  |
| K-feldspar                    | KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   | -3971.04                       | 213.93                 | -3971.4                        | 108.87                 | 320.57 | 0.01804    | 12528988 |
| Anorthite                     | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>  | -4215.60                       | 205.43                 | -3991.86                       | 100.79                 | 264.89 | 0.06190    | 7112800  |
| Jadeite                       | NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>  | -3011.94                       | 133.47                 | -2842.80                       | 60.44                  | 201.67 | 0.04770    | 4966408  |
| Diospide                      | CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>  | -3202.34                       | 143.09                 | -3029.22                       | 66.09                  | 221.21 | 0.03280    | 6585616  |
| Enstatite                     | MgSiO <sub>3</sub>  | -1546.77                       | 67.86                  | -1459.92                       | 31.28                  | 102.72 | 0.01983    | 2627552  |
| Forsterite                    | Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  | -2175.68                       | 95.19                  | -2056.70                       | 43.79                  | 149.83 | 0.02736    | 3564768  |
| Clinozo                       | Ca <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)                                | -68798.42                      | 295.56                 | -6482.02                       | 136.2                  | 787.52 | 0.10550    | 11357468 |
| Tremolite                     | Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>6</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>                                 | -12319.70                      | 548.90                 | -11590.71                      | 272.92                 | 188.22 | 0.05729    | 4482200  |
| Chlorite                      | MgAl(AlSi <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>   | -8857.38                       | 465.26                 | -8207.77                       | 207.11                 | 696.64 | 0.17614    | 15677448 |
| Pargasite                     | NaCa <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> (OH) <sub>2</sub> | -12623.40                      | 669.44                 | -11950.58                      | 273.5                  | 861.07 | 0.17431    | 21007864 |
| Phlogopite                    | KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                | -6226.07                       | 287.86                 | -5841.65                       | 149.66                 | 420.95 | 0.01204    | 8995600  |
| Muscovite                     | KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                  | -5972.28                       | 287.86                 | -5591.08                       | 140.71                 | 408.19 | 0.110374   | 10644096 |
| Gibbsite                      | Al(OH) <sub>3</sub>   | -1293.13                       | 70.08                  | -1155.49                       | 31.96                  | 36.19  | 0.19079    | 0        |
| Boehmite                      | AlO(OH)   | -983.57                        | 48.45                  | -908.97                        | 19.54                  | 60.40  | 0.01757    | 0        |
| Brucite                       | Mg(OH) <sub>2</sub>   | -926.30                        | 63.14                  | -835.32                        | 24.63                  | 101.03 | 0.01678    | 2556424  |

Data for the standard state of 298.15 K and 0.1 MPa.  $\Delta H_f^\circ$  is the molar heat (enthalpy) of formation from the elements ;  $S^\circ$  is the standard state entropy;  $V$  is the molar volume; a, b and c are constants for the heat capacity ( $C_p$ ) computed as:  $C_p = a + bT - cT^{-2}$  J/K-mol. Modified from Helgeson et al. (1978).

\*cc/mol = J/MPa/mol.

(\*) Nota: En los problemas se ha adoptado el sistema anglosajón de utilizar el punto, y no la coma, para la separación de las cifras decimales, tal y como aparecen normalmente en calculadoras científicas y programas de cálculo.