



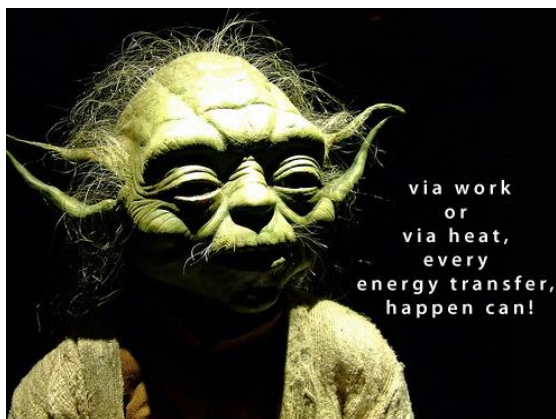
# Fisicoquímica

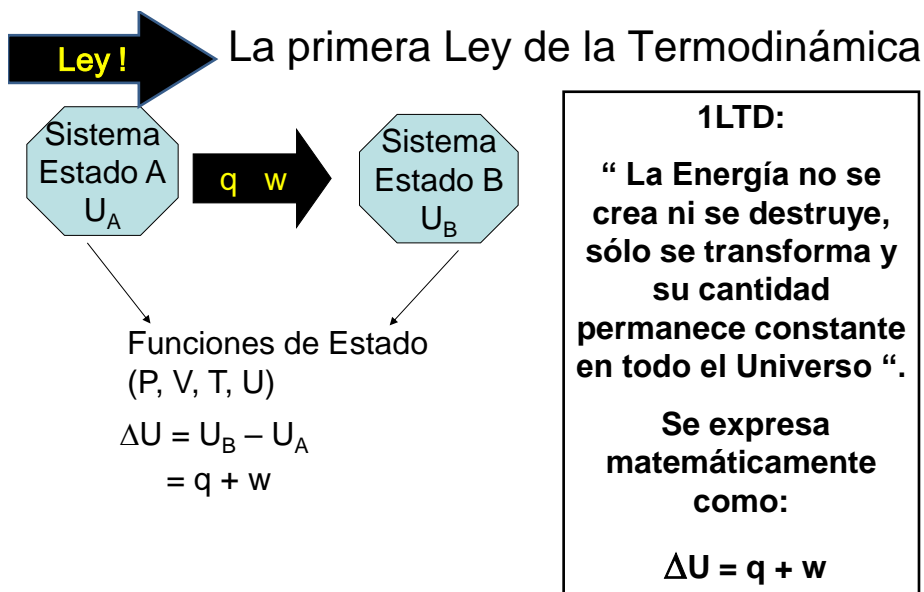
## Termodinámica

Material Didáctico  
Dr. Jorge Alejandro Loza Yáñez

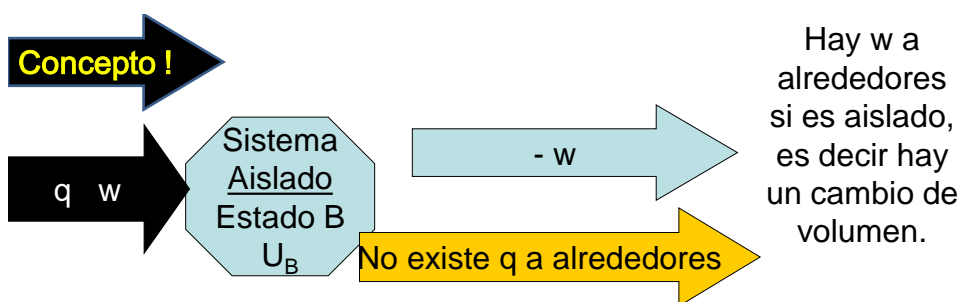
Relación:  
ISES. Ingeniería Térmica. L43912. Unidad de Competencia I. Conceptos Básicos

### **Fundamentos de termodinámica:** *Energía Interna y Entalpía* *La primera ley de la Termodinámica*





Siempre y cuando se considere que TODA la energía proveniente de  $q$  y  $w$  se transfirieran al sistema íntegramente, es decir, que la energía no se destruya.



