

# 63.01 / 83.01 Química

---

Departamento de Química

G4A\_Termodinámica\_Ejercicio 21



**.UBAfiuba**   
FACULTAD DE INGENIERÍA

# CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE

## EJERCICIO 21

200 g de Sn ( $c_p = 6,1 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ ), inicialmente a  $100^\circ\text{C}$ , se agregan a un calorímetro que contiene 100 g de agua ( $c_p = 18,0 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ . Sabiendo que el calorímetro es ideal, que opera a presión constante; y suponiendo que las capacidades caloríficas son constantes:

- Calcular la temperatura final ( $T_{\text{Final}}$ ) del sistema
- Calcular el  $\Delta S$  del Sn, el  $\Delta S$  del  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\Delta S$  del universo.

### *DATOS*

- Calorímetro ideal a presión constante
- Capacidades caloríficas molares constantes
- Temperaturas iniciales
- Masas



### *INCOGNITAS*

- Temperatura final del sistema
- Variación de entropía del Sn
- Variación de entropía del agua
- Variación de entropía del universo

# CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE

Un calorímetro es un recipiente adiabático, es decir que no intercambia calor con el medio ambiente.



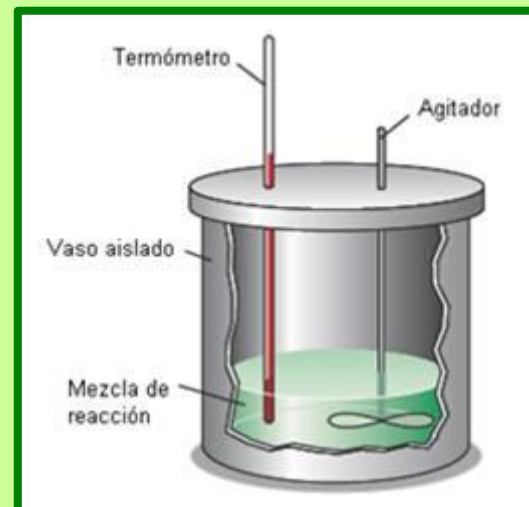
Existen dos tipos de calorímetros según estén diseñados para que el proceso adiabático que ocurre en su interior sea a presión o a volumen constante.



Si bien el calorímetro no intercambia calor con el exterior, sus paredes interiores intercambian calor con las sustancias contenidas en él  $\Rightarrow$  el calorímetro tiene una capacidad calorífica



Muchas veces esta capacidad calorífica tiene un valor relativamente pequeño y es posible despreciarla. Esto equivale a asumir que la misma es cero. A este calorímetro se lo llama ideal.



Esquema de un calorímetro básico



Calorímetro instrumental

# CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE

$$\delta Q_P = dH$$

En un proceso a presión constante

$$Q_P = \Delta H$$

$$dH = C_P dT = m \tilde{C}_P dT = n \bar{C}_P dT$$

Capacidad calorífica a presión constante del sistema.

Capacidad calorífica específica (por unidad de masa) a presión constante.

Capacidad calorífica molar (por mol) a presión constante.

Para obtener la variación de entalpía del proceso hay que integrar

$$\int_{H(T_i)}^{H(T_f)} dH = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT = \int_{T_i}^{T_f} m \tilde{C}_P dT = \int_{T_i}^{T_f} n \bar{C}_P dT$$

Como el sistema es cerrado la cantidad de materia es constante. Si además la capacidad calorífica es independiente de la temperatura

$$\Delta H = C_P \int_{T_i}^{T_f} dT = m \tilde{C}_P \int_{T_i}^{T_f} dT = n \bar{C}_P \int_{T_i}^{T_f} dT$$

$$\Delta H = C_P (T_f - T_i) = m \tilde{C}_P (T_f - T_i) = n \bar{C}_P (T_f - T_i)$$

# CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE

## CICLO TERMODINÁMICO O CICLO DE BORN - HABER



Max Born  
1882 - 1970



Fritz Haber  
1868 - 1934

Estado inicial del sistema

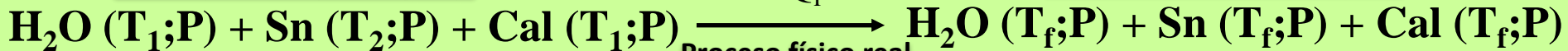
Estado final del sistema

Por ser isobárico

Por ser adiabático

$$\Delta H = Q_p = 0$$

Proceso físico real



$(m_{\text{agua}})$

$(m_{\text{Sn}})$

$(m_{\text{agua}})$

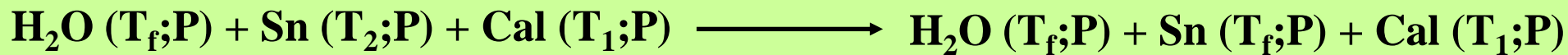
$(m_{\text{Sn}})$

En un ciclo termodinámico se plantea un camino ficticio para ir del estado inicial al estado final modificando una sola variable en cada paso

