dependencia de U con T

- ¿expresión de C_V (capacidad calorífica a V constante)? $\boxed{\Delta U = w + q}$
- sistema a V constante y supongamos posible sólo trabajo de expansión
➔ no es posible realizar ningún trabajo ($P\Delta V = 0$)

$\Delta U = q_V$ ← a V constante: cambio de U = intercambio de "calor"

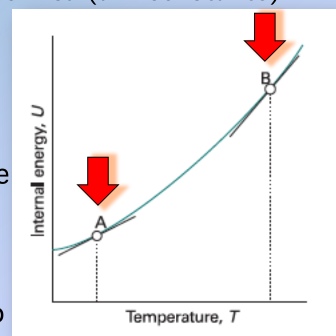
$\boxed{q_V = C_V\Delta T}$ ← definición de capacidad calorífica (a V constante)

$\boxed{C_V = \Delta U / \Delta T}$ ← como U varia con T (V constante)

↑ capacidad calorífica: pendiente de la recta de la gráfica de U en función de T

$\boxed{C_V = dU / dT}$ ← caso más general (la gráfica de la dependencia de U con T no es una recta, sino una curva: C_V depende de T)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$



Universidad de los Andes Gian Pietro Miscione 2020-2 20

20

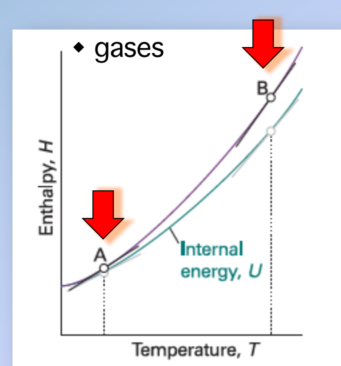
dependencia de H con T

- diferencia entre **C_V y C_P** es fundamental en el caso de los gases porque aumentan mucho su volumen cuando se calientan
- transferencia de "calor" **a P constante** con el sistema libre de expandirse: ➔ parte del "calor" absorbido es utilizado para realizar un trabajo (el gas se expande) ➔ en el sistema se queda menos energía disponible para aumentar T ➔ capacidad calorífica a P constante mayor que a V constante
  - para los gases: **$C_P > C_V$**
- ¿expresión de C_P?

$$\boxed{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$$

↑ C_P and C_V nos dicen como cambian H y U con la temperatura

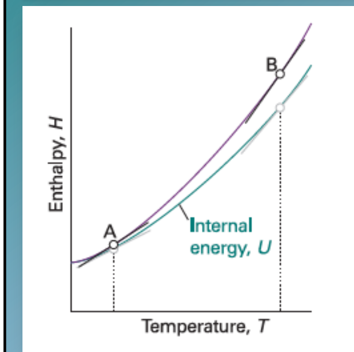
- solidos y líquidos: $\Delta U \approx \Delta H$
  - $C_P \approx C_V$
- gases ideales: $\boxed{C_{P,m} - C_{V,m} = R}$



Universidad de los Andes Gian Pietro Miscione 2020-2 21

21

dependencia de H con T



◆ calentamos gas (subimos su T) a P constante ➔ el gas se expande ➔ ΔV es positivo

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

◆ para un determinado aumento de T ΔT, $\Delta H > \Delta U$, es decir H sube más que U al subir T, o sea la pendiente de la recta tangente a la curva de H es mayor que la pendiente de la recta tangente a la curva de U

◆ para un determinado ΔT a P constante, el gas recibe más energía en forma de calor que el incremento de U, porque una parte de U es gastada para aumentar el volumen

◆ aumentando T = suministrando energía en forma de calor (P constante) un poco de esta energía tiene que gastarse para empujar hacia atrás la atmosfera (y no para aumentar T), ya que el sistema se expande (importante solo con gases) ➔ H aumenta más que U

22

dependencia de H con T

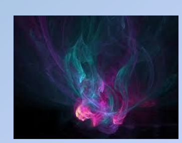
◆ calcular ΔH y ΔU cuando 55.40 g de Xe (gas ideal, masa molar = 131.30 g/mol) pasan de 300 K a 400 K

◆ $C_{p,m}$ = 20.79 J/K mol, $C_{v,m}$ = 12.47 J/K mol (independientes de T)

[$\Delta U = C_V \Delta T$, $\Delta H = C_P \Delta T$

¡ojo! C_V y C_P en estas formulas no son cantidades molares (intensivas)]

◆ $C_{p,m}$ y $C_{v,m}$ son cantidades molares, o sea se refieren a 1 mol (nos dicen cuanta energía en forma de calor intercambia 1 mol de la sustancia cuando su T cambia de 1 K)



