

# UNITEC<sup>MR</sup>

---

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza

## Resolución Tarea 5

1. Un globo inflado que tiene un volumen de 0.55 L a nivel del mar (1 atm) se eleva a una altura de 6.5 km, donde la presión es de cerca de 0.4 atm. Suponiendo que la temperatura permanece constante, ¿cuál es el volumen final del globo?

CONDICIONES INICIALES

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$V_1 = 0.55 \text{ L}$$

CONDICIONES FINALES

$$P_2 = 0.4 \text{ atm}$$

$$V_2 = ?$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow \text{Ley de Boyle}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

$$= \frac{(1 \text{ atm})(0.55 \text{ L})}{(0.4 \text{ atm})}$$

$$V_2 = 1.375 \text{ L} \quad \boxed{1.4 \text{ L}}$$

## Resolución Tarea 5

2. Una muestra de 452 mL gas flúor se calienta desde 22°C hasta 187°C a presión constante ¿cuál es su volumen final?

CONDICIONES INICIALES

$$V_1 = 452 \text{ mL} \quad T_1 = 22 + 273.15 = 295.15 \text{ K}$$

CONDICIONES FINALES

$$V_2 = ? \quad T_2 = 187 + 273.15 = 460.15 \text{ K}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow \text{Ley de Charles}$$

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} \\ = \frac{(452 \text{ mL})(460.15 \text{ K})}{295.15 \text{ K}}$$

$$V_2 = 704.69 \text{ mL}$$

$$\boxed{705 \text{ mL}}$$

## Resolución Tarea 5

3. El hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ) es un gas incoloro, inodoro y muy reactivo. Calcule la presión (en atm) ejercida por 1.82 moles del gas en un recipiente de acero de 5.43 L de volumen a  $69.5^\circ\text{C}$

$$PV = nRT$$

$$n = 1.82 \text{ moles}$$

$$T = 69.5 + 273.15 = 342.65 \text{ K}$$

$$V = 5.43 \text{ L}$$

$$R = 0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

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

$$= \frac{(1.82 \text{ moles}) (0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) (342.65 \text{ K})}{5.43 \text{ L}}$$

$$P = 9.43 \text{ atm}$$

$$\boxed{9.43 \text{ atm}}$$

## Resolución Tarea 5

4. Una pequeña burbuja se eleva desde el fondo de un lago, donde la temperatura y presión son 8°C y 6.4 atm, hasta la superficie del agua, donde la temperatura es 25°C y la presión es de 1 atm. Calcule el volumen final (en mL) de la burbuja si su volumen inicial fue de 2.1 mL

CONDICIONES INICIALES

$$P_1 = 6.4 \text{ atm}$$

$$V_1 = 2.1 \text{ mL}$$

$$T_1 = 8 + 273.15 = 281.15 \text{ K}$$

CONDICIONES FINALES

$$P_2 = 1 \text{ atm}$$

$$V_2 = ?$$

$$T_2 = 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \rightarrow \text{Ley general de los gases}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2}$$

$$V_2 = \frac{(6.4 \text{ atm})(2.1 \text{ mL})(298.15 \text{ K})}{(281.15 \text{ K})(1 \text{ atm})} = 14.25 \text{ mL} \quad \boxed{14.25 \text{ mL}}$$

## Resolución Tarea 5

5. El argón es un gas inerte que se utiliza en los focos para retrasar la vaporización del filamento. Un cierto foco tiene argón a 1.2 atm y 18°C se calienta a 85°C a volumen constante. Calcule su presión final (en atm).

CONDICIONES INICIALES

$$P_1 = 1.2 \text{ atm}$$

$$T_1 = 18 + 273.15 = 291.15 \text{ K}$$

CONDICIONES FINALES

$$P_2 = ?$$

$$T_2 = 85 + 273.15 = 358.15 \text{ K}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{--- Ley Gay-Lussac}$$

$$P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1}$$

$$P_2 = \frac{(1.2 \text{ atm})(358.15 \text{ K})}{291.15 \text{ K}} = 1.476 \text{ atm}$$

