

Física I

Apuntes de Clase -10

MII 2024

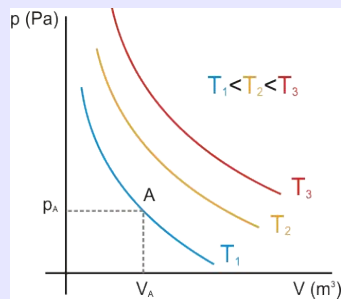
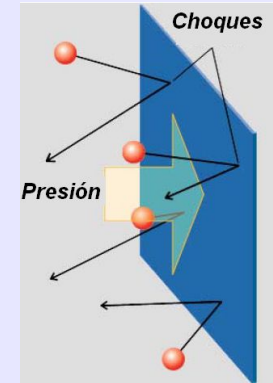
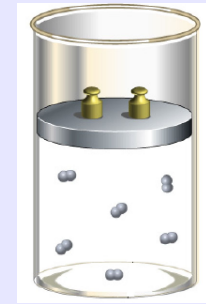
Prof. Susana Conconi

- **Modelo de gas real**
- **Procesos de transferencia de energía entre las partes de un sistema termodinámicamente aislado: Calorimetría**
- **Transformaciones de fase.**

Ya vimos el **Modelo del Gas Ideal**

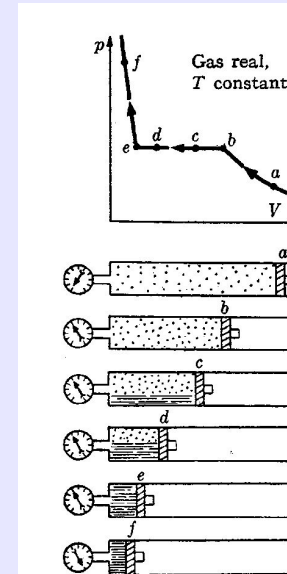
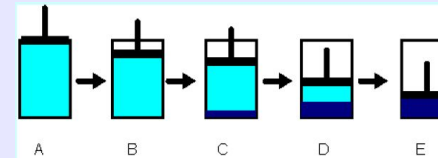
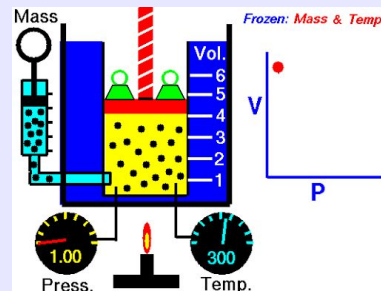
Permite describir un gas real de baja densidad

1. El numero de moléculas es muy grande, se consideran de volumen despreciable frente al volumen total del gas => masas puntuales
2. Las colisiones de las partículas son elásticas y de corta duración
3. Las partículas se mueven libremente en el espacio y obedecen las leyes de Newton
4. No existen fuerzas internas de repulsión o atracción (intermoleculares)
5. La energía cinética media de las moléculas es proporcional a la temperatura.
6. Se desprecian los efectos de la gravedad sobre cada partícula



Isotermas de un Gas ideal

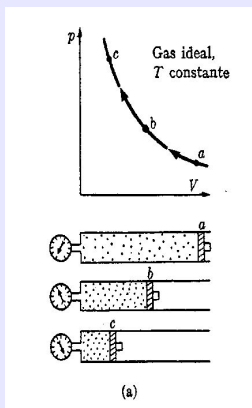
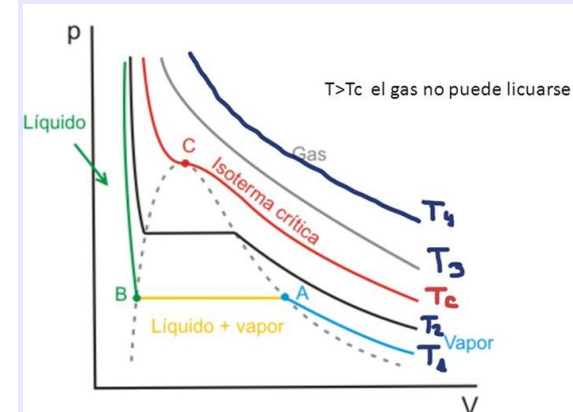
$$p = \frac{nRT_1}{V}$$



Isotermas de un gas real

Se observa que los gases reales forman una fase líquida (se licuan) a baja temperatura y elevada presión

Por encima del PUNTO CRÍTICO C (T_c),
 - No hay condensación
 - El vapor se comporta como "gas ideal".



