

## Clase 40 12 octubre 2015

Título de la nota

12/10/2015

Cálculo de  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  gas tipo Berthelot  
(Isotérmico Reversible)

$$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2 T}$$

$$\bar{w} = p d\bar{v} = \left( \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2 T} \right) d\bar{v}$$

$$\bar{w} = RT \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \frac{d\bar{v}}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T} \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \frac{d\bar{v}}{\bar{v}^2} = RT \ln \left( \frac{\bar{v}_2 - b}{\bar{v}_1 - b} \right) + \frac{a}{T} \left[ \frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}_1} \right]$$

Si es para un mezclado

$$\Delta W = RT \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \frac{d\bar{v}}{\bar{v}-b} - \frac{a_m}{T} \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \frac{d\bar{v}}{\bar{v}^2} = RT \ln \left( \frac{\bar{v}_2 - b_m}{\bar{v}_1 - b_m} \right) + \frac{a_m}{T} \left[ \frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}_1} \right]$$

unidades

$$\left( \frac{\text{atmL}}{\text{mol}} \right) \left( \cancel{\text{K}} \right) \frac{\text{L/mol}}{\text{L/mol}} + \frac{\text{atm} \cancel{\text{K}} \cancel{\text{L}^2/\text{mol}^2}}{\cancel{\text{K}}} \left[ \cancel{\text{L/mol}} \right]$$

$$= \left( \frac{\text{atmL}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} \right) \left( \frac{\text{Lm}^3}{10^3 \text{ L}} \right) = \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \checkmark$$

## cálculo de $\bar{\Delta U}$ (Berthelot)

$$d\bar{u} = T d\bar{s} - p d\bar{v}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{v}}\right)_T = T \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial \bar{v}}\right)_T - p$$

$$d\bar{a} = -p d\bar{v} - \bar{s} dT$$

$$\left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial \bar{v}}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{por lo tanto}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{v}}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{v}}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{v}} - p$$

$$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2 T}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{v}} = \frac{R}{\bar{v}-b} + \frac{a}{\bar{v}^2 T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{v}}\right)_T = T \left( \frac{R}{\bar{v}-b} + \frac{a}{\bar{v}^2 T^2} \right) - \left[ \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2 T} \right]$$

$$\Delta \bar{u} = \frac{2a}{\bar{v}^2 T} d\bar{v} = \frac{2a}{T} \left[ \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \frac{d\bar{v}}{\bar{v}^2} \right]$$

$$\bar{\Delta U} = -\frac{2a}{T} \left[ \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right]$$

$$\bar{\Delta U} = \frac{2a}{T} \left[ \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right]$$

unidades

$$\begin{aligned} \bar{\Delta U} &= \frac{2 \left( \frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2} \right)}{\text{mol}} \left[ \frac{1}{\text{mol}} \right] = \left( \frac{\text{atm L}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{\text{atm}} \right) \left( \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right) \\ &= \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

cálculo de  $\bar{\Delta S}$  (isotérmico reversible)

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

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{R}{\bar{V}-b} + \frac{a}{\bar{V}^2 T^2}$$

$$\bar{\Delta S} = R \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}-b} + \frac{a}{T^2} \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}^2}$$

$$= R \ln\left(\frac{\bar{V}_2-b}{\bar{V}_1-b}\right) + \frac{a}{T^2} \left[ \frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}_2} \right]$$

## cálculo de $\bar{\Delta S}$ (isotérmico irreversible)

opción

$$\bar{q}_{IR} = T \bar{\Delta S}_{IR}$$

$$\bar{q}_{IR} = \bar{\Delta U} + \bar{w}_{IR}$$

$$\bar{q}_{IR} = \frac{2a}{T} \left[ \frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}_2} \right] + \frac{RT}{\bar{v}_2 - b} - \frac{a}{\bar{v}_2^2 T} (\bar{v}_2 - \bar{v}_1)$$

Si es un mezclado lo único que cambia es que  $a$  y  $b$  se sustituyen por  $a_m$  y  $b_m$

Cálculo de  $\Delta H$

$$\bar{\Delta H} = \bar{\Delta U} + \Delta PV$$

$$\bar{\Delta H} = \frac{2a}{T} \left[ \frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}_2} \right] + (P_2 \bar{V}_2 - P_1 \bar{V}_1)$$