$$\Delta H_1 = m^{\text{H}_2\text{O}} \tilde{C}_P^{\text{H}_2\text{O}} (T_f - T_1)$$

$$\Delta H_3 = m^{\text{cal}} \tilde{C}_P^{\text{cal}} (T_f - T_1) \equiv K_P^{\text{cal}}$$

$$\Delta H_2 = m^{\text{Sn}} \tilde{C}_P^{\text{Sn}} (T_f - T_2)$$



$(m_{\text{agua}})$

$(m_{\text{Sn}})$

$(m_{\text{agua}})$

$(m_{\text{Sn}})$

# Cálculo de $T_f$

## CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE

Como la entalpía es una función de estado es independiente del camino

Los datos incluyen capacidades caloríficas molares y la cantidad de materia en masa (en g), por esta razón se necesitan las masas molares. De las dos opciones posibles se optó por calcular las capacidades caloríficas específicas (la otra opción es expresar la cantidad de materia en moles).

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$0 = \tilde{C}_P^{\text{H}_2\text{O}} m^{\text{H}_2\text{O}} (T_f - T_1) + \tilde{C}_P^{\text{Sn}} m^{\text{Sn}} (T_f - T_2) + K_P^{\text{cal}} (T_f - T_1)$$

Nótese que la diferencia radica sólo en la forma de razonarlo, matemáticamente da lo mismo escribir la masa molar debajo de la capacidad calorífica o debajo de la masa.

$$T_f = \frac{\tilde{C}_P^{\text{H}_2\text{O}} m^{\text{H}_2\text{O}} T_1 + \tilde{C}_P^{\text{Sn}} m^{\text{Sn}} T_2 + K_P^{\text{cal}} T_1}{\tilde{C}_P^{\text{H}_2\text{O}} m^{\text{H}_2\text{O}} + \tilde{C}_P^{\text{Sn}} m^{\text{Sn}} + K_P^{\text{cal}}}$$

Obsérvese que en este cálculo es indistinto expresar la temperatura en °C o en K, por tratarse de una diferencia de temperatura. La temperatura despejada surgirá en la unidad en que las otras hayan sido introducidas. Las capacidades caloríficas son numéricamente iguales expresadas en °C o en K

Calorímetro ideal

$$K_P^{\text{cal}} = 0$$

$$T_f = \frac{\frac{18 \text{ cal/molK}}{18 \text{ g/mol}} \times 100 \text{ g} \times 298 \text{ K} + \frac{6,1 \text{ cal/molK}}{118,7 \text{ g/mol}} \times 200 \text{ g} \times 373 \text{ K}}{\frac{18 \text{ cal/molK}}{18 \text{ g/mol}} \times 100 \text{ g} + \frac{6,1 \text{ cal/molK}}{118,7 \text{ g/mol}} \times 200 \text{ g}} = 305 \text{ K}$$

# CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE

En un proceso reversible



$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Por ser isobárico

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{m\tilde{C}_P dT}{T}$$

Como el sistema es cerrado la cantidad de materia es constante. Si además la capacidad calorífica es independiente de la temperatura

$$\int_{S(T_i)}^{S(T_f)} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{m\tilde{C}_P dT}{T}$$

$$\Delta S = m\tilde{C}_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = m\tilde{C}_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

Vale para cualquier proceso entre los mismos estados

Esta es la variación de entropía que se obtendría si el **proceso fuese reversible**, pero la entropía es una **función de estado** por lo tanto su variación es la **misma para cualquier proceso entre los mismos estados del sistema**

$$\Delta S = m\tilde{C}_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = m\tilde{C}_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S_{H_2O} = m^{H_2O} \tilde{C}_P^{H_2O} \ln \frac{T_1}{T_f}$$

$$\Delta S_{H_2O} = 100 \text{ g} \times \frac{18 \text{ cal/molK}}{18 \text{ g/mol}} \ln \frac{305 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 2,32 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_{Sn} = m^{Sn} \tilde{C}_P^{Sn} \ln \frac{T_2}{T_f}$$

$$\Delta S_{Sn} = 200 \text{ g} \times \frac{6,1 \text{ cal/molK}}{118,7 \text{ g/mol}} \ln \frac{305 \text{ K}}{373 \text{ K}} = -2,07 \text{ cal/K}$$

La variación de entropía del medio ambiente siempre es cero en un proceso adiabático

$$\Delta S = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{Sn}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S + \Delta S_{\text{medio ambiente}}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{Sn}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 2,32 \text{ cal/K} - 2,07 \text{ cal/K} = 0,25 \text{ cal/K}$$

El proceso es espontáneo



# RESPUESTAS

$T_f$



305 K

$\Delta S_{Sn}$



-2,07 cal/K

$\Delta S_{H_2O}$



2,32 cal/K

$\Delta S_U$



0,25 cal/K