Están a maioría de exercicios dos boletíns de Pepi, Pepa e Enriqueta. Faltán algúns que deixei indicados tanto nos boletíns como ao final desta páxina. Non eston 100% segura de que estean perfectos, pero bueno.

Os exercicios que me faltan son:

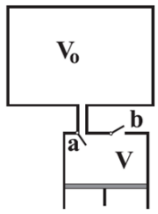
- Tema 4: sistemas reactivos: ex 15 e a partir do 22
- Tema 6: procesos irreversibles: ex 15 e a partir do 21
- Tema 7: teoría cinética de los gases: 11, 12, 14
- Tema 8: funciones de distribución. Boletín 1: 5, 7, 16, 17, 18. Boletin 2: todo
- Tema 9: fenómenos de transporte: 3, 7, 11, 12, 13, 14 15, 16, 17, 18

BOLETÍN 1. GASES IDEALES

1.- Un cilindro vertical cerrado por sus dos extremos, está dividido por un pistón en dos compartimentos iguales. El pistón tiene forma cilíndrica, es homogéneo con una densidad superficial de masa de 136 g/cm2 y puede desplazarse sin rozamiento contra el cilindro. Los dos compartimentos, de 50 cm de altura, contienen un gas perfecto a 0 ºC. La presión en el compartimento inferior es de 100 cmHg. Si el sistema se calienta hasta una temperatura de 100 ºC, determinar cuánto se desplaza el pistón. [Sol.: 5 mm hacia arriba]

2.- Una vasija contiene 8.45 g de agua a 0ºC en una parte de su volumen y el resto de la misma se llena con parafina. Cuando el agua se congela a 0ºC, se expulsan 0.620g de parafina. Si sabemos que la densidad de la parafina a 20ºC es 0.80 g/cm^3 y su coeficiente de dilatación $9.0{\cdot}10^{-4}$K^{-1}. Calcula la densidad del hielo. Considera la densidad del agua igual a 1g/cm^3.Sol: 917 kg/m^3

3.- Con una bomba de vacío, como en la figura, se extrae aire de un recinto de volumen Vo=1 litro. El volumen máximo del cilindro de la bomba es V=1/4 litro. Cuando el pistón desciende, la válvula a se abre y la b se cierra. Si la presión inicial es de po=1 atm y todas las transformaciones son isotermas, ¿cuál será la presión p en el recinto al cabo de n=10 emboladas completas (ida y vuelta)? Se supone que el gas se comporta como ideal.[Sol.: 0,11 atm]



4.- Los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma de cierta sustancia vienen dados por:$\alpha = \frac{3aT^3}{V}$ y $k_T = \frac{b}{V}$,siendo a y b constantes. Determínese la ecuación de estado que relaciona p, V y T. Sol: $V = \frac{3aT^4}{4} - bP + cte$

5.- Un recipiente cerrado, que consiste en un cilindro vertical y un pistón sin fricción, contiene 1 kg de cierto gas perfecto diatómico de masa molar 28,016 g/mol. El pistón está cargado de forma que la presión dentro del sistema es constante e igual a 2 bar. El sistema se somete a un proceso en el que el volumen del gas varía de 0,5 m^3 a 1 m^3. Determinar la energía térmica intercambiada (calor) y la variación de la energía interna del gas.[Sol.: 350 kJ y 250 kJ]

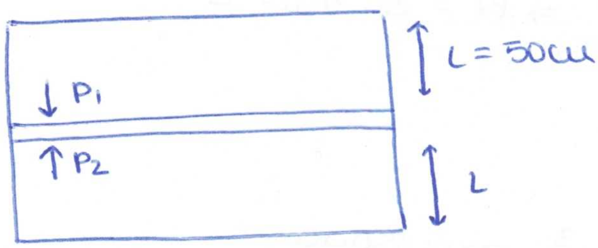
6.- Tres contenedores rígidos y térmicamente aislados, de volúmenes iguales, V, están comunicados entre sí por tubos delgados que permiten el transporte gaseoso pero no la transferencia de calor. Inicialmente los tres recipientes están llenos con cierto gas a temperatura T_0 y presión p_0 . Si la temperatura del primer recipiente se duplica, la del segundo se triplica y la del tercero se mantiene constante ¿cuál será la presión final, admitiendo comportamiento ideal de los gases?[Sol.: 18 11 p_0]

7.- En una sala de 500 m3 de capacidad aumenta la temperatura en 10 oC por la acción de una estufa eléctrica. La presión permanece invariable gracias a una ventana abierta ¿cuál ha sido la variación de energía interna del contenido de la sala, supuesto que se comporta como un gas perfecto? (Tómese como cero la constante indeterminada de la energía interna.) [Sol.: U=0].

8.- Un recipiente de paredes rígidas y adiabáticas está dividido por un tabique en dos partes de igual volumen. En una de ellas hay 64 g de oxígeno a 1 atm y 0 ºC, mientras que en la otra 77,9 g de argón a 1 atm. Se rompe el tabique, produciéndose entonces la mezcla gaseosa. Una vez alcanzado el equilibrio: a) ¿cuál es la presión parcial de cada componente? b) ¿qué variación de energía interna y de entropía ha experimentado el sistema en el proceso de mezcla? M(O_2)=32 g/mol; M(Ar)=38,95 g/mol. [Sol.: a) 0,5 atm; b) 0; 23,04 J/K]

tema 1. boletín 1.

1. un cilindro vertical cerrado por sus dos extremos, está dividido por un pistón en dos copartimentos iguales. El pistón tiene foma cilíndrica, homogéneo con $\rho = 136 g/cm^2$ y puede desplazarse sin rozamiento. los dos compartimentos de 50cm de altura, contienen un gas perfecto a 0°C. la presión en el compartimento inferior es de 100 cmHg. el sistema se calienta a 100°C, ¿cuanto se desplaza el pistón?



$$\Sigma F = P_1 \cdot S + P_{pistón} \cdot S = P_2 \cdot S \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P_1 + \sigma g = P_2 .$$

gas perfecto: $pV = nRT \Rightarrow \frac{PV}{T} = cte$

calentamos el sistema y se mueve hacia el nuevo equilibrio.

$$\left(\frac{P_1 V_1}{T}\right)_i = \left(\frac{P_1 V_1}{T}\right)_f \Rightarrow \frac{P_1 L \cdot S}{T} = \frac{P_1' S (L + \Delta L)}{T'} \Rightarrow P_1' = P_1 \frac{T'}{T} \frac{L}{L+\Delta L} \quad (I)$$

$$P_2' = P_2 \frac{T'}{T} \frac{L}{L - \Delta L} \quad (II)$$

- $P_2' = 13322 \dfrac{373'15}{273'15} \dfrac{0'5}{0'5 - \Delta L}$
- $P_1' = (13322 - 136 \cdot 9'8 \cdot 10^4) \dfrac{373'15}{273'15} \dfrac{0'5}{0'5 + \Delta L}$
- $P_2 - P_1 = P_2' - P_1' \Rightarrow P_2' - P_1' = 13322 - 119994 = 13328$ Pa.

$$\rightarrow P_2' - P_1' = 13322 \frac{375'15}{273'15} \frac{0'5}{0'5 - \Delta L} - 119994 \frac{375'15}{273'15} \frac{0'5}{0'5 + \Delta L} = 13328 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 13328 = \frac{9'155 \cdot 10^4}{0'5 - \Delta L} - \frac{8'24 \cdot 10^4}{0'5 + \Delta L} \Rightarrow \boxed{\Delta L = 7mm}$$

2. una vasija contiene 8'45g de agua a 0°C en una parte de su volumen y el resto de la misma se llena con parafina. Cuando el agua se congela a 0°C, se expulsan 0'620g de parafina. Si $\rho_{parafina}(20°C) = 0'80\ g/cm^3$ y su coeficiente de dilatación: $\alpha = 9'0 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$. calcula la densidad del hielo. $\rho_{agua} = 1 g/cm^3$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow \alpha \Delta T = \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_f = V_0 e^{\alpha \Delta T} \Rightarrow \rho_f = \rho_0 e^{\alpha \Delta T} \Rightarrow \rho_f = 80\ g/cm^3\ e^{9'0 \cdot 10^{4} \cdot (-20)} \Rightarrow$$

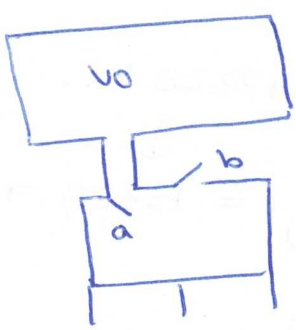
$$\Rightarrow \rho_f = 0'785\ g/cm^3$$

$$\Delta V_{H_2O} = 0'620 g \frac{1 cm^3}{0'8 g} = 0'775\ cm^3 \text{ expulsado.}$$

$$V_{hielo} = V_{agua} + V_{expulsado} = 9'24\ cm^3.$$

$$\rho_{hielo} = \frac{8'45 g}{9'24 cm^3} = \boxed{0'914\ g/cm^3}$$

ejercicio 3 con una bomba de vacío, se extrae aire de un recinto de $V_0 = 1\ell$. El volumen máximo de la bomba es $1/4\ V_0$. $P_0 = 1 atm$, transformaciones isotermas. ¿cuál será la presión tras 10 emboladas? Gas ideal. $PV = nRT$



1ª embolada: $P_0 V_0 = P_f V_f \Rightarrow P_0 V_0 = P_1 (V_0 + V) = P_1 \frac{5}{4} V_0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow P_1 = 4/5 P_0$$

2ª embolada: $P_1 V_0 = P_2 [V_0 + \frac{V_0}{4}] \Rightarrow P_2 = \left(\frac{4}{5}\right)^2 P_0$

Tras n emboladas: $P_n = \left(\frac{4}{5}\right)^n P_0 \Rightarrow P_n = \left(\frac{4}{5}\right)^n 1\ atm.$

Tras 10 emboladas: $P_{10} = \left(\frac{4}{5}\right)^{10} atm.$

4. Para cierta sustancia: $\alpha = \frac{3aT^3}{V}$ y $k_T = \frac{b}{a}$. calcula la ec de estado ~~pv~~ que relaciona p, T, V.

- $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ~~α~~ $= \frac{3aT^3}{V} \Rightarrow dV = 3aT^3\, dT \Rightarrow V = \frac{3}{4}aT^4 + f(P)$

- $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{b}{a}$ ~~$\Rightarrow$~~ $= -\frac{1}{V} f'(P) \Rightarrow f'(P) = -b \Rightarrow f$

$\Rightarrow f(b) = -bp + cte$

$$\boxed{V = \frac{3}{4}aT^4 - bp + cte}$$

5. Un recipiente cerrado: cilindro vertical y pistón sin fricción, con 1kg de cierto gas perfecto diatómico con $M = 28'016 g/mol$. La presión del sistema es 2bar. Se somete a un proceso en el que ~~[illegible]~~ $V_0 = 0'5m^3$ y $V_f = 1m^3$. Calcula ΔU y ~~Δ~~ ΔQ.

$n\,moles = 10^3 g / 28'016 = 35'69\,moles$ $\quad 2bar = 2\cdot 10^5\, Pa$ (proceso isobárico)

$pV = nRT \quad C_p = \frac{7}{2}R \quad C_V = \frac{5}{2}R$

$W = -\int p\,dV = -p\,\Delta V = -0'5\cdot 2\cdot 10^5 = 10^5 J = W$

$dQ = TdS = nC_V\,dT \Rightarrow Q = \frac{5}{2}\, 8'31 \cdot 35'69\,(674 - 337) \Rightarrow$

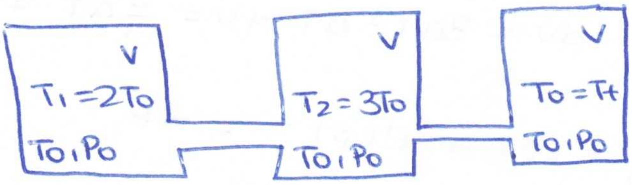
$\Rightarrow \boxed{Q = 2'5\cdot 10^5 J}$

- $T_i = \frac{2\cdot 10^5 \cdot 0'5}{35'69 \cdot 8'31} = 337K$

- $T_f = \frac{2\cdot 10^5 \cdot 1}{35'69 \cdot 8'31} = 674K$ ~~[illegible]~~

$\Delta U = Q + W = \boxed{350 kJ = \Delta U}$

6. 3 contenedores rígidos termicamente aislados, de volumenes iguales comunicados por tubos que permiten el transporte gaseoso pero no la transferencia de calor. Inicialmente: T_0, P_0.



$T_1 = 2T_0 \quad T_2 = 3T_0 \quad T_3 = T_0$

¿cual será la P_f?

$$\underbrace{n_T = n_1 + n_2 + n_3}_{3\frac{P_0V_0}{RT_0}} = cte \Rightarrow n_T^f = \frac{PV_0}{2RT_0} + \frac{PV_0}{3RT_0} + \frac{PV_0}{RT_0} = \frac{11}{6}\frac{PV_0}{RT_0}$$

$$3\frac{P_0V_0}{RT_0} \longrightarrow 3\frac{P_0V_0}{RT_0} = \frac{11}{6}\frac{PV_0}{RT_0} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{18}{11}P_0.}$$

7. En una sala de $500m^3$, $\Delta T = 10°C$ por una estufa. $P = cte$. calcula ΔU.

$pV = nRT \Rightarrow nT = cte \Rightarrow n_f T_f = n_i T_i$

$dU = C_v n dT \Rightarrow U = C_v (n_f T_f - T_i n_i) \Rightarrow dU = 0. \Rightarrow \boxed{\Delta U = 0}$

8. Recipiente de paredes rígidas y adiabáticas divido por un tabique en 2 partes de igual volumen. En una hay 64g de oxigeno a 1atm y 0°C y en otra 77'9 g de Ar a 1atm. En el equilibrio, calcular: a) presiones parciales b) ΔU, ΔS

$M(O_2) = 32\ g/mol \quad n_{O_2} = 2$ moles $\quad M(Ar) = 38'95\ g/mol \Rightarrow n_{Ar} = 2$

$n_T = 4$ moles.

mezcla gaseosa ideal de gases ideales: $\sum_i U_i^0(T_m) = U_{mezcla}$ (i)

como las paredes son adiabáticas y rígidas $Q = 0$; $W = 0. \Rightarrow$

$\Rightarrow \Delta U = 0 = U_f - U_i = U_{mezcla} - (U_{1i} - U_{2i}) = 0. \Rightarrow$

$\Rightarrow U_{mezcla} = U_{1i} - U_{2i}$ (ii) con (I) y (II): $n_1 C_{v_1} T_m + \cancel{U_1^0} + n_2 C_{v_2} T_m + \cancel{U_2^0} =$

$= n_1 C_{v_1} T_1 + \cancel{U_1^0} + n_2 C_{v_2} T_2 + \cancel{U_{2}^0} \Rightarrow (T_1 = T_2) \Rightarrow$

$\Rightarrow T_m (n_1 C_{v_1} + n_2 C_{v_2}) = (n_1 C_{v_1} + n_2 C_{v_2}) T_1 \Rightarrow T_m = T_1 = T_2 \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{T_m = 273'15\,K}$

calculo las presiones parciales: $P_i = X_i P_m$

$$P_m = \frac{nRT_m}{V} = \frac{(n_1+n_2) R T_m}{V_1 + V_2} = \frac{4 \cdot 0'082 \cdot 273'15}{2 \cdot 44'8}$$

calculo el volumen: $P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{2 \cdot 0'082 \cdot 273'15}{1} = 44'8\,l = V_2 = V_1$

$$P_1 = \frac{n_1}{n_T} P_m = \frac{2}{4} \cdot 1 = 0'5\,atm = P_2 = P_1$$

b) paredes rígidas y adiabáticas $Q = 0$; $W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$.

$\Delta S_{univ} = S_{mezcla} - (S_1^0 + S_2^0)$ $\qquad \Delta S = S_f - S_i$

$$S(T,V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S = nC_V \ln T + nR \ln V + S_0.$$

- $S_{mezcla} = n_1 C_{v_1} \ln T_1 + n_1 R \ln (2V) + S_{10}^{\circ} + n_2 C_{v_2} \ln T_2 + n_2 R \ln (2V) + S_{20}^{\circ} =$

$$= 2 \left[\left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \right) \ln 273'15 + 2 \cdot 8'31 \cdot \ln (2 \cdot 44'8) \right] + S_{10}^{\circ} + S_{20}^{\circ} \Rightarrow$$

O$_2$: diatómico $\qquad$ Ar: monoatómico. $\qquad \Rightarrow S_{mezcla} = 194'38 + S_{10}^{\circ} + S_{20}^{\circ}$

- $S_1^0 + S_2^0 = 2 \left[\left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \right) \ln (273'15) + 2 \cdot 8'31 \cdot \ln (44'8) \right] + S_{10}^{\circ} + S_{20}^{\circ}$

$\Delta S_{univ} = S_{mezcla} - (S_1^0 + S_2^0) = 194'38 + S_{10} + S_{20} - (171'3 + S_{10} + S_{20})$

$$\boxed{\Delta S_{univ} = 23'1\ J/K}$$

BOLETÍN 2. GASES IDEALES

1.- Un gas perfecto contenido en un recipiente adiabático evoluciona desde un estado inicial (p_0, V_0) a un estado final (p_f, $10V_0$) de forma que no se intercambia trabajo con el entorno. Determina la variación de entropía molar de dicho proceso. Sol: 19,1J/molK.

2.- El motor Stirling es usado habitualmente para convertir calor en trabajo mecánico (y después electricidad) en plantas solares térmicas. El ciclo de Stirling ideal consiste en cuatro procesos cuasiestáticos entre las temperaturas T_c y T_h y los volúmenes V_1 y V_2: -1)Compresión isoterma V_1 a V_2 a temperatura baja (T_c), 2) Compresión isócora, 3) Expansión isoterma a T_h, 4) Descenso de la presión a volumen constante para cerrar el ciclo. Se pide: a)Dibuja el ciclo en un diagrama PV b)Asumiendo que el fluido consta de n moles de gas perfecto de calor específico c_v, calcula el calor, trabajo y la variación de energía interna de cada proceso y del ciclo completo.

3.- Un gas perfecto monoatómico a 400k y 8 bar ocupa un volumen de 4m^3. El gas se expande reversiblemente hasta que la presión es de 1 bar. Calcula la temperatura final y el volumen final del gas, el trabajo, el calor, la variación de energía interna, la variación de entalpía y la variación de entropía del proceso si es: a) isotérmico, b) adiabático. Sol: a) 400K, 32m^3, -6,6MJ, 6,6MJ, 0, 0, 16,6kJ/K, b) 174.13K, 13,93m^3,-2,7MJ, 0,-2,7MJ, -4,5MJ, 0.

4.-Un sistema constituido por un 1kg de oxígeno inicialmente a 0.15MPa y 0.6m^3 experimenta un proceso cuasiestático que está descrito por una línea recta en el diagrama PV, hasta un estado final de 15MPa y 250˚C. Determina las interacciones en forma de calor y trabajo con el entorno durante el proceso. ¿El calor a lo largo de todo el proceso es absorbido o cedido por el sistema? Sol: W=4.5MJ, Q=-4.3MJ.

5.- 0.5 moles de un gas perfecto diatómico se encuentra a una presión de 6.15 atm y ocupa un volumen de 2 litros. Se somete el gas a las siguientes transformaciones cuasiestáticas: un proceso lineal en el diagrama PV hasta ocupar un volumen de 20,5 litros, un proceso isobárico hasta alcanzar un volumen de 12,3 litros y un proceso isotermo hasta regresar al estado inicial. Se pide: a) Representación del ciclo en un diagrama PV, b) determina el valor de la coordinadas de cada uno de los estados termodinámicos después de cada proceso, c) calcula el calor, trabajo y variación de energía interna de cada proceso, d) rendimiento del ciclo. Sol: 300K,1atm, 8785J, -6708J, 2078J, -2908J, 831J, -2078J, -2284J, 2284J, 0J, 0.29)

6.- Un conjunto pistón y cilindro contiene 5kg de un gas perfecto a 500K y 500kPa. El gas se expande según un proceso politrópico reversible de índice 1.05 hasta una presión final de 300kPa. Determina la temperatura final. Calcula el trabajo, calor y variación de energía interna del proceso. Compara el resultado con el correspondiente a un proceso isotérmico a 500K entre los estados correspondientes a la presiones dadas. Dato: Masa molar 58,122g/mol y c_v=5R/2. Sol: 488K, -171,6 kJ, 150,13kJ, -21,45kJ.

7.- Se expansionan 5 litros de un gas perfecto diatómico desde 0,4 MPa y 77ºC hasta 50 litros y 0,1 MPa según un proceso politrópico reversibles. Determina: a) el índice de politropía, b) la variación de energía interna, el calor y el trabajo del proceso. Sol: 0.602, 7.5kJ, -7,5kJ, 15,0kJ.

8.-Un cilindro aislado está dividido en dos compartimentos de volúmenes V_1 y V_2. En el primer compartimento hay n_1 moles de nitrógeno a la temperatura T_1 y presión p_1, mientras que en el otro hay n_2 moles de oxígeno a la temperatura T_2 y presión p_2. Suponiendo comportamiento perfecto para ambos gases ¿cuáles serán la presión y la temperatura final de la mezcla al suprimir la separación entre los compartimentos? Sol: $T_f = \frac{n_1T_1+n_2T_2}{n_1+n_2}$ $\quad P_f = R(\frac{n_1T_1+n_2T_2}{V_1+V_2})$

tema 1. boletín 2

1. un gas perfecto contenido en un recipiente adiabático, evoluciona desde un estado ~~final~~ (P_0, V_0) a $(P_f, 10V_0)$. de forma que no se intercambia trabajo. Calcula ΔS.

$$dQ = 0 ; \ dW = 0 \ ; \ \Delta U = 0$$

gas perfecto: $\Delta U = nC_v dT = 0 \Rightarrow T_f = T_i \Rightarrow T = cte.$

$$S(P,V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$dS = \frac{C_v}{T}\frac{V}{nR} dp + \frac{C_p}{T}\frac{P}{nR} dV = \frac{C_v}{p} dp + \frac{C_p}{V} dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_v \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + C_p \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = C_v \ln\underbrace{\left(\frac{1}{10}\right)}_{\frac{P_f}{P_i} = \frac{nRT/10V_0}{nRT/V_0} = \frac{1}{10}} + C_p \ln(10) = (C_p - C_v)\ln(10)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = 19'1 \ J/mol\,K}$$

2. el motor Stirling se usa para convertir calor en trabajo mecánico. 4 procesos cuasiestáticos entre T_c y T_h y V_1 y V_2.

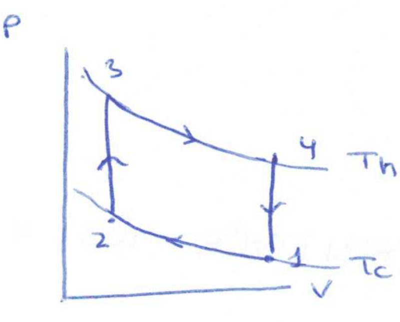
$1 \to 2$: compresión isoterma de V_1 a V_2 a T_c

$2 \to 3$: compresión isocórica

$3 \to 4$: expansión isoterma

$4 \to 1$: denseenso de presión a $V = cte$

el fluido son n moles de gas perfecto con C_v, calcula $Q, W, \Delta U$



$T = cte$: $\Delta U = nC_v\Delta T \Rightarrow \boxed{\Delta U_{12} = \Delta U_{34} = 0 J}$

~~por~~ $V = cte$ $\quad W = -\int p dV \Rightarrow \boxed{W_{23} = W_{41} = 0 J}$

$$Q_{23} = \Delta U_{23} = nC_v(T_h - T_v)$$

$$Q_{41} = \Delta U_{41} = nC_v(T_v - T_h)$$

$$Q_{12} = -W_{12} = +\int p dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$Q_{34} = +nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -W_{34}.$$

3. gas perfecto monoatómico a 400 K y 8 bar ocupa un volumen de $4 m^3$. El gas se expande reversiblemente hasta que la presión es de 1 bar. Calcula T_f, V_f, W, Q, ΔU, ΔS, ΔH si es

a) isotermo.

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{8 \cdot 10^5 \cdot 4}{8'31 \cdot 400} = 975'45 mol$$

$T = cte$

$T_f = T_i = \boxed{400 K = T_f}$

$n = cte$ $\quad p \cdot V = cte \Rightarrow P_0 V_0 = P_f V_f \Rightarrow \boxed{V_f = 32 m^3}$

$$W = -\int p dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -975'45 \cdot 8'31 \cdot 400 \ln\left(\frac{32}{4}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{W = -6'74 \cdot 10^6 J}$$

$\Delta U = nC_v dT \Rightarrow \Delta U = 975'45 \frac{3}{2} 8'31 \cdot (T = cte) = \boxed{0 = \Delta U}$

$Q = -W = \boxed{6'74 \cdot 10^6 J = Q}$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cancel{dT} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{nR}{V} dV =$$

$$\Rightarrow S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 975 \cdot 8'31 \cdot \ln \frac{32}{4} \Rightarrow \boxed{1'68 \cdot 10^4 J/K = \Delta S}$$

$H = U - PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U - \Delta(PV) \Rightarrow \boxed{\Delta H = \Delta U = 0}$

$pV = cte$

$\gamma = C_p/C_v = 5/3$

b) adiabatico $\quad dQ = 0 \Rightarrow W = \Delta U$

$$pV^\gamma = cte \text{ (adiabática)} \Rightarrow P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \Rightarrow V_f = \left(\frac{P_i}{P_f}\right)^{1/\gamma} V_i \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_f = \left(\frac{8}{1}\right)^{(5/3)^{-1}} 4 = \boxed{13'92 m^3 = V_f}$$

$$pV = nRT \Rightarrow T_f = \frac{10^5 \cdot 13'92}{8'31 \cdot 975} = \boxed{171'8 K = T_f}$$

$$W = \Delta U = nC_v \Delta T = 975 \cdot \frac{3}{2} 8'31 (171'8 - 400) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{W = \Delta U = -2'77 \cdot 10^6 J}$$

$V = \frac{nRT}{P}$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{P} dP$$

$$S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} = \frac{5}{2} 8'31 \ln \frac{171'8}{400} - 975 \, 8'31 \ln \frac{1}{8} =$$

4. sistema de 1kg de O_2 inicialmente a 0'15MPa y 0'6m^3, experimenta un proceso cuasiestatico: $p = av+b$ hasta 15 MPa y 250°C.

calcula Q, W.

$P_1 = 0'15 \cdot 10^6 Pa$ $\qquad P_f = 15 \cdot 10^6 Pa$

$V_1 = 0'6 m^3$ $\qquad V_f = 9 \cdot 10^{-3} m^{-3}$

$T_1 = 346'15 K$ $\qquad T_f = 523'15 K$

$T_1 = \frac{PV}{nR} =$

$p = av + b \Rightarrow \begin{cases} 0'15 \cdot 10^6 = b + 0'6a \\ 15 \cdot 10^6 = b + 9'0 \cdot 10^{-3} a \end{cases}$ $\boxed{p = 15'23 \cdot 10^6 - 25'13 \cdot 10^6 V}$

$Q = U - W$ $\qquad n = \frac{PV}{TR}$

$U = nC_v \Delta T = 31'25 \cdot \frac{5}{2} 8'31 (523'15 - 346'15) = 1'15 \cdot 10^5 J$

$W = \int -pdV = \int_{V_1}^{V_f} (15'23 \cdot 10^6 - 25'13 \cdot 10^6 V) dV = 4'5 MJ$

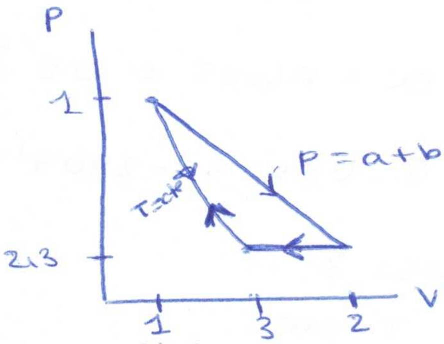
$Q = -4'5 MJ + 0'11 MJ = -4'3 MJ$

5. 0'5 moles de un gas perfecto diatómico a 6'15 atm y 2L.

$1 \to 2$: proceso lineal PV $\quad V_2 = 20'5L$

$2 \to 3$: isobarico $\quad V_3 = 12'3L. \quad P_2 = P_3$

$3 \to 1$: isotermo $\quad V_1 = 2L, \ T_3 = T_1 =$



	P(atm)	T(K)	V(L)
1	6'15	300	2
2	1	500	20'5
3	1	300	12'3

$T_1 = \frac{P_1 V_1}{Rn} = \frac{6'15 \cdot 2}{0'082 \cdot 0'5} = 300 K$

$P_3 = \frac{T_3 Rn}{V_3} = \frac{300 \cdot 0'082 \cdot 0'5}{12'3} = 1 atm$

$T_2 = \frac{1 \cdot 20'5}{0'082 \cdot 0'5} = 500.$

c)

	Q (J)	W (J)	ΔU (J)
12	8828	-6721	2076
23	2907	830	2077
31	-2263	2263	0
ciclo	9472	-3628	0

- proceso 1:

→ calculo ctes recta en SI: $\left.\begin{array}{l} 622995 \overset{Pa}{=} a + 2\cdot10^{-3}\overset{m^3}{b} \\ 101341 = a + b\, 20'5\cdot10^{-3} \end{array}\right\} \rightarrow$

$\Rightarrow b = -2'82\cdot10^{7}\ \frac{Pa}{m^3}$; $a = 6'79\cdot10^{5}$ Pa

$W = -\int p dV = -\int (a + bV)\, dV = -a(V_f - V_i) - \frac{b}{2}(V_f^2 - V_i^2) = -6721$ J

$\Delta U = nC_v dT = 0'5\ \frac{5}{2}\ 8'31\ (500 - 300) = 2076$ J

$Q = U - W = 8828$ J

- proceso 2:

isobarico $p = cte$

$W = -\int p dU = -p(V_f - V_i) = +830$ J

$\Delta U = nC_v dT = 0'5\ \frac{5}{2}\ 8'31\ (300 - 500) = -2077'5$ J

$Q = U - W = -2907'5$

- proceso 3

$T = cte.$

$\Delta U = 0$: $U = U(T)$

$W = -Q = -\int p dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 2263$ J $= -Q = W$

$\eta = \frac{-W_{neto}}{Q^{+}_{abs}} = \frac{3628}{8828 + 2907} = 0'31$ ~~[illegible]~~.