$$\boxed{1.48 \text{ atm}}$$

# PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

## CLASE 5: Relaciones Fundamentales

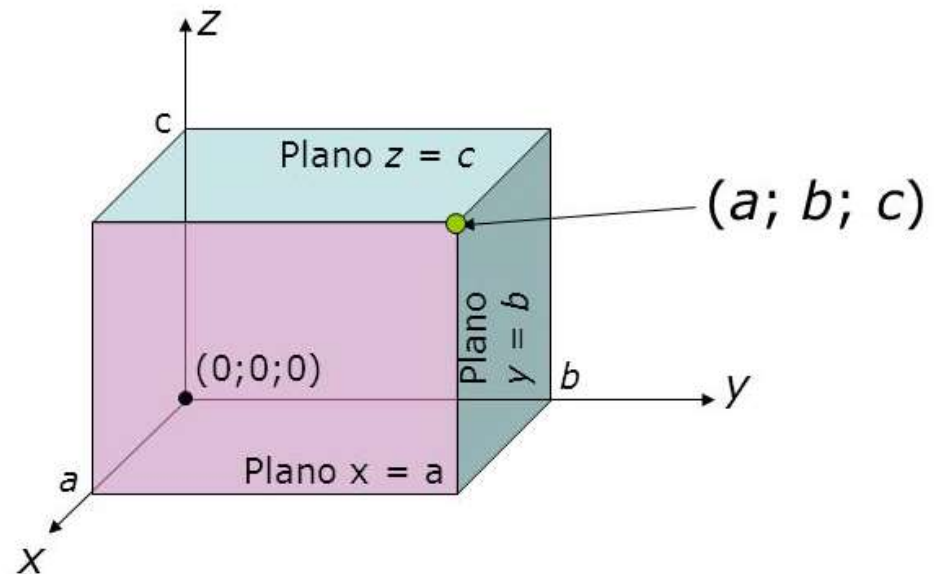
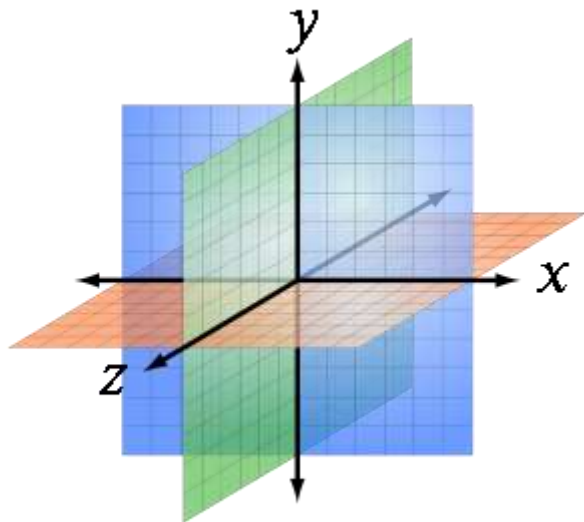
CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

## ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

Las matemáticas requeridas en termodinámica son mínimas, sin embargo, es importante tener una clara comprensión de los elementos necesarios.

Considérese la función  $f(x, y, z) = c = \text{constante}$  que representa una superficie en un espacio tridimensional de coordenadas  $x, y, z$ .



Dos variables cualesquiera de las tres especifican unívocamente el valor de la tercera. Por lo tanto, una representación alterna es  $z = z(x, y)$



## ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

donde el valor de  $z$  esta unívocamente especificado por los valores de  $x$  y  $y$ . Una superficie general se especifica matemáticamente en términos de  $n$  variables.

La representación física de la superficie general con  $n$  variables es difícil de representar en un dibujo cuando  $n$  es mayor que 3.

Las líneas de intersección se muestran como líneas de  $y = \text{constante}$ . Estas líneas pueden proyectarse sobre el plano de coordenadas  $xz$  para formar una representación bidimensional de la superficie. En la figura se muestran las representaciones en las superficies  $xz$ ,  $xy$ ,  $y$ , en forma similar, las de  $yz$ .

Un sistema general de coordenadas se compone de variables independientes, que pueden variar independientemente sin que haya cambio en las otras. Las coordenadas  $x$ ,  $y$  y  $z$  son variables independientes para un sistema general de coordenadas. El concepto de una variable dependiente surge al introducir una función como la ecuación  $f(x, y, z) = c$ . Dos variables especifican unívocamente la tercera para una superficie, de modo que una variable depende de las otras dos variables independientes.

# ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

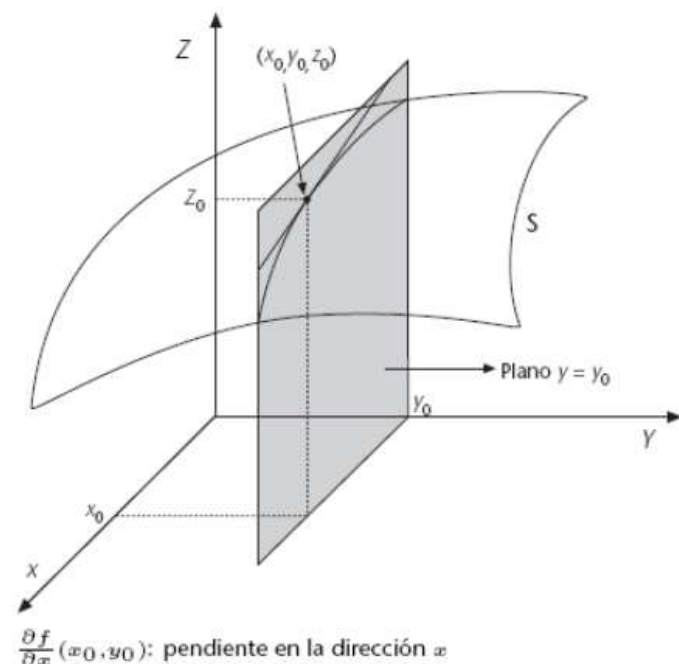
## Derivadas parciales

Una derivada parcial representa la rapidez del cambio de una variable dependiente respecto a una sola variable independiente, cuando todas las otras variables independientes se mantienen constantes. Matemáticamente esto se escribe como:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x}$$

para la superficie descrita por la ecuación  $z = z(x, y)$

La derivada se toma con respecto a la variable independiente  $x$ , manteniendo  $y$  constante; esto representa geométricamente la pendiente de una curva obtenida al pasar un plano paralelo a las coordenadas  $x$  y  $z$  (a  $y$  constante) por la superficie.



## ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

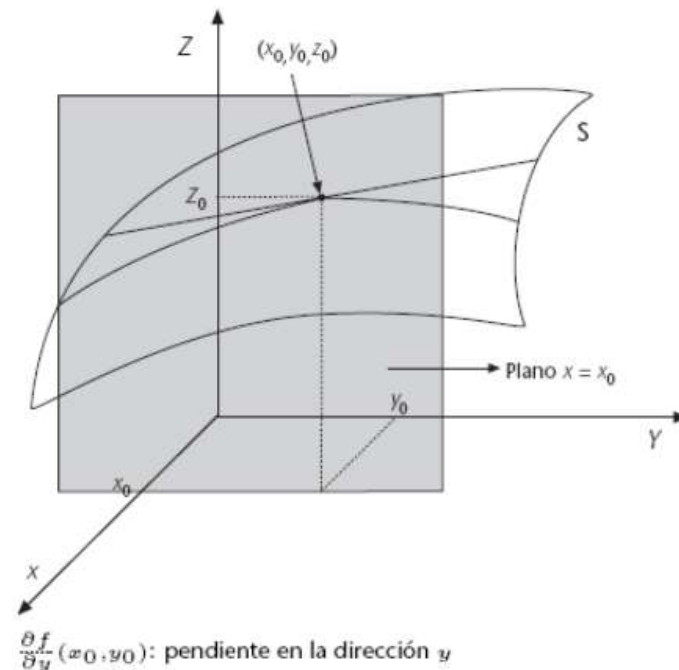
Para el ejemplo tridimensional de la ecuación  $z = z(x, y)$ , existen dos variables independientes; por lo tanto, otra posible derivada:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{z(x, y + \Delta y) - z(x, y)}{\Delta y}$$

Las derivadas parciales generalmente dependen de valores particulares de las variables independientes; es decir, la pendiente de la línea sobre la superficie es función del plano específico  $y$  en consideración y del punto específico  $x$  sobre la línea. Por lo tanto, es posible obtener derivadas parciales de las derivadas parciales. La segunda derivada se escribe:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$



## ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

### Ejemplo

Para un gas ideal se tiene la relación  $P = mRT/V$ , donde  $P$  es la presión,  $V$  es el volumen,  $m$  es la masa,  $R$  la constante de los gases y  $T$  es la temperatura. Verifique cuando  $m$  y  $R$  son constantes que la función es unívoca y continua, es decir:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Sea  $P = P(V, T)$ . Las primeras derivadas respecto a las variables independientes  $V$  y  $T$  son:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{mRT}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{mR}{V}$$

Las segundas derivadas son:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]_V = -\frac{mR}{V^2}$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_T = -\frac{mR}{V^2}$$

Por lo tanto la función es unívoca y continua.

## Relaciones Fundamentales

El estado del sistema queda definido al especificar dos propiedades termodinámicas independientes cualesquiera. De esto se sigue que todas las otras propiedades quedan fijas cuando se han especificado esas dos propiedades. En otras palabras, se pueden elegir dos propiedades termodinámicas independientes cualesquiera y todas las otras propiedades dependientes quedan fijas.

Por ejemplo, si se fijan dos propiedades independientes como  $S$  y  $V$ , entonces la energía interna en ese estado está determinada en el valor  $U(S, V)$ . Para ver lo que esto implica, se determina la diferencial total de  $U$  en función de sus derivadas parciales como:

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv$$

Ahora, recordando la ecuación:

$$du = T ds - P dv$$

Obsérvese que ninguna de esas ecuaciones contiene consideraciones sobre la reversibilidad del proceso, de sistemas adiabáticos, etc. Ambas son completamente generales; la primer ecuación es una relación matemática entre las derivadas totales y las parciales y la segunda ecuación es un resultado general de la primera ley que proporciona de una relación entre las propiedades termodinámicas para un sistema simple que contiene una sustancia pura.

## Relaciones Fundamentales

Al comparar las dos ecuaciones, se encuentran las identidades:

$$T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v$$

$$P = - \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

que se establecen como las relaciones que definen a T y P.

Así, si se cuenta con datos para la energía interna  $U$  en función de  $S$  y  $V$ , entonces es posible calcular todas las propiedades termodinámicas para un estado dado. Cuando se proporcionan  $S$  y  $V$ ,  $U$  se calcula de los datos; las  $T$  y  $P$  correspondientes se encuentran mediante las ecuaciones de identidad; entonces la entalpía  $H$ , la función de Helmholtz  $A$  y la función de Gibbs  $G$  se encuentran a partir de sus definiciones:

$$h = u + Pv$$

$$a = u - Ts$$

$$g = h - Ts$$

## Relaciones Fundamentales

Al parecer, la función  $u(s, v)$  contiene la información necesaria para encontrar todas las otras propiedades para un estado dado; por lo tanto, a esta función se le ha llamado ecuación fundamental o función termodinámica característica de un sistema.

¿Es verdad que cualquier propiedad dependiente se encuentra en función de dos propiedades independientes? No lo es, ya que si se eligen como variables independientes propiedades diferentes a  $S$  y  $V$ , no es posible desarrollar un conjunto de ecuaciones equivalentes a las ecuaciones equivalentes a  $T$  y  $P$ , dado que no se pueden acoplar las derivadas parciales con las propiedades en la ecuación de estado. Se habrían introducido ciertos grados de libertad en las ecuaciones; es decir, se tendrían menos ecuaciones que propiedades desconocidas.

¿Cómo se determinan cuáles conjuntos de variables dependientes e independientes son ecuaciones fundamentales? Se deben elegir conjuntos que contengan variables dependientes e independientes que puedan acoplarse con el conjunto de variables de una ecuación de estado general.