Isotermas: todos los puntos de una misma hipérbola corresponden a estados en que el **gas ideal** se encuentra a la **misma temperatura (T cte)**

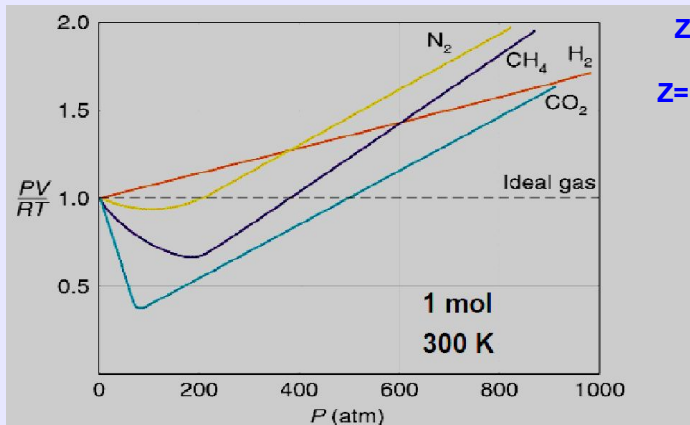
Los gases ideales **no cambian de estado** al comprimirlos

Gas Ideal vs Gas Real

Para gases ideales: $P \cdot V = n R T$ si $V/n = V_m = \text{volumen molar}$

Para 1 mol de gas ideal: $Z = \frac{P \cdot V_m}{R \cdot T} = 1$ Para toda P y T debería cumplirse

A **Presiones altas** los gases **NO** se comportan idealmente

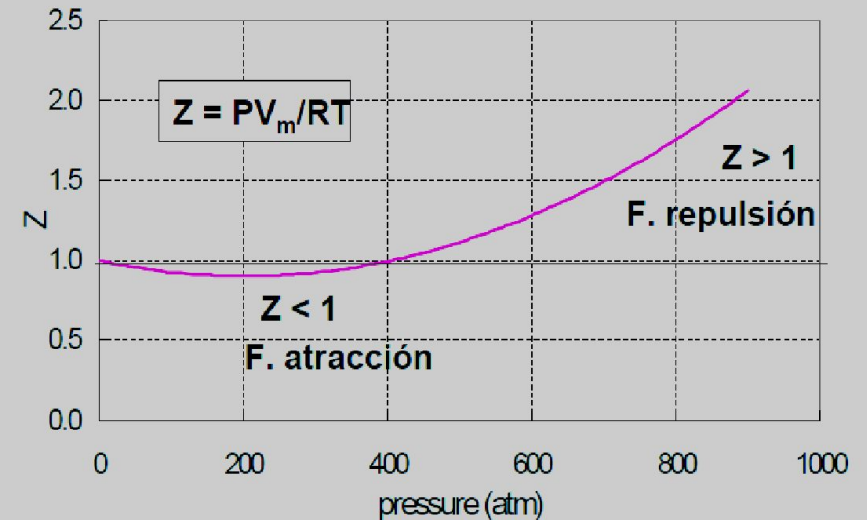


$Z = \text{factor de compresibilidad}$

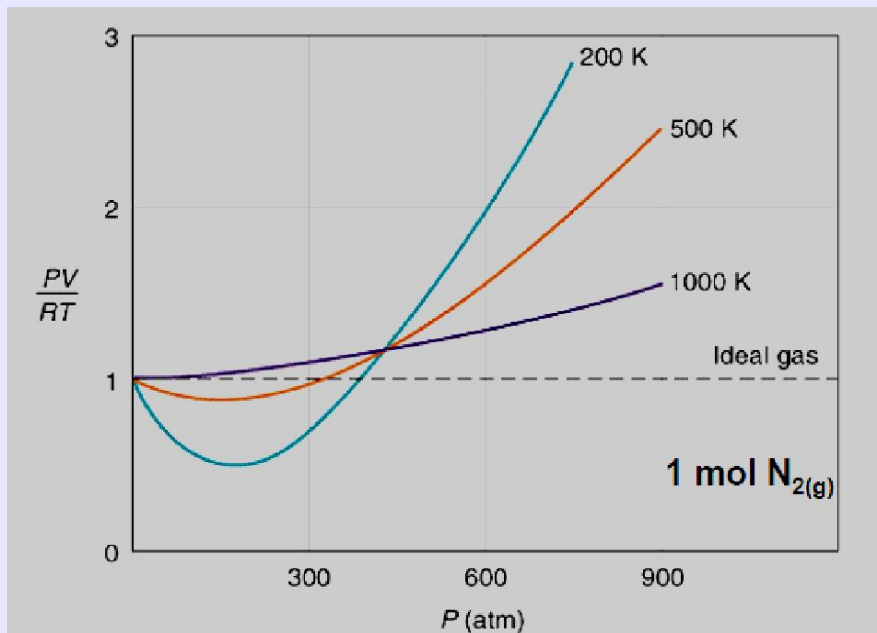
$$Z = \frac{P \cdot V_m}{R \cdot T} \neq 1 \text{ para un gas real}$$