### 1 LTD ó Principio de la conservación de la Energía

Si la energía no escapa del sistema (aislado), sólo queda la posibilidad de que el sistema pierda energía por expansión haciendo un trabajo termodinámico a alrededores.

**q** es el calor concedido por los alrededores para que *existiera* el sistema como tal.

**w** es el trabajo neto dado al sistema para que ocupara su lugar en el universo menos el trabajo que el sistema pueda dar a sus alrededores.


**Definición !**

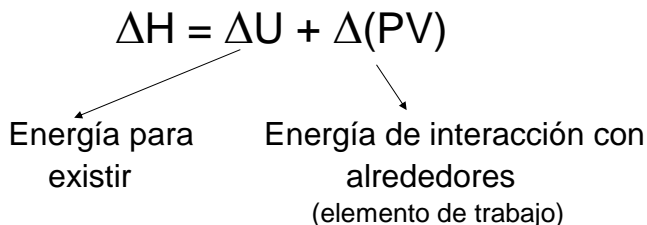
Si el sistema es aislado sólo puede dar trabajo y no calor esto sirve como fundamento para definir la Entalpía (H) a presión constante:

$$H = U + PV$$

La Entalpía es la energía asignada a un sistema por el simple hecho de existir y además incluye la interacción energética que puede tener el sistema con los alrededores desde el mismo momento en que su existencia se hace patente.

La entalpía se expresa en unidades de energía:  
**En S.I.: Joules / mol ó Joules / kg**

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$



Energía para existir      Energía de interacción con alrededores  
 (elemento de trabajo)

Como diferencial se calcula:

$$dH = dU + PdV @ P = \text{cte}$$

H es una función de Estado

Entalpía es una palabra que proviene del griego:  
*en*: dentro y *thalpein*: para calentar  
 Literalmente es: “para el calentamiento del interior”

**Definición !****¿ Cómo definir cuantitativamente U ?**

La energía interna (U), es una función de estado fundamental para calcular la entalpía.

- RECORDAR: La mayor relevancia de las funciones de Estado no es el poder determinarlas en equilibrio, sino el determinarlas como una diferencia ( $\Delta$ ) después de ocurrido una sucesión de cambios a un sistema
- Si la entalpía se calcula a presión constante entonces el elemento de cambio de energía interna ( $\Delta U$  ó  $dU$ ) depende exclusivamente del cambio de volumen y del cambio de temperatura:

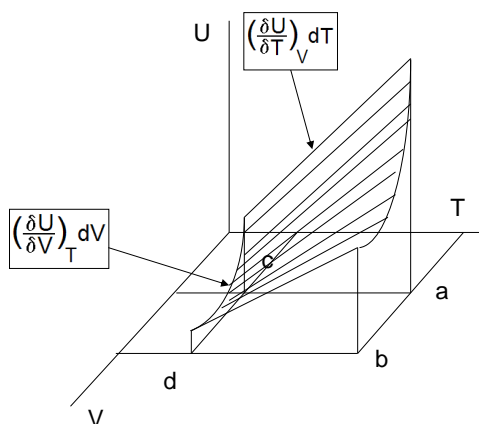
$$dU = \left( \frac{\delta U}{\delta V} \right)_T dV + \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_V dT$$

Los términos de la ecuación se leen: cambio parcial de U respecto a V a Temperatura constante + cambio parcial de U respecto a T a volumen constante..... son cambios parciales ya que por sí solos no involucran el cambio total de U.... A presión constante se requiere de ambos términos

**Interpretación !**

Tanto  $\left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_V dT$  como  $\left( \frac{\delta U}{\delta V} \right)_T dV$

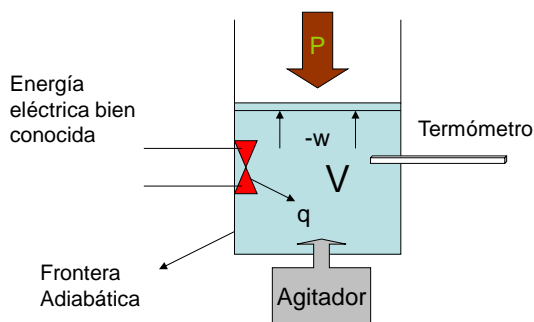
Son razones de cambio, es decir ¿ que tanto cambia U ? respecto a una función de estado variable y otra fija

**¿ Entendido ? !**

Esas diferenciales, representan pendientes, tasas de cambio de energía interna respecto a T y V manteniendo alguna función de estado constante (en este caso la Presión).