## Relaciones Fundamentales

$$du = Tds - Pdv$$

$$dh = Tds + vdP$$

Con las definiciones de las funciones de Helmholtz y de Gibbs y las ecuaciones anteriores se obtienen otras dos ecuaciones:

$$da = du - Tds - sdT = -Pdv - sdT$$

$$dg = dh - Tds - sdT = vdP - sdT$$

Por lo tanto, las ecuaciones fundamentales son:

$$U(s, v) \rightarrow du = Tds - Pdv$$

$$H(s, P) \rightarrow dh = Tds + vdP$$

$$A(v, T) \rightarrow da = -Pdv - sdT$$

$$G(P, T) \rightarrow dg = vdP - sdT$$

[https://youtu.be/49nDy2bLS\\_I](https://youtu.be/49nDy2bLS_I)

Deducción de las relaciones de Maxwell 18:38



# Relaciones Fundamentales

## Relaciones de Maxwell

Partiendo de las relaciones fundamentales se obtienen las ecuaciones que reciben el nombre de relaciones de Maxwell, las cuales relacionan las propiedades termodinámicas, las cuales se cumplen para las propiedades de las sustancias simples y compresibles.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$$

## Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

El postulado de estado estableció que el estado de un sistema simple compresible se especifica por completo mediante dos propiedades intensivas independientes. Los valores de las propiedades en los estados especificados sólo pueden determinarse después de que se elige un estado de referencia, cuya elección es del todo arbitraria.

### Cambios en La Energía Interna

<https://youtu.be/HFhqY764PB4> ¿Qué es la ENERGÍA INTERNA? 2:48

Se tiene a la energía como una función de  $T$  y  $v$ ; esto es,  $u = u(T, v)$  y tome su diferencial total:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

La capacidad calorífica a volumen constante es igual

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

Utilizando la definición de  $C_v$  en la diferencial total se obtiene:

$$du = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

## Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Ahora la entropía como una función de T y v; esto es,  $s = s(T, v)$  y tome su diferencial total

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv$$

Una de las relaciones de Gibbs, define que:  $du = -sdT - Pd v$

Se despeja en función de  $ds$ , u se reemplaza:  $ds = \frac{du + Pd v}{T}$

Reemplazando

$$\frac{du + Pd v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv$$

Se despeja en función de  $du$ :

$$du = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv - Pd v$$

Se saca factor común agrupando término y se expresa de la siguiente manera:

$$du = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + [T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - P] dv$$

## Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

$$du = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + [T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P] dv$$

Al comparar esta última ecuación con la ecuación de la diferencial total de u:

$$du = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dv$$

Se determina que:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = C_v$$

Y que:

$$[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P] = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T$$

## Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Al utilizar la tercera relación de Maxwell, que proviene del diferencial total de la energía de Helmholtz, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ Sustituir en } [T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P] = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T$$

$$[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T$$

Al sustituir

$$[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T \text{ sustituir en; } du = C_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dv$$

El cambio en la energía interna de un sistema compresible simple asociado con un cambio de estado de  $(T_1, V_1)$  a  $(T_2, V_2)$  se determina mediante integración:

$$\int_{u_1}^{u_2} du = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} [T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] dv$$

# Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

## Entalpía

La mayoría de los cambios físicos y químicos, incluidos los que tienen lugar en los sistemas vivos, ocurren en condiciones de presión constante de la atmósfera. En el laboratorio, por ejemplo, con frecuencia las reacciones se realizan en vasos de precipitados, matraces o tubos de ensayo, que permanecen abiertos a los alrededores y, por lo tanto, su presión aproximada es de una atmósfera (atm). Para medir el calor absorbido o liberado por un sistema durante un proceso a presión constante, los químicos utilizan una propiedad denominada entalpía, que se presenta por el símbolo  $H$  y se define como  $E + PV$ . La entalpía es una propiedad extensiva, su magnitud depende de la cantidad de materia presente. Es posible determinar la entalpía de una sustancia, por lo tanto, lo que mide realmente es el cambio de entalpía,  $\Delta H$ . (La letra griega delta,  $\Delta$ , simboliza cambio.) La entalpía de reacción,  $\Delta H$ , es la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos:

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

En otras palabras,  $\Delta H$  representa el calor absorbido o liberado durante una reacción.