$\boxed{1\ \text{[illegible]}}$

$\boxed{\eta = 31\%}$

6. piston y cilindro con 5kg de g.p. a 500 K y 500 kPa. El gas se expande con un proceso politrópico de índice 1'05 hasta $P_f = 300$ kPa.

a) T_f.

$$V_0 = \frac{nRT}{P} = \frac{5\cdot 10^3 \frac{1}{58'12} \cdot 8'31 \cdot 500}{500\cdot 10^3} \Rightarrow V_1 = 0'71\ m^3$$

$T_1 = 500$ K

$P_1 = 500$ kPa

$P_f = 300$ kPa

$$n = \frac{C_p - C_a}{C_v - C_a} = 1'05 \qquad C_a = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_a$$

$$C_p - C_a = 1'05(C_v - C_a) \Rightarrow C_p - 1'05 C_v = -0'55 C_a$$

proceso politropico $pv^n = cte \Rightarrow P_1V_1^n = P_2V_2^n \Rightarrow p^{1-n}\,T^n = cte \Rightarrow$

$$\Rightarrow T_f = \left(\frac{P_1}{P_f}\right)^{\frac{1-n}{n}} T_1 = \left(\frac{5}{3}\right)^{\frac{-0'55}{1'05}} 500 \Rightarrow \boxed{T_f = 487'98\ K}$$

b) Q, W, ΔU

$$W = -\int p\,dV = -\int \frac{B}{V^n}\,dV = -P_1V_1^n \int \frac{dV}{V^n} = -\frac{P_1V_1^n}{n-1}\left[V^{-n+1} - V_0^{-n+1}\right] =$$

$P_1V_1^n = P_2V_2^n = cte$

$$= \frac{+5\cdot 10^5 \cdot 0'71^{1'05}}{0'05}\left[1'16^{-0'05} - 0'71^{-0'05}\right] = \boxed{+172\ kJ = W}$$

$$V_0 = \frac{5\cdot 10^3 \cdot 8'31 \cdot 487}{58'12 \quad 300\cdot 10^3} = 1'16\ m^3$$

$$\Delta U = nC_v\Delta T = \frac{5\cdot 10^3}{58'12}\,\frac{5}{2}\,8'31\cdot(487'98 - 500) = -21\ kJ$$

$$Q = \Delta U - W = \boxed{151\ kJ}$$

c) compara con un proceso isotermo a T = 500K

$\boxed{\Delta U = 0}$ $U = U(T)$

tengo que volver a calcular $V_f = \dfrac{5\cdot 10^3 \cdot 8'31 \cdot 500}{58'12 \cdot 300\cdot 10^3} = 1'19\ m^3$.

$$W = \frac{5\cdot 10^5 \cdot 0'71^{1'05}}{0'05}\left[1'19^{-0'05} - 0'71^{-0'05}\right] = \boxed{-181\ kJ = W}$$

$$Q = -W \Rightarrow \boxed{Q = 181\ kJ}$$

7. 5L. de un gas perfecto diatomico desde 0'4 MPa y 77°C hasta 50L y 0'1 MPa. con un proceso politropico.

a) calcula $n_{politropica}$

$$n_{moles} = \frac{P \cdot V}{RT} = \frac{0'4 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8'31 \cdot (77+273)} = 0'69 \text{ moles.}$$

$pV = nRT$

$V_i = 5 \cdot 10^{-3}\ m^3$ $\quad V_f = 50 \cdot 10^{-3}\ m^3$

$P_i = 0'4 \cdot 10^6\ Pa$ $\quad P_f = 0'1 \cdot 10^6\ Pa$

$T_i = 350\ K$ $\quad T_f = 872\ K$

$$T_f = \frac{50 \cdot 10^{-3}\ 0'1 \cdot 10^6}{8'31 \cdot 0'69} = 872K$$

$$P_i V_i^n = P_f V_f^n \Rightarrow \frac{P_i}{P_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^n \Rightarrow n = \frac{\ln P_i/P_f}{\ln V_f/V_i} \Rightarrow$$

$\Rightarrow \boxed{n = 0'602}$

b) $\Delta U, Q, W$

$$\Delta U = n C_v \Delta T = 0'69 \cdot \frac{5}{2} 8'31 (872 - 350) = 7483\ J$$

$$W = -\int p dV = -P_i V_i^n \int v^{-n} dV = \frac{-P_i V_i^n}{-n+1} \left(V_f^{-n+1} - V_i^{-n+1}\right) =$$

$$= \frac{-0'4 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-3\ 0'6}}{\underbrace{-0'6+1}_{0'4}} \left(50 \cdot 10^{-3\ 0'4} - 5 \cdot 10^{-3\ 0'4}\right) = -7559\ J$$

$$Q = \Delta U - W = \boxed{15000\ J}$$

8. cilindro dividido en V_1, V_2. g.p. $\Rightarrow PV = nRT$

V_1: n_1 moles de N_2 a T_1, P_1

V_2: n_2 moles de O_2 a T_2, P_2

calcula P_{mezcla} i T_{mezcla}.

aislado $\Rightarrow dQ = 0$ $dW = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$.

$\Delta U = U_{mezcla} - (U_1^0 + U_2^0) = 0 \Rightarrow U_{mezcla} = U_1^0 - U_2^0$

$n_f = n_1 + n_2$

$V_f = V_1 + V_2$

$U_{mezcla} = (n_1+n_2) C_v T_f + U_{01} + U_{02}$

$$\Bigg\{ (n_1+n_2) T_f = n_1 T_1 + n_2 T_2 \Rightarrow \boxed{T_f = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}}$$

$U_1^0 = n_1 C_{v1} T_1 + U_{01}$

$U_2^0 = n_2 C_{v2} T_2 + U_{02}$

$C_{v1} = C_{v2} = C_v = \frac{5}{2} R$

$$\boxed{P_f = R \, \frac{T_1 n_1 + T_2 n_2}{V_1 + V_2}}$$

BOLETÍN 3. GASES REALES

1.- Si la ecuación de estado de un gas viene dada por $P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}$ siendo a y b constantes y v el volumen molar. Demuestra que el coeficiente de compresibilidad isotérmica y el coeficiente de dilatación vienen dados por las siguientes expresiones: $K_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RT\ ^3+2a(v-b)^2}$ y $\alpha = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3+2a(v-b)^2}$

2.- Determina los parámetros a y b de la ecuación de estado de van der Waals para el N_2, sabiendo que en el punto crítico la temperatura es 126,2 K y el volumen molar 90cm^3/mol. ¿cuál es el valor de la presión crítica del N_2? Solución: b=0.03 l/mol y a=0,1062 J·m^3/mol^2, 43,1 atm.

3.- Calcula la presión de un mol de gas de vapor de agua que ocupa un volumen de 0,23 litros a 294K suponiendo, a) que se trata de un gas ideal, b) que se trata de un gas de van der Waals (a=5,46 atm·l/mol2 y b=0.0305 l/mol). Sol: 104 atm y 17,6 atm

4.- Un mol de gas real diatómico cuya ecuación de estado es p(v-b)=RT sufre una transformación isoentrópica reversible que le lleva desde el estado inicial de presión es 10 bar, su volumen 3 litros a una temperatura de 300 K hasta un estado final cuya presión es de 1 bar. Si consideramos que el calor específico isobárico de este gas es igual al de un gas perfecto, calcula: i) el parámetro b; ii) la temperatura y volumen finales; iii) demuestra que para este gas c_v coincide con el de un gas ideal, iv) calcula el trabajo realizado por el gas en el proceso. Ayuda: $c_p - c_v = \frac{T \cdot \alpha^2 V}{k_T}$. Sol: 0.507 ℓ/mol, 155.38K, 13,42 ℓ/mol, -3kJ.

5.-Encuentra para un mol de gas de van der Waals, a) la expresión de su energía interna en función de T y v; b) el coeficiente de Joule; c) el calor específico isocórico de este gas ¿puede depender de la del volumen o de la presion? Sol: $U=C_vT-a/v+U_o$, $\mu_J=-a/(C_v \cdot v^2)$

6.- Admitiendo que el comportamiento experimental del CO_2 gaseoso está representado por la ecuación $\left(P + \frac{a}{v^2\sqrt{T}}\right)(v-b) = RT$ donde a y b son constantes características del gas. Sabiendo que las coordenadas críticas del este gas son 72.9 atm y 304,2 K, representa la isoterma T=300K en un diagrama z-v (z factor de compresibilidad) desde v=1 ℓ/mol hasta v=20 ℓ/mol.

7.- El factor de compresibilidad del nitrógeno a 0ºC y en el rango de presiones comprendidas entre 0 y 400 atm viene dado por la ecuación $z=1+Bp+Cp^2+Dp^3$ (p en atm) siendo $B=5.314 \cdot 10^{-4}$, $C=4{,}276 \cdot 10^{-6}$ y $D=3{,}292 \cdot 10^{-9}$. Calcula el coeficiente de compresibilidad isotermo del nitrógeno a 100 atm y 0ºC. Sol: 0,00865 atm^{-1}

8.- Un gas no ideal verifica la ecuación de estado pv=RT+ApT-Bp, donde p es la presión, v el volumen molar, T la temperatura y A y B son constantes características del gas. Determina: a) la temperatura de Boyle, b) ¿tiene punto crítico este gas? en caso positivo calcula sus constantes críticas y en caso negativo justifica tu respuesta. Sol: B/A, No tiene.

9.- Determina la temperatura de Boyle de un gas que obedece a la ecuación pv=RT+Bp en donde B es un coeficiente que es función de la temperatura de la forma: $B = b\left(1 - \left(\frac{245}{T}\right)^{1.3}\right)$, siendo b una constante. Sol: 245K

10. El coeficiente de dilatación de un gas real viene dado por la ecuación $\beta = \frac{4T^3}{T^4-A}$ siendo A una constante y el coeficiente de compresibilidad isoterma es $k_T = \frac{1}{P}$. Encuentra la ecuación de estado de este gas. Sol: $\frac{pv}{T^4-A} = cte$

tema 2. boletín nº 3

1. ec estado: $P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}$. calcula α y k_T

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad y \quad k_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

$$T = \frac{v-b}{R}\left(P - \frac{a}{v^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left(P - \frac{a}{v^2}\right) + \frac{(v-b)}{R}\left(\frac{2a}{v^3}\right) = \frac{1}{R}\left[P - \frac{a}{v^2} + (v-b)\frac{2a}{v^3}\right] =$$

$$= \frac{1}{R}\left[P - \frac{a}{v^2} + \frac{2a}{v^2} - \frac{2ab}{v^3}\right] = \frac{1}{R}\left[P + \frac{a}{v^2} - \frac{2ab}{v^3}\right] =$$

$$= \frac{1}{R}\left[\frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + \frac{a}{v^2} - \frac{2ab}{v^3}\right] = \frac{1}{R}\left[\frac{RT}{v-b} + \frac{2a}{v^2} - \frac{2ab}{v^3}\right]$$

$$\alpha = \frac{R}{v}\,\frac{1}{\frac{RT}{v-b} + \frac{2a}{v^2} - \frac{2ab}{v^3}} = \frac{R}{\cancel{v}}\,\frac{v^{\cancel{3}\,2}(v-b)}{RTv^3 + 2av(v-b) - 2ab(v-b)} =$$

$$= \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 + 2a(v^2 - vb - vb + b^2)} = \boxed{\frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 + 2a(v-b)^2}}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T^{-1} = \left(-\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right)^{-1} = \left(-\frac{Rv^3T + 2a(v-b)^2}{v^3(v-b)^2}\right)^{-1}$$

$$k_T = \frac{1}{v}\,\frac{v^3(v-b)^2}{Rv^3T + 2a(v-b)^2} = \boxed{\frac{v^2(v-b)^2}{Rv^3T + 2a(v-b)^2}}$$

2. calcula a y b de la ec de estado de Van der Walls, sabiendo que en el pto crítico ~~T~~ T = 126'2 K y el $v = 90\ cm^3/mol$. ¿cual es el Pc?

Punto crítico $\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$ y $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$.

ec van der walls: $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$\frac{\frac{\cancel{R}\cancel{T_c}}{(V_c-\cancel{b})^2}}{\frac{2\cancel{R}\cancel{T_c}}{(V_c-b)^{\cancel{3}}}} = \frac{\frac{2\cancel{a}}{V_c^{\cancel{3}}}}{\frac{6\cancel{a}}{V_c^{\cancel{4}}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{V_c-b}{2} = \frac{\cancel{2}^{\,2} V_c}{6} \Rightarrow V_c - b = \frac{4}{6}V_c \Rightarrow V_c - \frac{4}{6}V_c = b \Rightarrow$$

$$\Rightarrow b = \frac{1}{3}V_c = \boxed{30\ cm^3/mol = b}$$

$$\frac{RT_c}{(v-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \Rightarrow a = \frac{V_c^3 RT_c}{2\left(v-\frac{1}{3}v\right)^2} = \frac{V_c^3 RT_c}{2\,\frac{4}{9}V_c^2} = \frac{9V_c RT_c}{8} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow a = \frac{9}{8}V_c RT_c = \frac{9}{8}\,90\cdot10^{-6}\cdot 8'31\cdot 126'2 = \boxed{0'1062\ \frac{Jm^3}{mol}}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - \frac{1}{3}V_c} - \frac{a}{V_c^2} = \frac{RT_c}{3b-b} - \frac{9}{8V_c}RT_c =$$

$$= RT_c\left[\frac{1}{2b} - \frac{\cancel{9}^{\,3}}{8\cdot\cancel{3}b}\right] = RT_c\left[\frac{1}{2b} - \frac{3}{8b}\right] = \frac{RT_c}{b8}.$$

$$P_c = \frac{8'31\cdot 126'2}{30\cdot10^{-6}\cdot 8} = \boxed{43'7\cdot10^{6}\ Pa = 43'1\ atm.}$$

3. calcula la presión de 1mol de gas $V = 0'23 l$ a $T = 294 K$

a) gas ideal $pV = nRT \Rightarrow p = \dfrac{1 \cdot 0'082 \cdot 294}{0'23} = 104'8$ atm.

b) van der Waals: $\left(p + \dfrac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \Rightarrow$

$a = 5'46$ atm$l$/mol^2

$b = 0'0305$ l/mol $\qquad \Rightarrow p = \dfrac{RT}{\frac{V}{n} - b} - \dfrac{a}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} \Rightarrow$

$$\Rightarrow p = \frac{0'082 \cdot 294}{\frac{0'23}{1} - 0'0305} - \frac{5'46}{\left(\frac{0'23}{1}\right)^2} = \boxed{17'63 \text{ atm}}$$

4. 1mol de un gas diatómico con ec de estado: $p(V-b) = RT$ sufre una transformación isoentrópica reversible: $P_i = 10$ bar $V_i = 3l$ $T_i = 300K$ $P_f = 1$ bar. $C_p = \frac{7}{2}R$.

calcula: i) b ii) T_f, V_f iii) demuestra que $C_V = \frac{5}{2}R$ IV) W

$$C_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{T}\frac{R}{R} = \frac{7}{2}R \Rightarrow$$

$T = \frac{P}{R}(V-b)$ $\qquad V = \frac{RT}{P} + b$

i) $b = -\dfrac{RT}{P} + V = -\dfrac{8'31 \cdot 300}{10 \cdot 10^5} + 3 \cdot 10^{-3} = \boxed{0'505 \text{ l/mol} = b}$

ii) $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dp = 0 \Rightarrow \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = 0 \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{C_p}{T} dT = \frac{R}{P} dp \Rightarrow C_p \ln \frac{T_f}{T_i} = R \ln \frac{P_f}{P_i} \Rightarrow T_f = T_i \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{R/C_p} \Rightarrow$

$\Rightarrow T_f = 300 \left(\frac{1}{10}\right)^{2/7} = \boxed{155 K = T_f}$

$V_f = \dfrac{8'31 \cdot 155}{1 \cdot 10^5} + 0'505 \cdot 10^{-3} = \boxed{1'49 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol} = V_f}$

iii) ley de Mayer $\quad c_p - c_v = \dfrac{T\alpha^2 v}{k_T}$

$k_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \qquad \alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$

$k_T = \frac{RT}{vp^2} \qquad \alpha = \frac{R}{pv}$

$c_p - c_v = \dfrac{T\,(R/pv)^2\,v}{(RT/vp^2)^2} \Rightarrow c_p - c_v = R \Rightarrow c_v = c_p - R = \frac{5}{2}R$. qed

iv) ~~$\int p\,dv = -\int \frac{RT}{v-b}dv = RT\ln\left(\frac{v_f-b}{v_i-b}\right)$~~

$W = -\int p\,dV$

$\Delta U = Q + W \Rightarrow dU = \overset{TdS}{\cancel{TdS}} - pdV \Rightarrow$

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]dV =$

$= C_v dT + \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)dV = C_v dT + \left[\frac{TR}{\cancel{v-b}} - \frac{RT}{\cancel{v-b}}\right]dV \Rightarrow$

$\Rightarrow dU = C_v dT \Rightarrow \Delta U = \frac{5}{2}R(155-300) = -3\,kJ$

$dU = T\underset{0}{d\cancel{S}} - pdV \Rightarrow \Delta U = W = -3\,kJ$

5. Para van der Waals; $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$

a) $U(T,V) \qquad dU = TdS - pdV \;:\; dS = \frac{C_v}{T}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + \left(T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right)dV =$

$= C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV = C_v dT + \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}\right]dV$

$dU = C_v dT + \frac{a}{V^2}dV \Rightarrow \Delta U = C_v \Delta T - \left(\frac{a}{V_f} - \frac{a}{V_i}\right)$

$$\boxed{\Delta U = C_v \Delta T - \frac{a}{V} + U_0}$$

5b) coef Joule $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_u = -\frac{a}{c_v V^2}$

$T = \frac{1}{c_v}\left(U + \frac{a}{V} - U_0\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{c_v}\left[-\frac{a}{V^2}\right]$

c) c_v?

$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ ✓

$c_v = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{n} T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{T}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{n}\left(-\frac{R}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right)$

si, puede depender del volumen / presión ya que no es un g. ideal.

6. ec estado: $\left(p + \frac{a}{v^2\sqrt{T}}\right)(v-b) = RT$. $T_c = 72'9\,atm$ $T_c = 304'2\,K$.

representa la isoterma $T = 300K$ en un diagrama z-v. desde $v = 1\,l/mol$ $v_2 = 20\,l/mol$

$z = \frac{pv}{RT}$ factor compresibilidad.

$V_c = 3b \Rightarrow b = \frac{RT_c}{8P_c}$ $a = \frac{3^3}{2^6}\frac{T_c^{5/2} R^2}{P_c}$

$a = 6'3635\ Pa/mol^2$ $b = 4'277\cdot10^{-5}\ m^3/mol$

$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2\sqrt{T}}$

$z = \frac{\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2\sqrt{T}}\right) v}{RT}$ para distintos valores ~~de~~ de v, calculo z y hago la gráfica.

7. $z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3$ para $T = 0°C$ y $P \in (0,400)$ atm.

$B = 5'314\cdot10^{-4}$ $C = 4'276\cdot10^{-6}$ $D = 3'292\cdot10^{-9}$.

calcula k_T (100 atm, 0°C)

$k_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

$z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} = \frac{PV}{RT} = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 \Rightarrow$

$\Rightarrow V = RT\left(\frac{1}{P} + B + Cp + Dp^2\right)$.

$k_T = -\frac{1}{v} RT\left(-\frac{1}{p^2} + C + 2Dp\right) = \boxed{8'65\cdot10^{-3}\ atm^{-1}}$

8. $pV = RT + ApT - Bp. \Rightarrow V = \frac{RT}{p} + AT - B \Rightarrow pV$

a) T_B. → isoterma con tangente horizontal a $P=0$.

$$\lim \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_{T_B} = 0 = AT_B - B \Rightarrow T_B = B/A.$$

b) ¿tiene pto crítico? calcula las coordenadas críticas

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_C} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_C} = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_C} = \frac{-RT_C}{(V_C - AT + B)^2} = 0 \Rightarrow \left.\begin{array}{l} T_C \to 0 \\ V_C - AT + B \to \infty \Rightarrow V_C \to \infty \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\uparrow$$

$$p = \frac{RT}{V - AT + B} \qquad \Rightarrow \text{imposible}$$

9. Calcula la T_B para $pV = RT + Bp$ donde $B = b\left(1 - \left(\frac{245}{T}\right)^{1.3}\right)$

$$\lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_{T_B} = \lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial(RT + Bp)}{\partial p}\right)_{T_B} = 0 \Rightarrow B = b\left(1 - \left(\frac{245}{T}\right)^{1.3}\right) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 1 = \left(\frac{245}{T_B}\right)^{1.3} \Rightarrow \boxed{T_B = 245\,K}$$

10. coef dilatación $\beta = \frac{4T^3}{T^4 - A}$ y $k_T = \frac{1}{p}$. calcula la ec de estado.

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{4T^3}{T^4 - A} \Rightarrow \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{4VT^3}{T^4 - A} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln V = \ln(T^4 - A) + f(p) \Rightarrow V = e^{f(p)}(T^4 - A)$$

$$k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} f'(p)\, e^{f(p)} = -\frac{f'(p)\, \cancel{e^{f(p)}}\, \cancel{(T^4 - A)}}{\cancel{e^{f(p)}}\, \cancel{(T^4 - A)}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_T = -f'(p) \Rightarrow f'(p) = \frac{1}{p} \Rightarrow f(p) = -\ln p + cte$$

$$V = e^{cte - \ln p}(T^4 - A) \Rightarrow \boxed{V = \frac{cte}{p}(T^4 - A)}$$

BOLETÍN 4. GASES REALES

1.-Demuestra que los coeficientes del virial de un sistema que obedece a la ecuación de estado de van der Waals son: $B = RT(b - \frac{a}{RT})$ y C=RTb²

2.- Un gas cuyo comportamiento está bien descrito por la ecuación de estado de van der Waals tiene un valor del factor de compresibilidad (z) de 1,00084 a 298K y 1 bar. Su temperatura de Boyle es de 125 K. Estima el valor de los parámetros a y b de la ecuación de van der Waals para este gas. Sol: 0,0372 Pa.m^6/mol^2 y 3.58 10^{-5} m^3/mol

3.- Demuestra que los coeficientes del virial de un sistema que obedece a la ecuación de estado de Berthelot ($\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right) \cdot (v - b) = RT$) son: $B = RT(b - \frac{a}{RT^2})$ y C=RTb²

4. Admitiendo que el nitrógeno se comporta como un gas de van der Waals con a=0,1408 Pa.m^6/mol^2 y b=3.91 10^{-5} m^3/mol. Calcula: a) temperatura crítica, b) temperatura de Boyle, c) temperatura de inversión. Sol: 128.3K, 433.3K,866.7K.

5.- Para un gas cuyo comportamiento viene dado por la ecuación de Berthelot $\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right) \cdot (v - b) = RT$, siendo a una constante positiva, ¿la temperatura de Boyle es mayor o menor que la temperatura crítica?. Si la temperatura crítica de este gas es 126,0 K, calcula la temperatura de Boyle y determina si en una expansión adiabática contra el vacío, ¿el gas se enfría o se calienta?. Sol: 231.5K, se enfría.

6.- Una relación empírica para el segundo coeficiente de virial es $B(T) = \alpha - \beta e^{\gamma/T}$, donde α, β y γ son coeficientes que toman valores constantes dependientes de cada gas y T la temperatura. Encuentra la expresión de la temperatura de Boyle en función de estos parámetros. Calcula los valores de la temperatura de Boyle para el N_2, O_2 y CH_4, utilizando los datos de la tabla adjunta. Representa B(T) en el rango apropiado de temperaturas. Sol: $T_B = \frac{\gamma}{\ln\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)}$, 330,8K, 407,6K, 516,0K.

Gas	N_2	O_2	CH_4
α / ml·mol^{-1}	185,4	152,8	206,4
β / ml·mol^{-1}	141,8	117,0	159,5
γ / K	88,7	108,8	133,0

7.-Calcula la expresión del coeficiente de Joule-Thomson para una gas que cumple la ecuación del virial pv=RT-Bp, donde B=a-(b/T²). Determina la curva de inversión. Sol: $\mu_{JK} = \frac{1}{c_p}\left(\frac{3b}{T^2} - a\right)$ $T_i = \sqrt{\frac{3b}{a}}$

8.- Deduce la expresión del coeficiente Joule Thomson para un gas de van der Waals. ¿qué ocurre para volúmenes molares muy grandes? Obtén también la ecuación de la curva de inversión. ¿cuál es la temperatura máxima de inversión? ¿y la presión máxima de inversión?
Sol: $\mu_{JT}(v \to \infty) = \frac{1}{c_p}(\frac{2a}{RT} - b)$, $T = \frac{2a(v-b)^2}{Rbv^2}$, $P = \frac{2av-3ab}{bv^2}$. $T_{i,max} = \frac{2b}{Rb}$, $P_{i,max} = \frac{a}{3b^2}$

tema 2. boletin 4

1. calcula los coef de virial de un sistema $\underbrace{\text{van der Waals}}$.

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

ec virial:

$$pV = A+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\dots$$

$$pV = A'+B'p+C'p^2+\dots$$

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

$$pV=\frac{RTV}{V-b}-\frac{a}{V}=\frac{RT}{\frac{V-b}{V}}-\frac{a}{V}\Rightarrow pV=RT\underbrace{\left(1-\frac{b}{V}\right)^{-1}}_{\text{s. Taylor.}}-\frac{a}{V}$$

$$\left(1-\frac{b}{V}\right)^{-1}\Rightarrow f(x)\overset{x=1/V}{=}(1-bx)^{-1}$$

$$f(x)=\frac{1}{1-bx}\qquad f(0)=1$$

$$f'(x)=\frac{b}{(1-bx)^2}=f'(0)=b$$

$$f''(x)=\frac{2b}{(1-bx)^3}\qquad f''(0)=2b^2$$

$$pV=RT\left(1+\frac{b}{V}+\frac{2b^2}{2V^2}+\dots\right)-\frac{a}{V}$$

$$pV=A+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\dots$$

$$\boxed{\begin{aligned}A&=RT\\B&=RTb-a\\C&=b^2RT\end{aligned}}$$

2 gas van der Waals, $z=1'00084$ a $T=298K$ y $p=1bar$. su $T_B=125K$. calcula a y b.

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT\Rightarrow p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

$$z=\frac{pV}{RT}=\frac{V}{V-b}-\frac{a}{RTV}=\underbrace{\frac{1}{1-\frac{b}{V}}}_{(1-b/V)^{-1}}-\frac{a}{RTV}=1+\frac{b}{V}+\frac{b^2}{V^2}-\frac{a}{RTV}\Rightarrow$$

$$\Rightarrow z=1+\left(b-\frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V}+\frac{b^2}{V^2}$$

$$A=1\qquad B=b-\frac{a}{RT}$$

$$B(T_B)=0\Rightarrow B(T_B)=b-\frac{a}{RT_B}\Rightarrow T_B=\frac{a}{Rb}\Rightarrow a=RbT_B$$

$$\left(V=\frac{RTz}{p}\right)$$

$$z=1+\left(b-\frac{RT_Bb}{RT}\right)\frac{1}{V}+\frac{b^2}{V^2}=1'00084\Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0'00084=\frac{bp}{RTz}-\frac{RT_Bb}{RT}\frac{p}{RTz}+\frac{b^2p^2}{R^2T^2z^2}\Rightarrow$$

$RZ[T-T_B]b + pb^2 = 0'00084\,\frac{R^2 T_c^2 Z^2}{p} \Rightarrow$

$\Rightarrow b = 3'5\cdot 10^{-5}\ m^3/mol$

$a = RT_B b = 0'036\ Pa\,m^6/mol$.