## ¿ Cómo se interpreta la entalpía ?

- **IMPORTANTE:** Recuerda que la relevancia cuantitativa principal de la entalpía radica en poder calcularla como la energía que ocurre durante un cambio experimentado por un sistema, es decir se determina de acuerdo a un "Delta H" o "diferencial H", y no como un H puntual, estático.
- $dH = dU + PdV$



Presión  $P$  es constante

$V$  aumentará (expansión)

La energía eléctrica ( $i$ ) se dividirá en energía interna ( $U$ ) y en energía para expandir:

$$-dw = PdV$$

Aumentará la temperatura  $T$

### Notación !

- ¡ Recordar ! : Calor específico es la capacidad de un sistema para emitir o absorber energía.
- Matemáticamente  $\Delta H$  es el cambio de la energía total interna del sistema a presión constante (condiciones del experimento), en otras palabras ¡ el calor específico a presión constante puede definirse como !

$$\left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_P = C_P$$

Análogamente existe un  $C_V$  o capacidad calorífica a Volumen constante

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

¡ OJO ! Además, para gases ideales las derivadas parciales pueden escribirse como diferenciales totales.

<b>Calores específicos</b>	
$C_p$ Presión constante	$C_v$ Volumen Constante
$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p = C_p$	$\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v = C_v$
<b><math>H = U + PV</math></b>	
A presión constante la energía transferida al sistema es para <u>Calentar</u> (U) y <u>Expandir</u> (PV)	A volumen constante TODA la energía transferida sirve para Calentar (U) exclusivamente
Para un gas ideal:	
$dH = C_p(T) dT$	$dU = C_v(T) dT$
Usualmente: $C_p > C_v$	
<b><math>C_p - C_v = nR</math></b> <b>¡ Caray..... y esto como se obtiene !</b>	

**Demostración !** ←

$$C_p - C_v = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p - \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v \quad \text{Sí: } H = U + PV$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_p + P \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p - \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v \quad \text{Ec. 1}$$

Recordando que:  $dU = \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T dV + \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v dT$  Ec. 2

Dividiendo 2 entre dT @ P constante:  $\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_p = \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p + \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v$  Ec. 3

Sustituyendo Ec. 3 en Ec. 1:  $C_p - C_v = P \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p + \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p$

Contribución al  $C_p$  por cambio de volumen contra presión externa P

Presión Interna

Contribución al  $C_p$  por energía requerida para cambio volumen contra fuerzas cohesivas internas

- En líquidos y sólidos la Presión interna es muy grande debido a que tienen fuerzas cohesivas en sus moléculas muy fuertes.
- En gases reales, el término Presión interna es muy pequeño comparado con P externa.
- En gases ideales, la Presión Interna = 0
- Así que para gases ideales:

$$C_p - C_v = P \left( \frac{\delta V}{\delta T} \right)_p + \left( \frac{\delta U}{\delta V} \right)_T \left( \frac{\delta V}{\delta T} \right)_p$$

Sí para gas Ideal:  $PV = nRT$  y P es constante:  $V = \frac{nR}{P}T$

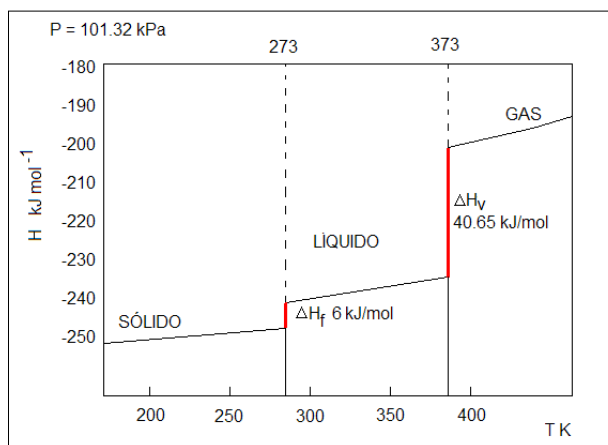
Y entonces la derivada parcial será:  $\left( \frac{\delta V}{\delta T} \right)_p = \frac{nR}{P} \left( \frac{\delta T}{\delta T} \right)_p$

Sustitución final:  **$C_p - C_v = nR$**  ! WoW ¡

(aunque sólo aplica para gases ideales... grrrr) 🙄

Proceso !