## Cálculo de $\Delta \bar{G}$

$$\Delta \bar{G} = \Delta H - T \Delta S$$

Isotérmico Reversible ✓

$$\Delta \bar{G} = \frac{2a}{T} \left[ \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right] + (P_2 \bar{V}_2 - P_1 \bar{V}_1) - T \left\{ R \ln \left( \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} \right) + \frac{a}{T^2} \left[ \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right] \right\}$$

Isotérmico Irreversible

$$\Delta \bar{G} = \frac{2a}{T} \left[ \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right] + (P_2 \bar{V}_2 - P_1 \bar{V}_1) - T \left\{ \frac{2a}{T^2} \left[ \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right] + \frac{RT}{v_1^2 b} - \frac{a}{v_1^2 T^2} (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \right\}$$

$$\Delta \bar{G} = (P_2 \bar{V}_2 - P_1 \bar{V}_1) + \frac{a}{\bar{V}_2^2 T} (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)$$

Isotérmico irreversible ✓

unidades

$$\text{atmL} - \text{atmL} + \frac{\text{atm} \cancel{\text{L}} / \cancel{\text{mol}^2}}{\cancel{\text{L}} / \cancel{\text{mol}} \text{K}} \left( \text{L} / \text{mol} \right)$$

$$\left( \text{atmL} + \text{atmL} \right) \left( \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{\text{atm}} \right) \left( \frac{\text{L}}{10^3 \text{ L}} \right) = \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \checkmark$$

## Conclusiones (Predicciones)

En una expansión isotérmica tipo Berthelot

$$\overline{\Delta U} > 0 \quad \overline{\Delta H} > 0 \quad \overline{w} > 0 \quad \overline{q} > 0 \quad \overline{\Delta S} > 0$$
$$\overline{\Delta G} \neq 0$$

En una compresión isotérmica tipo Berthelot

$$\overline{\Delta U} < 0 \quad \overline{\Delta H} < 0 \quad \overline{w} < 0 \quad \overline{q} < 0 \quad \overline{\Delta S} < 0$$
$$\overline{\Delta G} \neq 0$$

En una expansión real

$$\overline{\Delta S}_{\text{real}} > \overline{\Delta S}_{\text{ideal}} \quad \checkmark$$

Ejercicio

Calcular  $\overline{\Delta U}$ ,  $\overline{\Delta H}$ ,  $\overline{\Delta S}$ ,  $\overline{q}$ ,  $\overline{w}$ ,  $\overline{\Delta G}$  cuando 10 mol  $N_2$  ocupado un volumen de 20 L se comprimen isotérmicamente a la mitad del volumen inicial; comparar los modelos Berthelot, ideal y Van der Waals.

Aplicando las fórmulas, se obtienen los siguientes resultados en hoja de cálculo: Tipo Reversible

p1	12,2051652	12,4003899	12,3	12,1980568
p2	24,2400964	25,020995	24,6	24,2122184

Vonderwaals

Berthelot

ideal

$\Delta U$ (J/mol)	-68,2696717	-57,4147939	0
$\Delta H$ (J/mol)	-85,5186345	-35,101482	0
$\Delta S$ (J/molK)	-5,92425222	-6,01994354	-5,76282566
q (J/mol)	-1777,27567	-1805,98306	-1728,8477
w (J/mol)	-1709,00599	-1748,56827	-1728,8477
$\Delta G$ (J/mol)	1691,75703	1770,88158	1728,8477

utilizando  $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{p_c}$  Berthelot  $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{p_c}$  Vonderwaals

$b = \frac{1}{8} R T_c / p_c$

Se observa con los resultados anteriores

El modelo ideal se ordena en menor medida ✓

en una comp. isot. Rev. real  $\bar{\Delta U}$  y  $\bar{\Delta H} < 0$  ✓

se pierde más calor en el modelo real; siendo mayor en el

modelo tipo Berthelot ✓

por lo tanto en forma real el proceso de comp. isot. Rev es de tipo

exotérmico mayor al ideal ✓

Con respecto a  $\Delta G$  se observa que es menos favorecido el proceso real tipo Berthelot ✓

requiere más trabajo el proceso tipo Berthelot debido a que la pérdida de energía interna es menor y mayor es el calor perdido en comparación con el modelo Von der Waals

Tarea comparar la comp. isot. Rev. vs comp. isot. Inev.