◆ primero tenemos que calcular a cuantos moles corresponden 55.40 g de Xe: si 55.40 g son 1 mol, ¿cuántos moles son 131.30 g? ➔ 55.40 g / 131.30 g mol-1 = 0.4219 moles

◆ $\Delta U = n C_{V,m} \Delta T$ = 526 J (puesto que tenemos $C_{V,m}$, hay que hacer los cálculos con el número de moles presentes en el sistema (n))

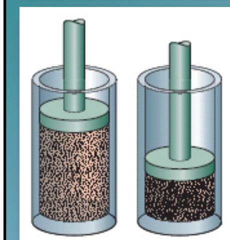
◆ $\Delta H = n C_{P,m} \Delta T$ = 877 J

◆ U y H son funciones de estado ➔ ΔU y ΔH no dependen de cómo se va del estado inicial al final ➔ si tenemos una formula que nos da ΔH y ΔU, *we are done!*

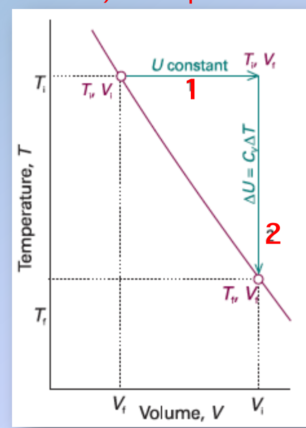
◆ ¿ por qué ΔU es menor que ΔH?

23

transformación adiabática y trabajo



- gas (ideal) se expande adiabáticamente ➔ realiza un trabajo sin que en el sistema pueda entrar energía en forma de calor ➔ su energía interna disminuye
- en términos moleculares, disminuye la energía cinética de sus partículas ➔ disminuye la temperatura
- cambio de U (función de estado) en expansión adiabática (2 etapas) ➔



- en general U = U(T,V); en un gas ideal: U = U(T)

asumiendo C_V independiente de T

- $\Delta U = C_v \Delta T = C_v(T_f - T_i)$
- $\Delta U = w + q$
- transformación adiabática ➔ q = 0

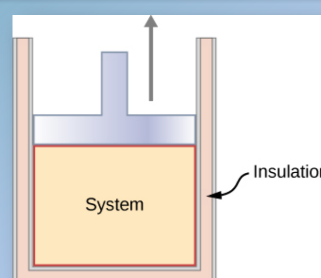
$\boxed{w_{ad} = C_v \Delta T}$ ← trabajo hecho en expansión adiabática es proporcional a ΔT (entre estado inicial y final) y a capacidad calorífica

Universidad de los Andes Gian Pietro Miscione 2020-2 26

26

transformación adiabática y trabajo

$\boxed{w_{ad} = C_v \Delta T}$

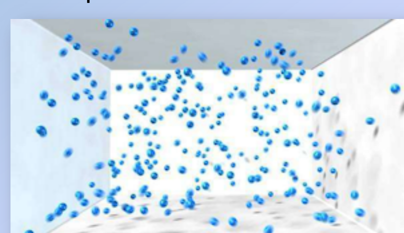


- supongamos que dos gases A y B, con diferentes capacidades caloríficas se expandan disminuyendo sus temperatura de la misma cantidad ($\Delta T(A) = \Delta T(B)$), ¿cuál gas realiza más trabajo?

$w_{ad}(A) = C_v(A)\Delta T$
$w_{ad}(B) = C_v(B)\Delta T$

- supongamos que dos gases A y B, con diferentes capacidades caloríficas se expandan realizando el mismo trabajo (se expanden del mismo ΔV), ¿cuál gas disminuye más su temperatura?

$\Delta T(A) = w_{ad} / C_v(A)$
$\Delta T(B) = w_{ad} / C_v(B)$



Universidad de los Andes Gian Pietro Miscione 2020-2 27

27

ejercicio

- **Un pistón está sobre la superficie de agua contenida en un tanque y ejerce una presión de 1 atm. El pistón se levanta un poco, con el resultado de hacer evaporar 10 g de agua (sistema). En el proceso se da una transferencia de energía en forma de calor igual a +22.8 kJ.**

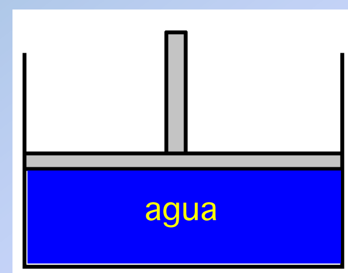
Considere el vapor de agua como un gas ideal que alcanza una P = 1atm y una T= 100ºC, constante P durante todo el proceso, insignificante la variación de volumen del agua líquida y el volumen inicial del gas = 0

a) calcule w, ΔU, ΔH para el proceso.

b) comente el resultado con respecto a los valores de ΔU y ΔH

c) ¿la temperatura del entorno aumenta o disminuye? [justificar la respuesta]

d) ¿cuánto vale la variación de energía interna de: sistema + entorno?