Se observa mayor desviación con el Aumento del Peso Molecular de un gas

El Factor de Compresibilidad Mide la Desviación de la Idealidad en el Comportamiento de un Gas Real



A temperatura elevada los gases se comportan idealmente



La Ecuación de van der Waals

Las moléculas ejercen fuerzas de atracción: Las fuerzas intermoleculares disminuyen los impactos de las partículas sobre las paredes por lo tanto disminuyen la presión del gas: **La presión de un gas real es inferior a la presión de un gas ideal**

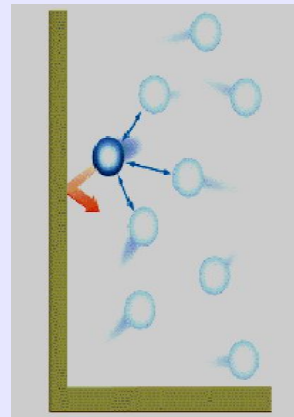
$$P_{\text{real}} < P_{\text{ideal}}$$

La disminución de la presión es proporcional a las colisiones y por lo tanto a la densidad de moléculas por unidad de volumen (n/V)

Esto puede expresarse matemáticamente como:

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{real}} + a \left(\frac{n^2}{V^2} \right)$$

Con: a constante ($\text{It}^2 \text{ atm/mol}^2$)
 n moles de gas
 V volumen del recipiente



La Ecuación de van der Waals

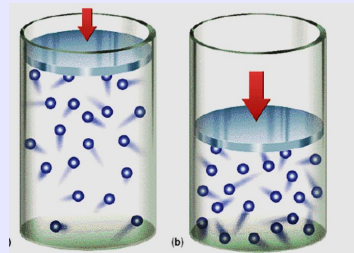
En la ecuación de estado se utiliza el “volumen libre” o volumen del recipiente no ocupado por las moléculas del gas

$$P V_{\text{ideal}} = n R T$$

A altas presiones y densidades, el volumen de las moléculas **no es despreciable**. El “volumen libre corregido” es la diferencia entre el volumen del recipiente y el volumen ocupado por las moléculas del gas y se expresa matemáticamente como:

$$V_{\text{ideal}} = V_{\text{recipiente}} - n b$$

Con **b** constante conocida como co-volumen (lt/mol)
n moles del gas



La Ecuación de van der Waals

Con ambas correcciones la ecuación de estado puede reescribirse como:

$$(P + a (n^2/V^2)) (V - n b) = n R T$$

Con

a y **b** constantes determinadas para cada gas

n moles de gas

V volumen del recipiente

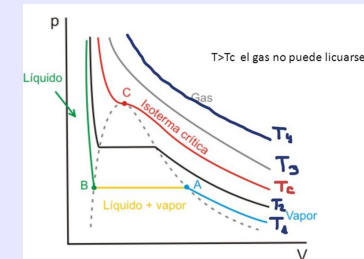
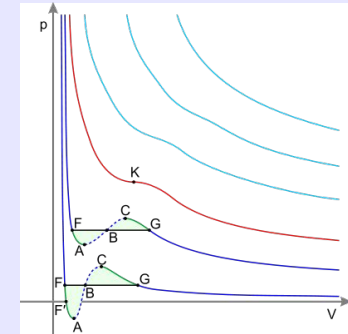
P presión

T temperatura

Las isothermas responden la expresión:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

