

Serie 1

termodinámica de sistemas gaseosos

Gases puros (repasso de FQ1)

1-1. **[Fugacidad de un gas a partir de una ecuación de estado]** Un gas de esferas rígidas se ajusta a la ecuación de estado: $p(\bar{V} - b) = RT$. Si la temperatura es 300 K y $b = 0,050 \text{ dm}^3/\text{mol}$:

- Calcule el segundo coeficiente del virial. Indique si éste depende de la temperatura.
- Calcule la fugacidad del gas a 1 bar y a 100 bar. Analice los valores obtenidos.
- Grafique cómo varía el potencial químico de este gas con la presión a $T = \text{cte}$.
- Calcule el cambio de entropía al comprimir un mol de gas de $p = 1 \text{ bar}$ a $p = 100 \text{ bar}$ a $T = \text{cte}$.
- Indique si la energía interna de este gas depende del volumen a $T = \text{cte}$. Justifique.

1-2. **[Fugacidad de un gas a partir de una ecuación de estado]**

- Calcule los coeficientes de fugacidad de H_2O y CH_3NO_2 puros, a 374 K y 1 bar, utilizando la ecuación de estado con segundos coeficientes del virial.
- Discuta si los gases están en su estado tipo (estándar) en estas condiciones.

Datos: $B(\text{H}_2\text{O}, 374 \text{ K}) = -459,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $B(\text{CH}_3\text{NO}_2, 374 \text{ K}) = -1500,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

1-3. **[Fugacidad de gases puros a partir de datos experimentales volumétricos]** A partir de los siguientes valores del coeficiente de compresibilidad, $Z = p\bar{V} / RT$, de dióxido de carbono y agua en fase gaseosa a $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$:

p/bar	$Z(\text{H}_2\text{O})$	$Z(\text{CO}_2)$
10^{-5}	1	1
10	0,9801	1,0010
50	0,9411	1,0030
100	0,8982	1,0047
150	0,8303	1,0041
200	0,7545	1,0121
250	0,6741	1,0256
300	0,5933	1,0419
350	0,5163	1,0591
400	0,4480	1,0755
450	0,3938	1,0899
500	0,3594	1,1017

A temperatura constante, los coeficientes de fugacidad pueden de los gases pueden calcularse a partir de las siguientes expresiones:

$$\ln \phi = \int_{\ln p \rightarrow -\infty}^{\ln p} (Z - 1) d \ln p \quad (1)$$

o también:

$$\ln \phi = \int_{p \rightarrow 0}^p \left(\frac{Z - 1}{p} \right) dp \quad (2)$$

Use una planilla de cálculo para integrar las ecuaciones (1) o (2), y calcule los coeficientes de fugacidad del agua y del dióxido de carbono a $T=273\text{K}$ y $p=400\text{bar}$, asumiendo comportamiento ideal para p menores a 1bar.

- 1-4. **[Fugacidad de gases puros a partir de una ecuación de estado cúbica]** La ecuación de estado de van der Waals es un polinomio de grado 3 en el volumen molar del gas. Para obtener un coeficiente de fugacidad usando una ecuación de este tipo es conveniente contar con una expresión para $\ln \phi$ que involucre integrales en \bar{V} , y no en p como las ecs. (1) y (2).

- a) A partir de la ecuación (2), y sabiendo que $d(p\bar{V}) = p d\bar{V} + \bar{V} dp$ $d(p\bar{V}) = p d\bar{V} + \bar{V} dp$, demuestre la ecuación:

$$\ln \phi = \int_{\bar{V} \rightarrow \infty}^{\bar{V}} \left(\frac{1}{\bar{V}} - \frac{p}{RT} \right) d\bar{V} - \ln Z + (Z - 1) \quad (3)$$

- b) Muestre que la ecuación (3) puede resolverse analíticamente usando la ecuación de van der Waals, en términos de Z , dando como resultado:

$$\ln \phi = -\ln \left(1 - \frac{B}{Z} \right) - \frac{A}{Z} - \ln Z + (Z - 1) \quad (4)$$

donde $A = \frac{ap}{(RT)^2}$ y $B = \frac{bp}{RT}$ son las variables adimensionales correspondientes a: a y b .

- c) Sabiendo que la ecuación de van der Waals puede reordenarse como un polinomio de grado 3 en Z , de la siguiente manera:

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (5)$$

calcule los coeficientes de fugacidad del N_2 a $T = 273 \text{ K}$, para las presiones de 50, 300 y 500 bar, haciendo uso de las ecuaciones (4) y (5). Use para ello una planilla de cálculo.

Datos: $a = 1,370 \text{ bar dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$; $b = 0,0387 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1-5. **[Temperatura de Boyle a partir de ecuaciones de estado]** En base a los siguientes valores de constantes de van der Waals, decidir cuáles de los gases citados en la tabla se hallan a la temperatura de Boyle, por encima, o por debajo de ella, cuando $T = 273,15 \text{ K}$. Explique los resultados en base al tamaño molecular y a las interacciones atractivas.