## Entalpía en cambios de fase



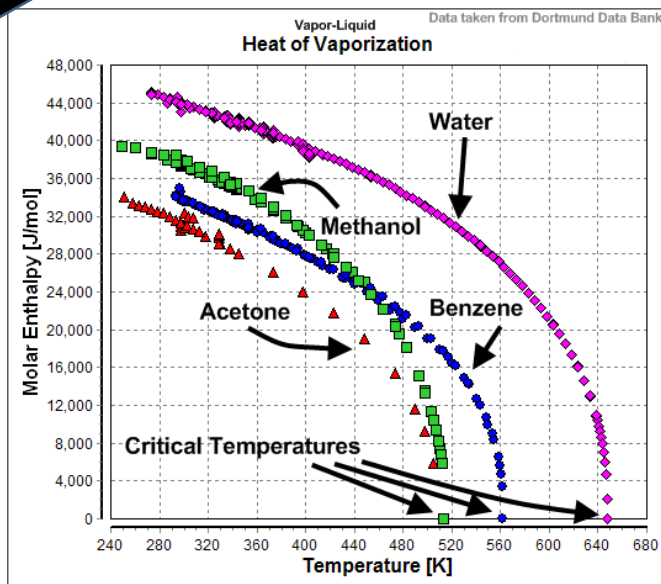
Ejemplo:

Agua líquida → Vapor de agua

$\Delta H(\text{evaporación}) = H(\text{H}_2\text{O, vap}) - H(\text{H}_2\text{O, líq})$

Datos !

## Calores de Vaporización ( $\Delta H_v$ )



Ejemplo asistido !

Cuál es el cambio de entalpía cuando 1 mol de agua a 101.32 kPa se calienta de 353 a 393 K ?.

- A) Visualizar el proceso
- B) Identificar fases y cambios de fases
- C) Identificar Datos y propiedades necesarios
- D) Aplicar ecuaciones

$$\Delta H = nC_p\Delta T \quad \text{Etapas Calor sensible}$$

$$\Delta H_{fase} = n\Delta H_{cambio\ fase} \quad \text{Etapas Calor Latente}$$

$$C_p(\text{agua, líq}) = 75 \text{ J/mol K,}$$

$$C_p(\text{agua, vapor}) = 35.4 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40.65 \text{ kJ/mol @ 373 K}$$

**R: 42858 J**



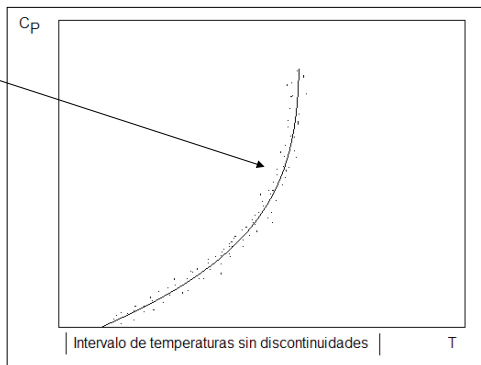
## Concepto !

## $C_p$ como función de la Temperatura

- Los datos experimentales de capacidad calorífica se pueden representar como una serie de potencias en un intervalo de temperaturas para cualquier sustancia, siempre y cuando no existan discontinuidades (cambios de fase o datos incompletos o inconclusos) en el rango de temperaturas considerado.

$$C_p = a + bT + cT^2$$

Los datos sirven para definir una gráfica mediante ajustes matemáticos.