3. calcula los coef de virial: $\left(p+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b) = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$

$\frac{1}{V} \Rightarrow pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$

pv→

$p \rightarrow pV = A' + B'p + C'p^2 + \dots$

$pV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{TV} \Rightarrow RT\left(1-\frac{b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{TV} \Rightarrow$

$\Rightarrow pV = RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2}\right) - \frac{a}{TV} \Rightarrow pV = RT + \left(RTb - \frac{a}{T}\right)\frac{1}{V} + RTb^2\frac{1}{V^2} + \dots$

$\boxed{A = RT}$ $\boxed{B = RTb - \frac{a}{T}}$ $\boxed{C = RTb^2}$

4. el nitrógeno como gas de van der waals, con

$a = 0'1408\ Pa\,m^6/mol$ $\quad b = 3'91\cdot 10^{-5}\ m^3/mol$

a) T_c b) T_B c) T inversión.

a) $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$ (1)

$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$

(1) $V_c = 3b \Rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb} \Rightarrow \boxed{T_c = 128'4\ K}$

b) T_B $\quad B(T_B) = 0$

$B = RTb - a$ ← calculado en ej 2 : $RT_B b - a = 0 \Rightarrow \boxed{T_B = 433'3\ K}$

c) T inversión $\quad \mu_{JK} = -\frac{1}{c_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$

$\lim_{p\to 0} \mu_{JK} = 0$

4c) expresión final $pV = A' + B'p + C'\cancel{p^2}^{\to 0} + \dots$

$A = A'$ $\quad B = B'A$ $\quad B' = \frac{B}{A}$ $\quad$ entonces $A' = RT$ y $B' = \frac{RTb-a}{RT}$

$A = 1$ $\quad$ (ejercicio 2)

$B = b - \frac{a}{RT}$

$$pV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} = RT\left(\frac{V-b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{V} = RT\left(1+\frac{b}{V}\right) - \frac{a}{V} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow RT + \frac{1}{V}(RTb-a) = pV$$

$$\underline{A^* = RT} \qquad B^* = \underline{RTb-a}$$

para van der Waals $\quad pV = A' + B'p$

$$A' = A. \qquad B' = \frac{B}{A}.$$

$$A' = RT \qquad B' = \frac{RTb-a}{RT}$$

$$pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \Rightarrow \mu_{JK} = -\frac{1}{C_p}\left[\frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} - \frac{RT}{P} + \frac{a}{RT}\right]$$

$$\mu_{JK} = -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

$$\lim_{p\to 0} \mu_{JK} = \lim_{p\to 0} -\frac{1}{C_p}\left[b - \frac{2a}{RT_i}\right] = 0 \Rightarrow b = \frac{2a}{RT_i} \Rightarrow T_i = \frac{2a}{Rb}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_i = 866'7K}$$

5. un gas con ec: $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(v-b) = RT$; $T_B \gtrless T_c$?

si $T_c = 126\,K$, calcula T_B y determina si es una expansión adiabática contra el vacío, si $T \uparrow\downarrow$

Temperatura crítica: $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c}$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{TV^2}$$

$$\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 = -\frac{RT_c}{(v-b)^2} + \frac{2a}{T_cV^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(v-b)^2} = \frac{2a}{T_cV^3}$$

$$\left.\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 = \frac{2RT_c}{(v-b)^3} - \frac{6a}{T_cV^3} = 0 \Rightarrow \frac{2RT_c}{(v-b)^3} = \frac{6a}{T_cV^{\cancel{3}4}} \Bigg\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{v-b}{2} = \frac{v}{3} \Rightarrow \frac{v}{2} - \frac{v}{3} = \frac{b}{2} = \frac{1}{6}v = \frac{1}{2}b \Rightarrow \boxed{b = \frac{v_b}{3}}$$

$$T_c^2 = \frac{2a(v-b)^2}{v^3 R} = \frac{2a(3b-b)^2}{27b^3 R} = \frac{2a\cdot 4\cancel{b^2}}{27b^{\cancel{3}} R} = \frac{8}{27}\frac{a}{bR} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_c = \sqrt{\frac{8a}{27bR}}$$

T boyle: $B(T_B) = B'(T_B) = 0$

$$pV = \frac{RTV}{v-b} - \frac{a}{TV}$$

$$pV = RT\left(\frac{v-b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{TV} = RT\left(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2}\right) - \frac{a}{TV} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow pV = RT + \underbrace{\left(RTb - \frac{a}{T}\right)}_{B(T)}\frac{1}{v} + \frac{RTb^2}{v^2}$$

$$B(T_B) = RT_B b - \frac{a}{T_B} = 0 \Rightarrow T_B = \sqrt{\frac{a}{Rb}}$$

$$\frac{T_c}{T_B} = \sqrt{\frac{8\cancel{a}/27\cancel{bR}}{\cancel{a}/\cancel{Rb}}} = \sqrt{\frac{8}{27}} < 1 \Rightarrow \boxed{T_c < T_B}$$

5. expansión adiabática:

coeficiente de Joule : $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] \Rightarrow$ se enfría $\mu_J < 0$ se calienta $\mu_J > 0$.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2V^2}$$

$$\mu_J = -\frac{2a}{C_V T V^2} < 0 \Rightarrow \text{se enfría.}$$

6. $B(T) = \alpha - \beta e^{\gamma/T}$. Encuentra la T_B para

	N_2	O_2	CH_4
α	185'4	152'8	206'4
β	141'8	117'0	159'5
γ	88'7	108'8	133'0.

$B(T_B) = 0 \Rightarrow \alpha = \beta e^{\gamma/T_B} \Rightarrow$

$\Rightarrow T_B = \frac{\gamma}{\ln \alpha/\beta}$

$N_2)$ $T_B = 330'8$ k

$O_2)$ $T_B = 407'6$ k

$CH_4)$ $T_B = 516'0$ K

7. Calcula Joule-Thompson para: $pV = RT - Bp$ donde $B = a - \frac{b}{T^2}$. Determina la curva de inversión

coef Joule-Thompson: $\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]$

$$pV = RT + \left(a - \frac{b}{T^2}\right)p \Rightarrow V = \frac{RT}{P} + a - \frac{b}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + 2\frac{b}{T^3}$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left[\frac{RT}{P} + a - \frac{b}{T^2} - \frac{RT}{P} - \frac{2b}{T^2}\right] = \boxed{\frac{1}{C_P}\left(\frac{3b}{T^2} - a\right)}$$

temperatura inversión : $\lim_{p \to 0} \mu_{JT} = 0 \Rightarrow \frac{3b}{T_i^2} - a = 0 \Rightarrow \boxed{T_i = \sqrt{\frac{3b}{a}}}$

8 a) Deduce Joule-Thompson para un gas van der Waals.

b) ¿qué ocurre para V grande?

c) calcula ecuación de la curva de inversión.

d) temp máxima inversión.

e) presión máx inversión

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \Rightarrow pv=\frac{RTv}{v-b}-\frac{a}{v}=RT\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-1}-\frac{a}{v}$$

comparo con la ec virial.

$$pv = RT + RTb\,\frac{1}{v}-\frac{a}{v} \qquad \begin{cases} A = A' = RT \\ B = RTb-a \\ B' = \dfrac{RTb-a}{RT}\end{cases}$$

$$pv = RT+\left(b-\frac{a}{RT}\right)p \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v = \frac{RT}{p}+\left(b-\frac{a}{RT}\right)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}+\frac{a}{RT^2}$$

a) $$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p}\left[v-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] = -\frac{1}{C_p}\left[\cancel{\frac{RT}{p}}+b-\frac{a}{RT}-\cancel{\frac{RT}{p}}-\frac{a}{RT}\right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = +\frac{1}{C_p}\left[\frac{2a}{RT}-b\right] \Rightarrow$$ caso general.

(para $v\to\infty$)

b) $$T=\frac{1}{R}\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{-2a(v-b)^2+RTv^3}{Rv^3(v-b)} \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{Rv^3(v-b)}{-2a(v-b)^2+RTv^3}$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p}\left[v-\frac{TRv^3(v-b)}{-2a(v-b)^2+RTv^3}\right] = \frac{-1}{C_p}\left[\frac{-2av(v-b)^2+RTv^4-TRv^3(v-b)}{RTv^3-2a(v-b)^2}\right]$$

$$\mu_{JT} = +\frac{1}{C_p}\left[\frac{2av(v-b)^2-RTv^4+TRv^3(v-b)}{RTv^3-2a(v-b)^2}\right] =$$

$$= \frac{1}{C_p}\left[\frac{2va(v-b)^2-RTv^3b}{RTv^3-2a(v-b)^2}\right]$$

8b)

$$\lim_{\substack{p\to 0\\ v\to\infty}} \mu_{JK} = \frac{1}{c_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$$

c) $\lim_{p\to 0} \mu_{JT} = 0 \Rightarrow$ curva inversión

$$\cancel{\lim_{p\to 0} \frac{1}{c_p}\left(\frac{2a}{RT_i} - b\right) = 0 \Rightarrow T_i = \frac{2a}{Rb}}$$

$$\lim_{p\to 0} \frac{1}{c_p}\left[\frac{2va(v-b)^2 - RTv^3 b}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}\right] = 0 \Rightarrow 2\cancel{v}a(v-b)^2 - RT_i v^{\cancel{3}\,2} b = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{T_i = \frac{2a(v-b)^2}{Rv^2 b}}$$

presión inversión: $RT = \left(p_i + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = \frac{\cancel{R}\,2a(v-b)^2}{\cancel{R}v^2 b} \Rightarrow$

$$\Rightarrow p_i = \frac{2a(v-b)^{\cancel{2}}}{v^2 b(\cancel{v-b})} - \frac{a}{v^2} = \frac{2av - 3ab}{bv^2}$$

d) $T_{max\,i} \Rightarrow (p_i = 0) \Rightarrow 2av = 3ab \Rightarrow \boxed{v = \frac{3}{2}b}$

$$\cancel{\frac{2a(v-b)}{v^2 b} = \frac{a}{v^2} \Rightarrow v = \frac{3}{2}}$$

$$T_{m,i} = \frac{2a\left(\frac{3b}{2} - b\right)^2}{R\left(\frac{3}{2}b\right)^2 b} = \boxed{\frac{2a}{9Rb}}$$

e) $p = \frac{2av - 3ab}{bv^2} \Rightarrow pbv^2 - 2av + 3ab = 0 \Rightarrow v = \frac{2a \pm \sqrt{4a^2 - 4pb\,3ab}}{2pb}$

$$\Rightarrow 4a^2 - 12pab^2 = 0 \Rightarrow \boxed{p_{m,i} = \frac{a}{3b^2}}$$

BOLETÍN 5

1.-Si 1 g de agua se transforma en vapor a presión atmosférica ocupa un volumen de 1.671 cm3. Si el calor de cambio de estado es 539 cal/g a esta presión, determina: calor y trabajo de la transformación y las variaciones de energía interna, entalpía. entropía, función de Gibbs y función de Heltmholtz en la transformación. Sol: 2253,02J, -0,0678 J, 2252,95J, 2253,02J,8,25J/K, 0J, -0,0678 J.

2.- Para un gas que esté representado por la ecuación de van der Waals, determina: a) la variación de entropía y el calor latente de la transformación de fase líquido-vapor; b) las fracciones en fase líquida y en fase gas del sistema, en equilibrio entre sí. Sol: $\Delta S = R\,ln\left(\frac{v^v-b}{v^l-b}\right)$, $l = RT\,ln\left(\frac{v^v-b}{v^l-b}\right)$, $x_l = \frac{v-v^v}{v^l-v^v}$

3.- Un estudio científico propone las siguientes curvas de equilibrio empíricas para el cianuro de hidrógeno en las proximidades del punto triple:

Curva de equilibrio líquido-vapor: $lnp(atm) = 17{,}8 - \frac{5346{,}0}{T(K)}$

Curva de equilibrio sólido-vapor: $lnp(atm) = 21{,}5 - \frac{4293{,}9}{T(K)}$

Suponiendo que la fase vapor se puede considerar un gas ideal, analiza la posible consistencia de las curvas propuestas.

4.- Las funciones de Gibbs de dos formas alotrópicas de una sustancia se pueden aproximar a: $g_1 = \frac{-AT^2}{P}$ y $g_2 = \frac{-BT^3}{P^2}$ con A y B constantes positivas. Determina en función de A y B las condiciones de presión y temperatura para que exista equilibrio entre ambas fases. Sol: P=BT/A.

5.- En un amplio rango de temperaturas, la temperatura de saturación del vapor de agua se puede escribir mediante la ecuación $\ln p_v = 39.29 - \frac{6374}{T} - 3.75lnT$ con T en K. Suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal. Determina el calor latente de vaporización a 100º C y 1 atm. Sol: 41344J/mol.

6.- En las proximidades del punto triple, la presión de vapor de una sustancia líquida viene dada por $ln\left(\frac{p}{p}\right) = 10 - \frac{20T_0}{T}$ y la presión de vapor en fase sólida es $ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = 15 - \frac{25T_0}{T}$. Determina: a) la presión y temperatura del punto triple en función de T_0 y p_0. b) la relación entre los tres calores de cambio de estado en las proximidades del punto triple. Sol: $T_3=T_0$, $p_3=p_0e^{-10}$, 4:5:1.

7.- Determinar: a) la diferencia de entropía cuando mercurio líquido subenfriado a -50 ºC y 1 atm de presión se transforma a mercurio sólido en las mismas condiciones de presión y temperatura; b) la variación del potencial de Gibbs en ese proceso. Datos: T_f(1 atm)=-39ºC, Δh_f (1 atm; -39 ºC)=2,34 kJ/mol; c_P (líq)=29,7-6,7.10^{-3} T J/mol.K y c_P (sól)=26,8 J/mol.K. Sol.-9,93J/mol.K; -110,5J/mol

8.- Cierta sustancia sólida de masa molar 300 g/mol, presenta dos fases alotrópicas α y β en equilibrio a 95,5 ºC y 1 atm de presión. Las entropías, en cal/mol K , de estas formas alotrópicas en función de la temperatura vienen dadas por: s_α=–14,61+3,58lnT+6,24·10^{-3}T y s_β=–14,55+3,56lnT +6,96·10^{-3}T . Calcúlense: a) la variación de energía libre en la transición α a β, a 25 ºC y 1 atm; b) ¿qué presión hay que ejercer para que a 25 ºC sea estable la otra fase? Datos: ρ_α=1,45 g/cm^3, ρ_β=1,52 g/cm^3.Sol.: 54,1 J/mol; p>56,9 atm.

9.- La temperatura de Curie para el níquel (Ni) para la transición de fase ferromagnético a paramagnético es 630 K a la presión de 1 atm. Si la presión se incrementa en 100 atm, calcule la variación que experimenta la temperatura de Curie. Esta transición de fase es de segundo orden, c_P varía en 6,7 J/mol y el coeficiente (coeficiente de expansión térmica) varía en 5,5.10^{-6} K^{-1}. La densidad del níquel es 8,91.10^3 kg/m^3 y M(Ni)=58,7 g/mol. Sol.: 0,03 K

tema 3. boletin 5

1. Si 1g de agua se transforma en vapor a $p = 1 atm$ y ocupa $1'671 m^3$ el calor de cambio de estado: $539\ cal/g$. Determina $Q, W, \Delta U, \Delta S, \Delta H$, ΔG, ΔF.

$P = 101300\ Pa$

$m = 10^{-3}\ kg = 1g$

$L_v = 539\ cal/g = L_v = 539\ cal.$

$V_f = 1'671\ m^3 = 1'671 \cdot 10^{-6}\ m^3$ (vapor)

$V_i = 1g\ H_2O = 10^{-6}\ m^3\ H_2O.$

$T = 373$ (100'C)

- $W = -\int p dV = -p(V_f - V_i) \Rightarrow \boxed{W = -0'068 J}$

- $Q = m \cdot L = 539 \cdot 4'18\ J/cal \Rightarrow \boxed{Q = 2253'02 J}$

- $\Delta U = Q + W \Rightarrow \boxed{\Delta U = 2253'2'95 J}$

- ~~$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + W$~~

- $H = U + PV \Rightarrow TdS - \cancel{p}dV + \cancel{p}dV + V\underbrace{d\cancel{p}}_{0\ (p = cte)} = dQ \Rightarrow$

$\boxed{\Delta H = Q = 2253'02 J}$

- $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{\overset{(m)}{L}}{T \Delta V} \Rightarrow \Delta S = \frac{L}{T} = \boxed{8'25\ J/k}$

- $G = U - TS + PV \Rightarrow dG = T\cancel{dS} - p\cancel{dV} - T\cancel{dS} - SdT + \cancel{p}\cancel{dV} + Vdp \Rightarrow$

$\Rightarrow dG = -S\underbrace{d\cancel{T}}_{T = cte} + V\underbrace{d\cancel{p}}_{0 \Rightarrow cte = p} \Rightarrow \boxed{\Delta G = 0 J}$

- $F = U - TS \Rightarrow dF = -pdV + TdS - TdS - SdT \Rightarrow \boxed{\Delta F = W = -0'068 J}$

2. Para un gas Van der Waals: a) ΔS, Q de la fase líquido-vapor

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \Rightarrow \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{R}{V-b} \Rightarrow \frac{dS}{R} = \frac{dV}{V-b} \Rightarrow \Delta S = R\ln\left(\frac{V^v - b}{V^l - b}\right)$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{R}{V-b} = \frac{L}{T\Delta V}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V} \Rightarrow L = T\Delta S = RT\ln\left(\frac{V^v - b}{V^l - b}\right)$$

b) fracciones en fase líquida y en fase gas en equilibrio entre sí.

$$V = V^L + V^v = n^L v^L + n^v v^v$$

$$n_T = n^L + n^v$$

$$x^v = (1 - x^L)$$

$$v = \frac{V}{n_T} = \frac{n^L v^L}{n_T} + \frac{n^v v^v}{n_T} = x^L v^L + x^v v^v = x^L (v^L - v^v) + v^v \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v = x^L (v^L - v^v) + v^v \Rightarrow x^L = \frac{v - v^v}{v^L - v^v}$$

3. curvas de equilibrio en el pto triple.

equilibrio líquido-vapor: $\ln p(atm) = 17'8 - \frac{5346'0}{T(K)}$

equilibrio sólido-vapor: $\ln p(atm) = 21'5 - \frac{4293'9}{T(K)}$

para analizar la consistencia, busco el pto triple:

$$17'8 - \frac{5346}{T} = 21'5 - \frac{4293'9}{T} \Rightarrow \text{la } T < 0 \Rightarrow \text{imposible.}$$

4. funciones de Gibbs de dos formas alotrópicas: $g_1 = \frac{-AT^2}{p}$ $g_2 = \frac{-BT^3}{p^2}$

Determina las condiciones de p y T para que exista equilibrio entre fases:

equilibrio: $P_1 = P_2 = P$; $T_1 = T_2 = T$; $\mu_1 = \mu_2 = \mu$.

las funciones de Gibbs son un potencial, para que exista el equilibrio $\Rightarrow g_1 = g_2 \Rightarrow \boxed{p = \frac{B}{A} T}$

5. la temperatura de saturación del vapor de agua : ~~ln Pv = 39'29~~

$\ln P_v = 39'29 - \frac{6374}{T} - 3'75 \ln T$. el vapor es un g.i. calcula el calor latente de vaporización a 100 °C y 1 atm.

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dT}(\ln P_v) &= \frac{1}{P_v}\frac{dP_v}{dT} \\ \frac{d}{dT}(\ln P_v) &= \frac{63754}{T^2} - \frac{3'75}{T} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{dP_v}{dT} = \frac{P_v}{T}\left(\frac{6374}{T} - 3'75\right)$$

ec clausius-clayperon: $\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v^v - v^L)} = \frac{P_v}{T}\left(\frac{6374}{T} - 3'75\right) \Rightarrow$

$$\Rightarrow L_v = \underbrace{(v^v - v^L)}_{v^v >> v^L} 101300 \left(\frac{6374}{373} - 3'75\right) \Rightarrow L_v = 41346 \text{ J/mol}$$

$$v^v = \frac{nRT}{P}.$$

6. en las proximidades del pto tuple,

presión de vapor de sust líquida : $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = 10 - \frac{20T_0}{T}$

fase sólida : $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = 15 - \frac{25T_0}{T}$

a) coordenadas Pto triple : $\Rightarrow 15 - \frac{25T_0}{T} = 10 - \frac{20T_0}{T} \Rightarrow \boxed{T_3 = T_0}$

$$\ln\left(\frac{P_3}{P_0}\right) = 10 - 20\frac{T_0}{T_3} = -10 \Rightarrow \boxed{P_3 = P_0 e^{-10}}$$

b) relación entre los tres calores de cambio de estado en el pto triple

$$\rightarrow L_v : \quad \frac{dp}{dt} = \frac{L_v}{T(v^v - v^L)} \qquad \underset{v^v >> v^l}{} \quad p\frac{d\ln p}{dT} = \frac{L_v}{Tv^v} \Rightarrow L_v = PTv^v \frac{d\ln p}{dT} \Rightarrow$$

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{1}{p}\frac{dp}{dt} \Rightarrow \frac{dp}{dt} = p\frac{d\ln p}{dT} \qquad \Rightarrow L_v = RT^2\left[\frac{20T_0}{T^2}\right] = \boxed{20RT_0}$$

$$\rightarrow L_s \quad p\frac{d\ln p}{dT} = \frac{L^s}{Tv^v} \Rightarrow L^s = PTv^v\frac{d\ln p}{dT} = RT^2\frac{25T_0}{T^2} \Rightarrow \boxed{L^s = 25RT_0}.$$

$$\rightarrow L^f = L^s - L^v = \boxed{5RT_0}$$

87 a) ΔS cuando mercurio liquido subenfriado a $-50°C$ y 1atm se transforma en mercurio sólido a las = condiciones.

$T_f(1atm) = -39°C \qquad \Delta h_f(1atm, -39°C) = 2'34 \text{ kJ/mol}$

$C_p(liq) = 29'7 - 6'7 \cdot 10^{-3}T \qquad C_p(sol) = 26'8.$

$$\begin{tikzcd} \underset{223K}{liq} \arrow[r, "1"] & \underset{234K}{liq} \arrow[d, leftrightarrow, "2"] \\ \underset{223}{solido} \arrow[u, leftrightarrow, "4"] & \underset{234}{solido} \arrow[l, "3"] \end{tikzcd}$$

$\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 0.$

$S = S(T,P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \underset{0}{\cancel{dp}} = \frac{C_p}{T}dT$

a) $dS_1 = \frac{C_{p\,liq}}{T}dT = \left(\frac{29'7}{T} - 6'7 \cdot 10^{-3}\right)dT \Rightarrow$

$\Rightarrow \Delta S_1 = 29'7 \ln\frac{234}{223} - 6'7 \cdot 10^{-3}(234-223) = 1'36 \text{ J/mol K}$

$dS_3 = \frac{C_{p\,sol}}{T}dT \Rightarrow \Delta S_3 = -1'290 \text{ J/mol K}$

para calcular $\Delta S_2 \Rightarrow$ ppo Gibbs $\Rightarrow$

$\underset{\text{equilibrio}}{dg_2 \neq 0} = dh - T\Delta S \Rightarrow \Delta S_2 = \frac{\Delta h_f}{T} = 10 \text{ J/mol K}$

$\Delta S_4 = -10 + 1'29 - 1'35 = -10'066 \text{ J/mol K}$

b) ΔG

$\Delta g_4 = \Delta h_4 - T\Delta S_4$

$H = H(T,P) \Rightarrow dH = C_p dT \quad (P = cte)$

$\Delta h_1 = (29'7 - 6'7 \cdot 10^{-3}T)dT = 343'54 \text{ J}$

$\Delta h_2 = \Delta h_f = 2'34 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$

$\Delta h_3 = C_p^S T \Big|_{234}^{223} = -294'8 \text{ J/mol}$

$\Delta h_4 = -2388'7 \text{ J/mol}$

$\Delta g_4 = \Delta h_4 - T\Delta S_4 = -143'982 \text{ J/mol}.$

8. $M = 300\,g/mol$. presenta 2 fases alotropicas α y β en equilibrio a $95'5\,^\circ C$ y 1atm.

$S_\alpha = -14'61 + 3'58 \ln T + 6'24 \cdot 10^{-3} T$

$S_\beta = -14'55 + 3'56 \ln T + 6'96 \cdot 10^{-3} T$

a) Δg a $25\,^\circ C$ y 1atm.

$$\begin{tikzcd} \text{fase } \alpha \ 368'5K \arrow[r, leftrightarrow, "1"] & \text{fase } \beta \ 368'5K \arrow[d, "2"] \\ \text{fase } \alpha \ 298K \arrow[u, "4"] \arrow[r, "3"'] & \text{fase } \beta \ 298K \end{tikzcd}$$

$\Delta g_1 + \Delta g_2 - \Delta g_3 + \Delta g_4 = 0.$

$\Delta g_1 = 0$ (está en equilibrio)

$\Delta g_3 = \Delta g_2 + \Delta g_4$

$dg = -S\,dT + V\cancel{dp}$ $\quad 0 \ (p = cte)$

$$g = g(T,P) \Rightarrow dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T \underbrace{\cancel{dp}}_{0} \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right) dT = dg = -S\,dT$$

$$\Delta g_4 + \Delta g_2 = -\int_{368'5}^{298} S_\beta\, dT - \int_{298}^{368'5} S_\alpha\, dT = \int_{298}^{368'5} (S_\beta - S_\alpha)\, dT =$$

$$= \int_{298}^{368'5} (0'06 - 0'02 \ln T + 0'72 \cdot 10^{-3} T)\, dT = \boxed{54'1\ J/mol = \Delta g_3}$$

$$= \cancel{0'06(368'5 - 298) - 0'02 \ln \frac{368'5}{298} + \frac{0'72 \cdot 10^{-3}}{2}(368'5^2 - 298^2)}$$

$$= \cancel{0'06(368'5 - 298) - 0'02 [368'5 \ln 368'5 - 368 - 298 \ln 298 + 298]}$$

$$\cancel{+ 0'72 \cdot 10^{-3} \frac{1}{2} (368'5^2 - 298^2)} =$$

b) la presión que hay que ejercer para que sea estable a $25\,^\circ C$

$$\begin{tikzcd} \text{fase } \alpha \ 368'5 \arrow[r, leftrightarrow, "1"] \arrow[d, "2"'] & \text{fase } \beta \ 368'5 \\ \text{fase } \alpha \ 298 \arrow[r, "1atm"', "3"] & \text{fase } \beta \ 298 \arrow[u] \end{tikzcd}$$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \cancel{dT}^{\,0} + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T dp = V\,dp$$

$$\Delta g_2 + \Delta g_4 = \int_P^1 V_\alpha\, dp + \int_1^P V_\beta\, dp =$$

$$= \int_1^P (V_\beta - V_\alpha)\, dp =$$

sabemos las densidades

$$\Delta g_2 + \Delta g_4 = \int_1^p (V_\beta - V_\alpha)\, dp = \quad (cm^3)$$

$$= (0'197 - 0'207)(p-1) \cdot 10^{-3} =$$

$$= -10^{-5} (p-1) \underbrace{101300}_{Pa} = 1'013(p-1)\ J/mol$$

$\rho_\alpha = 1'45\ g/cm^3$

$\rho_\beta = 1'52\ g/cm^3$

$V_\alpha = \frac{M}{\rho_\alpha} = 0'207\ l/mol$

$V_\beta = \frac{M}{\rho_\beta} = 0'197\ l/mol$

~~$\Delta g_2 + \Delta g_3 + \Delta g_4 = 0$~~

~~queremos que esté en equilibrio.~~

~~$1'013(p-1) = 0$~~

$$\Delta g_2 + \Delta g_3 + \Delta g_4 = 0 \Rightarrow -1'013p + 1'013 + 54'1 = 0 \Rightarrow p = 54'4\ atm$$

$$\boxed{p > 54'4\ atm}$$

9. T_{curie} en la transición de fase ferromagnético a param $= 630K$ y $1atm$. $\Delta p = 100atm$, calcula ΔT_{curie}.

Transición de fase de 2º orden, $\Delta C_p = 6'7\ J/mol$

$\Delta \alpha = 5'5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. $\rho_{Ni} = 8'91 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3}$ $M(Ni) = 58'7\ g/mol$

Transición 2º orden $\begin{cases} \mu, S, V & \text{invariables} \\ C_p, \alpha, k_T: & \text{salto infinito.} \end{cases}$

$S_{ferromagnético} = S_{paramag.}$

$\Delta C_p = C_{p\,paramag} - C_{p\,fero} = 6'7\ J/mol$

$\Delta \alpha = \alpha_{param} - \alpha_{ferrom} = 5'5 \cdot 10^{6} K^{-1}$

Ecuación Ehrenfest:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{l}{mT} \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha} \Rightarrow \frac{M}{l} \frac{\Delta \alpha}{\Delta C_p} dp = \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{M}{\rho} \frac{\Delta \alpha}{\Delta C_p} \Delta p \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_f = T \exp\left[\frac{M}{\rho} \frac{\Delta \alpha}{\Delta C_p} \Delta p\right] = 630 \exp\left[\frac{58'7 \cdot 10^{-3}}{8'91 \cdot 10^3} \frac{5'5 \cdot 10^{6}}{6'7} 100 \cdot 101300\right]$$

$$= 630'03\,k \qquad \boxed{\Delta T = 0'03\,k}$$

1. Determinar la variación de volumen ΔV que tiene lugar cada vez que transcurre la reacción unidad $2\,N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,N_2O$ en fase gaseosa a 1 bar y 298 K, admitiendo que los gases tienen comportamiento ideal y que la mezcla de gases es ideal.

[Sol.: -0.0248 m^3/mol]

2. La variación de entalpía en el proceso en el que se quema 1 mol de gas butano para dar dióxido de carbono y agua líquida, $C_4H_{10\,(g)} + \frac{13}{2}O_{2\,(g)} \rightarrow 4\,CO_{2\,(g)} + 5\,H_2O_{\,(l)}$, es de −2878 kJ/mol. Determinar el calor que se desprenderá si el proceso tiene lugar a volumen constante y a 25 ºC.

[Sol.: -2869,32 kJ]

3. Determinar $\widetilde{\Delta H}$ para la reacción $CH_3COCH_{3\,(l)} + 2\,O_{2\,(g)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{\,(l)} + CO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(g)}$. El calor latente de ebullición del agua a presión atmosférica es de 40,55 kJ/mol. Los calores de combustión, a determinada temperatura, de la acetona líquida y del ácido acético líquido son

$CH_3COCH_{3\,(l)} + 4\,O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 3\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{\,(l)}$ $\qquad \widetilde{\Delta H} = -1784{,}86$ kJ/mol

$CH_3COOH_{\,(l)} + 2\,O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2\,CO_{2\,(g)} + 2\,H_2O_{\,(l)}$ $\qquad \widetilde{\Delta H} = -873{,}62$ kJ/mol

[Sol.: -870,69 kJ/mol]

4. Los calores de formación del $CH_{4(g)}$, $CO_{2(g)}$ y $H_2O_{(g)}$ son, respectivamente, −86,74 kJ/mol, −394,59 kJ/mol y −241,60 kJ/mol. Calcular la cantidad de calor que se desprende al quemar 1 m^3 de $CH_{4\,(g)}$ medido a 0 ºC y 1 atm. Calor de ebullición del agua 40,55 kJ/mol.