<https://youtu.be/WTueNBv5wfl> Entalpía 3:40

## Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

### Cambios De Entalpía

La relación general para  $dh$  se determina exactamente de la misma manera. Esta vez elija la entalpía como una función de  $T$  y  $P$ , es decir,  $h = h(T, P)$ , y tome su diferencial total.

$$d_h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

La capacidad calorífica:  $C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$

Sustituyendo se tiene:

$$dh = C_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

Ahora se tiene la entropía como una función de  $T$  y  $P$ ; esto es  $s = s(T, P)$ , considerando su diferencial total:

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

Utilizando la relación de Gibbs

$$dh = Tds + vdP$$

## Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Se despeja en función de ds, u se reemplaza

$$ds = \frac{dh + vdP}{T}$$

Sustituyendo

$$ds = \frac{dh + vdP}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Al igual que los coeficientes de dT y dP

$$dh = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + [T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V] dP$$

Al utilizar la cuarta relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Reemplazando  $V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$



## Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Sustituyendo en la ecuación:

$$d_h = C_p dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dh = C_p dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\int_{h_1}^{h_2} dh = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

# Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

## Entropía

Para predecir la espontaneidad de un proceso es necesario conocer dos cosas respecto del sistema. Una es el cambio de la entalpía, que es equivalente al  $\Delta E$  para la mayoría de los procesos. La otra es la **entropía (S)**, que es una medida directa de la aleatoriedad o del desorden de un sistema. A medida que aumenta el desorden de un sistema, mayor será su entropía. Por el contrario, cuanto más grande sea el orden de un sistema, menor será su entropía.

En el caso de cualquier sustancia, las partículas en el estado sólido están más ordenadas que las del estado líquido, y éstas a su vez, están más ordenadas que las del estado gaseoso. Por lo tanto, para la misma cantidad molecular de una sustancia, se puede escribir:

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gas}}$$

En otras palabras, la entropía describe el grado en que los átomos, las moléculas o los iones se distribuyen en forma desordenada en una determinada región del espacio.

<https://youtu.be/2mjjv1DESrU> ¿Qué es la Entropía? 4:57

# Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

## Cambios De Entropía

Aquí se desarrollan dos relaciones generales para los cambios de entropía de un sistema simple compresible.

La primera relación se obtiene al sustituir la primera derivada parcial en la diferencial total de  $ds$ , y la segunda derivada parcial por la tercera relación de Maxwell, lo que produce:

$$d_s = \frac{c_v}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

La segunda relación se obtiene sustituyendo la primera derivada parcial en la diferencial total de  $ds$ , y la segunda derivada parcial por la cuarta relación de Maxwell lo que resulta:

$$d_s = \frac{c_p}{T} dT + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP$$

## Relaciones Generalizadas para Cp Y Cv

### Capacidad calorífica

Cuando un sistema absorbe calor sensible, o sea que sufre un incremento de temperatura  $\Delta T$ , siendo  $Q$  el calor absorbido, se denomina Capacidad Calorífica Media del sistema a la relación:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{donde} \quad \Delta T = T_f - T_i \quad (\text{temperatura inicial} - \text{temperatura final})$$

Puede entonces definirse también como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un cuerpo. La capacidad calorífica es una propiedad extensiva porque depende de la cantidad de sustancia que forma el sistema.

Como también depende de la temperatura, el valor de  $Q$  obtenido de la ecuación anterior solo es válido para el intervalo de temperaturas entre  $T_f$  y  $T_i$ . Para definir la capacidad calorífica a una temperatura dada, es necesario hacer lo más pequeño posible al intervalo de temperaturas, haciendo tender hacia ella, el valor de la otra temperatura.

$$C = \lim_{T_f \rightarrow T_i} \frac{Q}{(T_f - T_i)} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T}$$

## Relaciones Generalizadas para Cp Y Cv

### Capacidad calorífica

Como la cantidad de calor  $Q$  depende del camino o proceso, seguido para obtener el incremento de temperatura  $\Delta T$  (o sea que no es función de estado), la ecuación anterior podrá escribirse:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Donde  $\delta Q$  es una cantidad de calor infinitamente pequeña o diferencial inexacta, ya que no es la diferencial de una función real.

Como la cantidad de calor para provocar un mismo incremento  $\Delta T$  a la misma cantidad de masa, varía según las condiciones en que se lo suministre, la capacidad calorífica de un cuerpo dependerá también del proceso que se haya seguido en la transferencia de calor. Así por ej., para elevar en un grado la temperatura de un gas a volumen constante, se requiere menos calor que si se lo calienta a presión constante. Esto significa que la “capacidad calorífica a volumen constante”  $C_v$  es menor que la “capacidad calorífica a presión constante”  $C_p$ .