La entalpía se calcula como:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

## Datos !

Capacidad calorífica de gases  
 $P = 101.32 \text{ kPa}$ ,  $273 - 1500 \text{ K}$

Gas	$C_p = a + bT + cT^2$		
	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$
H <sub>2</sub>	29.07	-0.836	20.1
O <sub>2</sub>	25.72	12.98	-38.6
Cl <sub>2</sub>	31.70	10.14	-2.72
Br <sub>2</sub>	35.24	4.075	-14.9
N <sub>2</sub>	27.30	5.23	-0.04
CO	26.86	6.97	-8.20
HCl	28.17	1.82	15.5
HBr	27.52	4.00	6.61
H <sub>2</sub> O	30.36	9.61	11.8
CO <sub>2</sub>	26.00	43.5	-148.3
Benceno	-1.71	326.0	-1100
n-Hexano	30.60	438.9	-1355
CH <sub>4</sub>	14.15	75.5	-180

### Ejemplo asistido !

Calcula el cambio de entalpía de 1 mol de disulfuro de carbono cuando se calienta de 180-310 K a 100 kPa.

El  $C_p$  de ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ) del  $CS_2$  líquido desde 180-310 K @ 100 kPa se ajusta empíricamente a la ecuación:

$$C_p = A + BT + CT^2$$

Datos (100 kPa, 160 - 330 K)			
	A	B ( $10^2$ )	C ( $10^5$ )
$CS_2$	77.28	- 2.07	5.15

$$A = 77.28, B = -2.07 \times 10^{-2} \text{ y } C = 5.15 \times 10^{-5}.$$

$$\Delta H = 77.28 \int_{180}^{310} dT - 2.07 \times 10^{-2} \int_{180}^{310} T dT + 5.15 \times 10^{-5} \int_{180}^{310} T^2 dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Aplica durante etapas de calor sensible

**R: 9600 Joules**

### Reflexión !

La primera Ley de la Termodinámica define a la Energía Interna (y por lo tanto la Entalpía)

Todo cambio de fase implica un  $\Delta U$ , y por lo tanto un  $\Delta H$ , reflexión ¿ un  $\Delta H$  involucra necesariamente un  $\Delta U$  ?

**Balance !**

## Balance Energía

$$\Delta E_{sistema} = E_{entra} - E_{sale}$$

$$\Delta E = E_{cinética} + E_{potencial} + E_{interna}$$

Para un sistema en estado estacionario, se puede considerar generalmente que:

- 1) La energía cinética o su cambio; o es nulo o no se considera
- 2) La energía potencial no cambia por lo que tampoco se considera

$$\Delta E = \Delta U = w_{entra} + q_{entra} - w_{sale} - q_{sale}$$

**Problema  
asistido !**

- ¿Cuál es la velocidad de la mano al abofetear a alguien ?. Considera que la masa promedio de una mano es 1.2 kg y que la masa de la cara donde impacta es 0.150 kg, la mejilla se calienta aproximadamente 1.8°C y el calor específico de la piel es de 3.8 kJ / kg°C.

Asumir que: la mano es llevada a un alto total después del impacto, la cara recibe bien el golpe y no se mueve después, no transfiere calor del área golpeada a los alrededores (adiabático), no se hace trabajo por ni sobre el sistema, el cambio de energía potencial es cero

$$V = 41.4 \text{ m/s} = 149 \text{ km/h}$$

**Problema  
asistido !**

- Un bloque de hierro de 50 kg a 80 grados centígrados es introducido dentro de un tanque aislado que contiene 0.5 metros cúbicos de agua líquida a 25 °C. Determina la temperatura cuando se alcanza el equilibrio térmico.
- Calor específico del hierro 0.45 kJ/kgC
- Calor específico agua = 4.18 kJ/kgC
- Densidad del agua = 1000 kg/m<sup>3</sup>

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta U = (50)(0.45)(T - 80) + (500)(4.18)(T - 25)$$

**R 25.6 °C**

**Problema  
asistido !**

- Durante un proceso de expansión, la presión de un gas cambia de 15 a 100 psi<sub>a</sub> de acuerdo con la relación  $P = aV + b$ , donde  $a = 5 \text{ psi/pie}^3$  y  $b$  es una constante. Si el Volumen inicial del gas es  $7\text{pie}^3$ , calcula el trabajo efectuado durante el proceso.