[Sol.: -38,94 MJ]

5. Los calores de combustión del carbono, hidrógeno y metano a 20 ºC y 1 atm, son respectivamente, −94,2 kcal/mol, −68,3 kcal/mol y −213,0 kcal/mol. El calor molar a presión constante de cada una de estas sustancias depende de la temperatura según las relaciones

$$c_p(C) = 1{,}10 + 4{,}80\cdot 10^{-3}\ T \text{ cal/mol·K}$$

$$c_p(H_2) = 6{,}50 + 0{,}9\cdot 10^{-3}\ T \text{ cal/mol·K}$$

$$c_p(CH_4) = 5{,}34 + 11{,}5\cdot 10^{-3}\ T \text{ cal/mol·K}$$

Calcular el calor de formación del metano a 500 ºC, tanto a presión constante como a volumen constante.

[Sol.: Q_p =−20,75 kcal/mol de metano; Q_V = −19,22 kcal/mol de metano]

6. Dada la mezcla reactiva CO_2, CO, O_2, CH_4, C_3H_8, H_2O y $C_{\,(s)}$, a 450 K y 2 bar, determinar el número de reacciones independientes que pueden tener lugar en dicha mezcla.

[Sol. 4]

7. Determinar el número de grados de libertad en equilibrio de un sistema químicamente reactivo que contiene azufre sólido, S, y los tres gases O_2, SO_2 y SO_3.

[Sol.: 2]

8. La calcita se descompone, en ausencia de cualquier otra sustancia, según la reacción estequiométrica $CO_3Ca_{(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$ ¿cuántos grados de libertad tiene el sistema al alcanzarse el equilibrio? La temperatura a la que se mantenga el sistema ¿condicionará la presión del CO_2 en el equilibrio?

[Sol.: 1; sí]

9. Un cilindro cerrado por un pistón sobre el que se ejerce una presión p, contiene un óxido metálico sólido, $MeO_{2\,(s)}$, y nitrógeno inicialmente a presión y temperatura ambiente. Se eleva la temperatura del cilindro hasta una temperatura T, tal que se inicia la descomposición $MeO_{2\,(s)} \rightleftharpoons Me_{(s)} + O_{2\,(g)}$; cuando se alcanza el equilibrio ¿estará determinada la presión p que se aplica al pistón?

[Sol.: No]

10. A la temperatura T = 800 K, se ponen en contacto 1 mol de vapor de agua y un exceso de carbono, bajo la presión p_0 = 1 atm. La presión se mantiene constante y se comprueba que medio mol de agua se reduce a hidrógeno cuando se alcanza el equilibrio $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$. Calcular la variación de entalpía libre de referencia, $\widetilde{\Delta G^0}$ (p_0, T) de esta reacción, siendo p_0 la presión de referencia.

[Sol.: $7{,}31 \cdot 10^3$ $J \cdot mol^{-1}$]

11. Supóngase que tenemos una mezcla gaseosa $H_{2\,(g)}$, $CO_{2\,(g)}$, $CO_{(g)}$, $H_2O_{(g)}$ a 1260 K. En el sistema puede tener lugar la reacción $H_{2\,(g)} + CO_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ para la cual Kp = 1, 59 (con p en atm). Si las presiones parciales en la mezcla son $p(H_2)$ = 0,55, $p(CO_2)$ = 0,20, $p(CO)$ = 1,25, $p(H_2O)$ = 0,10 , todas ellas expresadas en atm ¿la mezcla reactiva está en equilibrio químico en esas condiciones? En caso contrario ¿hacia dónde se desplaza la reacción?

[Sol.: No; hacia la formación de productos]

12. Determinar K_p para la reacción $BrCl_{(g)} + \frac{1}{2} I_{2\,(g)} \rightleftharpoons IBr_{(g)} + \frac{1}{2} Cl_{2\,(g)}$, sabiendo que

$$2\,BrCl_{(g)} \rightleftharpoons Cl_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)} \qquad K_p=0{,}169$$

$$2\,IBr_{(g)} \rightleftharpoons Br_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \qquad K_p=0{,}0149$$

[Sol.: 3,368]

13. Calcúlese la constante de equilibrio de la reacción en fase gaseosa $SO_2 + NO_2 \rightleftharpoons NO + SO_3$ a 25 ºC a partir de los siguientes datos a dicha temperatura:

	$\widetilde{\Delta H_f^0}$ (kJ/mol)	$\widetilde{\Delta S_f^0}$ (J/mol·K)
NO	90,288	210,421
NO_2	33,816	240,225
SO_2	−296,613	248,292
SO_3	−394,801	255,983

[Sol.: $14{,}4\cdot10^5$ (p en atm)]

14. La constante de equilibrio de la reacción gaseosa $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO$ vale $1{,}98.10^{-2}$ a 1873 K. Se sabe que la entalpía de reacción estándar es 90,29 kJ/mol. Determine la entalpía de Gibbs estándar a 298 K.

[Sol.: 85,64 kJ/mol]

15. Los valores de las magnitudes estándar (T=298,15 K; p=1 atm) de formación del $NH_{3\,(g)}$ son: entalpía −46,160 kJ/mol, energía libre −16,590 kJ/mol y entropía 99,178 J/mol·K. Determinar para la reacción $N_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3\,(g)}$ a 400 ºC: a) potencial de reacción estándar; b) constante de equilibrio. Si inicialmente partimos de 1 mol de cada uno de los reactivos a la presión total de 1 atm ¿la reacción puede completarse por la izquierda si la presión se mantiene constante?

[Sol.: 41,2 kJ/mol; $6{,}35.10^{-4}$; no]

16. Considere la reacción descrita por $2\,H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2\,H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$ a 4000 K y presión total de 1 atm. Suponga que inicialmente solo hay 2 moles de $H_2O_{(g)}$. Si el potencial de reacción estándar es de 36,651 kJ/mol, determine la composición de la mezcla en el equilibrio. Partiendo de las mismas condiciones iniciales, ¿cuál será la composición de la mezcla en el equilibrio si la reacción que tiene lugar es $H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)}$. Comente los resultados obtenidos.

[Sol.: 35,0% H_2O; 43,3% H_2; 21,7% O_2]

17. A la temperatura 1000 ºC y presión 1 atm, conocemos

1. Las entalpías molares de formación de:

   hidrógeno: $\widetilde{\Delta H_{f,1}^0} = 0$, oxígeno: $\widetilde{\Delta H_{f,2}^0} = 0$, vapor de agua: $\widetilde{\Delta H_{f,3}^0} = -59{,}2$ kcal·mol^{-1}
2. Las entropías molares de formación de:

   hidrógeno: $\widetilde{\Delta S_{f,1}^0} = 39{,}7\cdot10^{-3}$ kcal·K^{-1}·mol^{-1}, oxígeno: $\widetilde{\Delta S_{f,2}^0} = 58{,}2\cdot10^{-3}$ kcal·K^{-1}·mol^{-1}, vapor de agua: $\widetilde{\Delta S^0_{f,3}}$ = 55,6·10^{-3} kcal·K^{-1}·mol^{-1}

Admitiendo que las variaciones de entalpía y de entropía, para la formación de agua (vapor) a partir de hidrógeno y oxígeno, son independientes de la temperatura, calcular el grado de avance de la disociación del vapor de agua a la presión atmosférica y a a) 1000 ºC; b) 2000 ºC.. Admítase que α<<1. Inicialmente sólo hay 2 moles de vapor de agua.

[Sol.: a) 1,90·10^{-5}; b) 2,19·10^{-2}]

18. Para la reacción en fase gaseosa $Cl_2 \rightleftharpoons 2\,Cl$, suponiendo comportamiento ideal para el cloro y sabiendo que el grado de disociación del mismo a la temperatura de 1600 K y a la presión de 1 atm es 0.071. a) Determinar K_p, K_x y K_c. b) ¿Se realizará espontáneamente la reacción anterior en las condiciones especificadas?

[Sol.: K_p = 0,203 atm, K_x = 0,0203, K_c = 1,55·10^{-4} mol·L^{-1}; b) no]

19. Se ha determinado a la presión de 1 atm y a dos temperaturas diferentes (27 ºC y 111 ºC), el volumen de una mezcla gaseosa formada por N_2O_4 en equilibrio con NO_2, resultando ser 2,95 litros y 6,07 litros, respectivamente. Inicialmente se partió de 9,2 g de N_2O_4. Calcular: a) el grado de disociación a ambas temperaturas, así como $\widetilde{\Delta H^0}$; b) la temperatura a la cual las presiones parciales de los dos componentes son iguales a 1 atm; c) la composición a 111 ºC; d) la presión a la cual está disociado el 50% de N_2O_4 a 111 ºC. M(N_2O_4)= 92 g/mol.

[Sol.: a) 20%, 93%; 57,5 kJ/mol; b) 325,24 K; c) x(N_2O_4)=0,036; d) 19,36 atm]

20. La variación de entalpía libre estándar de la reacción gaseosa $CO + Cl_2 \rightleftharpoons Cl_2CO$ viene dada por $\widetilde{\Delta G^0}$ = −100738 + 16,72 T ln T + 14,63 T J/mol. Calcular: a) la presión parcial del cloro al alcanzarse el equilibrio a 200 ºC y 1 atm de presión total, partiendo de 1 mol de CO y 1 mol de Cl_2; b) la entalpía de reacción estándar.

[Sol.: 0,003 atm; -108,65 kJ/mol]

21. La energía libre estándar para la reacción en fase gaseosa $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$ es 118,08 kJ/mol a 2300 K. a) Encontrar una expresión para la constante K_x en función del grado de disociación, α; b) si se admite que α≪1, estime su valor a esa temperatura y presión atmosférica.

[Sol.: 2,05%]

22. Dada la reacción en fase gaseosa $2\,A + B_2 \rightleftharpoons A_2B_2$, la composición inicial del sistema es 1 mol de A, 1 mol de B_2 y 0,5 moles de A_2B_2 y se observa que el equilibrio se establece cuando el grado de avance es 0,1 ¿cuál es la composición en el equilibrio? Si la presión total es de 1 atm, calcule K_x y K_p ¿cuánto valdrían estas constantes a una presión de trabajo de 2 atm?

[Sol.: 34,8%, 39,1%, 26,1%; 5,512; 22,048 y 5,512]

23. A 300 K y 1 bar el 20% del N_2O_4 está disociado en NO_2. a) Calcule la constante de equilibrio y la energía de Gibbs estándar de esta reacción gaseosa; b) calcule las composiciones de equilibrio a la presión de 200 mm Hg y 300 K; c) sabiendo que la constante de equilibrio para la disociación del N_2O_4 a 318 K y 1 bar es 0,664 (p/atm) estime la entalpía de reacción estándar. d) ¿cómo varía el grado de avance en el equilibrio con la presión a 300 K?

[Sol.: a) 0,164; 4,5 kJ/mol; b) $x_{N_2O_4}$ = 0,4629; c) 61,6 kJ/mol]

24. La constante de equilibrio para la reacción gaseosa 2 HBr $\rightleftharpoons$ H_2 + Br_2 puede expresarse mediante la relación empírica ln Kp = −6,375 + 0,6415 ln T − (11790/T) en dónde T viene expresada en K. Determine: a) el calor de reacción estándar a 25 ºC; b) el grado de disociación del HBr a 800 K.

[Sol.: 99,56 kJ/mol; 0,044%]

25. Para la reacción (deshidrogenación) gaseosa $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ a 800 K y 1 atm, se conocen $\widetilde{\Delta H^0}$ = 129,19 kJ/mol y $\widetilde{\Delta G^0}$ = 18,253 kJ/mol. a) Calcúlese el grado de deshidrogenación, una vez alcanzado el equilibrio, partiendo de propano puro en las condiciones indicadas. b) Calcúlese el porcentaje de hidrógeno presente en el equilibrio a la misma presión y 900 K. Indique, de haberlas necesitado, las aproximaciones consideradas.

[Sol.: a) 24,58%; b) 37,42%]

26. La constante de equilibrio de la reacción 2 SO_3 $\rightleftharpoons$ 2 SO_2 + O_2 (en fase gas) vale 0,29 (p en atm) a 1000 K. Si un mol de SO_2 y dos moles de O_2 se introducen en un recipiente y se mantienen a 4 atm y 1000 K, calcular el número de moles de SO_3 presentes en el equilibrio y el grado de avance.

[Sol.: 0,745 moles; 0,3725]

27. En la reacción gaseosa $AB_2 \rightleftharpoons A + 2\,B$ las tres sustancias se comportan como gases ideales. Un recipiente de 10 litros contiene sólo 0,4 moles de AB_2 cuando comienza la reacción. Al alcanzarse el equilibrio, la presión de la mezcla es 1,2 atm y la temperatura es de 300 K. Calcular la constante de equilibrio correspondiente a la reacción dada.

[Sol.: $6{,}16\cdot10^{-3}$]

28. Mediante la hidratación de la fase vapor de etileno (C_2H_4) puede producirse etanol (C_2H_5OH) de acuerdo con la reacción $C_2H_{4\,(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow C_2H_5OH_{(g)}$. La alimentación que recibe el reactor es una mezcla gaseosa que contiene 25% de etileno en fracción molar y 75% de vapor de agua en fracción molar. Estimar la composición en el equilibrio si la reacción ocurre a 125 ºC y 1,5 atm. $\widetilde{\Delta G^0}$ (p=1 atm)= 4,570 kJ/mol.

[Sol.: x_1 = 0,207, x_2 = 0,736, x_3 = 0,057]

29. El fosgeno se disocia según la reacción: $COCl_2$ (g) $\rightleftharpoons$ CO (g) + Cl_2 (g). La energía de Gibbs estándar de esta reacción gaseosa viene dada por $\widetilde{\Delta G}^0 = 24100 - 4T\ln T - 3{,}57T$ (en cal/mol). Admitiendo comportamiento ideal para la fase gaseosa, calcular a) el grado de disociación del fosgeno a 250 ºC y presión total 2 atm; b) la presión parcial de cada componente en el equilibrio; c) incremento de entalpía de reacción a 250 ºC.

[Sol.: a) 0.00878; b) p_{COCl_2} = 1,9652 atm, p_{CO} = p_{Cl_2} = 0,01742 atm; 26192,6 cal/mol]

30. Para la disociación $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2} O_2$, la constante de equilibrio viene dada por ln K_p = $-\frac{111400}{T}$ + 10,75. a) Determinar la entalpía de reacción estándar; b) si 0,01 moles de SO_3 se hallan en una cuba rígida, pero no aislada, a 1 atm y 300 K, determine la temperatura a la cual debe calentarse el sistema para permitir que se disocie el 5% del SO_3; c) para las condiciones del apartado anterior, determinar la presión de la cuba en atmósferas.

[Sol.: a) 94,73 kJ/mol ; b) 756,17 K; c) 2,58 atm]

31. Para la reacción C $_{(s)}$ + $CO_{2\,(g)}$ $\rightleftharpoons$ 2 CO $_{(g)}$ el valor de $\widetilde{\Delta H^0}$ es 168,454 kJ/mol y puede ser considerada independiente de la temperatura. Las entropías molares, a 25 ºC y 1 atm, en J/mol·K, valen 5,685 para el C $_{(s)}$, 213,473 para el $CO_{2\,(g)}$ y 197,798 para el CO $_{(g)}$. Calcular la constante de equilibrio a 600 ºC.

[Sol.: 0,14]

32. A 500 ºC la constante de equilibrio correspondiente a la reacción en fase gas CO+ H_2O $\rightleftharpoons$ CO_2 + H_2 es $0{,}12\cdot10^2$, y el calor de reacción estándar vale -56,43 kJ/mol. Si se introducen 0,5 moles de CO_2 y 0,8 moles de H_2 en un recipiente de volumen constante e igual a 5 litros, y se mantiene una temperatura de 200 ºC, calcular el número de moles presentes en el equilibrio, así como la presión parcial de cada componente.

[Sol.: $n_{(CO_2)}$=0,489 moles, $n_{(H_2)}$=0,789 moles, $n_{(CO)}$=$n_{(H_2O)}$=0,011 moles; $p_{(CO_2)}$=3,80 atm, $p_{(H_2)}$= 6,12 atm, $p_{(CO)}$=$p_{(H_2O)}$=0,085 atm]

33. La reacción C +CO_2 $\rightleftharpoons$ 2 CO se realiza a cierta temperatura con exceso de carbono. ¿Cuál es el número de moles de monóxido de carbono si el de dióxido de carbono es 100? La constante

de equilibrio a la temperatura considerada es $K_p = 2\cdot10^{-5}$ (p en atm) y la presión total 1 atm.
[Sol.: $x_{CO} = 0.448$]

34. A, B y C son gases (admítase comportamiento ideal) y D es un sólido de volumen y presión de vapor despreciables. La constante de equilibrio correspondiente a la reacción A + 2B $\rightleftharpoons$ C + D es K_p=1,0·10^{-3} si se expresa la presión en atmósferas. Se introducen A y B en un recipiente hasta que la presión parcial de cada uno, antes de que tenga lugar la reacción, sean iguales a 1 atm. Calcular la presión parcial de C en el equilibrio: a) cuando el volumen del recipiente se mantiene constante; b) cuando la presión total permanece constante e igual a 2 atm. La temperatura es constante en ambos casos.
[Sol.: a) 0,995·10^{-3} atm; b) 0,998·10^{-3} atm]

35. Para la reacción $Br_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2\,Br_{(g)}$ se sabe que K_p(p en atm)=0,0303 a 1400 K y que K_p(p en atm)=0,255 a 1600 K. Calcular: a) la fracción de Br_2 que se ha disociado en átomos de Br a 1600 K y a la presión total de 0,1 atm; b) la entalpía de reacción. Supóngase en ambos casos que los gases se comportan como ideales.
[Sol.: a) 62,4%; b) 198,13 kJ/mol]

36. En una cámara de reacción de 10 litros reaccionan 0,5 moles de hidrógeno y 0,5 moles de yodo a 448 ºC. A esta temperatura la constante de equilibrio, K_c, de la reacción gaseosa H_2 + $I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ con las concentraciones expresadas en moles por litro es igual a 50. Calcúlese: a) el valor de K_p; b) la presión total de la cámara; c) el número de moles de yodo que permanecen sin reaccionar en el equilibrio; d) la presión parcial de cada uno de los componentes de la mezcla.
[Sol.: a) 50; b) 5,91 atm; c) 0,11 moles; d) $p_{H_2} = p_{I_2}$ =0,65 atm, p_{HI}=4,61 atm]

37. Para la reacción en fase gaseosa A + B $\rightleftharpoons$ 2 C, $\widetilde{\Delta G^0}$ = −97812 + 175,56 T J/mol. Se dispone inicialmente de una mezcla de 1 mol de A, 1 mol de B y 4 moles de C, a la presión total de 2 atm. a) Calcular la composición del sistema en el equilibrio a la temperatura de 400 K. b) Si se fija la temperatura a 800 K ¿cuál será el número de moles de C en el equilibrio?
[Sol.: x_A=x_B=0,0153, x_C=0,9694; b) 0,118 moles]

38. El potencial de reacción estándar para la reacción de formación del etano, $C_2H_{6\,(g)}$, y del eteno, $C_2H_{4\,(g)}$, son, respectivamente,

$$\widetilde{\Delta G}^0 \text{ (J/mol)} = 104082 - 213{,}18\,T \quad \text{y} \quad \widetilde{\Delta G}^0 \text{ (J/mol)} = -38038 - 79{,}42\,T$$

¿Cuál será el grado de disociación del etano a 700 K y 1 atm, según la reacción gaseosa $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$?; b) esta reacción de disociación, ¿es exotérmica o endotérmica?; c) a 2 atm y 700 K, el grado de disociación, ¿será mayor o menor que el anterior?

[Sol.: a) 99,99%; b) exotérmica; c) menor]

tema 4. boletín

1. calcula la ΔV para $2N_2 + O_2 \rightleftarrows 2N_2O$. a 1 bar y 298 K si son gases ideales y es mezcla ideal.

$$pV = nRT \Rightarrow \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{8'31 \cdot 298}{10^5} = 0'0248\ m^3/mol$$

2. la entalpía de $C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2} O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$ es de $-2878\ kJ/mol$.

Determina el calor que se desprende si $V = cte$ $T = 25°C$.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \cancel{\Delta H = \Delta U + V\Delta P}$$

$$dH = \underbrace{TdS}_{dQ} - \cancel{p}dV + \cancel{p}dV + Vdp \Rightarrow Q = H - V\Delta P = H - RT\Delta n$$

$$pV = nRT \Rightarrow \Delta(pV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n$$

$$\Delta n = (4 + \cancel{5}) - (1 + \tfrac{13}{2}) = -3'5 \text{(solo moles de gas)}.$$

entonces: $Q = -2878 \cdot 10^3 - 8'31 \cdot 298 \cdot (-3'5) = -2869\ kJ/mol$

3. Determina $\Delta\hat{H}$ para $CH_3COCH_3(l) + 2O_2(g) \rightleftarrows CH_3COOH(l) + CO_2(g) + H_2O(g)$

Lebullición: $40'55\ kJ/mol$. (1atm). Datos:

- $CH_3COCH_3(l) + 4O_2(g) \rightleftarrows 3CO_2(g) + 3H_2O(l)$ $\quad \Delta\hat{H}_1 = -1784'86\ \frac{kJ}{mol}$
- $CH_3COOH(l) + 2O_2(g) \rightleftarrows 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\quad \Delta\hat{H}_2 = -873'62\ kJ/mol$
- $-H_2O(l) + H_2O(g) = 0$ $\quad \Delta\hat{H}_3 = 40'55\ kJ/mol$

$$-CH_3COOH_3(l) - 2O_2(g) + CH_3COOH_{(l)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} =$$

$$= \alpha_1(-CH_3COCH_3(l) - 4O_2(g) + 3CO_2(g) + 3H_2O) +$$

$$+ \alpha_2(-CH_3COOH_{(l)} - 2O_{2(g)} + 2CO_2(g) + 2H_2O(l) +$$

$$+ \alpha_3(-H_2O(l) + H_2O(g)) = 1 \qquad \alpha_1 = 1 \quad \alpha_2 = -1 \quad \alpha_3 = 1.$$

$$\Delta\hat{H} = 1 \cdot \Delta\hat{H}_1 - 1 \cdot \Delta\hat{H}_2 + 1 \cdot \Delta\hat{H}_3 = -870'69\ kJ/mol.$$

4. los calores de formación:

$C(s) + 2H_2(g) \rightleftarrows CH_4(g) \qquad \Delta H_1 = -86'74\ kJ/mol$

$C(s) + O_2(g) \rightleftarrows CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = -394'59\ kJ/mol$

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftarrows H_2O(g) \qquad \Delta H_3 = \cancel{\ }\ kJ/mol$
$-241'60$

calcula Q desprendido si se quema $1m^3$ de $CH_4(g)$ a 273k y 1atm.

$H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g) \qquad \Delta H_4 = 40'55\ kJ/mol$

combustión CH_4 $\qquad CH_4(g) + 2O_2(g) \rightleftarrows CO_2(g) + 2H_2O(g)$

$-CH_4(g) - 2O_2(g) + CO_2(g) + 2H_2O =$

$= \alpha_1(-C(s) - 2H_2(g) + CH_4(g)) + \alpha_2(-C(s) - O_2(g) + CO_2(g))$

$+ \alpha_3(-H_2(g) - \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(g)) + \alpha_4(-H_2O(l) + H_2O(g)) \Rightarrow$

$\Rightarrow \alpha_2 = 1 \quad \alpha_1 = -1 \quad \alpha_3 = 2 \quad \alpha_4 = -2$

$\Delta H = -872'12\ kJ/mol.$

$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1atm \cdot 10^3}{0'082(273)} = 44'67 mol$ $\quad \boxed{\Delta H = 38'94\ MJ}$

5. calores de combustión: $\qquad \Delta H_2 = -68'3\ \frac{kcal}{mol} \quad \Delta H_3 = -213\ \frac{kcal}{mol}$

$\alpha_1 \quad C(s) + O_2(g) \rightleftarrows CO_2(g) \qquad Cp(C) = 1'10 + 4'80 \cdot 10^{-3}\,T\ cal/molK \rightarrow \Delta H_1 = -94'2\ \frac{kcal}{mol}$

$\alpha_2 \quad H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftarrows H_2O(l) \qquad Cp(H_2) = 6'50 + 0'9 \cdot 10^{-3}\,T\ cal/molK$

$\alpha_3 \quad CH_4(g) + 2O_2(g) \rightleftarrows CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad Cp(CH_4) = 5'34 + 11'5 \cdot 10^{-3}\,T\ cal/molK$

calcula el calor de formación del metano a 500 C.
$T = 773'05\ K$

$C(s) + 2H_2(g) \rightleftarrows CH_4$

$\alpha_1 = 1 \quad \alpha_2 = +2 \quad \alpha_3 = -1 \Rightarrow -17'8\ \frac{kcal}{mol} = \hat{\Delta H}\ (20 C,\ 1atm)$

$5'34 - 1'10 - 2 \cdot 6'50 \qquad 11'5 - 4'8 - 2 \cdot 0'9$

$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \underbrace{\Delta Cp}_{\rightarrow\ Cp(CH_4) - Cp(C) - 2Cp(H_2)} = A + BT = (\cancel{5'34 - 2 \cdot 6'50 - 1'10}) + (\cancel{11'8 - 2 \cdot 0'9 - 4'8})\,10^{-3}\,T \Rightarrow$

$\Rightarrow \cancel{\Delta H = (-8'76)(500+273) + 1'8\,\frac{(500+273)^2}{2}}$

5.

$$\Delta H = \int_{298}^{773} (-8'76 - 1'8\,T)\,dT + \Delta H(25^\circ)$$

$$= -8'76\,(773-298) + -1'8\,\frac{10^{-3}}{2}\,(773^2 - 298^2) + 17'8 \cdot 10^3 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H\,(500^\circ C) = -22 \text{ kcal/mol} = Q_p$$

$$Q_v = Q_p - \overset{-1}{\overset{\shortparallel}{(\Delta\nu)}}_{gas}\,RT = -20'2 \cdot 10^3 + 1 \cdot 8'31 \cdot 773\,\frac{1}{4'18} = -19'17 \,\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}.$$

6. Dada la mezcla: CO_2, CO, O_2, CH_4, C_3H_8, H_2O, $C_{(s)}$ a 450K y 2bar, calcula el nº de reacciones independientes.

$\left.\begin{array}{l}\text{7 compuestos}\\ \text{3 elementos}\end{array}\right\}$ nº $= 7 - 3 = 4$ reacciones indep.

7. Determina el nº de grados de libertad en equilibrio de un sistema reactivo que contiene azufre sólido: S y 3 gases: O_2, SO_2, SO_3

sistema reactivo: $F + r + L = C + 2$

F: fases: cada sólido 1 fase, todos los gases 1 fase.

r: reacciones

L: libertad

c: componentes.

$L = C + 2 - F - r =$

$= 2 + 2 - 2 - 0 = \boxed{2. = L}$

8. la calcita se descompone: $CO_3Ca_{(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$ ¿L?

$L = C + 2 - F - r = 3 + 2 - 3 - 1 = \boxed{1 = L}$

la temp del sistema condiciona la p del CO_2 en el equilibrio.

9. Cilindro cerrado con pistón, presión p, contiene $MeO_{2(s)}$ y N_2 a p = 1atm $T_1 = 25^\circ C$, $T_1 \to T \Rightarrow MeO_{2(s)} \rightleftarrows Me_{(s)} + O_{2(g)}$; cuando se alcanza el equilibrio, p estará determinada?

$L = C + 2 - F - r = 4 + 2 - 3 - 1 = 2 \Rightarrow$ no estará determinada P.

10. a $T = 800K$, se ponen en contacto 1 mol de $H_2O(g)$ y un exceso de carbono, a $P_0 = 1atm = cte$.

en el equilibrio, medio mol de agua se reduce a $H_{2(g)}$

$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO + H_{2(g)}$$

calcula ΔG^0

Al final tenemos 0'5 moles de H_2O, CO, H_2.

$$P_{H_2O} = P_{CO} = P_{H_2} = \frac{1}{3} atm.$$

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2O}} = \frac{1}{3}$$

$$\hat{\Delta G^0} = -RT \ln K_p = 7307 \ J/mol$$

11. mezcla a 1260 K : $H_{2(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ $K_p = 1'59$

p(atm) $P(H_2) = 0'55$ $p(CO_2) = 0'20$ $p(CO) = 1'25$ $p(H_2O) = 0'10$.

está en equilibrio?

$$J = \frac{0'10 \cdot 1'25}{0'55 \cdot 0'20} = 1'136 < 1'56$$ se desplaza a productos

12. calcular K_p para $BrCl_{(g)} + \frac{1}{2} I_{2(g)} \rightleftharpoons IBr_{(g)} + \frac{1}{2} Cl_2$

R_1: $2 BrCl \rightleftharpoons Cl_2 + Br_2$ $K_p = 0'169$

R_2: $2 IBr \rightleftharpoons Br_2 + I_2$ $K_p = 0'0149$

$$\left. \right\} \begin{matrix} \alpha_1 = 1/2 \\ \alpha_2 = -1/2 \end{matrix}$$

$$R = \frac{1}{2} R_1 - \frac{1}{2} R_2$$

$$K_p = \prod_j K_{pj}^{\alpha_j} = K_{p1}^{1/2} K_{p2}^{-1/2} = \sqrt{\frac{0'169}{0'0149}} = \boxed{3'368 = K_p}$$

13. calcular la cte de equilibrio de: $SO_2 + NO_2 \rightleftarrows NO + SO_3$

	ΔH^0_f (kJ/mol)	ΔS_f^0 (kJ/molk)
NO	90'28	210'42
NO_2	33'82	240'22
SO_2	-296'61	248'29
SO_3	-394'80	255'98

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln k_p = -\dfrac{\tilde{\Delta G}^\circ}{RT} \\ \tilde{\Delta G}^\circ = \hat{\Delta H}^\circ - T\tilde{\Delta S}^\circ \end{array} \right.$$

$$\Delta H^\circ = -(-296 + 33'82) + (90'288 - 394'801) = -41706 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S' = -22'112 \text{ J/molk}$$

$$\Delta G^\circ = \tilde{\Delta H}^\circ - T\tilde{\Delta S}^\circ = -35135'4 \text{ J/mol}$$

$$\ln k_p = -\frac{-35135'4}{8'314 \cdot 298} = 14'17 \Rightarrow k_p = 1425452$$

15. $T = 298'15k$ y $p = 1atm$. de formación del NH_3 son $\tilde{\Delta H}^\circ = -46'160 \frac{kJ}{mol}$

$\tilde{\Delta G}^\circ = -16'590 \frac{kJ}{mol}$

$\tilde{\Delta S}^\circ = 99'178 \text{ J/molk}$

para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ a 400°C.

a) potencial de reacción estandar

$$\ln \frac{k_p(673'15)}{k_p(298'15)} = \frac{\hat{\Delta H}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow$$

($673'15 = T_2$, $298'15 = T_1$)

$$\Rightarrow k_p(673'15) = k_p(298'15) \exp\left[\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$\hat{\Delta G}^\circ = -RT\ln k_p \Rightarrow k_p = (298'15) = e^{-\frac{\hat{\Delta G}^\circ}{RT}} = \exp\left[+\frac{16'590 \cdot 10^3}{8'31 \cdot 298'15}\right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_p(298'15) = 809$$

$$k_p(673'15) = 809 \exp\left[\frac{-46'160 \cdot 10^3}{8'31}\left(\frac{1}{673'15} - \frac{1}{298'15}\right)\right] =$$

14. $\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows NO$ $\quad k = 1'98 \cdot 10^{-2} \quad T = 1873 K$

$\hat{\Delta H}^{o} = 90'29 \cdot 10^{3}$ kJ/mol.

calcula $\hat{\Delta G}^{o}$ a 298 K.

$\hat{\Delta G}^{o} = -RT \ln k_p$

$$\ln \frac{k_{p2}}{k_{p1}} = - \frac{\Delta H^{o}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln k_{p2} = \ln k_{p1} - \frac{\Delta H^{o}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_{p2} (298 k) = 9'98 \cdot 10^{-2} - \frac{90'29 \cdot 10^{3}}{8'31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1873} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln k_{p2} (298 k) = -30'6.$$

$$\hat{\Delta G}^{o}_{2} = -RT \ln k_{p2} = 85'65 \text{ kJ/mol}.$$

15. ~~formación NH_3: $\hat{\Delta H}^{o} = -46'16$ kJ/mol $\quad \hat{\Delta G}^{o} = -16'59 \frac{kJ}{mol} \quad \hat{\Delta S}^{o} = 99'78 \frac{J}{mol}$~~

~~a) potencial de reación estandar para $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$ a 400 °C.~~

~~$$k_p (298'15) = + e^{-\frac{\Delta G^{o}}{RT}} = 809$$~~

~~$$k_p (673'15) = k_p (298'15)\, e^{\frac{\Delta H^{o}}{RT} \left(\frac{1}{298'15} - \frac{1}{673'15} \right)} =$$~~

16. $2H_2O_{(g)} \rightleftarrows 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ T = ~~4000K~~ 4000K y 1atm.

i   2 moles $\Delta H^\circ = 36'651$ kJ/mol.

$2-2\xi$ 2ξ ξ calcula la composición en el equilibrio.

$n_T = 2+\xi$

las fracciones molares
$$\begin{cases} X_1 = \dfrac{2-2\xi}{2+\xi} \\ X_2 = \dfrac{2\xi}{2+\xi} \\ X_3 = \dfrac{\xi}{2+\xi} \end{cases}$$

$$\cancel{k_p = \frac{\left(\frac{2-2\xi}{2+\xi}\right)^2 P_T^2}{}}$$

$$k_p = \frac{\left(\frac{2\xi}{2+\xi}\right)^2 \cancel{P_T^2} \left(\frac{\xi}{2+\xi}\right) P_T}{\left(\frac{2-2\xi}{2+\xi}\right)^2 \cancel{P_T^2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_p = \frac{4\xi^3}{(2+\xi)(2-2\xi)^2}$$

$$\ln k_p = -\frac{\Delta\tilde{G}^\circ}{RT} = \frac{-36651}{8'31 \cdot 4000} = -1'102 \Rightarrow k_p = 0'3322$$

$$\frac{4\xi^3}{(2+\xi)^2(2-2\xi)^2} = 0'03322 \Rightarrow \boxed{\xi = 0'553}$$

$X_1 = 35\%$ $X_2 = 43'3\%$ $X_3 = 21'7\%$.

si la reacción: $H_2O_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$, la comp? serían iguales.

17. a T= 1000 K y p=1atm.

1. las entalpias molares de formación:

Hidrogeno: $\widehat{\Delta H}^{\circ}_{f1} = 0$ O_2: $\widehat{\Delta H}^{\circ}_{f2} = 0$ $H_2O_{(g)}$: $\widehat{\Delta H}^{\circ}_{f3} = -52'9$ kcal/mol

2. las entropias molares de formación

H_2: $\widehat{\Delta S}^{\circ}_{f1} = 39'7 \cdot 10^{-3} \frac{kcal}{kmol}$ O_2: $\widehat{\Delta S}^{\circ}_{f2} = 58'2 \cdot 10^{-3} \frac{kcal}{k \, mol}$

H_2O: $\widehat{\Delta S}^{\circ}_{f3} = 55'6 \cdot 10^{-3} \frac{kcal}{kmol}$

calcula el grado de disociación del $H_2O_{(g)}$ a 1000°C y 2000°C.

$n^{\circ}_{H_2O} = 2$moles

$$\begin{array}{ccc} 2H_2O & \rightleftharpoons & 2H_2 + O_2 \\ 2 & 0 & 0 \\ 2-2\xi & 2\xi & \xi \end{array}$$

$\widehat{\Delta G}^{\circ} = \widehat{\Delta H}^{\circ} - T\widehat{\Delta S}^{\circ} =$

$= (2 \cdot 0 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot (-52'9)) -$

$- 1273 (2 \cdot 39'7 \cdot 10^{-3} + 58'2 \cdot 10^{-3} -$

$- 2 \cdot 55'6 \cdot 10^{-3}) = 84'8 \frac{kcal}{mol}$

$n_T = 2 + \xi$

$$k_p = e^{-\frac{\widehat{\Delta G}^{\circ}}{RT}} = 2'78 \cdot 10^{5}$$

$$k_p = p \cdot \frac{\frac{4\xi^2}{(2+\xi)^2} \frac{\xi}{(2+\xi)}}{\frac{(2-2\xi)^2}{(2+\xi)^2}} = \frac{4\xi^3}{(2+\xi)(2-2\xi)^2} = 2'78 \cdot 10^{5} \Rightarrow \xi = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha = \frac{n_1^{\circ} - n_1}{n_1^{\circ}} = \frac{2 - 2 + 2\xi}{2} = \xi = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

b) cambio $T \Rightarrow \widehat{\Delta G}^{\circ} = 58'39$ kcal/mol.

$k_p = 2'43 \cdot 10^{-6}$

$\xi = \alpha = 1'7 \cdot 10^{-2}$.

18. Para $Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$, g.i. $T = 1600 K$ $p = 1 atm$. $\alpha = 0'071$

i	n_1	0
	$n_1 - \xi$	2ξ

a) K_p, ~~K~~, K_x, K_c

b) espontanea?

$n_T = n_1 + \xi$

$\alpha = \frac{n_1^0 - n_1}{n_1^0} = \frac{\xi}{n_1^0}$

$$K_p = p' \frac{\frac{(2\xi)^2}{(n_1^0+\xi)^2}}{\frac{(n_1^0-\xi)}{n_1^0+\xi}} = \frac{4\xi^2 (n_1^0+\xi)}{(n_1^0+\xi)^2 (n_1^0-\xi)} = \frac{4 n_1^{02} \alpha^2}{n_1^{02}(1-\alpha^2)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$K_p = 0'0203$

$K_x = \frac{x_2^2}{x_1} = 0'0203$

$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta \nu}} = \frac{K_p}{0'082 \cdot 1600} = 1'55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/L$

19. $P = 1 atm$ a $\underset{T_1}{27°C}$ y $\underset{T_2}{111°C}$, $V_1 = 2'95 L$ $V_2 = 6'07 L$.

$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$

$M(N_2O_4) = 92 g/mol$

$n° = 0'1 mol$	0	
$0'1 - \xi$	2ξ	$n_T = 0'1 + \xi$

moles $N_2O_4 = \frac{9'2}{92} = 0'1 mol$

$\alpha = \frac{n_1^0 - n_1}{n_1^0} = \frac{\xi}{n_1^0}$

a) $n_T = \frac{PV}{RT} = 0'1 + \xi = \frac{1 \cdot 2'95}{0'082 \cdot 300'15} = 0'12 \text{ moles} \rightarrow \boxed{\xi = 0'02}$

$\alpha = \frac{0'02}{0'1} = 0'2 \rightarrow \boxed{\text{disociado un } 20\%.}$

b) $\frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 6'07}{0'082 \cdot 384'15} = 0'193 \text{ mol} \rightarrow \boxed{\xi = 0'093}$ $\alpha = 0'93$

$\boxed{\text{disociado un } 93\%}$

c) $\Delta \hat{H}°$?

$$\Delta \hat{H}° = \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} R \left(\frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \right)$$

calculo las k_p:

→ para el caso 1: $k_{p1} = \dfrac{\left(\dfrac{2\cdot 0'02}{0'1+0'02}\right)^2}{\left(\dfrac{0'1-0'02}{0'1+0'02}\right)} = 0'167$

→ para el caso 2: $k_{p2} = \dfrac{\left(\dfrac{2\ 0'093}{0'1+0'093}\right)^2}{\left(\dfrac{0'1-0'093}{0'1+0'093}\right)} = 25'81$

substituyo y $\hat{\Delta H^\circ} = 57'5\ kJ/mol$

$pV = nRT \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{P}{n} = \frac{RT}{V}$

b) T a la cual $P_{N_2O_4} = P_{NO_2} = 1 atm$.

$P_{N_2O_4} = X_{N_2O_4} P_T = \frac{n_{N_2O_4}}{n_T} P_T = n_{N_2O_4} \frac{RT}{V} = 1 atm$

$P_{NO_2} = X_{NO_2} P_T = \frac{n_{NO_2}}{n_T} P_T = n_{NO_2} \frac{RT}{V} = 1 atm.$

$\Rightarrow n_{N_2O_4} = n_{NO_2} \Rightarrow 0'1 - 3 = 23 \Rightarrow 0'1 = 33 \Rightarrow 3 = 0'033$

~~$\alpha = \frac{0'1-0'033}{0'1} = 0'667 \Rightarrow \alpha = 67\%$~~

~~la kp no varia.~~

~~$k_{p1} = \dfrac{\left(\dfrac{2\cdot 0'033}{0'1+0'033}\right)^2}{\left(\dfrac{0'1-0'033}{0'1+0'033}\right)} = 48'88$~~

$\boxed{k_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = 1}$

usamos la ec de van't Hoff tomando como referencia la $T = 300'15 K$.

~~$k_{p2} =$~~

$\ln\left(\frac{\overset{1}{k_p(T)}}{\underset{0'167}{k_{p1}(300K)}}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300'15}\right) \Rightarrow \ln\frac{1}{0'167} = \frac{57'5\cdot 10^3}{8'31}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300'15}\right)$

$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{8'31}{57'5\cdot 10^3}\ln\frac{1}{0'167} + \frac{1}{300'15} = 3'59\cdot 10^{-3} \Rightarrow \boxed{T = 278 K}$

no me da, pero por aproximaciones ~~...~~

20. $CO + Cl_2 \rightleftarrows Cl_2CO$ $\qquad \widetilde{\Delta G}^\circ = -100738 + 16'\cancel{8}72\, T\ln T + 14'63 \,T$

$\quad 1 \qquad 1 \qquad\quad 0$

$1-\xi \quad 1-\xi \qquad +\xi$

a) calcula la presion parcial del Cl_2 en el equilibrio a 200°C y 1atm.

$n_T = 2-\xi$

$$P_{Cl_2} = X_{Cl} P_T = \frac{1-\xi}{2-\xi} \, 1\text{atm}.$$

$$\widetilde{\Delta G}^\circ = -RT\ln k_p \Rightarrow k_p = \exp\left[-\frac{\widetilde{\Delta G}^\circ}{RT}\right] = \cancel{\exp}\left[\right.$$

$$k_p = \exp\left[\frac{1}{R}\left[\frac{100738}{473} - 16'72\ln 473 - 14'63\right]\right] =$$

$$\Rightarrow k_p = 96387'7$$

$$k_p = \frac{\frac{\xi}{\cancel{2-\xi}} \cancel{P}}{\frac{1-\xi}{\cancel{2-\xi}} \frac{1-\xi}{2-\xi} P_T^{2}} = \frac{\xi(2-\xi)}{(1-\xi)^2 \, 1} = \frac{2\xi-\xi^2}{1-2\xi+\xi^2} = 96387'7 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 96388'7\,\xi^2 - \xi\, 192779'4 + 96387'7 = 0 \Rightarrow \xi = 0'9968.$$

$$\Rightarrow \xi \approx \cancel{192779'4} \qquad \cancel{\xi^2 - 2\xi + 1 = 0 \Rightarrow \xi = \frac{-2 \pm \sqrt{4-4\cdot 1}}{2\cdot 1} = 1}$$

$$P_{Cl} = 1 \cdot \frac{1-0'9968}{2-0'9968} = 0'0032 \text{ atm}.$$

b) $$\left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\widetilde{\Delta H}^\circ}{RT^2} \Rightarrow \cancel{\ln k_p = \frac{\Delta H^\circ}{R}\frac{1}{T}}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{-100738}{T} + 16'72\ln T + 14'63\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = \frac{1}{R}\left(-100738/T^2 - \frac{16'72}{T}\right) \Rightarrow \Delta H^\circ = -100738 - 16'72T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = -108'65 \text{ kJ/mol}$$

21 $\Delta G^{\circ} = 118'08$ a $T = 2300\,K$

a) encontrar K_x (α).

$$P^{\Delta \nu} K_p = K_x$$

$\Delta G = -RT \ln K_p \Rightarrow$

$$\Rightarrow K_p = \exp\left[-\frac{118'08 \cdot 10^3}{8'31\,2300}\right] = 0'0020745.$$

$\cancel{K_x = 0'0020745}$

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

n°

~~H_2O +~~

$n^{\circ} - \xi \qquad \xi \qquad \frac{1}{2}\xi$

$$n_T = n^{\circ} - \xi + \xi + \frac{1}{2}\xi = n^{\circ} + \frac{1}{2}\xi$$

$$K_x = \frac{\left(\frac{\xi}{\cancel{n+\frac{1}{2}\xi}}\right)\left(\frac{\frac{1}{2}\xi}{n+\frac{1}{2}\xi}\right)^2}{\left(\frac{n-\xi}{\cancel{n+\frac{1}{2}\xi}}\right)} = \frac{\xi^3}{4(n+\frac{1}{2}\xi)^2(n-\xi)}$$

21. $\Delta G^\circ (2300 K) = 118'08 \ kJ/mol$

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2} O_2$$

$$n_1^\circ \qquad n_2^\circ \qquad n_3^\circ$$

$$n_1^\circ - \xi \qquad n_2^\circ + \xi \qquad n_3^\circ + \frac{1}{2}\xi$$

$n_T = n_1^\circ + n_2^\circ + n_3^\circ + \frac{1}{2}\xi$

$n_2^\circ = n_3^\circ = 0$

$$k_x = \frac{\left(\frac{\cancel{n_2^\circ} + \xi}{n_1^\circ + \cancel{n_2^\circ} + \cancel{n_3^\circ} + \frac{1}{2}\xi}\right)\left(\frac{\cancel{n_3^\circ} + \frac{1}{2}\xi}{n_1^\circ + \cancel{n_2^\circ} + \cancel{n_3^\circ} + \frac{1}{2}\xi}\right)^{1/2}}{\left(\frac{n_1^\circ - \xi}{n_1^\circ + \cancel{n_2^\circ} + \cancel{n_3^\circ} + \frac{1}{2}\xi}\right)} =$$

$$\alpha = \frac{n_1^\circ - n_1}{n_1^\circ} = \frac{n_1^\circ - n_1^\circ + \xi}{n_1^\circ} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \xi = \alpha n_1^\circ .$$

$$= \frac{\xi \left(\frac{1}{2}\xi\right)^{1/2}}{\left(n_1^\circ + \frac{1}{2}\xi\right)^{1/2}(n_1^\circ - \xi)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_x = \frac{n_1^\circ \alpha \sqrt{\frac{1}{2} n_1^\circ \alpha}}{(n_1^\circ - n_1^\circ \alpha)\left(n_1^\circ + \frac{1}{2} n_1^\circ \alpha\right)^{1/2}} = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)\sqrt{2+\alpha}}$$

b) Si $\alpha << 1$, calcula k_x a $T = 2300 K$ y latm.

$$k_p = P^{\Delta \nu} k_x = \sqrt{\cancel{P}}\, k_x \Rightarrow k_p = k_x$$

1atm

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 2'09 \cdot 10^{-3} = k_x$$

$$k_x = \frac{\alpha^{3/2}}{\underbrace{(1-\alpha)}_{\simeq 1}\underbrace{\sqrt{2+\alpha}}_{\simeq \sqrt{2}}} = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \alpha = \left[\sqrt{2}\ 2'09 \cdot 10^{-3}\right]^{2/3}$$

$$\boxed{\alpha = 0'0206}$$

1. A partir de la ley de Fourier $\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T$, obtener la relación $c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T$, en la que c_v es el calor específico por unidad de volumen y t es el tiempo. Demuestre que, para un flujo unidimensional, el estado estacionario conduce a una distribución lineal de la temperatura.

2. Una varilla de acero de longitud 1 m y sección 10 cm^2 perfectamente aislada tiene un extremo sumergido en aceite hirviendo a 140 ºC y el otro en una mezcla de agua y hielo. Una vez establecido el régimen permanente: a) ¿cuántos gramos de hielo se funden por minuto?, b) ¿qué potencia tendría una máquina de Carnot que funcionando entre ambos focos cediese al foco frío en cada ciclo la misma cantidad de calor que transmite por segundo la varilla? $\kappa_{(acero)}$=50,16 J/m·s·grad.

[Sol.: a) 1,26 g/min; b) 3,6 W]

3. Calcúlese el calor perdido por minuto y metro cuadrado de superficie del cuerpo de un hombre, suponiendo que su piel se halla a 28 ºC, la temperatura exterior es de 8 ºC y va recubierto de un tejido de lana de 4 mm de espesor. La conductividad térmica de la lana es κ=0,05 J/m·s·K.

[Sol.: $15 \cdot 10^3$ $J/m^2 \cdot min$]

4. Las paredes de una casa tienen 20 cm de espesor y ocupan una superficie total de 75 m^2. Si la conductividad térmica del material es de 0,5 J/m·s·K ¿qué flujo térmico se produce en invierno a través de las paredes si el interior está a 23 ºC mientras que el exterior está a 8 ºC? Si la situación se mantiene estacionaria durante 24 horas ¿qué consumo eléctrico mínimo, en kilowatios-hora, será necesario para mantener el interior en dichas condiciones de temperatura?

[Sol.: 2812,5 J/s; 67,5 kW·h]

5. Dos focos térmicos, a temperaturas respectivas de 325 K y 275 K, se ponen en contacto entre sí mediante una varilla de hierro de 200 cm de longitud y 24 cm^2 de sección transversal. Calcular el flujo térmico entre dichos focos cuando el sistema alcanza el estado estacionario. $\kappa_{(Fe)}$= 80,4 J/K·m·s.

[Sol.: 4,824 J/s]

6. La conductividad térmica del hielo es $\kappa=5 \cdot 10^{-3}$ cal/cm·ºC·s, y su densidad ρ=0,92 g/cm^3. En doce horas de una noche, una pila que contiene un espesor l=10 cm de agua se hiela por completo. Calcular la temperatura media del ambiente. Supóngase que inicialmente existe una película de hielo de espesor nulo.

[Sol.: - 17 ºC]

7. Calcúlese la velocidad en mm/h con que aumenta de espesor una capa de hielo de 20 cm de grosor cuando la superficie inferior está en contacto con agua a 0 ºC y la superior con aire a -40 ºC. La conductividad térmica del hielo es de 2,09 J/m·s·grad, su calor de fusión 334,4 kJ/kg y su densidad de 0,9 g/cm^3.

[Sol.: 5 mm/h]

8. Supongamos un muro compuesto de tres materiales distintos, de espesores Δx_1, Δx_2 y Δx_3, y diferentes conductividades, κ_1, κ_2 y κ_3. Las temperaturas extremas son T_1 y T_4 ($T_1>T_4$). Demostrar que el flujo térmico a través del muro viene dado por

$$\frac{T_1 - T_4}{\frac{\Delta x_1}{\kappa_1} + \frac{\Delta x_2}{\kappa_2} + \frac{\Delta x_3}{\kappa_3}}$$

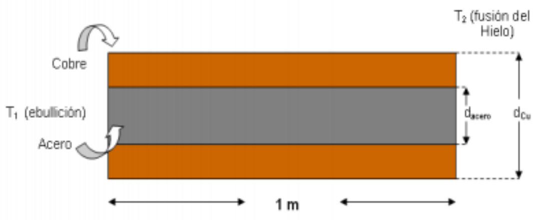
9. Una pared se compone de dos planchas de materiales distintos de espesores l_1 y l_2 y conductividades κ_1 y κ_2. Las superficies externas se mantienen a temperaturas T_1 y T_2, siendo $T_1>T_2$. Calcular la temperatura de la superficie común (interfase) y el flujo de calor.

[Sol.: $T_i = \frac{\kappa_1 T_1 l_2 + \kappa_2 T_2 l_1}{\kappa_1 l_2 + \kappa_2 l_1}$; $J_Q = \frac{T_2 - T_1}{\frac{l_1}{\kappa_1} + \frac{l_2}{\kappa_2}}$]

10. Un vidrio térmico (κ_{vidrio} = 0,778 J/K·m·s) consta de dos hojas de cristal de 4 mm de espesor cada una, separadas 1,2 cm entre sí, estando el volumen entre ambas relleno de un gas inerte, κ_{gas} = 0,0240 J/K·m·s. Este vidrio se monta en una ventana de 2 m^2 de área ¿cuál es la pérdida de energía a su través cuando en el exterior la temperatura es de 0 ºC y en el interior es de 22 ºC?

[Sol.: 86,23 J/s]

11. Una barra de cobre de 2 cm de diámetro exterior tiene en su interior un núcleo de acero de 1 cm de diámetro. El conjunto tiene una longitud de 1 m. Uno de sus extremos está en contacto con agua en ebullición mientras que el otro extremo está en contacto con hielo en fusión. Si el conjunto se encuentra aislado del exterior. Cuál será el flujo total de calor en la barra y el porcentaje transportado por cada sustancia. Los coeficientes de conductividad son: κ_{Cu}=0,92 cal/cm·s·ºC y κ_{acero}= 0,12 cal/cm·s·ºC.



[Sol.: $\%Cu$=95.82%, $\%ac$=4.18%]

12. Una tubería metálica cilíndrica de radio externo R=4 cm conduce un fluido a una temperatura constante de 300 ºC, que es también la temperatura del metal. Esta tubería tiene una capa aislante de espesor e=4 cm y conductividad κ=0,232 J/m·K·s y su superficie externa se encuentra a 30 ºC. ¿Cuál es el gradiente de temperatura en un punto cualquiera de la capa aislante? ¿Qué calor fluye por segundo y metro de tubería?

[Sol.: 567,8 J/s·m]

13. El espacio situado entre dos capas esféricas concéntricas, delgadas, de radios 5 cm y 15 cm, respectivamente, está relleno de carbón. Cuando se suministra energía a un calentador situado en el centro al ritmo constante de 10,8 W, se establece entre las esferas una diferencia de temperatura de 50,0 ºC. Hállese la conductividad térmica del carbón.

[Sol.: 0,23 J/m·s·grad]

14. Una bola de metal de radio r_i=20 cm está recubierta con dos capas aislantes. La primera de espesor e_1=3 cm y conductividad κ_1=0,0836 J/m·K·s y la segunda de e_2=2 cm y conductividad κ_2=0,209 J/m·K·s. La temperatura de la superficie de la bola es t_i=150 ºC y la de la superficie exterior es t_e=22 ºC. a) ¿Cuál es la temperatura de la superficie de separación entre los dos aislantes? b) ¿Qué calor pasa, por minuto, a través del conjunto hacia el medio exterior?

[Sol.: 44,5 ºC; 10,5 kJ]

X **15.** Un iglú semiesférico hecho con nieve compactada tiene un radio interno de 2 m. Se desea mantener en su interior una temperatura de 20 ºC cuando la temperatura exterior es de −20 ºC. El calor generado por los habitantes del iglú es de 38 MJ/día ¿qué espesor deberán tener las paredes del iglú si la conductividad térmica de la nieve compacta es 0,209 W/m·K? Si se estima necesario, como aproximación, puede suponerse que la superficie interior del iglú tiene la misma área que la exterior.

[Sol.: 48 cm]

16. La f.e.m. para un termopar Pt-Pt 10% Rh con una de las soldaduras a 0 ºC y la otra a t ºC, se recoge en la tabla adjunta. Calcúlese el coeficiente Peltier del par a 0 ºC.

t / ºC	0	10	20	30	40
ε / mV	0	0,06	0,11	0,17	0,24

[Sol.: 1,61 mV]

17. La f.e.m. en microvoltios de un par termoeléctrico con la soldadura fría a 0 ºC es $\varepsilon = -6t - 0{,}018t^2 + 1{,}66.10^{-6}t^3$, en donde t es la temperatura en grados Celsius de la soldadura caliente. Calcúlese en Joules el calor Peltier producido en una hora en la soldadura caliente situada en un recinto a 600 ºC al paso de una corriente constante de 2 mA.

[Sol.: -0,16 J]

18. Cuando la soldadura fría de un par cobre-constantán (aleación 55 % Cu + 45 % Ni) se mantiene a 0 ºC y la soldadura caliente a 100 ºC, el voltímetro conectado al mismo marca 4,261 mV. Admitiendo que entre 0 ºC y 100 ºC la fem del par sigue una relación lineal con la temperatura, calcúlese el coeficiente Peltier del par a 50 ºC.

[Sol.: 13,8 mV]

19. Calcúlese la diferencia en los coeficientes de Thomson de los metales que forman el par del problema 18 estando la soldadura caliente a 600 ºC y la fría a 0 ºC.

[Sol.: $-26{,}2\cdot10^{-6}$ V/K]

20. Se desea realizar una termopila de f.e.m. 1 μV con ayuda de termopares idénticos Bi/Ag que funcionan con una temperatura de referencia de 273 K y una diferencia de temperaturas de 10^{-3} K. Determinar el número de termopares necesarios si para estos termopares $\varepsilon/\mu V=43{,}23\Delta T+0{,}2335\Delta T^2$.

[Sol.: 23]

21. Se construye un termopar con dos metales diferentes. El coeficiente Thomson de cada uno de dichos metales es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Si una soldadura del termopar se mantiene a 0 ºC y la otra a t ºC, demuéstrese que la f.e.m. generada en el termopar viene dada por $\varepsilon=at+bt^2$, siendo a y b constantes.

22. Un par termoeléctrico AB tiene una soldadura en hielo fundente. Cuando la otra soldadura se encuentra a 100ºC, la d.d.p. es de 6,2 mV. Admitiendo en este intervalo una relación lineal entre la f.e.m. termoeléctrica y la temperatura, calcúlese: a) el coeficiente Peltier a 50 ºC y 100 ºC; b) la diferencia en los coeficientes Thomson a estas temperaturas.

[Sol.: a) a 50 ºC 20,03 mV, a 100 ºC 23,13 mV; b) 0]

23. Un par termoeléctrico de coeficiente Seebeck (potencia termoeléctrica) $\alpha_{A/B}=92\cdot10^{-6}$ V/grad y de resistencia R=10 Ω está conectado a un galvanómetro de resistencia interna r_i=120 Ω. ¿Qué corriente indicará el galvanómetro al introducir una soldadura en vapor de agua a la presión normal y la otra en hielo fundente?

[Sol.: 70,8 μA]

24. Un termopar está compuesto por cables de dos materiales A y B y conectado para operar entre una temperatura fría T_f y otra caliente T_c. Un voltímetro ideal V mide la diferencia de potencial ΔV. Cuando el circuito se encuentra abierto no circula corriente. Sabiendo que la temperatura fría es 0 ºC y que las potencias termoeléctricas $\alpha_{Cu/Fe}=-10{,}15$ μV/K y $\alpha_{Cu/Ni}=20{,}7$

μV/K, calcular la f.e.m. para cada termopar cuando la temperatura caliente es 400 ºC. ¿Qué f.e.m. generaría un termopar Fe/Ni?

[Sol.: 4,06 mV; 8,28 mV; 12,34 mV]

25. Un termopar constituido por un hilo de cobre cuyos extremos están soldados a hilos de hierro, tiene una potencia termoeléctrica constante igual a 12,1 μV/K, en la zona de utilización. La soldadura caliente se lleva a 373 K y el resto está a temperatura ambiente de 298 K. Determinar la f.e.m. del termopar, el coeficiente Peltier a ambas temperaturas y la diferencia de coeficientes Thomson.

[Sol.: 0,9 mV; 3,6 mV y 4,51 mV; 0]

26. La f.e.m. (en milivoltios) de un termopar cobre-constantán (aleación 55 % Cu, 45 % Ni) viene dada por la expresión $\varepsilon=3{,}8\cdot10^{-2}(T-273)+4{,}1.10^{-5}(T^2-273^2)$ en donde T es la temperatura de la soldadura caliente, mientras que la fría se mantiene en hielo fundente. Determínese la potencia termoeléctrica, el coeficiente Peltier a 373 K, así como el calor Peltier que debe suministrarse en una hora para que la temperatura de la soldadura permanezca constante cuando circula una corriente de 100 mA.

[Sol.: $\alpha_{AB}=6{,}9\cdot10^{-2}$ mV/K; $\pi_{AB}=25{,}7$ mV; $Q_P=9{,}25$ J]

27. La diferencia de coeficientes Thomson para cierto termopar, cuando la soldadura de referencia está en hielo fundente y la soldadura de trabajo está a temperatura T, viene dada por $\tau_{AB} = 8{,}1\cdot10^{-5}$ mV/K. El calor desarrollado en la soldadura de trabajo durante 1 hora es de 10,14 J, cuando dicha soldadura se encuentra a 400 K y circula una corriente de 100 mA por el termopar. Calcular el coeficiente Seebeck del termopar en función de la temperatura absoluta de la soldadura de trabajo.

[Sol.: $8{,}1\cdot10^{-8}\ln T - 6{,}99\cdot10^{-5}$ V/grad]

tema 6. boletin.

1. A partir de fourier: $\bar{J}_Q = -k\nabla T$, obtén $C_V \frac{dT}{dt} = k\nabla^2 T$

sabemos que $\bar{J}_U = \bar{J}_Q + \mu \cancel{\bar{J}_N}^{0} \Rightarrow \bar{J}_U = -k\nabla T$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{J}_U = -\nabla \cdot \bar{J}_Q = -\nabla(-k\nabla T) = k\nabla^2 T$$

$$U = U(T,V) \Rightarrow U = U(T) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = C_V \frac{dT}{\partial t} \rightarrow k\nabla^2 T = C_V \frac{\partial T}{\partial t}.$$

en el regimen estacionario:

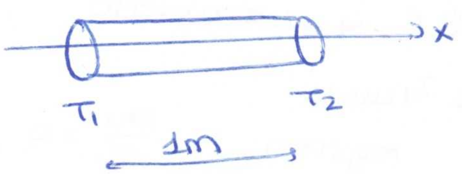
$$\rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \Rightarrow k\nabla^2 T = 0 \Rightarrow \boxed{\nabla^2 T = 0}$$ ec de laplace.

$$\rightarrow \nabla^2 T = 0 \Rightarrow \frac{d}{dx}\left(\frac{dT}{dx}\right) = 0 \Rightarrow \boxed{T = Ax + B}$$

2. varilla de acero, $l = 1m$ y sección $10cm^2$ aislada tiene un extremo en aceite hirviendo a 140°C y en el otro una mezcla de agua y hielo. Una vez establecido el régimen permanente:

a) ¿cuántos gramos ~~de~~ de hielo se funden /minuto?

$K_{acero} = 30'16 J/ms\,grado$.



$T_1 = 413'15K$

$T_2 = 273'15K$

$T_1 > T_2 \Rightarrow \nabla T \neq 0.$

como está aislada, no hay flujo en dirección radial, sólo longitudinal.

ec continuidad

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{J}_U$$

$$\bar{J}_U = \bar{J}_Q + \mu \cancel{\bar{J}_N}_{0}$$

el flujo: $\bar{J}_Q = -k\nabla T \Rightarrow J_Q = -k\frac{dT}{dx}$

régimen permante $\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial t} = 0$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\nabla \bar{J}_Q = -\nabla[k\nabla T] = k\nabla^2 T = 0 \Rightarrow k\frac{d^2T}{dx^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = c_1 x + c_2 \Rightarrow \bar{J}_Q = -k\frac{dT}{dx} = -kc_1$$

$J_Q = \frac{dQ}{dt\,dA} \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = -kAC_1$

las condiciones iniciales $\Rightarrow$ $\left.\begin{array}{l} T_1 = C_1 \cdot 0 + C_2 \Rightarrow C_2 = T_1 \\ T_2 = C_1 L + C_2 \Rightarrow C_1 = \frac{T_2 - T_1}{L} \end{array}\right\} \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{dQ}{dt} = -kA \frac{T_2 - T_1}{L} \Rightarrow Q = -kA \frac{T_2 - T_1}{L} \Delta t.$

$T = \frac{T_2 - T_1}{L} x + T_1$

- calor para fundir el hielo:

$Q = 50'16\ J/\cancel{m}\cdot s\cdot \cancel{grado} \cdot 10 \cdot 10^{-4}\ m^{\cancel{2}}\ \frac{1}{1\cancel{m}}\ (10 - 143)\ \cancel{grad}.\ 60s \Rightarrow$

$\Rightarrow Q = 421'34\ J$

- masa de hielo fundida / min: $m_h = \frac{Q}{\rho_f} = \frac{421'34}{80\frac{g}{cal}\ \frac{1J}{0'24cal}} = 1'26\ g/min$

b) potencia maquina carnot

$P = \frac{dW}{dt}.$

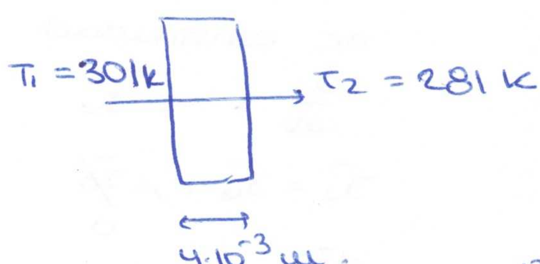
$Q_1^+ + Q_2^- + W^- = 0$

$Q_2^- = -421'34\ J = -7'02\ J/s$

$\frac{Q_1^+}{Q_2^-} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow Q_1^+ = 10'62\ J/s$

$\Big\}\ W = 3'6W \quad \Big\}\ \boxed{P = 3'6\,W/s}$

3. calcula el calor perdido / min m^2 del cuerpo de un hombre, si la piel está a 28°C y el exterior a 8°C. y va recubierto de un tejido de lana de 4mm. $k_{lana} = 0'05\ J/msK$



$\bar{J_U} = \bar{J_Q} + \mu \cancel{\bar{J_N}}_{0}$ · regimen estacionario $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$,

$\bar{J_Q} = -k\nabla T = -k \frac{dT}{dx}$

$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \bar{J_U} = -\nabla(\bar{J_Q}) = +k\nabla^2 T = 0 \Rightarrow$

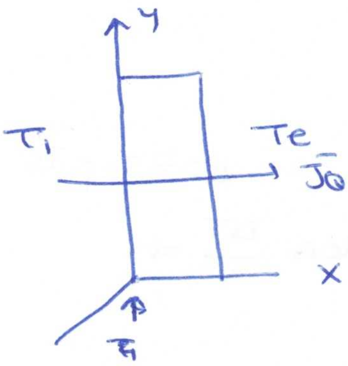
$\Rightarrow k \frac{d^2T}{dx^2} = 0 \Rightarrow T = \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} x + T_1$

$J_Q = -k \frac{T_2 - T_1}{\Delta x}$, $\frac{dQ}{dt} = -Ak \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} \Rightarrow \frac{Q}{A t} = k \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} = 250 \frac{J}{m^2 s}$

$Q/S\Delta t = 15 \cdot 10^3\ J/m^2 min.$

4. las paredes de una casa tienen 20cm de espesor y ocupan $75m^2$. $K = 0'5\ J/msK$ ¿qué flujo térmico hay si $T_i = 23°C$ y $T_f = 8°C$.

mismo procedimiento



$$J_Q = -k\frac{T_e - T_i}{\Delta x}$$

$$\frac{dQ}{dt\,dA} = -k\frac{T_e - T_i}{\Delta x} \rightarrow \frac{dQ}{dt} = -Ak\frac{T_e - T_i}{\Delta x} \rightarrow$$

$$\rightarrow \dot{Q} = 75 \cdot 0'5 \cdot \frac{23-8}{0'20} \Rightarrow \boxed{\dot{Q} = 2812'5\ J/s}$$

consumo eléctrico mínimo para mantener el interior a 23°C. si es estacionario 24h

$$Q = \int_0^t \frac{dQ}{dt}dt = \frac{dQ}{dt}t \rightarrow Q = 2812'5 \cdot 3600 \cdot 24 = \boxed{243 \cdot 10^6\ J}$$

en kWh $\quad Q(24h) = 243 \cdot 10^6 \dfrac{1kwh}{10^3 \cdot 3600J} = 67'5\ kwh$

5. Dos focos térmicos, a $T = 325$ y $275K$, se ponen en contacto con una varilla de 200cm de long. y $24cm^2$ de A calcula el flujo en estado estacionario.

$$Q = -kA\left(\frac{T_2 - T_1}{L}\right) = -80'4 \cdot 24 \cdot 10^{-4}\left(\frac{275-325}{2}\right) = 4'8\ J/s$$

6. $K_{hielo} = 5 \cdot 10^{-3}\ cal/cm\,°C \cdot s \quad \rho_{hielo} = 0'92\ g/cm^3$.

En 12h, una pila de 10cm de espesor de agua se hiela. calcula la temp media del ambiente.

$$\frac{\dot{Q}}{A} = -k\frac{T_h - T_{aire}}{\Delta L}$$

$$Q = m_h L_F \rightarrow \dot{Q} = \dot{m}_h L_f \Big\{ \dot{L} = \frac{\dot{m}}{\rho_h \cdot A} = \frac{\dot{Q}}{L_p \rho_h A} = \frac{-k(T_h - T_{aire})}{L_p \rho_h \Delta L} \rightarrow$$

$$\dot{m}_h = \rho \dot{V} = \rho_h A \dot{L}$$

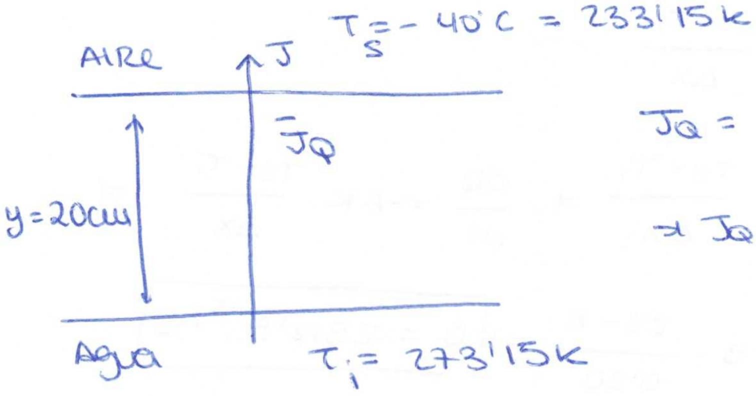
$$\rightarrow \underset{0°C}{T_{agua}} - \underset{aire}{T_{hielo}} = \frac{\overbrace{0'1/12 \cdot 3600}^{\dot{L}} \cdot 80\frac{cal}{g} 4'18\frac{J}{cal} \cdot 0'92 \cdot 10^3 \cdot 0'1}{5 \cdot 10^{-5} \cdot 4'18 \cdot 100} = -34°C \rightarrow$$

$\rightarrow T_{aire} = -34°C$.

$$\boxed{T_{ambiente} = -17°C}$$

7. calcula la velocidad en mm/h con la que aumenta una capa de hielo de 20 cm cuando $T_i = 0°C$ y $T_s = -40°C$. k_F:

$k_{hielo} = 2'09 \; J/m\,s\,grad$. $L_f = 334'4 \; kJ/kg$. $\rho = 0'9 \; g/cm^3$.



$$J_Q = -k \frac{T_s - T_i}{\Delta X} \Rightarrow$$

$$\Delta T = T_i - T_s$$

$$\Rightarrow J_Q = \frac{\dot{Q}}{A} \longrightarrow \dot{Q} = kA \frac{\Delta T}{y} \Rightarrow$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_h L_f = \rho_h \cdot A \cdot \dot{y} \cdot L_f = \dot{Q} \rightarrow -\cancel{A} k \frac{\Delta T}{y} = \rho_h \cdot \cancel{A}\, \dot{y}\, L_f \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \cancel{\dot{y} = \frac{k}{\rho_h - T_s - T_i}} \qquad \dot{y} = -\frac{k}{\rho_h \cdot L_f} \frac{T_s - T_i}{y} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \dot{y} = \cancel{2'09 \; J/m \cdot s \cdot grad \left(\frac{273'15 - 233'15}{} \right.}$$

$$\dot{y} = \frac{2'09 \; \cancel{J}/\cancel{m} \cdot s\, \cancel{grad} \; (273'15 - 233'15)\, \cancel{grad}}{10^3 \cdot 0'9 \; \cancel{kg}/m^{\cancel{3}} \cdot 334'4 \cdot 10^3 \, \cancel{J}/\cancel{kg} \cdot 0'2m} = 1'39 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s} =$$

$$= \boxed{5 \, mm/h}$$

8. muro de 3 materiales,

$$T = \frac{T_j - T_i}{\Delta X} x + T_i$$

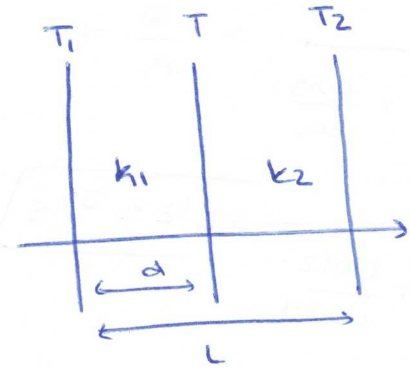
$$J_{Q1} = -k_1 \frac{T_2 - T_1}{\Delta X_1} \; ; \; J_{Q2} = -\frac{T_3 - T_2}{\Delta X_2} k_2$$

$$J_{Q3} = -k_3 \frac{T_4 - T_3}{\Delta X_3}$$

estado estacionario $\nabla J_Q = 0 \Rightarrow J_{Q1} = J_{Q2} = J_{Q3} = J_Q$

$$J_Q = \frac{-(T_2 - T_1)}{\frac{\Delta X_1}{k_1}} = -\frac{(T_3 - T_2)}{\Delta X_2 / k_2} = -\frac{(T_4 - T_3)}{\Delta X_3 / k_3} = \frac{T_1 - T_4}{\frac{\Delta X_1}{k_1} + \frac{\Delta X_2}{k_2} + \frac{\Delta X_3}{k_3}} \quad qed$$

9. Pared con 2 planchas de distintos espesores I_1 y I_2 y k_1, k_2. las superficies externas T_1, T_2. $T_1 > T_2$ calcula la temperatura de la superficie común y el flujo de calor



$$\bar{J}_U = \bar{J}_Q + \mu \underbrace{\cancel{\bar{J}}}_{0}$$

$$\bar{J}_Q = -k\nabla T = -k\frac{dT}{dx}$$

estacionario: $\frac{\partial u}{\partial t} = 0 = -\nabla \bar{J}_U = -\nabla(\bar{J}_Q) \Rightarrow$

$$\Rightarrow k\nabla^2 T = 0 \Rightarrow k\frac{d^2T}{dx^2} = 0 \Rightarrow T = Ax + B.$$

condiciones de contorno: $T(x=0) = T_1$
$T(x = L) = T_2$
$T(x=d) = T$

$$J_{Q1} = -k_1\frac{T-T_1}{\Delta x_1} \qquad J_{Q2} = -k_2\frac{T_2-T}{\Delta x_2}$$

estado estacionario: $J_{Q1} = J_{Q2} = J_Q \Rightarrow \cancel{J_Q = k_1}$

$$\underbrace{J_Q = -k_1\frac{T-T_1}{\Delta x_1} = -k_2\frac{T_2-T}{\Delta x_2}}\ = \boxed{\frac{T_1-T_2}{\frac{\Delta x_1}{k_1}+\frac{\Delta x_2}{k_2}} = J_Q}$$

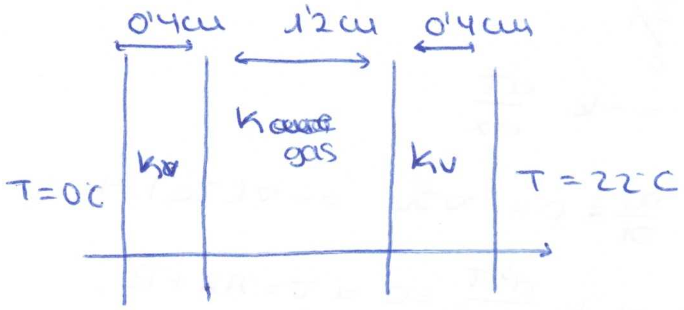
$$+k_1\frac{T-T_1}{\Delta x_1} = k_2\frac{T_2-T}{\Delta x_2} \Rightarrow \frac{T-T_1}{T_2-T} = \frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T - T_1 = T_2\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} - T\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \Rightarrow$$

$$T\left(1+\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}\right) = T_2\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} + T_1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \frac{T_2\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1}{\cancel{\Delta x_2}} + T_1}{\frac{\cancel{1+}\,k_1\Delta x_2 + \Delta x_1 k_2}{k_1\cancel{\Delta x_2}}} = \boxed{\frac{T_2k_2\Delta x_1 + T_1k_1\Delta x_2}{k_1\Delta x_2 + \Delta x_1 k_2} = T}$$

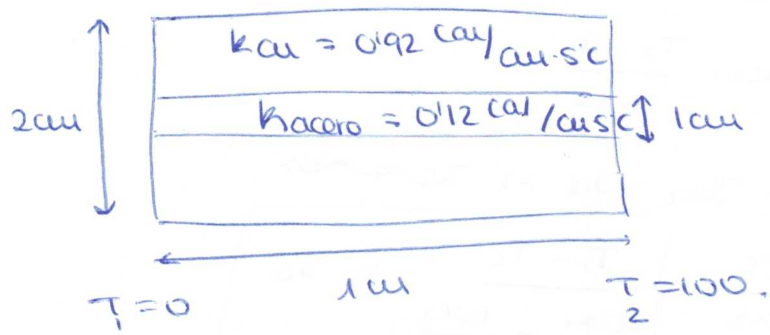
10. $K_{vidrio} = 0'778\ J/kms$. 2 hojas de cristal de 4mm de espesor separadas 1'2cm entre sí. entre ellas hay un gas $K_g = 0'0240 \frac{J}{kms}$.
$S = 2m^2$. ¿Cual es la pérdida de energía cuando en el exterior la $T = 0°C$ y en el interior $22°C$?



$$J_Q = \frac{T_1 - T_2}{\frac{\Delta x_1}{k_v} + \frac{\Delta x_2}{k_g} + \frac{\Delta x_3}{k_v}} = \frac{\dot{Q}}{A} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{Q}{\Delta t} = 2\,\frac{22}{\frac{2\cdot 0'004}{0'778} + \frac{0'012}{0'024}} = \boxed{86'23\ J/s}$$

11. Barra de cobre de 2cm de diámetro



calcula el flujo total de calor en la barra y % transportado por cada sustancia.

$$J_{Q1} = \frac{-k_1(T_2 - T_1)}{l} = 0'92 \frac{cal}{cm\,s\cdot C}\left(\frac{100\,°C}{100\,cm}\right) = 0'92 \frac{cal}{cm^3\cdot s}.$$

$$J_{Q2} = \frac{-k_2(T_2 - T_1)}{l} = 0'2 \frac{cal}{cm^3\cdot s}$$

$$\dot{Q}_1 = A_1 J_{Q1} = 0'75\pi\, 0'92 = 2'\cancel{2}167\ cal/s.$$

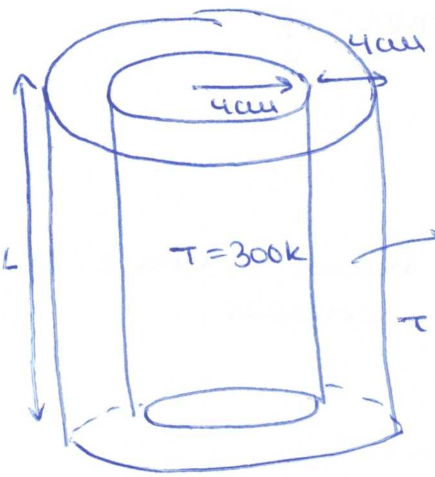
$$\dot{Q}_2 = 0'25\pi\ J_{Q2} = 0'09242\ cal/s.$$

$$Q_T = 2'2612\ cal/s$$

% cobre = 95'83%.

% acero = 4'17%.

12. tubería metálica



$\rightarrow k = 0'232\ J/mkS$

cual es el gradiente de T en un punto cualquiera de la capa aislante?

calor/seg·m.?

$$\nabla^2 T = 0 \Rightarrow T = A\ln\rho + B \quad \left\{ \begin{array}{l} T_1 = A\ln\rho_1 + B \\ T_2 = A\ln\rho_2 + B \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_1 - T_2 = A\ln\frac{\rho_1}{\rho_2} \Rightarrow A = \frac{T_1 - T_2}{\ln \rho_1/\rho_2}$$

$$T = \frac{T_1 - T_2}{\ln \rho_1/\rho_2}\ln\rho + B \quad \Rightarrow \nabla T = \frac{T_1 - T_2}{\ln \rho_1/\rho_2}\frac{1}{\rho}$$

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \frac{Q}{A\Delta t} = \frac{(T_2 - T_1)k}{\rho \ln \rho_1/\rho_2} = \frac{Q}{2\pi\rho L\Delta t}$$

13. Dos esferas concéntricas $r_1 = 5cm$ $r_2 = 15cm$. El espacio entre ellas: carbón. $E_{suminst.} = 10'8W$ se establece $\Delta T = 50°C$.

calcula $K_{carbón}$

$$\nabla^2 T = 0 \Rightarrow -\frac{A}{r} + B = T \Rightarrow \quad \left. \begin{array}{l} T_1 = -\frac{A}{r_1} + B \\ T_2 = -\frac{A}{r_2} + B \end{array} \right\} \Delta T = A\left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow A = \frac{(T_1 - T_2)R_1R_2}{R_1 - R_2}$$

$$\nabla T = \frac{(T_1 - T_2)R_1R_2}{(R_1 - R_2)r^2} \Rightarrow \frac{Q}{A\Delta t} = \frac{Q}{4\pi r^2\Delta t} = \frac{k(T_2 - T_1)R_1R_2}{(R_1 - R_2)r^2}$$

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{4\pi k(T_2 - T_1)R_1R_2}{R_1 - R_2} \Rightarrow k = \frac{-10'8\cdot(5-15)\cdot 10^{-2}}{4\pi\, 0'05\cdot 0'15\cdot 50} = \boxed{0'23\ \frac{J}{mks}}$$

14 bola de radio $r_1 = 20cm$ recubierta de 2 capas metálicas aislantes. la primera $e_1 = 3cm$ $k_1 = 0'0836$ J/mks y

la segunda: $e_2 = 2cm$ $k_2 = 0'209$ J/mks

$T_i = \cancel{2}150°C$ $T_e = 22°C$.

a) T en la sup de separación. b) Q/min hacia el medio exterior.

$R_1 = 20cm$ (0'2m) $R_2 = 23cm$ (0'234) $R_3 = 25cm$. (0'25m)

$$T = -\frac{A}{r} + B$$

$$T_i = -\frac{A}{r_i} + B \qquad T_j = -\frac{A}{r_j} + B$$

$$T_i - T_j = A\left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_i}\right) = A\frac{r_i - r_j}{r_i r_j} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow A = \frac{(T_i - T_j) r_i r_j}{r_i - r_j}$$

$$T_i + \frac{A}{r_i} = B \Rightarrow B = T_i + \frac{(T_i - T_j) r_j}{r_i - r_j} = \frac{T_i r_i - T_j r_j}{r_i - r_j}$$

$$T = -\frac{(T_i - T_j) r_i r_j}{(r_i - r_j) r} + \frac{r_i T_i - r_j T_j}{r_i r_j} \qquad i < j$$

$i = 1$ $j = 3$

$$T = -\frac{(150 - 22)\, 0'2 \cdot 0'25}{(0'2 - 0'25) r} + \frac{0'2 \cdot 423'15 - 0'25 \cdot 295'15}{0'2 - 0'25} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \frac{128}{r} - 216'85$$

$T_1 = 423'15$ K

$T_2 = 339'7$ K

$T_3 = 295'15$ K

$T(R_2) = 339'7$ K

b) $J_{Q1} = J_{Q2} = J_Q = \dfrac{k_1 (T_1 - T_2) R_1 R_2}{(R_1 - R_2) r^2} = \dfrac{k_2 (T_2 - T_3) R_2 R_3}{(R_2 - R_3) r^2} =$

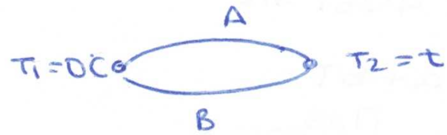
$$= \frac{k_1 (T_1 - T_2) R_1 R_2 + k_2 (T_2 - T_3) R_2 R_3}{\cancel{r^2}\left[(R_1 - \cancel{R_2}) + (\cancel{R_2} - R_3)\right]} = \frac{\dot{Q}}{A} = \frac{Q}{4\pi \cancel{r^2} \Delta t} =$$

$$= \frac{Q}{\Delta t} = 4\pi \frac{0'0836 \cdot 83'45 \cdot 0'2 \cdot 0'23 + 0'209\,(44'55) \cdot 0'23 \cdot 0'25}{0'2 - 0'25} =$$

$\Rightarrow Q/\Delta t = 215$ J/s $= 12'9$ kJ (en 1min).

16. la fem para un termopar: con una soldadura a 10°C y otra a t°C. calcula el coef Peltier para 0°C.

t / °C	0	10	20	30	40
$\mathcal{E}$/mV	0	0'06	0'11	0'17	0'24



$$\Pi_{AB} = \alpha_{AB} T$$

$$\mathcal{E} = \int_{t_1}^{t_2} \alpha_{AB}\, dT \quad \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{d\mathcal{E}}{dt}\frac{dt}{dT} = \frac{d\mathcal{E}}{dt} = \alpha_{AB}$$

$$T = t + 273$$

$$\mathcal{E}(t) = -2\cdot 10^{-3} + 5'9\cdot 10^{-3}\, t. \leftarrow \text{ec recta.}$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = 5'9\cdot 10^{-3}\ \frac{mV}{K} = \alpha_{AB} \qquad \boxed{\Pi_{AB} = \alpha_{AB} T = 1'613\, mV}$$

17. $\mathcal{E}\,(0°C) = -6t - 0'018t^2 + 1'66\cdot 10^{-6} t^3$ t: (°C) de la soldadura caliente.

calcula el calor Peltier producido en 1h en la soldadura caliente a 600°C si pasa 2mA

$$A\cdot j = I$$

$$\bar{J}_Q = \Pi_{ab}\,\bar{j} \Rightarrow J_Q = \Pi_{ab}\, j = \frac{\dot{Q}_P}{A} \Rightarrow \dot{Q}_P = \Pi_{AB}\, I = \alpha_{AB}\, I \cdot T = \dot{Q}_P$$

$$\alpha_{AB} = \frac{d\mathcal{E}}{dt} = 6 - 2\cdot 0'018\, t + 3\cdot 1'66\cdot 10^{-6} t^2 \ (mV/grad)$$

$$\dot{Q}_P (600°C) = (6 - 2\cdot 0'018\cdot(600+273) + 3\cdot 1'66\cdot 10^{-6}\cdot 873^2)\, 2\cdot 10^{-3}\cdot 873$$

$$\boxed{\dot{Q}_P = -45'06\cdot 10^{-6}\ A\cdot V}$$

$$Q_P = \dot{Q}_P \Delta t = -0'16\ AV\cdot s = -0'16\ \frac{J}{s}\, s = \boxed{-0'16\, J}$$

18. soldadura fría: 0°C
soldadura caliente: 100°C

$\Pi_{AB} = \alpha_{AB} T$

$I = 4'261$ mV

$\mathcal{E} = \int \alpha_{AB} \, dT \Rightarrow \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \alpha_{AB} = b$

$\mathcal{E} = a + bT$

calcula Π_{AB} (50°C)

c.d.c: $\mathcal{E}(100°C) = 4'261 = a + 100b \Rightarrow b = \frac{4'201 - a}{100} = 0'004201 \frac{mV}{grad}$

$\mathcal{E}(0) = 0 = a$

$\Pi_{AB}(50°C) = 0'004201\,(50 + 273'15) = \boxed{13'8\,mV}$

19. calcular la dif. entre cocientes Thompson si $T_f = 0°C$ $T_c = 600°$

del problema 17

$\tau_{AB} = T \frac{d\alpha}{dT} = T \frac{d^2\mathcal{E}}{dT^2}$

$\alpha = -6 - 0'036t + 3 \cdot 1'66 \cdot 10^{-3} t^2$

$\frac{d\alpha}{dT} = -0'0326 + 6 \cdot 1'66 \cdot 10^{-3} t$

$\tau_{AB} = T \frac{d\alpha}{dT} = (600 + 273'15)\,[-0'036 + 6 \cdot 1'66 \cdot 10^{-3} \cdot 600] \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{\tau_{AB} = -26'22 \cdot 10^{-6}\, V/k}$

20. queremos pila de $1\,\mu V$, $T_{referencia} = 273k$, $\Delta T = 10^{-3}\,k$.

calcula el nº de termopares si $\mathcal{E}/\mu V = 43'23\,\Delta T + 0'2335\,\Delta T^2$

$\mathcal{E}(\mu V) = 43'23 \cdot 10^{-3} + 0'2335 \cdot 10^{-3} = 0'0432\,\mu V$

$\mathcal{E}_T = n_{pares}\,\mathcal{E}_{par} \Rightarrow n_{pares} = \frac{1}{0'0432} = \boxed{23'13 \text{ pares}}$

1. Un recipiente contiene agua líquida en equilibrio con su vapor a 100 °C y 1 atm. A esta temperatura y presión un gramo de agua ocupa 1,0433 cm^3 en fase líquida, mientras que el vapor ocupa 1670 cm^3. ¿Cuántas moléculas hay en 1 cm^3 de vapor? ¿cuántas en 1 cm^3 de agua líquida? $M(H_2O)$=18,016 g/mol.
Solución $1{,}98\cdot10^{19}$ moléculas; $3{,}20\cdot10^{22}$ moléculas

2. a) Calcular el número de moléculas por unidad de volumen en un gas ideal a 300 K cuando la presión es 10^{-3} mm de Hg. b) ¿Cuántas moléculas hay en un cubo de 1 mm de arista en estas condiciones? c) Imagina que el volumen está compuesto de celdas cúbicas con una molécula en cada una para estimar la distancia intermolecular promedia a través del valor de las aristas de dichas celdas. Solución a) $3{,}2\cdot10^{19}$ moléculas/m^3; b) $3{,}2\cdot10^{10}$ moléculas; c) $3{,}14\cdot10^{-7}$m.