	$a / \text{bar} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂	0,244	0,0266
N ₂	1,346	0,0385
CH ₄	2,270	0,0430
CO ₂	3,959	0,0427

Mezclas gaseosas

- 1-6. **[Uso de ecuaciones de estado para mezclas gaseosas]** Calcule la presión ejercida por 0.5 mol de una mezcla equimolar de H₂O (1) y CO₂ (2), contenidos en un recipiente de 500 cm³ a 523 K:
- Utilizando la ecuación del virial truncada en el segundo coeficiente.
 - Suponiendo que la mezcla es ideal. ¿Es razonable esta suposición?

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = Z = 1 + \frac{B_{\text{mix}}}{RT} p + \dots$$

$$B_{\text{mix}} = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} = x_1 B_{11} + x_1 x_2 \Delta_{12} + x_2 B_{22} \quad \Delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Datos a 523 K: $B_{11} = -153,0$; $B_{12} = -42,0$; $B_{22} = -27,0$ (en cm³ mol⁻¹)

- 1-7. **[Uso de ecuaciones de estado para mezclas gaseosas]** Calcule la presión ejercida por 1 mol de mezcla de CO₂ (1) y O₂ (2) con $x_2 = 0,40$ en un recipiente de 600 cm³ a $T = 333$ K:
- utilizando el modelo de gases ideales.
 - utilizando la ecuación del virial truncada en el segundo coeficiente.
 - suponiendo que la mezcla cumple con la ecuación de estado de van der Waals.

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad a = \sum_{i,j=1,2} x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad b = \sum_{i=1,2} x_i b_i$$

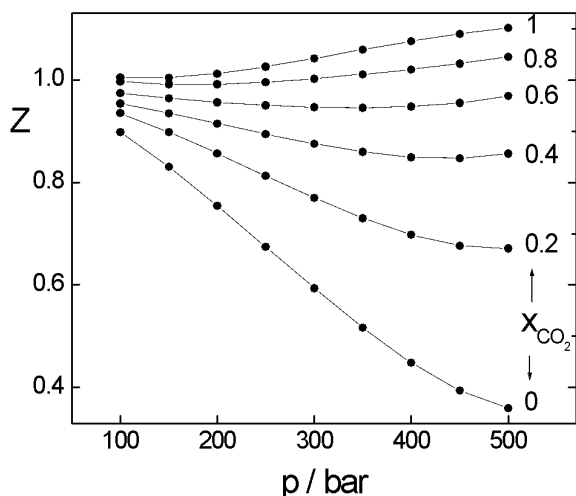
Datos: $a_1 = 0,3658$ y $a_2 = 0,0805$ (en Pa·m⁶·mol⁻²); $b_1 = 42,86$ y $b_2 = 31,86$ (en cm³ mol⁻¹).
 $B_{11} = -119,2$; $B_{22} = -14,7$; $B_{12} = -36,8$ (en cm³·mol⁻¹ a $T = 333$ K).

- 1-8. **[Uso de ecuaciones de estado para mezclas gaseosas]** Calcule la fugacidad de ambos componentes en una mezcla de CO₂ (1) y O₂ (2) con $x_2 = 0,40$ a 333 K y 50 bar. Para ello utilice la ecuación del virial truncada en el segundo coeficiente:

$$\ln \phi_1 = \frac{B_{11} + x_2^2 \Delta_{12}}{RT} p$$

Datos: $B_{11} = -119,2$; $B_{22} = -14,7$; $B_{12} = -36,8$ (en cm³·mol⁻¹ a $T = 333$ K)

- 1-9. **[Fugacidad a partir de volúmenes molares parciales]** En la figura se representa Z en función de la presión para la mezcla gaseosa de H₂O (1) y CO₂ (2) a 723 K. A partir de este gráfico, puede obtenerse (como se verá más adelante) la siguiente tabla de volúmenes molares parciales para $x = 0,4$:



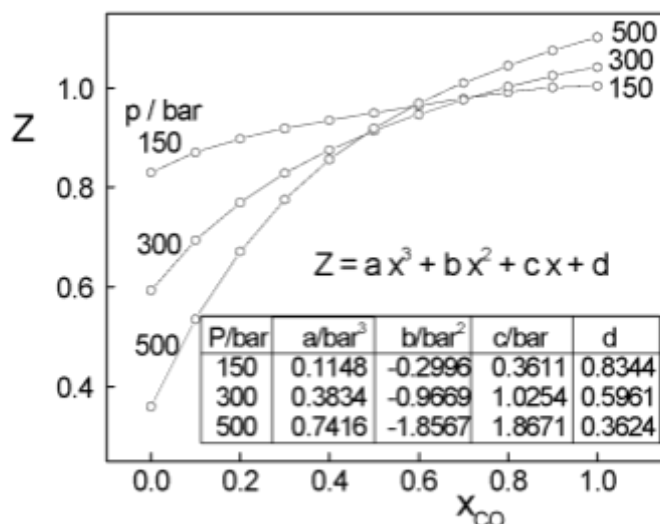
	$x_2 = 0$	$x_2 = 1$	$x_2 = 0.4$	
p / bar	V_1, dm^3	V_2, dm^3	V_1, dm^3	V_2, dm^3
100	0,5399	0,6040	0,5523	0,6056
150	0,3328	0,4024	0,3502	0,4114
200	0,2268	0,3042	0,2469	0,3170
250	0,1621	0,2466	0,1838	0,2619
300	0,1189	0,2088	0,1418	0,2259
350	0,0887	0,1819	0,1125	0,2004
400	0,0673	0,1616	0,0919	0,1813
450	0,0526	0,1456	0,0777	0,1663
500	0,0432	0,1325	0,0689	0,1540