Psi<sub>a</sub> = Pounds per square inch (ABSOLUTAS)

Btu = British Thermal Units. Unidades de Energía

**R. 181 Btu  
Ejemplo 3.21 E  
Cengel**

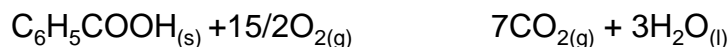


**Problema  
asistido !**

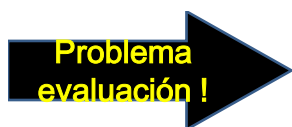
Se calienta agua en un recipiente cerrado encima de una estufa mientras se agita con unas aspas de paleta. Durante el proceso, 30 kJ de calor se transfieren al agua y 5 kJ de calor se pierden al aire del ambiente. La cantidad de trabajo realizada por el agitador de la paleta es de 500 N·m determina la energía final del sistema si la energía inicial es de 10 kJ.

**R. 35.5 kJ**

- Una muestra de 0.204 g de ácido benzoico ( $C_6H_5COOH$ ) se quemó en una bomba calorimétrica a volumen constante. En consecuencia la temperatura del agua en la chaqueta interna subió de 20.17 a 22.22°C. Si la capacidad calorífica efectiva de la bomba más el agua es de 5267 J/K. Calcule los valores de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  de la *combustión* del ácido benzoico en kJ/mol ( $q_v = \Delta U = (C\Delta T)_v/m$ ) ( $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$ )



35.0 g de agua a 25°C (material A) se mezcla con 160 g de agua a 80°C (material B). calcule la temperatura final del sistema, suponiendo que el mezclado se efectúa adiabáticamente (capacidad calorífica específica del agua: 1 cal/g °C)



2 moles de un gas experimentan una expansión isotérmica a lo largo de 3 trayectorias diferentes:

- 1. Expansión reversible desde una presión y volumen inicial de 25 bar y 4.5 L hasta una presión final de 4.5 bar
- 2. Una etapa de expansión a una presión externa de 4.5 bar
- 3. Expansión de 2 etapas, una ocurrida a una presión externa de 11 bar hasta alcanzar el equilibrio y otra a una presión externa de 4.5 bar.

Dibujar en un diagrama P-V la trayectoria para cada caso y calcular el trabajo efectuado en cada proceso.

**R. -19.27kJ, -9.22 kJ y -12.93 kJ**

Un dispositivo sin fricción de cilindro-émbolo contiene 2 kg de nitrógeno gaseoso a 100 kPa y 300 K. El nitrógeno se comprime lentamente de acuerdo con la relación  $PV^{1.4} = \text{constante}$  hasta que alcanza una temperatura final de 360 K. Calcula el trabajo realizado en este proceso.

**R. 89 kJ**

- Un tanque rígido aislado contiene inicialmente 1.5 lb<sub>m</sub> de Helio a 80°F y 50 psi<sub>a</sub>. Una rueda con paletas le proporciona 25.45 Btu de trabajo al sistema.  
 Dibuja el tanque y marca (1) la frontera del sistema, (2) indica las funciones de estado iniciales y (3) indica con flechas los flujos de energía ( $q$ ,  $w$ ) que el problema indica.  
 Dibuja un diagrama P-V para el proceso  
 Determina la temperatura final y la presión final del Helio.  
 El calor específico del Helio es 0.753 Btu/lb<sub>m</sub>F.

**T = 102.5 F**

**P = 52.1 psi<sub>a</sub>**

- Un dispositivo émbolo-cilindro contiene inicialmente aire a 150kPa y 27°C. En este estado el émbolo descansa sobre un par de topes y el volumen encerrado es de 400 L. La masa del émbolo es tal que se requiere una presión de 350 kPa para moverlo. El aire se calienta hasta que su volumen se duplica. Determina: a) La temperatura final, b) el trabajo hecho por el aire y c) el calor total transferido al aire.

Datos:  $U_{\text{aire}, 300 \text{ K}} = 214.07 \text{ kJ/kg}$   
 $U_{\text{aire}, 1400 \text{ K}} = 1113.52 \text{ kJ/kg}$

a)  $T = 1400 \text{ K}$   
b)  $w = 140 \text{ kJ}$   
c)  $Q = 766 \text{ kJ}$