3. Considera 5 moles de agua líquida. a) ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de agua en condiciones normales? La masa molar del agua es de 18,0 g·mol^{-1}. b) Imagina que las moléculas, en promedio, están separadas de manera uniforme, cada una en el centro de un cubo pequeño ¿Cuánto mide la arista de cada cubo si los cubos adyacentes se tocan, pero no se traslapan c) Compara esta distancia con el diámetro de una molécula (2,75 Å) y con la del gas ideal del problema anterior. Solución a) $9{,}00 \cdot 10^{-5}$ m^3; b) $3{,}10 \cdot 10^{-10}$ m

4. Calcula la energía cinética de traslación media de una molécula de un gas ideal a 27 °C y la energía interna de un mol de ese gas ideal. Se denomina velocidad eficaz o velocidad cuadrática media a la raíz cuadrada del promedio de las velocidades al cuadrado de un conjunto de partículas. Teniendo en cuenta esta definición calcula la velocidad cuadrática media de una molécula de oxígeno (O_2) a esa temperatura considerando que se comporta como un gas ideal.
Solución $6{,}21\cdot10^{-21}$ J, 3740 J, 484 m/s.

5. Un tubo de longitud 1 metro y de sección 80 mm^2 contiene neón (masa molar 20,2 g·mol^{-1}), bajo una presión de 1 kPa a la temperatura de 300 K.
   a. Calcular la masa de neón contenida en el tubo, su energía interna y la velocidad cuadrática media de las moléculas.
   b. Se añade al tubo 0,4 mg de helio (masa molar 4 g·mol^{-1}). ¿Cuáles son la presión parcial del gas y la velocidad cuadrática media de sus moléculas? Calcular la presión total y la energía interna total.
   c. Se disminuye isotérmicamente el volumen del recipiente el 2%. Calcular los nuevos valores de la presión, la energía interna y la velocidad cuadrática media.

Solución a) 0,65 mg, 0,12 J, 608,6 m/s b) 3,1 kPa, 1367,7 m/s, 4,1 kPa, 0.49 J c) 4,2 kPa, no cambian.

6. Un alumno infla un globo esférico hasta que alcanza un diámetro de 50,0 cm y la presión absoluta en su interior sea de 1,25 atm y la temperatura 22,0 °C. Supón que todo el gas es nitrógeno, cuya masa molar es 28,0 g/mol. a) Calcula la masa de una sola molécula de nitrógeno. b) ¿Cuánta energía cinética de traslación tiene una molécula promedio de nitrógeno? c) ¿Cuántas moléculas de nitrógeno hay en el globo? d) ¿Cuál es la energía cinética de traslación total de las moléculas en el globo?
Solución: a) $4{,}65\cdot10^{-26}$ kg; b) $6{,}11\cdot10^{-21}$ J; c) $2{,}04\cdot10^{24}$ moléculas; d) $1{,}25\cdot10^{4}$ J.

7. *a*) Un deuterón, es el núcleo de un isótopo de hidrógeno y consiste en un protón y un neutrón. El plasma de deuterones en un reactor de fusión nuclear debe calentarse a cerca de 300 millones de Kelvin. Calcule la velocidad eficaz de los deuterones. ¿Es una fracción apreciable de la rapidez de la luz ($c = 3\cdot10^{8}$ m/s)? *b*) ¿Qué temperatura tendría el plasma si la velocidad eficaz de los deuterones fuera igual a 0,10c?
Solución a) $1{,}9\cdot10^{6}$ m/s, no, 0,64% de c, b) $7{,}2\cdot 10^{10}$ K.

8. En un mm^3 de espacio interestelar existen $2{,}7\cdot10^{6}$ moléculas gaseosas cuya energía cinética media es $1{,}23\cdot10^{-3}$ eV por molécula ¿Cuál es la temperatura y la presión del gas en esas condiciones?
Solución 9,5 K; $3{,}5\cdot10^{-12}$ atm.

9. Usted tiene dos recipientes idénticos, uno contiene el gas *A* y el otro contiene el gas *B*. Las masas de estas moléculas son $m_A = 3{,}34 \cdot 10^{-27}$ kg y $m_B = 5{,}34 \cdot 10^{-26}$ kg. Ambos gases están a la misma presión y a 10,0 °C. *a*) ¿Cuáles moléculas (*A* o *B*) tienen la mayor energía cinética de traslación por molécula y la mayor velocidad eficaz? Ahora usted desea elevar la temperatura de sólo uno de esos recipientes de manera que ambos tipos de moléculas tengan la misma velocidad eficaz. *b*) ¿De qué gas elevaría la temperatura? *c*) ¿A qué temperatura logrará su cometido? *d*) Una vez que haya logrado su meta, ¿qué moléculas (*A* o *B*) tienen ahora la mayor energía cinética de traslación media por molécula?
Solución a) igual energía cinética de traslación; A tiene mayor rapidez eficaz b) B c) 4250 °C d) B

10. Dentro de un recinto cerrado y aislado adiabáticamente de 44,8 litros de volumen, existe gas helio a 1 atm y 0 °C. Un péndulo simple de masa 2 kg suspendido de la parte superior del recinto se hace oscilar separándole de su posición de equilibrio hasta una altura de 40 cm. Suponiendo que el péndulo se amortigua solamente debido a la fricción con las moléculas gaseosas, calcúlese la temperatura final del gas cuando el péndulo alcanza el reposo.
Solución 0,31 °C

11. ¿Qué fracción del número total de las moléculas de un gas tienen vienen vectores velocidad cuya dirección tenga un ángulo θ entre $\theta = (2\pi/3)$ y $\theta = (2\pi/3)+0{,}01$ y $\phi = \pi/4$ y $\phi = (\pi/4)+0{,}01$?
Solución $6{,}9 \cdot 10^{-6}$

12. La ecuación que nos da el número moléculas cuyos vectores velocidad tiene coordenadas que están entre θ y $\theta + d\theta$ y entre φ y $\varphi + d\varphi$, $d^2N_{\theta\varphi} = (N/4\pi)\,\mathrm{sen}\theta\, d\varphi\, d\theta$, depende de θ ¿Contradice esto la afirmación de que hay isotropía en las direcciones de las velocidades moleculares?

13. El oxígeno (O_2) tiene una masa molar de 32,0 g/mol. Calcule a 300 K a) la cantidad de movimiento de una molécula de oxígeno que viaja a la velocidad cuadrática promedio. *b*) Suponga que la molécula de oxígeno que viaja rebota entre los costados opuestos de un recipiente cúbico de 0,10 m por lado. ¿Qué fuerza media ejerce sobre cada una de las paredes del recipiente? (Suponga que la velocidad de la molécula es perpendicular a los dos costados que golpea). *c*) Calcule la fuerza media por unidad de área. d) ¿Cuántas moléculas de oxígeno con esta rapidez se necesitan para producir una presión media de 1 atm? e) Calcule el número de moléculas de oxígeno contenidas realmente en un recipiente de este tamaño a 300 K y presión atmosférica. f) Su respuesta al apartado d) deberá ser 3 veces mayor que su respuesta en e) ¿Cuál es el origen de esta discrepancia?
Solución a) $2{,}57 \cdot 10^{-23}$ kg·m/s, b) $1{,}24 \cdot 10^{-19}$ N c) $1{,}24 \cdot 10^{-17}$ Pa d) $8{,}16 \cdot 10^{21}$ moléculas e) $2{,}45 \cdot 10^{22}$ moléculas

14. a) Calcule la capacidad calorífica específica a volumen constante del nitrógeno gaseoso (N_2) y compárela con la del agua líquida. La masa molar del N_2 es 28,0 g/mol. b) Se calienta 1,00 kg de agua, con volumen constante de 1,00 litros, de 20,0 °C a 30.0 °C en una tetera. Con la misma cantidad de calor, ¿cuántos kilogramos de aire a 20,0 °C se podrían calentar hasta 30,0 °C? ¿Qué volumen (en litros) ocuparía ese aire a 20,0 °C y 1,00 atm de presión? Suponga, para simplificar, que el aire es 100% N_2. Solución a) 741 J/kg·K b) 5,65 kg; 4850 litros

15. Cinco moléculas de gas elegidas al azar viajan a 500, 600, 700, 800 y 900 m/s. Calcule la velocidad eficaz. ¿Es igual a la velocidad media?
Solución 714 m/s, no.

tema 7.

1. agua líquida en equilibrio con su vapor a 100°C y 1atm.

$1g$ de agua $\rightarrow$ $1'0433\ cm^3$ (liq) / $1670\ cm^3$ (vap)

¿nº molec en $1cm^3$ vapor? ¿y en agua?

vapor: $1cm^3 \frac{1g}{1670\ cm^3} \underbrace{\frac{1mol}{18'016g} \frac{6'022\cdot 10^{23}\ molec}{1mol}} = 2\cdot 10^{19}$ molec.

liq: $1cm^3 \frac{1g}{1'0433\ cm^3}$ " $= 3'2\cdot 10^{22}$ molec.

2. calcula molec / volumen en un gi a 300K con $P = 10^{-3}$ mmHg

$PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \cancel{\frac{8'31\cdot 300}{10^{-3}\cdot \frac{1}{760}\cdot 101300}} \Rightarrow \frac{N}{N_A} = n$.

$\Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{PN_A}{RT} = \frac{0'133\cdot 6'022\cdot 10^{23}}{8'31\cdot 300} = 3'22\cdot 10^{19}$ molec $/m^3$

$P = 10^{-3}\ mmHg \frac{1atm}{760mmHg} \frac{101300Pa}{1atm} = 0'133 Pa$

b) nº de moléculas en un cubo de 1mm de arista?

$V_{cubo} = (10^{-3})^3 = 10^{-9}\ m^3$

$N = 3'22\cdot 10^{10}$ moléculas

c) el volumen está compuesto de celdas cúbicas con una molécula en cada una, estima la distancia intermolecular:

tamaño celdas $= \frac{V_T}{nº celdas} = \frac{10^{-9}}{3'22\cdot 10^{10}} = \frac{1}{3'22} 10^{-19}\ m^3$ / celda

distancia: $d = \sqrt[3]{\frac{10^{-19}}{3'22}}$ m

3. considera 5 moles de agua líquida. $M(H_2O) = 18\ g/mol$

a) volumen en condiciones normales (1 atm : 25 °C)

$$\cancel{PV = nRT \rightarrow n = \frac{5 \cdot 0'082 \cdot (25+273)}{1}}$$

dato: ↘
$\rho = 0'99713\ g/cm^3$

$$V = m/\rho = nM/\rho = \frac{5 \cancel{mol} \cdot 18\ g/\cancel{mol}}{0'99713\ g/cm^3} = 90\ cm^3 = \boxed{9 \cdot 10^{-5}\ m^3}$$

b) si las moléculas están unifomes, calcula la distancia

$$n^{\circ}\ moleculas = 5\ \cancel{moles}\ \frac{6'022 \cdot 10^{23}}{1\ \cancel{mol}}\ molec.$$

$$distancia = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 6'022 \cdot 10^{23}}} = 3'10 \cdot 10^{10}\ m$$

4. Calcula la energía cinética de traslación media de 1 molécula de un gi a 27 °C y la energía intena de 1 mol de ese gas. Calcula la vcm

$$Ec = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \qquad \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} = \frac{3RTN}{mN_A}$$

$$Ec = \frac{1}{2} \frac{3\cancel{m}RTN}{\cancel{m}N_A} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{Ec}{N} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{Ec}{N} = \frac{3}{2} \frac{8'31 \cdot (27+273)}{6'022 \cdot 10^{23}} = \boxed{6'22 \cdot 10^{-21}\ J/molec.}$$

para 1 mol : $\cancel{Ec}\ 6'22\ 10^{-21} \frac{J}{molec}\ 6'022 \cdot 10^{24} \frac{molec}{mol} = \boxed{3742\ J/mol}$

$$vcm = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8'31 (27+273)}{32 \cdot 10^{-3}}} = \boxed{483\ m/s}$$

5. un tubo de 1 metro y sección $80 mm^2$ contiene neon ($M = 20'2 g/mol$) a 1kPa y 300K

a) calcula la masa de neón, energía interna, vcm

$V = 1 \cdot 80 \cdot 10^{-6} = 80 \cdot 10^{-6} m^3$

$m = M \cdot n = M \cdot \frac{PV}{RT} = 20'2 \cdot \frac{10^3 Pa \cdot 80 \cdot 10^{-6}}{8'31 \; 300} = \boxed{0'65 mg}$

$U = Ec = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M} = \frac{1}{2} 0'65 \cdot 10^{-3} \frac{3 \cdot 8'31 \cdot 300}{20'2} = \boxed{0'12 J}$

$v_{cm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \boxed{608'6 \, m/s}$

b) añado al tubo 0'4mg de ~~hel~~ helio. ($M = 4 g/mol$).
presión parcial y vcm. P_T, Ec_T.

$P_{He} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \frac{0'4 \cdot 10^{-3}}{4} \frac{8'31 \cdot 300}{80 \cdot 10^{-6}} = 3'1 kPa$

$v_{m\,He} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1367'7 \, m/s$

$P_T = P_{He} + P_{Ne} = 4'1 kPa$

$U_T = Ec = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{M}{N_A} N \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{\cancel{M}}{N_A} N \frac{3RT}{\cancel{M}}$

$RT = \frac{PV}{n} = pV \frac{N_A}{N}$

$Ec = \frac{1}{2} \frac{\cancel{N}}{\cancel{N_A}} 3 PV \frac{\cancel{N_A}}{\cancel{N}} = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} (n_{He} + n_{Ne}) RT \Rightarrow$

$\Rightarrow U_T = \frac{3}{2} \left(\frac{0'65 \cdot 10^{-3}}{20'2} + \frac{0'4 \cdot 10^{-3}}{4} \right) 8'31 \cdot 300 = \boxed{0'49 J}$

c) $\downarrow$ %2V. $V_2 = V_1 - 0'02V = 7'84 \cdot 10^{-5} m^3$ T=cte n=cte.

$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0'4 \cdot 10^{-3}}{4} \frac{8'31 \cdot 300}{7'84 \cdot 10^{-5}} + \frac{0'65 \cdot 10^{-3}}{20'2} \frac{8'31 \; 300}{7'84 \cdot 10^{-5}} =$

$\Rightarrow p = 4'2 kPa$,

el resto sigue =.

6. globo de 50cm de diametro. $P = 1'25 atm$. $T = 22°C$.

el gas es N_2 $M = 28\ g/mol$

a) masa molécula de nitrógeno.

$$1 molec \cdot \frac{1 mol}{6'022 \cdot 10^{23} molec} \cdot \frac{28 g}{1 mol} = 4'65 \cdot 10^{-23} g.$$

b) Energía traslación de 1 molécula. $m = \frac{M}{NA} N$

$$Ec = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{M}{NA} \cancel{N} \left(\sqrt{\frac{3RT}{M}}\right)^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{NA} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Ec = 6'11 \cdot 10^{-21} J.$$

c) moléculas en el globo.

$$V globo = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{0'5}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{48} m^3.$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1'25 \cdot 101300 \cdot \pi/48}{8'31 (22+273)} = 3'38 \text{ moles} = 2'04 \cdot 10^{24} molec.$$

d) $ETC. = Ec \cdot N = \boxed{1'24 \cdot 10^4 J}$

7. $T = 300 \cdot 10^6 K$. Calcula la velocidad eficaz.

$$v = \sqrt{\frac{8KT}{\pi M}} \qquad K = \frac{R}{NA}. \qquad m: \text{masa 1 molecula de gas}$$

$$m = \frac{M}{NA}$$

$$\cancel{v = \sqrt{\frac{8 \cdot 8'31 \frac{m^3 Pa}{mol K} 300 \cdot 10^6 K}{\pi\ 6'022 \cdot 10^{23} \frac{molec}{mol}\ 2 g/mol\ 10^{-3}}}} = \qquad v = \sqrt{\frac{8RT \cancel{NA}}{\pi \cancel{NA} M}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{8 \cdot 8'31 \cdot 300 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^{-3}}} =$$

No me da

8. En $1 mm^3$ hay $2'7 \cdot 10^6$ molec con $E_{CM} = 1'23 \cdot 10^{-3}$ eV /molec

¿T y P?

$V = 10^{-9}\ m^3$

$1 eV = 1'602 \cdot 10^{-19}$ J

$$\frac{E_C}{N} = 1'923 \cdot 10^{-3} \frac{eV}{molec} \longrightarrow = 1'968 \cdot 10^{-22} J/molec.$$

$$E_{CM} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \underset{\substack{\uparrow \\ masa}}{m} \frac{3RT}{\underset{\substack{\uparrow \\ masa/molec}}{m} N_A} \Rightarrow T = \langle E_{CM} \rangle \frac{2 N_A}{3 R N} \Rightarrow$$

$$T = \frac{E_{CM}}{N} \frac{2 \cdot 6'022 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 8'31} = \boxed{9'5 K}$$

$\downarrow$

$1'968 \cdot 10^{-22} \frac{J}{molec}$

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{RT}{V} \frac{N}{N_A} = \frac{1}{10^{-9}} \frac{2'7 \cdot 10^6}{6'022 \cdot 10^{23}} 9'5 \cdot 8'31 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{p = 3'54 \cdot 10^{-7}\ Pa}$$

9. 2 recipientes idénticos: $m_A = 3'34 \cdot 10^{-27}$ kg $m_B = 5'34 \cdot 10^{-26}$ kg.

$P_A = P_B$ $T_A = T_B = 10°C$.

a) ¿cuál tiene mayor E traslación? y la mayor velocidad eficaz.

$$E_C = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M} = \frac{1}{2} mN \frac{3RT}{\cancel{m} N_A} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{E_C}{N} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} \Rightarrow \frac{E_{CA}}{N} = \frac{E_{CB}}{N}$$

$$V_{cm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{\underset{\substack{\uparrow \\ \text{de 1 partícula}}}{m} N_A}} \Rightarrow V_{cmA} = \sqrt{\frac{3RT}{m_A N_A}} \qquad V_{cmB} = \sqrt{\frac{3RT}{m_B N_A}}$$

$$\frac{V_{cmA}}{V_{cmB}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} \Rightarrow \boxed{V_{cmA} > V_{cmB}}$$

b) q gas elevas la temp para q tengan la misma Ec.

$$\left.\begin{array}{l} v_{cm} \propto \sqrt{T} \\ v_{cmA} > v_{cmB} \end{array}\right\} \uparrow T_B \nearrow$$

c) ¿cual es la T_B?

$$v_{cmA} = v_{cmB} \Rightarrow \frac{T_A}{m_A} = \frac{T_B}{m_B} \Rightarrow T_B = \frac{T_A}{m_A} m_B = \boxed{4527'01\,K}$$

d) ¿cual tiene ahora mayor Ec?

como $E_c \propto T \Rightarrow \boxed{E_{cB} > E_{cA}}$

10. dentro de un recinto adiabático y cerrado de 44'8 l, hay gas de helio a 1atm y 0°C.

Pendulo de 2kg suspendido se hace oscilar $h = 40cm$.

calcula T_f. conservación energía $\Delta E_T = 0$

$$U_c = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} nRT = E_c \qquad \Delta E_c + \Delta E_p = 0$$

$$mgh = \frac{3}{2} N k_B \Delta T \Rightarrow 2 \cdot 9'8 \cdot 0'40 = \frac{3}{2} N_A n \frac{R}{N_A} \Delta T \Rightarrow$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1atm \; 44'8L}{0'082 \cdot 273K} = 2\,moles \qquad N = N_A n$$

$$\Rightarrow 2 \cdot 9'8 \cdot 0'40 = \frac{3}{2} \cdot \cancel{2}\; 8'31\, \Delta T \Rightarrow \Delta T = 0'31\,K$$

$$\boxed{T_f = 0'31\,K}$$

13. $M_{O_2} = 32'0\ g/mol \qquad T = 300K$

a) cantidad de mov de 1 molecula a la Vcm.

$$\bar{p} = m\bar{v}$$

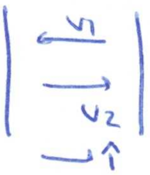
$$V = V_{cm} = \sqrt{\frac{3k_BT}{M}} = \sqrt{\frac{3TR\,N_A}{M_{O_2}N_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}\cdot 10^{-3}}} = 483'4\ m/s$$

$$1\,molec\ \frac{1\,mol}{6'022\cdot 10^{23}\,molec}\ \frac{32g}{1\,mol} = 5'31\cdot 10^{-26}\ kg$$

$$\boxed{\bar{p} = 2'57\cdot 10^{-23}\ kgm/s.}$$

b) la molécula rebota en la pared del recipiente. calcula Fmed

$L = 0'1\,m$



$V_1 = V_2 = V_{cm}$

$$\bar{F} = \frac{d\bar{p}}{dt}$$

$$\bar{P}_2 - \bar{P}_1 = m(\bar{v}_2 - \bar{v}_1) = m2V_{cm}\hat{\imath} \Rightarrow \Delta P = 2mV_{cm}.$$

$$F = \frac{\Delta P}{\Delta t} \qquad \Delta t = 2L/V_{cm}.$$

$$F = \frac{2mV_{cm}}{2L/V_{cm}} = \frac{mV_{cm}^2}{L} = \frac{5'31\cdot 10^{-26}\cdot 483'4^2}{0'1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F = 1'24\cdot 10^{-19}\ N.$$

c) F por u de Area.

$$\frac{F_m}{A} = \frac{mV_{cm}^2}{L^3} = 1'24\cdot 10^{-17}\ N$$

e ~~d~~) ¿cuantas moléculas se necesitan para tomar P = 1atm.

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} \Rightarrow \frac{N}{N_A} = \frac{PV}{RT} \Rightarrow N = \frac{6'022\cdot 10^{23}\cdot 101300\cdot 0'1^3}{8'31\cdot 300} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N = 2'45\cdot 10^{22}\ \text{moleculas}$$

d) $N = P/(F_m/A) = 8'16\cdot 10^{21}$ moléculas.

f) el apartado e) ~~d~~ es 3veces mayor que en d) ya que para el consideramos todos los ejes.

$$\langle v^2\rangle = 3\langle v_x^2\rangle$$

~~14. calcula la capacidad calorífica a $V = cte$ del $N_{2(g)}$ y compara con $H_2O(l)$~~

~~N_2~~ $= 28\ g/mol$

15. 5 moleculas de gas a 500, 600, 700, 800 y 900 m/s. calcula la velocidad eficaz. ¿es igual a V_{cu}?

$$\langle v \rangle = \frac{500+600+700+800+900}{5} = 700\ m/s$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{500^2+600^2+700^2+800^2+900^2}{5} = 51000\ m^2/s^2$$

$$V_{cu} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 714'14\ m/s \neq \langle v \rangle$$

1. Calcular la velocidad más probable, la velocidad media y la velocidad cuadrática media de las moléculas de hidrógeno a 20 y a 50 °C. Hacer una representación gráfica de toda la distribución maxweliana.
Solución v_{mp}=1560 m/s; <v>= 1760 m/s; v_{cm}=1910 m/s; v_{mp}=1638 m/s; <v>= 1850 m/s; v_{cm}=2010 m/s

2. Comprobar que el promedio de cada una de las componentes cartesianas de la velocidad de las partículas de un gas encerrado en un recipiente es nulo utilizando la función de distribución del gas ideal.

3. Calcular, para las moléculas de un gas ideal, la expresión del valor medio de la componente x de velocidad de sus partículas tal que dicha componente x sea positiva. Aplícalo a los átomos de Cs que están en un horno calentado a 500 °C (masa molar del Cs 132,9 g/mol). Solución $(2k_BT/\pi m)^{1/2}$; 175 m/s

4. Calcular la expresión de la energía de traslación asociada al promedio del cuadrado de la componente x de la velocidad, calculando el promedio del cuadrado de v_x utilizando la función de distribución de Maxwell correspondiente. Solución $k_BT/2$.

5. Determina la expresión del promedio de los cuadrados de las energías de las moléculas de un gas ideal.

6. A partir de la distribución de Maxwell de la energía determinar la expresión de la energía más probable y la energía promedio de las moléculas monoatómicas de masa m de un gas ideal que está en equilibrio a una temperatura T y a una presión, en un volumen V. ¿Cuál es la energía del gas? ¿Y la capacidad calorífica? Si manteniendo la temperatura constante se dejan escapar moléculas del gas por un orificio durante un tiempo determinado, ¿qué pasaría con la energía promedio de las moléculas y la energía del gas contenido en el recipiente? Usa la solución de la integral que está al final de los problemas.
Solución E_{mp}= $k_BT/2$; <E>= $3k_BT/2$; U=3nRT/2; C_v= 3nR/2, no variaría, disminuiría

7. a) Explique por qué en un gas de N moléculas el número de moléculas cuya rapidez está en el intervalo finito de v a v + Δv es $\Delta N = N\int_v^{v+\Delta v} f(v)d\,v$; b) Si Δv es pequeño, f (v) es aproximadamente constante en el intervalo, y $\Delta N=f(v)\Delta v$. Para oxígeno gaseoso (O_2, masa molar = 32.0 g/mol^{-1}) a T = 300 K, use esta aproximación para calcular el número de moléculas cuya rapidez está a Δv =20 m/s o menos de la velocidad más probable, v_{mp}. Exprese su respuesta como múltiplo de N. c) Repita el apartado b) para velocidades dentro de Δv = 20 m/s o menos de $7v_{mp}$. d) Repita los apartados b) y c) para una temperatura de 600 K. e) Repita los apartados b) y c) para una temperatura de 150 K. f) ¿Qué le dicen estos resultados acerca de la forma de la distribución en función de la temperatura?
Solución b) 0,042 N; c) $2,94\cdot10^{-21}$ N; d) 0,0297 N, $2.08\cdot10^{-21}$ N; e) 0,0595N, $4,15\cdot10^{-21}$ N

8. Para 1.00 mol de CH_4(g) a 0 °C y 1 atm, estimar el número de moléculas cuya velocidad esté en el rango 90,000 m/s a 90,002 m/s. Dato: masa molar 16,04 g/mol. Solución $1,4\cdot10^{17}$.

9. Deduce que el flujo Φ, número de moléculas que golpean la superficie del recipiente que contiene el gas por unidad de área y unidad de tiempo, viene dado por

$$\Phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

10. Determina el flujo de moléculas que hay en un recipiente que contiene N_2 gas a 1 atm y 0 °C.
Solución $3\cdot10^{27}$ $m^{-2}s^{-1}$.

11. El flujo de neutrones térmicos en el núcleo de un reactor nuclear es 4 10^{16} $m^{-2}s^{-1}$ ¿Cuál es la densidad molecular de los neutrones? ¿Cuál es su presión parcial? La distribución de velocidades es maxweliana a una temperatura de 300 K. Masa neutrón: $1.6749\cdot10^{-27}$ kg. Solución: $6,37\cdot10^{13}$ moléculas·m^{-3}, $2,64\cdot10^{-7}$ Pa

12. Calcular la presión de vapor del Cesio (Cs) a 500 °C si en un experimento de efusión a esa temperatura se midió una pérdida de masa de 385 mg por un orificio de 0,50 mm de diámetro en un tiempo de 100 s. Nota considera que no hay pérdida de la presión en el horno durante el experimento. Dato: masa molar 132,905 g/mol. Solución $1,1\cdot10^4$ Pa

13. Una célula de efusión tiene un orificio circular de diámetro de 2,50 mm. Si la masa molar del sólido es de 260 g mol^{-1} y su presión de vapor es 0,835 Pa a 400 K ¿Cuál será la pérdida de masa del sólido después de 2,00 horas? Solución 0,104 g

14. El número inicial de moléculas de gas contenidas en un recinto de volumen V es N_0 ¿Cuál será el número de moléculas que quedan al cabo de un tiempo t si en el recinto existe un pequeño orificio de superficie S? La temperatura del recinto es T, y la masa de la molécula es m. Determinar asimismo la expresión de la variación de la presión con respecto del tiempo.

Solución $N=N_0 \exp\left(-\frac{St}{4V}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}\right)$, $p=p_0 \exp\left(-\frac{St}{4V}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}\right)$

15. El aire seco tenía en 2007 una fracción molar de CO_2 de 0,00038 (comparada con 0,00032 en 1965). Calcula la masa total de las moléculas de CO_2 que golpean con 1 cm^2 de una hoja verde en un segundo en aire seco a 25 °C y 1,00 atm. Dato: masa molar 44,01 g/mol
Solución 6,5 mg.

16. En un líquido en equilibrio con su vapor, la velocidad de evaporación de las moléculas del líquido es igual a la de condensación de las moléculas del gas. Una hipótesis razonable es que cada molécula de vapor que colisiona con la superficie del líquido condensa (pasa al estado líquido). Usando esta hipótesis para octoil, $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$ cuya presión de vapor es 0,010 torr a 393 K, calcula el número de moléculas de vapor que golpean en 1 cm^2 de la superficie en un segundo y la masa que se evapora de la fase líquida.
Solución $8{,}9\cdot10^{17}$; $5{,}8\cdot10^{-4}$ g.

17. Un recinto de volumen 0,08 litros contiene 0,65 mg de neón (masa molar 20,20 g/mol) a una presión de 1 kPa. Suponiendo que se verifican las hipótesis de la teoría cinética de los gases determinar a) La velocidad cuadrática media de las moléculas, b) La energía promedio de las moléculas, c) La energía interna total del gas, d) El número de choques de las moléculas por minuto en 1 cm^2 de pared.
Solución: 608 m/s, $6{,}2\cdot10^{-21}$ J/molécula, 0,12 J, $2\cdot10^{21}$ colisiones/min.

18. Un recipiente con un volumen interno de 22 m^3 fue perforado, formándose un orificio de radio 0,050 mm. Sabiendo que inicialmente contenía N_2 gas a una presión de 122 kPa y su temperatura es 293 K, determinar el tiempo que tarda en bajar la presión hasta 105 kPa. ¿Qué número de partículas ha perdido el contenedor en ese tiempo? ¿Cuál es la masa de gas perdida? Suponer que la presión externa es nula. Masa molar de N_2 28,013 g/mol.

$$f(n) = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2}\,dx$$

n par	f(n)	n impar	f(n)
0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$	1	$\frac{1}{2a}$
2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$	3	$\frac{1}{2a^2}$
4	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$	5	$\frac{1}{a^3}$
6	$\frac{15}{16}\sqrt{\frac{\pi}{a^7}}$	7	$\frac{3}{a^4}$

tema 8. boletín 1. (están desordenados)

1. calcula la velocidad más probable, la velocidad media y la velocidad cuadrática media de las moléculas a 20°C y 50°C.

• velocidad más probable: $V_{mp} = V_m = \sqrt{\frac{2RTNA}{M_{H_2}NA}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{M}}$

$k_B = \frac{R}{NA}$.

$$V_{m20} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8'31\,(20+273)}{2 \cdot 10^{-3}}} = \boxed{1555'0\ m/s}$$

M: masa de una molecula $\frac{2g}{1mol} \cdot \frac{1mol}{6'022 \cdot 10^{23}\ 1molec} = \frac{M_{H_2}}{NA}$.

M_{H_2}: masa molecular

$$V_{m50} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8'31\,(50+273)}{2 \cdot 10^{-3}}} = \boxed{1632'64\ m/s}$$

• velocidad media: $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8\,R/NA\,T}{M_{H_2}\,NA\,\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{M_{H_2}\pi}}$

$\langle V_{20} \rangle = 1754'64\ m/s$

$\langle V_{50} \rangle = 1842'23\ m/s$

• velocidad cuadrática media $V_{cu} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$V_{cu20} = 1904'49\ m/s$

$V_{cu50} = 1999'56\ m/s$

3. calcula para un gi, la expresión del valor medio de la componente x de ~~su~~ velocidad de sus partículas tal que sea >0.

Aplícalo a $T = 500^\circ C = 773'15 K$ $M_{Cs} = 132'9$ g/mol

$N/2$: solo parte positiva.

valor medio: $\langle v_x \rangle = \frac{2}{N}\int_0^\infty v_x \, dN_{vx} \rightarrow \langle v_x \rangle = \frac{dV_x \, dN_{vx}}{dN_{vx}}$

$v > 0$

$$\int_0^\infty dN_{vx} = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} N \int_0^\infty e^{-Bv_x^2} dv_x = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2} N \sqrt{\frac{\pi}{B}} = \frac{N}{2}$$

$$\int_0^\infty v_x \, dN_{vx} = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} N \int_0^\infty v_x e^{-Bv_x^2} dv_x = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} N \frac{1}{2B} = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi B}}$$

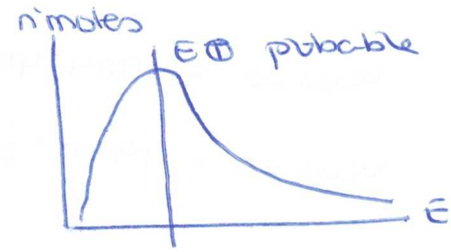
$$\langle v_x \rangle = \frac{N/2 \cdot 1/\sqrt{\pi B}}{N/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \Rightarrow$$

$$\langle v_{x\,Cs} \rangle = \sqrt{\frac{2 \cdot 8'31 \cdot 773'15}{\pi \cdot 132'9 \cdot 10^{-3}}} = 175'48 \text{ m/s}$$

6. Energía más probable y la energía promedio de moléculas monoatómicas de un gi a T, V. ¿Energía gas? ¿C_v?

$$\frac{dN_E}{dN} = F(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(k_BT)^{-3/2} E^{1/2} e^{-E/k_BT} dE \rightarrow$$

$$\rightarrow \underbrace{\frac{dN_E}{dE} = N \frac{2}{\sqrt{\pi}}(k_BT)^{-3/2} e^{-E/k_BT} \cancel{dE} E^{1/2}}_{\text{ley de distribución de la energía de traslación}}$$



Em: máximo de esa función

$$\frac{d}{d(E/k_BT)}\left(\frac{dN_E}{dE}\right) = k_BT \frac{d}{dE}\left(\frac{dN_E}{dE}\right) = 0 \rightarrow \boxed{E_m = \frac{1}{2}k_BT}$$

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E F(E) dE = \frac{3}{2}k_BT.$$

4. calcula expresión de la E asociada a $\langle v_x^2 \rangle$

$$\bar{E}_x = \frac{1}{N}\int \frac{1}{2} m v_x^2 \, dN_{vx} = \frac{1}{2} m \bar{v}_x^2$$

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{N}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \, dN_x = \sqrt{\frac{B}{\pi}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-Bv_x^2} dv_x}_{= \sqrt{\frac{\pi}{B}}}$$

$$\left[\frac{dN_{vx}}{N} = \underset{\sqrt{\frac{B}{\pi}}}{\underset{\parallel}{A}} e^{-Bv_x^2} dv_x \;\rightarrow\; dN_{vx} = N\sqrt{\frac{B}{\pi}} e^{-Bv_x^2} dv_x . \right.$$

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{2B} = \frac{k_B T}{m}$$

$$\bar{E}_x = \frac{1}{2} m \frac{k_B T}{m} = \frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{3} \bar{E}$$

6. energia del gas: nº molec $\cdot \langle E \rangle \Rightarrow U = N\langle E \rangle$

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} Rn$$

8. 1 mol CH_4 a 0ºC y 1 atm, calcula Nº de moléculas con velocidad entre 90'000 m/s y 90'002 m/s $M = 16'04$ g/mol

$$\frac{dN_{v_1 \to v_2}}{N} = \frac{dN_{0 \to v_2}}{dN} - \frac{dN_{0 \to v_1}}{N}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{dN_{0 \to v_1}}{N} &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} x_1 e^{-x_1^2} + erf(x_1) \\ \frac{N_{0 \to v_2}}{N} &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} x_2 e^{-x_2^2} + erf(x_2) \end{aligned}\right\}$$

$$\uparrow$$

$$\text{calculo} = N_{0 \to v} = N\left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^v v^2 e^{-Bv^2} dv$$

$$\text{c.d.v.}\ \frac{v}{v_m} = x \qquad N_{0 \to v} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^x x^2 e^{-x^2} dx = -\frac{x}{2} e^{-x^2} + \frac{1}{2}\int_0^x e^{-x^2} dx$$

$$B = \frac{1}{v_m^2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{-1} \qquad N_{0 \to v} = N\left[ferr(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2}\right]$$

$$\frac{N_{v_1 \to v_2}}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x_2 e^{-x_2} - \cancel{e}\, x_1 e^{-x_1}\right) + \left[erf(x_2) - erf(x_1)\right]$$

$$v_m = \sqrt{\frac{1}{B}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 532'15 \text{ m/s}.$$

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{v_1}{v_m} = \frac{90}{532'1\ldots} = 0'1691252 \\ x_2 &= \frac{v_2}{v_m} = \frac{90'002}{532'1\ldots} = 0'1691290 \end{aligned}\right\} \begin{aligned} erf(x_1) &= 0'18903333 \\ erf(x_2) &= 0'18903730. \end{aligned}$$

$$\frac{N_{v_1 \to v_2}}{N} = N \frac{-2}{\sqrt{\pi}}\left[x_2 e^{-x_2} - x_1 e^{-x_{21}}\right] + erf(x_1) + erf(x_2) \to$$

$\uparrow$ $6'022 \cdot 10^{23}$

$$\Rightarrow \boxed{N_{v_1 \to v_2} = 1'46 \cdot 10^{17} \text{ molec}}$$

9. Deduce el flujo ϕ, numero de moleculas q capea la sup del recipiente por unidad de area y tiempo.

$$\phi = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v\rangle = \frac{1}{4}\frac{P}{k_BT}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi k_BTM}}$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{N_A P}{RT} = \frac{P}{k_BT}$$

10. ϕ con N_2 a 1atm y 0°C.

$$\phi = \frac{101300}{\sqrt{2\pi \, {}^{8'31}/_{6'022\cdot 10^{23}} \; 273'15 \cdot 28\cdot 10^{-3}/6'022\cdot 10^{23}}} = 3'052\cdot 10^{27}\ {}^{1}/_{m^2 s}$$

11. $\phi = 4\cdot 10^{16}\ \frac{1}{m^2 s}$, cual es la P molecular? ¿P parcial?

distribución de velocidades maxwelliana $T = 300k$

masa: $1'6749\cdot 10^{-27}$ kg.

$$\phi = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v\rangle \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{\phi\cdot 4}{\langle v\rangle}$$

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m N_A}}$$

$$\frac{N}{V} = \phi\cdot 4\sqrt{\frac{\pi m N_A}{8RT}} = 6'37\cdot 10^{13}\ \text{molec}/m^3$$

$$p = \phi\sqrt{2\pi k_BTM} = \phi\sqrt{2\pi T m\, R/N_A} = 2'64\cdot 10^{-7}\ Pa.$$

12. calcula p del celsio a 500°C. si hay una perdida de masa de 385mg por un orificio de 0'5mm en 100s. $M = 132'905\ \frac{g}{m}$

efusión $\frac{dm}{dt} = \frac{dm^{esc}}{dt} = \frac{pMA}{\sqrt{2\pi MRT}} \Rightarrow p = \frac{m^{esc}\sqrt{2\pi MRT}}{\Delta t\, M A} =$

$$= \frac{385\cdot 10^{-3}\sqrt{2\pi\cdot 132'905\cdot 10^{-13}\cdot 8'31\cdot 773}}{100\cdot 132'905\cdot 10^{-13}(0'25\cdot 10^{-3})^2\pi} = 10\,810\ Pa$$

13. orificio de $d = 2'50mm$ $m = 260\ g/mol$. P

presión vapor: $0'835Pa$ a $400K$.

calcula m^{esc} $\Delta t = 2horas$.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm^{esc}}{dt} = \frac{PMA}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

$A = \pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 = \pi\, 1'25\cdot 10^{-3}\ m^2$

$M = 260\cdot 10^{-3}\ kg/mol$

$P = 0'835Pa$

$\Delta t = 2\cdot 3600\ s$

$T = 400K$

$$m^{esc} = \frac{0'835\cdot 260\cdot 10^{-3}\cdot \pi\cdot 1'25\cdot 10^{-3}\cdot 2\cdot 3600}{\sqrt{2\pi\cdot 260\cdot 10^{-3}\cdot 8'31\cdot 400}} \Rightarrow$$

$\Rightarrow m^{esc} = 1'041\cdot 10^{-4}\ kg \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{m^{esc} = 0'1041g}$

14. El n inicial de moléculas de gas en V es No.

N moleculas tras un Δt si hay un orificio de sup S.

T_c y masa m. calcula ΔP.

$$N = N_0 - N^{esc} \Rightarrow \frac{dN}{dt} = -\frac{dN^{esc}}{dt}$$

$$\frac{dN^{esc}}{dt\,dA} = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v\rangle = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \Rightarrow \frac{dN^{esc}}{dt} = \frac{SN}{4V}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} = -\frac{dN}{dt} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dN}{N} = -\int_{t_0=0}^{t}\frac{S}{4V}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}\,dt \Rightarrow \ln\frac{N}{N_0} = -\frac{St}{4V}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$

$PV = nRT \Rightarrow P_0V = RT\frac{N_0}{N_A}$

$P_fV = RT\frac{N_f}{N_A}$

~~$P_fN_f = P_0V$~~

$$\frac{P_0}{P_f} = \frac{N_0}{N_f} \Rightarrow \ln\frac{N}{N_0} = \ln\frac{P}{P_0}$$

$$P = P_0\exp\left[-\frac{St}{4V}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}\right]$$

$$N = N_0\exp\left[-\frac{St}{4V}\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}\right]$$

15 $X_{CO_2} = 0'00038$. calcula la masa que golpean $1\,cm^2$ en 1s a 25°C y 1atm. $M = 44'01\,g/mol$

$$\frac{dN^{col}}{dA\,dt} = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v\rangle = \frac{1}{4}\frac{PN_A}{RT}\sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} \Rightarrow$$

$$X_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_T}$$

$$\Rightarrow N^{col} = \frac{1}{4}\Delta t \cdot A\,\frac{PN_A}{RT}\sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N^{col} = \frac{\Delta t \cdot A\,N_A\,X_{CO_2}P}{\sqrt{2\pi RTM}} \Rightarrow N^{col} = 8'85\cdot 10^{19}\,\frac{cols}{cm^2\cdot s}$$

$$M\ total = \frac{N^{col}}{N_A}M = 6'47\cdot 10^{-3}\,g = \boxed{6'47\,mg}$$

2. · promedio de las comp cartesianas es nulo.

$$B = \frac{m}{2k_BT}$$

$$\frac{dN_{v_x}}{dN} = Ae^{-Bv_x^2}dv_x = \sqrt{\frac{B}{\pi}}\,e^{-Bv_x^2}dv_x$$

$$\langle v_x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x)\,dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x\left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Bv_x^2}\,dv_x =$$

$=$

tenemos que comprobar: $\int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-Bv_x^2}\,dv_x = 0$

sabemos que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2}dx = 2\int_0^{\infty} x^{2n}e^{-ax^2}dx$$

es par

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n-1}e^{-ax^2}\,dx = 0$$

qed.

1. El recorrido libre medio de las moléculas de nitrógeno a 0 °C y 780 mm de Hg es de $9{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm. ¿Cuál será su valor si manteniendo constante la temperatura la presión se reduce a 10^{-6} mm de Hg? Masa molar 28,013 g/mol. Solución 74 m.

2. La mejor bomba de vacío puede generar un vacío de 1 nTorr. A 25°C y a esta presión suponiendo que el aire está compuesto de moléculas de N_2 con un diámetro de colisión de 395 pm, calcula (a) la velocidad media de las moléculas, (b) el recorrido libre medio, (c) la frecuencia de las colisiones. ¿Cuántas moléculas existirán en un mol de N_2 gas que posean un recorrido entre colisiones mayor que 3 veces su recorrido libre medio? Datos: masa molar 28,013 g/mol. Solución 474,8 m/s, 44625 m, 0,0106 s^{-1}.

3. Deducir las expresiones de la viscosidad, la conductividad térmica y la autodifusión en función de la temperatura teniendo en cuenta que la última colisión en un plano paralelo a z, se realiza en promedio a una distancia de dos tercios el recorrido libre medio.

4. Determina la viscosidad del hidrógeno (H_2) a 27 °C y presión atmosférica sabiendo que su diámetro molecular es 2,74 Å. Masa molar 2,016 g/mol. Solución $5{,}92 \cdot 10^{-6}$ decapoises.

5. Calcula el coeficiente de autodifusión, la viscosidad y la conductividad térmica del N_2 a 298,15 K y una atmósfera, sabiendo que el recorrido libre medio en esas condiciones es $6{,}65 \cdot 10^{-8}$ m. Datos: masa molar 28,013 g/mol. Solución, $1{,}052 \cdot 10^{-5}$ m^2/s, $1{,}20 \cdot 10^{-5}$ Pa·s, 0,0089 $JK^{-1}m^{-1}s^{-1}$

6. La conductividad térmica del hidrógeno es siete veces mayor que la del nitrógeno a 0 °C. ¿Qué relación existe entre sus diámetros moleculares? Solución $d(H_2)=0{,}72d(N_2)$

7. Bajo condiciones idénticas de presión y temperatura, el coeficiente de difusión del He (masa molar 4 g/mol) es aproximadamente cuatro veces mayor que el del argón (masa molar 39,948 g/mol.). Determina la relación entre las secciones eficaces. Solución $\sigma(He)=0{,}79 \cdot \sigma(Ar)$

8. La conductividad térmica del Ar a 300 K y 1 atm es 0,0177 J $K^{-1}m^{-1}s^{-1}$ ¿Cuál es la sección transversal de colisión del argón suponiendo que tiene un comportamiento de gas ideal? Solución $1{,}1 \cdot 10^{-19}$ m^2.

9. La viscosidad del H_2 a 273 K at 1 atm es 84 µP. Determina las viscosidades del D_2 and HD. Solución 119 µP y 103 µP.

10. Teniendo en cuenta que la viscosidad del Ar es 223 µP a 293 K y 1 atm, ¿cuál es el coeficiente de difusión y la conductividad térmica? ¿Cuál es la conductividad del neón bajo estas mismas condiciones (la sección eficaz del Ar es 1,5 veces la del Ne)? Masa molar 20,1797 g/mol. Solución $1{,}34 \cdot 10^{-5}$ m^2s^{-1}, $6{,}96 \cdot 10^{-3}$ $JK^{-1}m^{-1}s^{-1}$, $1{,}47 \cdot 10^{-2}$ $JK^{-1}m^{-1}s^{-1}$.

11. Calcular el flujo de energía debido a un gradiente de temperatura del 3,5 K m^{-1} en una muestra de hidrógeno en la cual la temperatura media es 260 K (capacidad calorífica molar 20,52 $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$, sección eficaz 0,27 nm^2). Masa molar 2,016 g/mol. Solución 0,17 $J \cdot m^{-2}s^{-1}$

12. Calcula la viscosidad del benceno vapor a (a) 273 K, (b) 298 K, (c) 1000 K. Utiliza σ = 0,88 nm^2 (masa molecular 78,12 g/mol). Solución 0,95 10^{-5} $kg \cdot m^{-1}s^{-1}$, 0,99 10^{-5} $kg \cdot m^{-1}s^{-1}$, 1,81 10^{-5} $kg \cdot m^{-1}s^{-1}$

13. Calcular las conductividades térmicas de (a) neón (masa molar 20,1797 g/mol), (b) nitrógeno (masa molar 28,013 g/mol.) a 300 K y 15 mbar. Cada gas está confinado en un recipiente cúbico de lado 15 cm, una de cuyas paredes está a 305 K y la opuesta a 295 K. ¿Cuál es la velocidad del flujo de energía térmica desde una pared a otra? K (secciones eficaces 0,24 nm^2 (Ne), 0,43 nm^2 (N_2)). Solución 0,114 $W \cdot m^{-1}K^{-1}$ 0,009 $W \cdot m^{-1}K^{-1}$

14. Calcula la constante de difusión del nitrógeno a 25°C y (a) 10,0 Pa, (b) 100 kPa, (c) 15,0 MPa. Si un gradiente de presión de 0,20 bar m^{-1} en cada una de las condiciones se establece en una tubería, ¿cuál es el flujo del gas debido a la difusión? El diámetro molecular del nitrógeno es 1,88 Å y la masa molar 28,013 g/mol. Solución 0,107 m^2/s, $1,07 \cdot 10^{-5}$ m^2/s, $7,13 \cdot 10^{-8}$ m^2/s, 0,87 $molm^{-2}$ s^{-1} $8,7 \cdot 10^5$ $molm^{-2}$ s^{-1} $5,8 \cdot 10^{-7}$ $molm^{-2}$ s^{-1}.

15. Calcula la conductividad térmica, la viscosidad y el coeficiente de difusión a 300 K y 10^{-3} atm para argón e hidrógeno. a) Si en experimentos independientes cada gas se introduce en un recipiente cúbico de lado 10 cm, una de cuyas paredes está a 303 K y la opuesta a 297 K, ¿cuál es la velocidad del flujo de energía térmica desde una pared a otra, para cada uno de los gases? b) Si en experimentos independientes cada gas se somete a un gradiente de presión de 0,10 atm cm^{-1} en una tubería a 300 K, ¿Cuál es el flujo del gas debido a la difusión? Datos: secciones eficaces, 0,36 nm^2 (Ar) y 0,27 nm^2 (H_2); masas molares, 39,948 g/mol (Ar) y 2,016 g/mol (H_2). Solución $5,41 \cdot 10^{-3}$ $J \cdot m^{-1}$ K^{-1} s^{-1} $0,0535 \cdot 10^{-3}$ $J \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$, $1,73 \cdot 10^{-5}$ Pa·s, $5,19 \cdot 10^{-6}$ Pa·s, 0,0107 m^2/s, 0,0633 m^2/s, $3,246 \cdot 10^{-3}$ J/s, 0,0321 J/s $2,62 \cdot 10^{24}$ moléculas/m^2·s, $1,55 \cdot 10^{25}$ moléculas/m^2·s.

16. Para un gas en unas ciertas condiciones el recorrido libre medio es 0,001 m. ¿Cuántas moléculas existirán en un mol de gas que posean un recorrido entre colisiones mayor que 0,002 m? Solución $8,13 \cdot 10^{22}$ moléculas.

17. a) Calcula la conductividad térmica del argón a 300 K y 1,0 mbar. El gas está en un recipiente cúbico de lado 10 cm, una de cuyas paredes está a 305 K y la opuesta a 295 K. b) ¿Cuál es flujo de energía térmica? c) ¿Cuál es calor que se transfiere por minuto entre estas paredes? Masa molar del argón 39,948 g/mol. Radio molecular del argón 1,74 Å.

18. Calcula la constante de autodifusión del argón a 25 °C y 100 kPa. Si se establece en una tubería un gradiente de presión de 0,10 atm cm^{-1} ¿cuál es el flujo del gas debido a la difusión? Masa molar del argón 39,948 g/mol. Radio molecular 1,74 Å.

tema 9

1. El recorrido libre medio de las moléculas de nitrógeno a 0°C y 780 mmHg es de $9'7\cdot10^{-6}$ cm.

¿cuál será el valor si $p = 10^{-6}$ mmHg?

$P_1 = 103965'8$ Pa

$P_2 = 1'33\cdot10^{-4}$ Pa

$T = 273'15$ K

$\lambda = 9'7\cdot10^{-10}$ m

$$\lambda = \frac{\langle v\rangle}{z_1(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma n} = \cancel{\frac{V}{N}\frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \cancel{\frac{RT}{N\pi d^2}} = \lambda p = cte$$

gas ideal $pV = nRT$

gas monocomponente: $\lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{\langle v_1\rangle}{z_1} = \frac{\langle v\rangle}{\sqrt{2}\,\sigma n_1 \langle v\rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma n} =$

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sigma p} = \frac{RT}{PN_A\sigma p} \Rightarrow \lambda p = cte \Rightarrow \lambda_1 P_1 = \lambda_2 P_2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \lambda_2 = \lambda_1 \frac{P_1}{P_2} = \boxed{75'7\text{ cm}}$$

$$\frac{N}{V} = n = \frac{P}{k_B T} = \frac{PN_A}{RT} = \frac{N}{V}$$

2. Bomba de vacío: 1n Torr. A 25°C. Aire: N_2: diámetro de colisión 395 pm. calcula:

a) velocidad media.

$p = 1'33\cdot10^{-7}$ Pa

$T = 298'15$ K

$d = 395\cdot10^{-12}$ m

a) $$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8\cdot8'31\cdot3298}{\pi\cdot28'013\cdot10^{-3}}} = 474'5\text{ m/s}$$

b) λ $$\lambda = \frac{\langle v\rangle}{z_1} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\pi d^2}\frac{V}{N} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\pi d^2}\frac{RT}{PN_A} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\pi(395\cdot10^{-12})^2}\frac{8'3145\cdot298'15}{1'33\cdot10^{-7}\cdot6'022\cdot10^{23}} = 44'650\text{ km}$$

c) ~~~~ frecuencia de las colisiones: $z_1(1) = \sigma n\sqrt{2}\langle v\rangle \Rightarrow$

$$\Rightarrow z_1(1) = \pi d^2\frac{N}{V}\sqrt{2}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \pi d^2\sqrt{2}\,pN_A\sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} = 0'0106\text{ s}^{-1}.$$

$$\frac{N}{V} = \frac{PN_A}{RT}.$$

d) $n = 1$ mol , $r = 3\lambda$ $\Big\}$ $N = N_0 e^{-r/\lambda} = N_0 e^{-3} \Rightarrow N = \cancel{n} N_A e^{-3} = \dfrac{N_A}{e^3} \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{N = 2'998 \cdot 10^{22} \text{ molec}}$

4. Determina la viscosidad del hidrogeno a 27°C y p = 1atm, sabiendo que su d = 2'74 Å. M = 2'016 g/mol

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\sigma} \langle v \rangle = \frac{1}{\cancel{\sqrt{3}}3\sqrt{2}} \frac{m}{\pi d^2} \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{M/N_A}{\pi d^2} \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{1}{N_A \cancel{R} \pi d^2} \sqrt{\frac{8RTM}{\cancel{M}\pi}} = 5'92 \cdot 10^{-6} \text{ Pa·s}.$$

5. Calcula el coef de autodifusión, viscosidad y conductividad térmica del N_2 a 298'15K y 1atm. $\lambda = 6'65 \cdot 10^{-8}$ m

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \sigma}$$

- coef de difusión

$$D = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{1}{n \pi d^2} \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi M}} = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \lambda \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1'052 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

- viscosidad

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\pi d^2} \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi M}} = \frac{1}{3} m \lambda \langle v \rangle n = \frac{1}{3} \frac{M}{N_A} \lambda \frac{P N_A}{RT} \langle v \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{1}{3} \lambda \frac{MP}{RT} \langle v \rangle = 1'205 \cdot 10^{-5} \text{ Pa·s}.$$

- conductividad

$C_v = \frac{5}{2} R$

$$K = \frac{2}{3} \frac{C_v}{N_A n\, d^2} \sqrt{\frac{k_BT}{\pi M}} = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \frac{C_v}{N_A} = \frac{1}{3} \frac{5}{2} R \lambda \langle v \rangle \frac{P}{RT} \Rightarrow$$

$n = \frac{PN_A}{RT}$

$\Rightarrow K = 0'0089$ J/msK $= K$

6 la conductividad térmica del hidrógeno es 7 veces mayor que la del nitrogeno a 0°C. Relación entre sus diametros.

$T = 273\,K$

$M_{H_2} = 2\,g/mol$

$M_{N_2} = 28\,g/mol$

$K_{H_2} = 7K_{N_2}$

$$K = \frac{2}{3}\frac{C_v}{N_A \pi d^2}\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

$$\frac{K_{H_2}}{K_{N_2}} = 7 = \frac{d_{N_2}^2}{d_{H_2}^2}\frac{\sqrt{M_{N_2}}}{\sqrt{M_{H_2}}} \Rightarrow \frac{d_{N_2}}{d_{H_2}} = \sqrt{7}\left(\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}}\right)^{1/4}$$

$$\boxed{d_{H_2} = 0'73\, d_{N_2}}$$

8. la conductividad térmica del Ar a 300K y 1atm es $0'0177\,\frac{J}{Kms}$ cual es la sección transversal?

$$K = \frac{1}{3} n \lambda \frac{C_v}{N_A}\langle v\rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{3}\cancel{n}\frac{1}{\sqrt{2}\sigma\cancel{n}}\frac{C_v}{N_A}\sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} = \frac{2}{3}\frac{C_v}{N_A\sigma}\sqrt{\frac{RT}{M\pi}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{2}{3}\frac{C_v}{N_A K}\sqrt{\frac{RT}{\pi M}} = \cancel{\frac{2}{3}}\cancel{\frac{3}{2}}R\frac{1}{N_A K}\sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \Rightarrow \boxed{\sigma = 1'0997\cdot 10^{-19}\,m^2}$$

10. viscosidad del Arg $= 223\,\mu P$ a $T = 293$ y 1atm. cual es el coef de difusión y la conductividad térmica

$\eta = 22'3\cdot 10^{-6}\,Pa$.

$T = 293\,K$

$P = 101300$

$M = 39'948\cdot 10^{-3}\,\frac{kg}{mol}$

$\eta = \frac{1}{3} m n \lambda \langle v\rangle$

$K = \frac{1}{3} n \lambda \frac{C_v}{N_A}\langle v\rangle$

$D = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle$

• Difusión

$$D = \eta\frac{N_A}{M}\frac{N}{V} = \eta\frac{RT}{PN_A}\frac{N_A}{M} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow D = \frac{RT}{PM}\eta = \boxed{1'34\cdot 10^{-5}\,\frac{m^2}{s}}$$

$$K = \eta\frac{2\cdot 3\sqrt{2}}{3\sqrt{8}}\frac{C_v}{M} = \eta\frac{C_v}{M} = \eta\frac{3}{2}\frac{R}{M} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{K = 6'96\cdot 10^{-3}\,\frac{J}{mSK}}$$

$K_{NEÓN}$ $\sigma_{Ar} = 1'5\, \sigma_{Neón}$.

$$\frac{\cancel{K_{Neón}}}{\cancel{K_{Ar}}} = \cancel{\frac{1}{3}} \frac{C_V}{N_A} \qquad \frac{N}{V} = \frac{PN_A}{RT}$$

$$K = \frac{1}{3} n \lambda \frac{C_V}{N_A} \langle v \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{1}{\sqrt{2}\underbrace{\pi d^2}_{\sigma}} \frac{C_V}{N_A} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\frac{K_{Ne}}{K_{Ar}} = \frac{\overset{\sigma_{Ar}}{\cancel{d_{Ar}^2}}}{\underset{\sigma_{Neón}}{\cancel{d_{Ne}^2}}} \frac{\sqrt{M_{Ar}}}{\sqrt{M_{Ne}}} \Rightarrow K_{Ne} = K_{Ar}\, 1'5 \sqrt{\frac{M_{Ar}}{M_{Ne}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K_{Ne} = 6'96 \cdot 10^{-3}\, 1'5 \sqrt{\frac{39'948}{20'1797}} = 1'47 \cdot 10^{-2} \frac{J}{K m s}.$$