



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. Certo 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:

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

α = coeficiente de dilatación térmica; β = 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⁻¹; $O_2=32.00$ g mol⁻¹; $Ar=39.95$ g mol⁻¹.

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^{12}). Calcula la concentración molar en condiciones: a) de la troposfera en latitudes ecuatoriales ($10^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$; (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⁻³: a) Calcula el volumen molar (V_m) y el factor de compresión (Z) del agua a estas condiciones; b) Calcula Z a partir de la ecuación de estado de Van der Waals con $a=1.364 L^2atmmol^{-2}$ y $b=0.0305 Lmol^{-1}$

(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 $a=0.5$ m⁶ Pa mol⁻², posee un volumen de 5.00×10^{-4} m³ mol⁻¹ a 273 K y 3.0 MPa. Con esta información calcula 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 (β) de la forsterita (Mg_2SiO_4) es de 8.33×10^{-6} 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 (α) y de compresibilidad isotérmica (β) 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 → 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- α se transforma a cuarzo- β . La variación de entalpía estándar a la temperatura de la transición es de $\Delta_{trs}H^\circ = 0.350 \text{ kJmol}^{-1}$.
-

(Todos) Estimar el volumen molar de CO₂:

- 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 CO₂ son: a = 3.610 atmL²mol⁻²; b = 4.29 × 10⁻² 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) ¿Cuál es la diferencia relativa, en porcentaje, entre volumen molar del CO₂ 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 GPa)? ¿A qué se debe esta diferencia? ¿Crees que puede considerarse el CO₂ como un gas perfecto en condiciones geológicas profundas?
- d) Cuál es la reducción de volumen molar del CO₂ (en porcentaje) a 5 km de profundidad (p= 1500 atm; T= 450 K) relativas a las condiciones ambientales (p= 1 atm; T= 300 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 CO₂, existe un proyecto de investigación financiado por la Unión Europea (<http://www.co2sequestration.info/>) que consiste en la inyección de gas CO₂ 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 CO₂ en profundidad frente a otros métodos de reducción del CO₂.

Datos: Constante de los gases perfectos: R = 8.20574 x 10² L atm⁻¹ K mol⁻¹

APÉNDICE 1 (página 4): Tabla de datos termodinámicos en condiciones estándar (T = 298.15 K; p = 0.1 MPa = 1 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/ Compound	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K-mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	\bar{V} (cc/mol)*	a	C_p	b	c
H_2O_g	$H_2O(\text{gas})$	-241.81	188.74	-228.57	24789.00	30.54	0.01029		0
H_2O_l	$H_2O(\text{liquid})$	-285.84	69.92	-237.18	18.10	29.75	0.03448		0
CO_2	CO_2	-393.51	213.64	-394.39	24465.10	44.22	0.00879	861904	
Calcite	$CaCO_3$	-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	$CaCO_3$	-1207.21	90.21	-1129.16	34.15	84.22	0.04284	1397456	
α -Qz	SiO_2	-910.65	41.34	-856.24	22.69	46.94	0.03431	1129680	
β -Qz	SiO_2	-910.25	41.82	-856.24		60.29	0.00812		0
Cristobal.	SiO_2	-853.10	43.40	-853.10	25.74	58.49	0.01397	1594104	
Coesite	SiO_2	-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_3O_4	-1118.17	145.73	-1014.93	44.52	91.55	0.20167		0
Spinel	$MgAl_2O_4$	-2288.01	80.63	-2163.15	39.71	153.86	0.02684	4062246	
Hem	Fe_2O_3	-827.26	87.61	-745.40	30.27	98.28	0.07782	1485320	
Corundum	Al_2O_3	-1661.65	50.96	-1568.26	25.58	11.80	0.03506	3506192	
Kyanite	Al_2SiO_5	-2581.10	83.68	-2426.91	44.09	173.18	0.02853	5389871	
Andalusite	Al_2SiO_5	-2576.78	92.88	-2429.18	51.53	172.84	0.02633	5184855	
Sillimanite	Al_2SiO_5	-2573.57	96.78	-2427.10	49.90	167.46	0.03092	4884443	
Almandine	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	-5265.5	339.93	-4941.73	115.28	408.15	0.14075	7836623	
Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	-6624.93	254.68	-6263.31	125.30	435.21	0.07117	11429851	
Albite	$NaAlSi_3O_8$	-3921.02	210.04	-3708.31	100.07	258.15	0.05816	6280184	
K-feldspar	$KAlSi_3O_8$	-3971.04	213.93	-3971.4	108.87	320.57	0.01804	12528988	
Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	-4215.60	205.43	-3991.86	100.79	264.89	0.06190	7112800	
Jadeite	$NaAlSi_3O_6$	-3011.94	133.47	-2842.80	60.44	201.67	0.04770	4966408	
Diospide	$CaMgSi_2O_6$	-3202.34	143.09	-3029.22	66.09	221.21	0.03280	6585616	
Enstatite	$MgSiO_3$	-1546.77	67.86	-1459.92	31.28	102.72	0.01983	2627552	
Forsterite	Mg_2SiO_4	-2175.68	95.19	-2056.70	43.79	149.83	0.02736	3564768	
Clinozo	$Ca_2Al_2Si_3O_{12}(OH)$	-68798.42	295.56	-6482.02	136.2	787.52	0.10550	11357468	
Tremolite	$Ca_2MgSi_3O_{22}(OH)_2$	-12319.70	548.90	-11590.71	272.92	188.22	0.05729	4482200	
Chlorite	$MgAl(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	-8857.38	465.26	-8207.77	207.11	696.64	0.17614	15677448	
Pargasite	$NaCa_2Mg_4Al_2Si_3O_{22}(OH)_2$	-12623.40	669.44	-11950.58	273.5	861.07	0.17431	21007864	
Phlogopite	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	-6226.07	287.86	-5841.65	149.66	420.95	0.01204	8995600	
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	-5972.28	287.86	-5591.08	140.71	408.19	0.110374	10644096	
Gibbsite	$Al(OH)_3$	-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	$Mg(OH)_2$	-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. ΔH_f° is the molar heat (enthalpy) of formation from the elements; S° 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.