- a) Calcule los coeficientes de fugacidad de dióxido de carbono y agua en la mezcla con $x_{\text{CO}_2} = 0,4$, a una presión de 400 bar. Para ello, use la siguiente ecuación:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{p_i} = \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

- b) Compare los coeficientes de fugacidad calculados con los de los componentes puros a 400 bar, obtenidos en el ejercicio 1-3 y discuta.

1-10. [Volúmenes molares parciales a partir de medidas de factores de compresibilidad] En el siguiente gráfico, se representan los factores de compresibilidad, $Z = p\bar{V} / RT$, en función de la fracción molar de dióxido de carbono, en mezclas de H_2O y CO_2 en fase gaseosa, a $T = 723 \text{ K}$. Para las presiones indicadas, el comportamiento de Z se puede ajustar a un polinomio de grado 3 (los coeficientes están en la tabla).



(Fuente: H. J. Greenwood, Am. J. Sci. 267-A, 1969, 191-208)

Química Física II - Guía de problemas 2019

- a) Represente en un mismo gráfico:
- volúmenes molares de la mezcla V .
 - volúmenes molares parciales de cada componente en la mezcla.
 - volúmenes molares para una mezcla ideal de gases reales (V_i^* aditivos).
- en función de la fracción molar, entre $x_{\text{CO}_2} = 0,3$ y $x_{\text{CO}_2} = 0,7$, para $p = 150$ bar. Haga gráficos similares para las presiones 300 y 500 bar. Obtenga los datos de $V_{\text{CO}_2}^*$ y $V_{\text{H}_2\text{O}}^*$ del problema anterior.

- 1-11. **[Problema integrador]** En un recipiente se tienen 0,6 moles de H_2O , a $p_1^0 = 300$ bar y $T = 723$ K, mientras que en otro recipiente se tienen 0,4 moles de CO_2 , a $p_2^0 = 200$ bar y a la misma temperatura. Se mezclan ambos gases, manteniendo la temperatura constante, hasta alcanzar una presión final de 500 bar. Utilizando los datos del problema 1-9:
- Calcule el volumen final.
 - Calcule la variación de potencial químico del H_2O y del CO_2 .
 - Calcular el ΔG de mezclar los gases en esas condiciones.
 - Calcular el valor de $\Delta_{\text{mix}} G$ si las presiones iniciales de ambos gases fuera de 500 bar.

Datos: $\phi_{\text{CO}_2}^*(200\text{bar})=1.026$, $\phi_{\text{CO}_2}^*(500\text{bar})=1.099$, $\phi_{\text{CO}_2}(500\text{bar})=1.196$
 $\phi_{\text{H}_2\text{O}}^*(300\text{bar})=0.7083$, $\phi_{\text{H}_2\text{O}}^*(500\text{bar})=0.5506$, $\phi_{\text{H}_2\text{O}}(500\text{bar})=0.619$

Respuestas a algunos problemas

- 1-1. a) $B = 0,050\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $f(1 \text{ bar}) = 1,002 \text{ bar}$, $f(100 \text{ bar}) = 122,2\text{bar}$; d) $\Delta S = -38,3 \text{ J}$; e) No.
1-2. $\phi(\text{H}_2\text{O}, 374 \text{ K}) = 0,9853$; $\phi(\text{CH}_3\text{NO}_2, 374 \text{ K}) = 0,9529$.
1-4. c) $Z_{\text{vdW}}(50 \text{ bar}) = 0,960$; $\phi_{\text{vdW}}(50 \text{ bar}) = 0,956$.
 $Z_{\text{vdW}}(300 \text{ bar}) = 1,124$; $\phi_{\text{vdW}}(300 \text{ bar}) = 0,909$.
 $Z_{\text{vdW}}(500 \text{ bar}) = 1,473$; $\phi_{\text{vdW}}(500 \text{ bar}) = 1,049$.
1-5. $T_B(\text{H}_2) = 110 \text{ K}$, $T_B(\text{N}_2) = 421 \text{ K}$, $T_B(\text{CH}_4) = 635 \text{ K}$, $T_B(\text{CO}_2) = 1115 \text{ K}$.
1-6. a) 43.5 bar. b) 40.8 bar c) 39.9.
1-7. b) 41.8 bar c) 43 bar
1-8. a) $f(\text{CO}_2) = 24,61 \text{ bar}$; $f(\text{O}_2) = 20,26 \text{ bar}$.
1-11. a) 0.1 l. b) CO_2 : 921J/mol H_2O : -810J/mol c) -117.6 J/mol