## Relaciones Generalizadas para Cp Y Cv

### Medida de la capacidad calorífica y calores específicos

La capacidad calorífica de un sistema puede ser negativa, nula, positiva o infinita, según el tipo de proceso que experimente el sistema durante el intercambio de calor, ya que como vimos antes, el calor depende del camino o proceso para obtener el incremento de temperatura. Si el proceso se realiza a presión constante, la capacidad calorífica se denomina a presión constante y se designa por el símbolo Cp. Será entonces:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

Análogamente, en un proceso a volumen constante se puede definir la capacidad calorífica a volumen constante que se expresa por la relación:

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT}$$

Donde Qp y Qv son las cantidades elementales de calor intercambiadas a presión y volumen constante respectivamente. Cp depende de P y T y Cv depende de V y T.

En general Cp y Cv son distintas y toman valores particulares para cada sistema. Aunque las capacidades caloríficas son funciones de dos variables, dentro de un intervalo pequeño de variación, pueden considerarse constantes. En el caso de un sólido o de un líquido los valores de Cp y Cv son muy parecidos, pero en un gas son muy distintos.

[https://youtu.be/lkq2IHKEF\\_A](https://youtu.be/lkq2IHKEF_A) Calores Específicos (hasta 9:15)

## GENERALIDADES

1. A 25 C° y 1 atm, varios elementos y compuestos moleculares existen en forma de gases. Los compuestos iónicos son sólidos más que gaseosos en condiciones atmosféricas.
2. Los gases ejercen presión porque sus moléculas se mueven libremente y chocan con cualquier superficie con la que hacen contacto. Las unidades de presión de los gases incluyen milímetros de mercurio (mmHg), torr, pascales y atmósferas. Una atmósfera es igual a 760 mmHg o 760 torr.
3. Las relaciones de presión-volumen de los gases ideales están gobernadas por la ley de Boyle: el volumen es inversamente proporcional a la presión (a T y n constantes).
4. Las relaciones de temperatura-volumen de los gases ideales se describen por la ley de Charles y Gay-Lussac el volumen es directamente proporcional a la temperatura (@ P y n constantes).
5. El cero absoluto (-273.15) es la menor temperatura teóricamente obtenible. La escala de temperatura Kelvin toma como 0K el cero absoluto. En todos los cálculos de las leyes de los gases la temperatura se debe expresar en Kelvin.
6. Las relaciones de cantidad volumen de los gases ideales se describen por la ley de Avogadro: volúmenes iguales de gases contienen igual número de moléculas (@ la misma T y P).

## GENERALIDADES

7. Las ecuaciones del gas ideal  $PV = nRT$ , combinan las leyes de Boyle, Charles y Avogadro esta ecuación describe el comportamiento del gas ideal.
8. La ley de Dalton de las presiones parciales establece que, en una mezcla de gases, cada gas ejerce la misma presión que ejercería si estuviera solo y ocupa el mismo volumen.
9. La teoría cinética molecular, una forma matemática de describir el comportamiento de las moléculas de los gases, se basa en las siguientes suposiciones: las moléculas de los gases están separadas por distancias más grandes que las de sus propias dimensiones, poseen masa, pero su volumen es despreciable, están en continuo movimiento y con frecuencia chocan entre sí. Las moléculas no se atraen y se repelen entre sí. La curva de distribución de velocidad de Maxwell muestra cuántas moléculas de un gas se mueven a distintas velocidades a una temperatura dada. Cuando la temperatura se eleva, aumenta el número de moléculas que se mueven a mayor velocidad.
11. La difusión de los gases demuestra el movimiento molecular aleatorio.
12. La ecuación de Van der Waals es una modificación de la ecuación del gas ideal que toma en cuenta el comportamiento no ideal de los gases reales. Corrige considerando el hecho de que las moléculas de un gas real se ejercen fuerzas entre ellas y que además tienen volumen. Las constantes de Van der Waals se determinan experimentalmente para cada gas.



# UNITEC<sup>MR</sup>

---

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza