

# Clase 12 26 Agosto 2015

Título de la nota

31/08/2015

gases {

- perfecto**  $\bar{C}_p$  y  $\bar{C}_v$  ctes puede utilizarse la relación teórica de la complejidad del gas  
 $T$  del proceso  $\leq 298.15 K$
- ideal**  $\bar{C}_p$  y  $\bar{C}_v$  f(T)  
 $T$  del proceso  $> 298.15 K$

gas ideal

$\bar{C}_p = f(T)$  y tiene una ecuación de la Forma

$$\bar{C}_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

donde  $a, b, c, d$  son ctes para cada gas a un intervalo de temperatura establecido para la regresión polinomial.

las unidades globales de  $C_p f(T)$  son:  $J/molK$  ó  $cal/molK$

sin embargo para que pueda utilizarse es lógico que a b, c d deben tener unidades para poder sumarse; por lo tanto se deduce que

$$a = J/molK$$

$$b = J/molK^2$$

$$c = J/molK^3$$

$$d = J/molK^4$$

} Se comprueba con un ejemplo

cálculo de  $\Delta H$  para proceso isobórico ideal.

$$q = \Delta H$$

$dH = n \bar{c}_p dT$  en forma diferencial y si  $c_p f(T)$

$$dH = n \left[ a + bT + cT^2 + dT^3 \right] dT$$

$$\int_1^2 dH = n \left[ a \int_{T_1}^{T_2} dT + b \int_{T_1}^{T_2} T dT + c \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT + d \int_{T_1}^{T_2} T^3 dT \right]$$

resolviendo

$$\Delta H = n \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{d}{4}(T_2^4 - T_1^4) \right]$$

aplicando unidades

$$\Delta H = \cancel{\text{mol}} \left[ \frac{\text{J}}{\cancel{\text{molK}}} (\cancel{\text{K}}) + \frac{\text{J}}{\cancel{\text{molK}^2}} (\cancel{\text{K}^2}) + \frac{\text{J}}{\cancel{\text{molK}^3}} (\cancel{\text{K}^3}) + \frac{\text{J}}{\cancel{\text{molK}^4}} (\cancel{\text{K}^4}) \right]$$

$$\Delta H = \text{J (unidades de energía) correcto} \checkmark$$

## cálculo de $\Delta U$

aplicando el teorema de Mayer  $\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$

$$\bar{C}_v = \bar{C}_p - R$$

en forma diferencial

$$du = n\bar{C}_v dT \quad \text{si} \quad \bar{C}_p = f(T) \quad \text{y} \quad \bar{C}_v = f(T) - R$$

$$du = n \left[ (a-R) + bT + cT^2 + dT^3 \right] dT$$

Solo se resta de la constante  $a$  porque tiene las mismas unidades  
 $aR$

Importante:  $R$  debe tener las mismas unidades que  $a$

nunca utilizar  $R = 0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}}$   $\times$

Integrando y arreglando

$$\Delta u = n \left[ (a-R)(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{d}{4}(T_2^4 - T_1^4) \right]$$

si el proceso fuera isocórico ideal

$$q = \Delta u$$

## Ejercicio

Calcular el error asociado en dos procesos independientes de exp. Isob. del  $\text{CO}_2$  al aplicar el cálculo como gas perfecto e ideal del calor obtenido; el primer proceso se lleva a cabo de 300 a 600 K en tanto el segundo va de 273.15 a 298.15 K; se han utilizado 1 mol del gas.

Predicción: Se espera que el % error sea más alto en el proceso de 300 a 600 K si el cálculo se realiza como gas perfecto



Respuesta gas CO<sub>2</sub>

$\bar{C}_p$  Teórico gas perfecto triatómico

de tablas  $\bar{C}_p = 37.14 \text{ J/molK}$

$$\bar{C}_p = \frac{9}{2}R = \frac{9}{2}(8.314 \text{ J/molK}) = 37.41 \text{ J/molK}$$

$$C_p(T) = 22.26 + 5.981 \times 10^{-2} T - 3.501 \times 10^{-5} T^2 + 7.469 \times 10^{-9} T^4$$

$a + bT - cT^2 + dT^4$

global (J/molK)

gas perfecto 300 a 600 K

$$q = \Delta H = n \bar{C}_p \Delta T$$

$$\Delta H_1 \text{ Tablas} = 1 \text{ mol} \left[ 37.14 \text{ J/molK} (600-300) \text{ K} \right] = 11142 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 \text{ teórico} = 1 \text{ mol} \left[ 37.41 \text{ J/molK} (600-300) \text{ K} \right] = 11223 \text{ J}$$

gas ideal 300 a 600 K

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \left[ \frac{22.26 \text{ J}}{\text{molK}} (600-300) \text{ K} + \frac{5.981 \times 10^{-2} \text{ J}}{2 \text{ molK}^2} (600^2 - 300^2) \text{ K}^2 - \frac{3.501 \times 10^{-5} \text{ J}}{3 \text{ molK}^3} (600-300) \text{ K}^3 + \frac{7.469 \times 10^{-4} \text{ J}}{4 \text{ molK}^4} (600-300) \text{ K}^4 \right]$$
$$= 12273.6 \text{ J}$$

cálculo del % error

$$\% \text{ E} = \frac{12273.6 \text{ J} - 11223 \text{ J}}{12273.6 \text{ J}} \times 100 = 12.13\%$$

$$\% \text{ E} = \frac{12273.6 \text{ J} - 11142 \text{ J}}{12273.6 \text{ J}} \times 100 = 12.77\%$$

proceso de 273.15 K a 298.15 K empleando las mismas ecuaciones

gas perfecto

$$\Delta H_1 = 935.3 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = 928.5 \text{ J}$$

gas ideal

$$\Delta H = 915.7 \text{ J}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{915.7 \text{ J} - 935.32 \text{ J}}{915.7 \text{ J}} \times 100 = |2.13\%|$$

$$\% \text{ Error} = \frac{915.7 \text{ J} - 928.5 \text{ J}}{915.7 \text{ J}} \times 100 = |1.39\%|$$

## Conclusiones

el proceso de 300 a 600 K se ajusta mejor al modelo ideal ✓

el proceso de 273.15 a 298.15 K se ajusta mejor al modelo perfecto ✓

a mayor temp. del proceso mayor desviación del comportamiento perfecto ✓

a bajas temp. el modelo teórico basado en la complejidad del gas es adecuado ✓

Tarea utilizar un gas más complejo (metano  $\text{CH}_4$ )

Y realizar los mismos cálculos para determinar el % Error.

Predicción: a mayor complejidad del gas el modelo perfecto basado en los valores teóricos ( $\frac{13}{2}R$ ) para esta sustancia presentará mayor desviación ✓

A mayor temp. del proceso el error de estimación de gas perfecto aumentará ✓