28

conceptos

$$C = \frac{d\alpha}{d\beta}$$

← esta derivada nos dice como cambia α con respecto a β

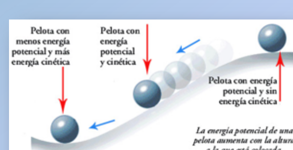
- C nos dice el signo y la magnitud de este cambio

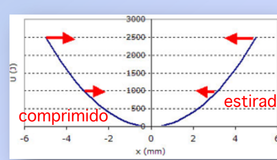
- si aumentamos β de un dβ (dβ > 0) y α aumenta (dα > 0) → C > 0
- si aumentamos β de un dβ (dβ > 0) y α disminuye (dα < 0) → C < 0
- si aumentamos β de un dβ (dβ > 0) y α no cambia (dα = 0) → C = 0
- si al cambiar β, el cambio de α es grande, C es grande
- C corresponde a la pendiente de la recta tangente a la curva que expresa α en función de β

 ← largo natural del resorte (energía potencial = 0)

 ← resorte comprimido (energía potencial > 0)

 ← resorte estirado (energía potencial > 0)

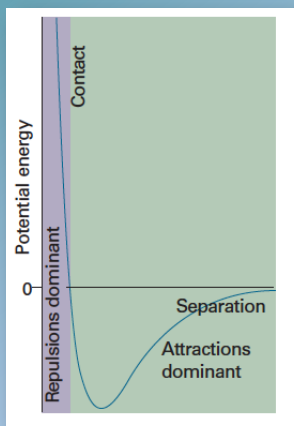




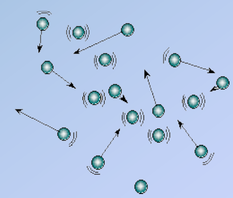
29

gases reales

- gases ideales: los podemos describir como si las moléculas no interaccionaran entre ellas, no se "vieran"
- gases reales: hay que considerar las interacciones entre las moléculas: **repulsiones** (favorecen expansión) y **atracciones** (favorecen compresión)
- **repulsiones** importantes cuando la distancia entre las moléculas es baja (**alta P**, "hay muchas moléculas")



- **atracciones** importantes a distancias intermedias y cuando las moléculas no se mueven muy rápido y pueden "atraparse" (baja T)



- gases reales se diferencian de los ideales sobre todo a T baja y P alta
- P alta: dominan repulsiones ➔ el gas tiende a expandirse más que un gas ideal
- P no alta (y T baja): dominan atracciones ➔ el gas tiende a comprimirse más que un gas ideal

30

transformación adiabática y trabajo

- sistema cerrado y gas real: U depende de T y V

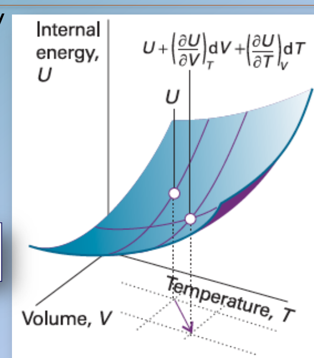
$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

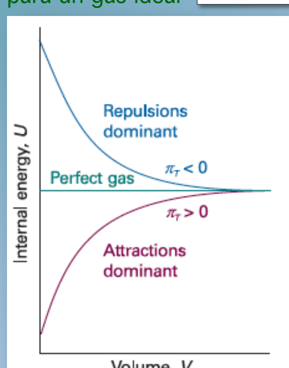
C_v

como cambia U al cambiar V a T constante; es = 0 para un gas ideal

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

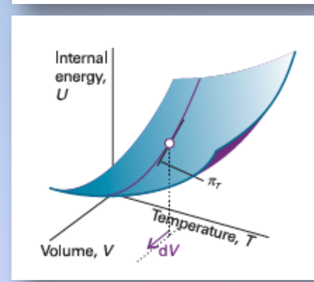
$$\mathrm{d}U = \pi_T \mathrm{d}V + C_V \mathrm{d}T$$





🡐 como cambia U en función de V en un proceso isotérmico (T constante)

🡐 **π_T (presión interna)** ➔ es la pendiente de U(V) con T constante



31

VIP

- Very Important Points

ΔH = "heat" interchanged by the system at constant P

if the number of moles of gas in the reactants is different with respect to products, then $\Delta H \neq \Delta U$ (system expands or is compressed → work is being done)

heat capacity tells us how much "heat" needs to be interchanged by the system to produce a given ΔT

at high T, a smaller part of "heat" supplied to the system rises T (quantized energy levels) → heat capacity increases with T

32