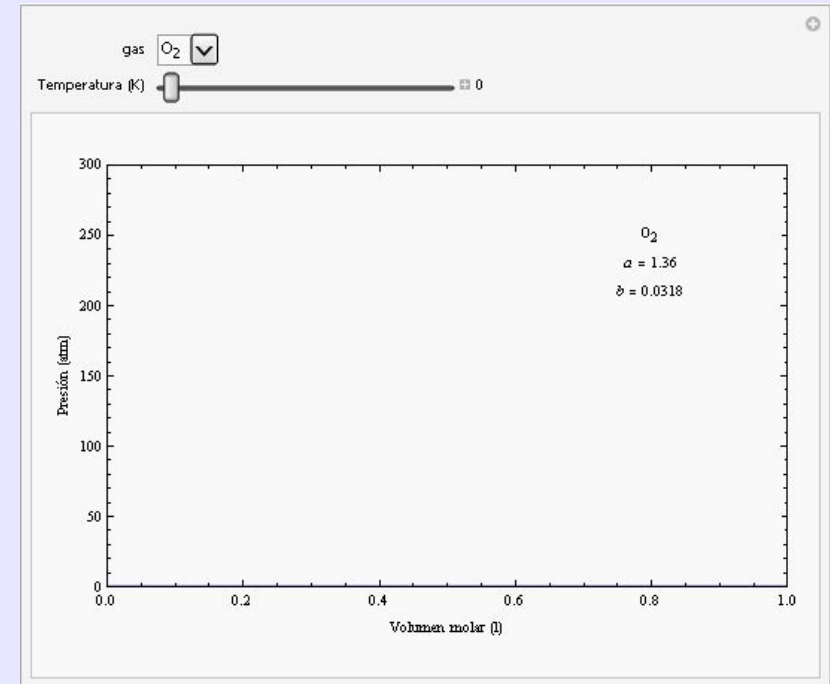
No describen bien la zona del líquido + vapor



Constantes a y b para distintos gases reales

	a	b		a	b
	(L ² bar/mol ²)	(L/mol)		(L ² bar/mol ²)	(L/mol)
NH ₃	4.225	0.03707	HCl	3.716	0.04081
Ar	1.363	0.03219	CH ₄	2.283	0.04278
C ₆ H ₆	18.24	0.1154	CH ₃ OH	9.649	0.06702
Butano	14.66	0.1226	Ne	0.2135	0.01709
CO ₂	3.640	0.04267	N ₂	1.408	0.03913
CO	1.505	0.03985	O ₂	1.378	0.03183
Cl ₂	6.579	0.05622	SO ₂	6.803	0.05636
Helio	0.03457	0.0237	H ₂ O	5.536	0.03049
H ₂	0.2476	0.02661	Xe	4.250	0.05105
HBr	4.510	0.04431			

Isoterma Oxígeno

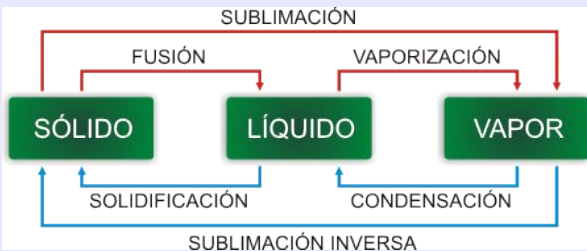


Cambios de estado

Cuando se produce un **cambio de estado**, la sustancia debe absorber o ceder una cierta cantidad de calor (Energía). Este calor será positivo (absorbido) o negativo (cedido) según el sentido de la transformación

El calor absorbido o cedido en un cambio de estado **no produce un cambio de temperatura**, ya que la energía suministrada o extraída de la sustancia se emplea en cambiar el estado de agregación de la materia. Este calor se denomina **calor latente**.

Calor latente (L) o calor de cambio de estado, es la energía absorbida o cedida por unidad de masa de sustancia al cambiar de estado.



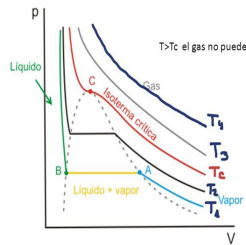
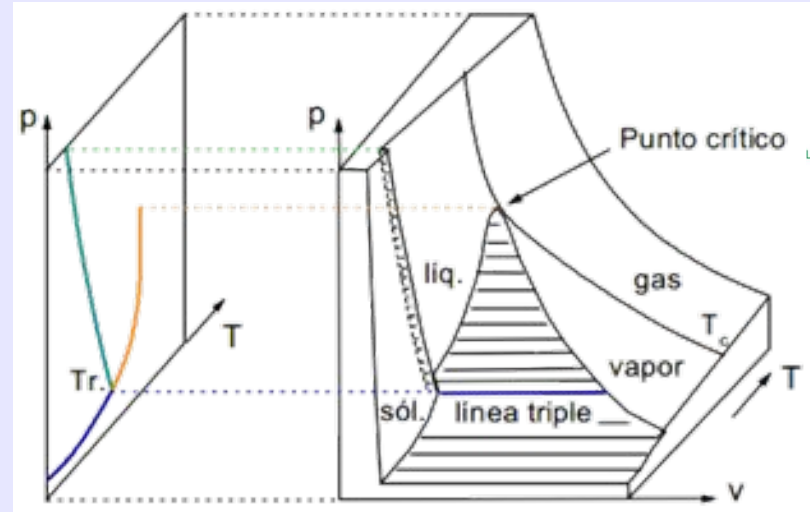
El calor latente para los procesos inversos tienen el mismo valor absoluto, pero con signos diferentes..

En el SI, el calor latente se mide en J/kg.

La cantidad de calor que absorbe o cede una cantidad m de sustancia para cambiar de fase viene dada por:

$$Q = m L$$

Diagramas de equilibrio - Cambios de estado



Las líneas continuas representan estados de equilibrio en la que pueden existir dos o más fases de dicha sustancia.

Dentro de la campana, coexisten las dos fase, líquido y vapor. El punto de la isoterma crítica en el que coexisten el líquido y el vapor se llama punto crítico.

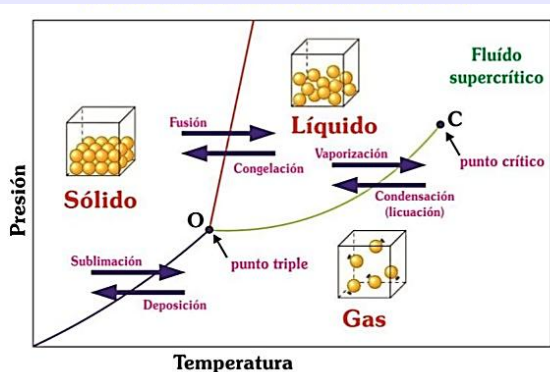


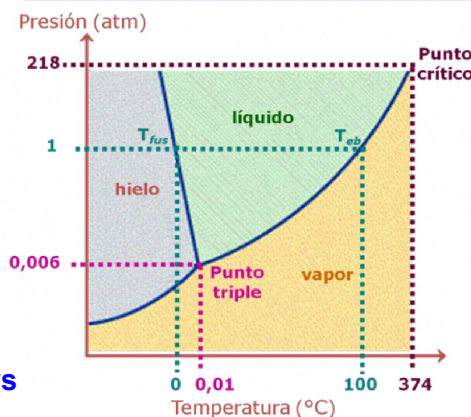
Diagrama de fases general (P vs T) para una sustancia pura

Por encima del **PUNTO CRÍTICO**,

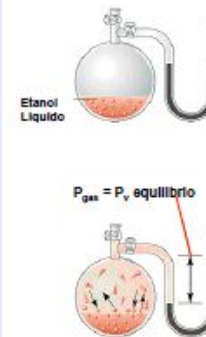
- No hay condensación
- El vapor se comporta como "gas ideal".

El **PUNTO TRIPLE** indica la presión y temperatura a la que coexisten el sólido, líquido y vapor en equilibrio.

Diagrama de fases del AGUA (P vs T)



Presión de Vapor



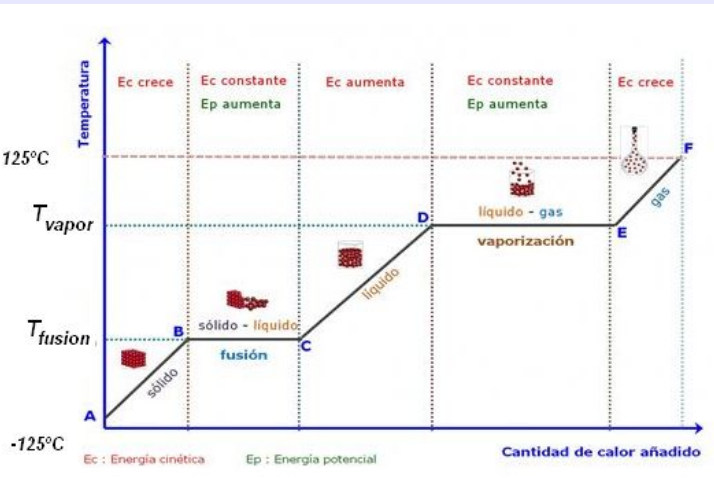
es la presión ejercida por el vapor sobre el líquido o el sólido cuando ambas fases se encuentran en equilibrio dinámico a una cierta temperatura.

Presión de Vapor y Punto de ebullición

- Un líquido entra en ebullición cuando su P_v es igual a la P externa.
- El P_{eb} se incrementa a medida que aumenta la presión.
- Para lograr que un líquido entre en ebullición: **aumentar T o bajar $P_{externa}$**
- **Punto de ebullición normal:** es el P_{eb} cuando la $P_{externa}$ es 1 atm (760 mm Hg)

Cambios de estado

Se tiene inicialmente hielo a -25°C y se lo lleva a vapor a 125°C , a Presion constante (1 atm)



Durante un cambio de estado la temperatura permanece constante. Los signos dependen del sentido de la transformación

A cada etapa le corresponde un calor propio:

Q sin cambio de estado

$$Q_p = m C_p (T_f - T_i)$$

Q con cambio de estado:

$$Q_{p \text{ cambio}} = m L_{\text{cambio}}$$

Resumiendo:

A P constante, los calores transferidos al sistema Q_p

Ya vimos que $Q_p = \Delta H$

Funcion de estado

$$\Delta U = Q - W_{\text{sist}} = Q - \int_{V_1}^{V_2} P dV = Q_P - P \int_{V_1}^{V_2} dV = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$\Delta U = U_2 - U_1$ $P = \text{cte}$

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_{H_2} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{H_1}$

Entalpía: $H \equiv U + PV \quad \rightarrow \quad Q_P = \Delta H$

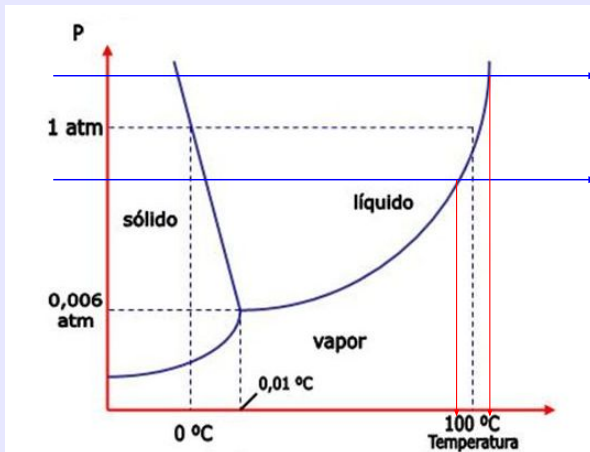
En las tablas, los calores de transformación (Q_p) y los calores latentes (L) corresponden a procesos a P constante, $\Rightarrow \Delta H$ (ΔH_{fusion} , ΔH_{vapor} ...)

Q sin cambio de estado $Q_p = m C_p (T_f - T_i)$

Q con cambio de estado: $Q_{p \text{ cambio}} = m L_{\text{cambio}}$

¿Cómo funciona la olla a presión?

¿Qué pasa cuando cocinamos en la montaña a 3000m sobre el nivel del mar?



Olla a presión:
P > 1 atm
T_{vap} > 100°C

En la montaña:
P < 1 atm
T_{vap} < 100°C

Ej: Un gramo de agua (1 cm³) se convierte en 1671 cm³ de vapor cuando hierve a presión de 1 atm. ¿Qué trabajo realiza el sistema y cuál es la variación de su energía interna durante dicho proceso? L_v = 539 cal/gr (2250 J/gr)

Se convierte 1 gr agua líq. a 100 °C y p=1atm → 1 gr agua vap. a 100 °C

La variación de volumen no es cero, de modo que el agua para evaporarse debe trabajar contra la atmósfera. Usamos el primer principio:

$$\Delta U_{\text{vap}} = Q_{\text{vap}} - W_{\text{vap}} \quad Q_v \text{ es el calor necesario para la vaporización a p cte:}$$

$$Q_{\text{vap}} = m \cdot L_{\text{vap}} = 1 \text{ gr} \cdot 539 \text{ cal/gr} = \mathbf{539 \text{ cal}}$$

El trabajo (a presión constante) que realiza al cambiar de volumen es:

$$W_{\text{vap}} = p \cdot \Delta V = 1 \text{ atm} \cdot (V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}})$$

Restando el volumen inicial (agua líquida) del volumen final (vapor).

$$W_{\text{vap}} = 1 \text{ atm} \cdot 1,670 \text{ l} = 1,670 \text{ l.atm} = \mathbf{40.3 \text{ cal}}$$

$$\Delta U_{\text{vap}} = 539 \text{ cal} - 40.5 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{\text{vap}} = \mathbf{498.3 \text{ cal.}}$$

CALORIMETRIA

Determinación de la cantidad de energía puesta en juego en procesos de transferencia térmica .

Se utilizan recipientes adiabáticos: **Calorímetros**

Q_{total} intercambiado con el exterior = 0

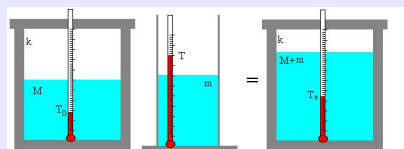
Las trasferencias de calor entre los elementos del calorímetro cuando se llega al **equilibrio térmico** se calculan

Sin cambio de estado

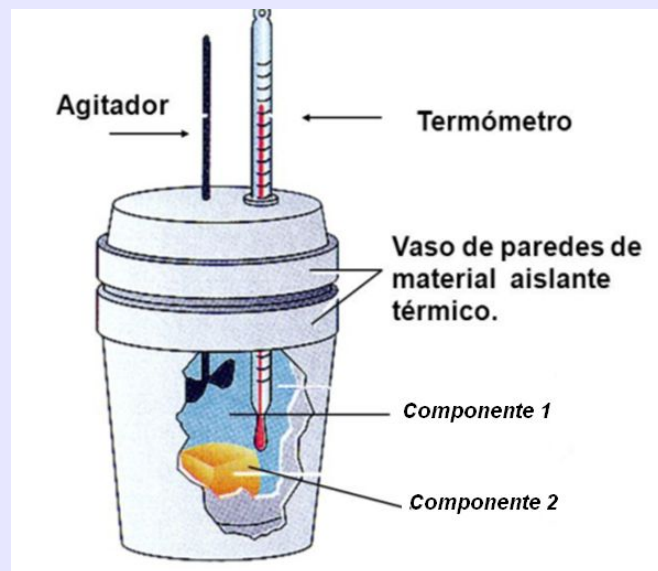
$$\Delta H = Q_p = C_p \cdot \Delta T = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad \text{Ecuación de la calorimetría}$$

Si hay cambio de estado

$$\Delta H = Q_p = m L_{\text{cambio}}$$



Calorímetro a P cte



El intercambio de calor se da entre los componentes del sistema con el recipiente.

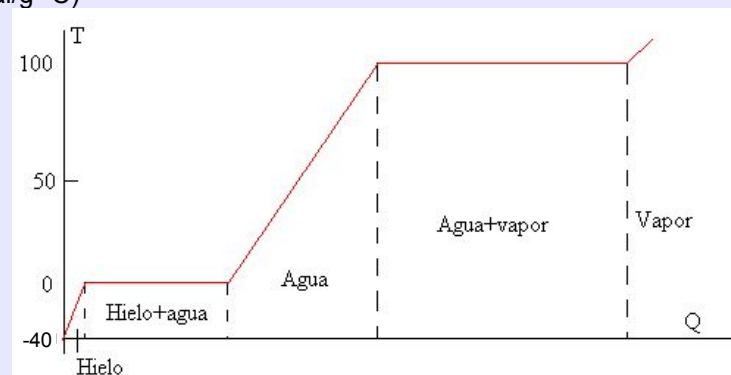
No hay intercambio de calor con el exterior

Calores específicos (P cte) de algunas sustancias:

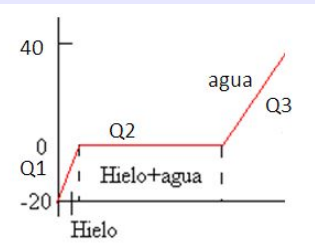
Substancia	Calor específico (cal/g°C)
Mercurio	0,033
Aluminio	0,217
Cobre	0,092
Plomo	0,030
Plata	0,056
Hierro	0,114
Latón	0,094
Hielo	0,550
Agua	1,000
Aire	0,240

Calorimetría ¿Cuántas calorías requiere un bloque de hielo de 40 kg a -20°C para pasar, a presión atmosférica normal, al estado:

- líquido a 40°C .
 - vapor a 100°C .
 - 20 Kg. de líquido a 100°C en equilibrio con su vapor (20 kg de vapor obvio).
- 0 (Considere $L_f = 80 \text{ cal/g}$; $L_v = 540 \text{ cal/g}$, $c_p, \text{hielo} = 0,5 \text{ cal/g } ^{\circ}\text{C}$ $c_p, \text{agua} = 1 \text{ cal/g } ^{\circ}\text{C}$)



a) líquido a 40°C



$$Q_{\text{total}} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

Q_2 = calor para fundir el hielo a 0°C

$$L_{\text{fus}} = 80 \text{ cal/g}$$

$$Q_{\text{fus}} = m L_{\text{fus}} = 40.000 \text{ g} \cdot 80 \text{ cal/g}$$

$$Q_{\text{fus}} = 3.200.000 \text{ cal} = 3200 \text{ Kcal}$$

Q_3 = calor para calentar el agua de 0°C a 40°C

$$c_p, \text{ agua} = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$Q_3 = m \cdot c_{\text{Pa}} \cdot \Delta T = m \cdot c_{\text{Pa}} \cdot (T_f - T_i)$$

$$Q_3 = 40.000 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} \cdot (40 - 0) ^\circ\text{C}$$

$$Q_3 = 1.600.000 \text{ cal} = 1.600 \text{ Kcal}$$

$$Q_{\text{total}} = 5.200 \text{ kcal}$$

Q_1 = calor para calentar el hielo de -20°C a 0°C

$$c_p, \text{ hielo} = 0,5 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$Q_1 = m \cdot c_{\text{PH}} \cdot \Delta T = m \cdot c_{\text{PH}} \cdot (T_f - T_i)$$

$$Q_1 = 40.000 \text{ g} \cdot 0,5 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} \cdot (0 - (-20)) ^\circ\text{C}$$

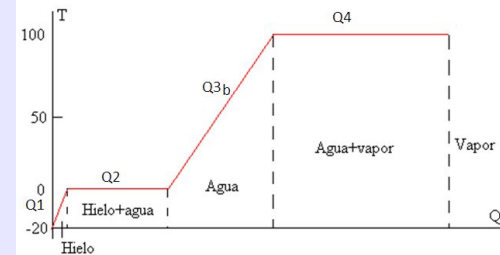
$$Q_1 = 400.000 \text{ cal} = 400 \text{ Kcal}$$

b) vapor a 100°C.

$$Q_{\text{total}} = Q_1 + Q_2 + Q_{3b} + Q_4$$

Q_1 y Q_2 son los mismos que en a)

$$Q_1 = 400 \text{ Kcal} \quad Q_2 = Q_{\text{fus}} = 3.200 \text{ Kcal}$$



Q_{3b} = calor para calentar el agua de 0°C a 100°C

$$c_p, \text{ agua} = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$Q_{3b} = m \cdot c_{\text{Pa}} \cdot \Delta T = m \cdot c_{\text{Pa}} \cdot (T_f - T_i)$$

$$Q_{3b} = 40.000 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} \cdot (100 - 0) ^\circ\text{C}$$

$$Q_{3b} = 4.000.000 \text{ cal} = 4.000 \text{ Kcal}$$

Q_2 = calor para vaporizar el agua a 100°C

$$L_{\text{vap}} = 540 \text{ cal/g}$$

$$Q_{\text{fus}} = m L_{\text{fus}} = 40.000 \text{ g} \cdot 540 \text{ cal/g}$$

$$Q_{\text{fus}} = 21.600.000 \text{ cal} = 21.600 \text{ Kcal}$$

$$Q_{\text{total}} = 29.200 \text{ Kcal}$$

c) 20 Kg. de líquido a 100 °C en equilibrio con su vapor (20 kg de vapor)

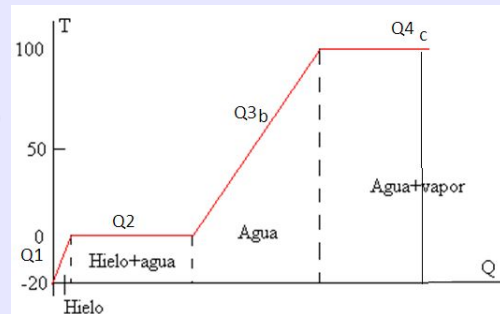
$$Q_{\text{total}} = Q_1 + Q_2 + Q_{3b} + Q_{4c}$$

Q_1 , Q_2 y Q_{3b} son los mismos que en b)

$$Q_1 = 400 \text{ Kcal}$$

$$Q_2 = Q_{\text{fus}} = 3.200 \text{ Kcal}$$

$$Q_{3b} = 4.000 \text{ Kcal}$$



$$Q_{4c} \text{ es la mitad del calor calculado } Q_4 \text{ en b} = 10.800 \text{ Kcal}$$

$$Q_{\text{total}} = 18.400 \text{ Kcal}$$