

**UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE
BIOTECNOLOGÍA**

I.P.N.

ANTOLOGÍA DE LA ASIGNATURA

TERMODINÁMICA

ELABORADO POR

M. EN C. MARÍA GUADALUPE ORDORICA MORALES

2006

CONTENIDO

UNIDAD I: DIMENSIONES Y UNIDADES CONCEPTOS BÁSICOS

| | |
|------------------------------|---|
| Termodinámica | 1 |
| Sistema | 1 |
| Sistemas de unidades | 1 |
| Propiedades termodinámicas | 2 |
| Ley cero de la termodinámica | 5 |

UNIDAD II: PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

| | |
|--|----|
| Primera Ley de la termodinámica | 6 |
| Aplicación | 7 |
| Balance de energía para sistemas cerrados | 7 |
| Estado termodinámico y funciones de estado | 7 |
| Equilibrio entre fases | 8 |
| Regla de las fases de Gibbs | 8 |
| Ejemplos de la aplicación de la regla de las fases | 8 |
| Procesos reversibles e irreversibles | 9 |
| Procesos con volumen y presión constantes | 9 |
| Entalpía | 11 |
| Capacidad calorífica | 11 |

UNIDAD III: PROPIEDADES DE FLUIDOS PUROS

| | |
|---|----|
| Equilibrio de fases | 13 |
| Diagrama PVT | 14 |
| Diagrama de fases para sistemas de un componente | 14 |
| Diagrama PV | 16 |
| Ecuaciones de estado viriales | 16 |
| El modelo del gas ideal | 18 |
| Factor de compresibilidad | 18 |
| Relaciones entre las propiedades termodinámicas para un gas ideal | 19 |
| Proceso isotérmico: temperatura constante | 21 |
| Proceso isobárico: presión constante | 21 |
| Proceso isocórico: volumen constante | 21 |
| Proceso adiabático: capacidades caloríficas constantes | 21 |
| Proceso politrópico | 22 |

UNIDAD IV: CALORIMETRÍA

| | |
|--------------------------------|----|
| Calor latente y calor sensible | 24 |
| Calor de formación estándar | 24 |
| Calor de reacción | 25 |

UNIDAD V: SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

| | |
|---------------------------------|----|
| Máquinas térmicas | 26 |
| Ciclos termodinámicos | 27 |
| Ciclo de Carnot | 27 |
| Eficiencia | 28 |
| Entropía | 29 |
| Tercera ley de la termodinámica | 31 |

UNIDAD VII: PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS FLUIDOS PUROS

| | |
|--|----|
| Efecto de la presión y la temperatura; ecuación de Clapeyron | 32 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| Consideraciones sobre la ecuación de Clapeyron | 33 |
| Aplicación de la ecuación de Clapeyron a distintos cambios de fase | 33 |
| Ecuación de Clausius-Clapeyron integrada | 33 |
| Equilibrio sólido-líquido | 34 |

UNIDAD VIII: TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

| | |
|---|----|
| Introducción | 35 |
| Relaciones termodinámicas de un sistema cerrado en equilibrio | 39 |
| Ecuaciones de Gibbs | 40 |
| Potencial químico | 41 |
| Condición de equilibrio material | 42 |
| Potencial químico de un gas ideal puro | 42 |
| Potencial químico de una mezcla de gases ideales | 43 |
| Fugacidad | 44 |

| | |
|--------------|----|
| BIBLIOGRAFÍA | 46 |
|--------------|----|

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Múltiplos de unidades | 2 |
| Tabla 2. Unidades de diferentes sistemas | 2 |
| Tabla 3. Criterios de espontaneidad o equilibrio para procesos en sistemas cerrados | 39 |
| Tabla 4. Relaciones entre funciones de estado | 40 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Experimento de Joule | 4 |
| Figura 2. Generación de trabajo | 5 |
| Figura 3. cambio de energía interna para un cambio de estado | 6 |
| Figura 4. Diagrama PVT | 14 |
| Figura 5. Diagrama PT para una sustancia pura | 15 |
| Figura 6. Diagrama PV para una sustancia pura | 16 |
| Figura 7. PV^* , el valor límite de PV conforme $P \rightarrow 0$ | 17 |
| Figura 8. Cambios en la energía interna para un gas ideal | 20 |
| Figura 9. Trayectorias de procesos politrópicos | 23 |
| Figura 10. Representación de una máquina térmica | 26 |
| Figura 11. Ciclo de Carnot | 28 |
| Figura 12. Energía libre de Helmholtz para un proceso espontáneo | 37 |
| Figura 13. Energía libre de Gibbs para un proceso espontáneo | 38 |

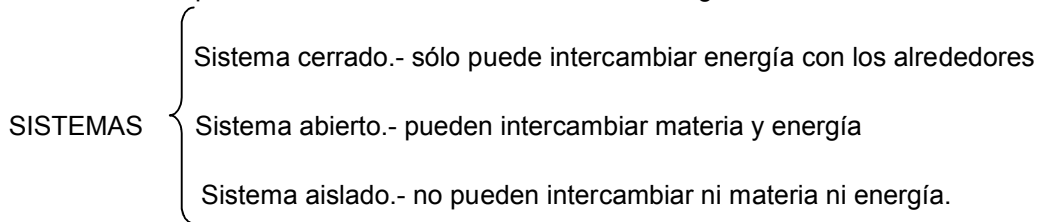
UNIDAD I: DIMENSIONES Y UNIDADES. CONCEPTOS BÁSICOS.

Termodinámica

Campo de la física que describe y relaciona las propiedades físicas de sistemas macroscópicos de materia y energía. En general, la Termodinámica estudia la transferencia de energía que ocurre cuando un sistema sufre un determinado proceso (termodinámico) que produce un cambio llevando de un estado a otro del sistema

Sistema

Parte del universo que desea estudiarse. Se clasifican de la siguiente manera:



Estado de un sistema

El estado de un sistema macroscópico en equilibrio puede describirse mediante variables termodinámicas, propiedades medibles como la temperatura, la presión o el volumen (coordenadas PVT). Es posible identificar y relacionar entre sí muchas otras variables (como la densidad, el calor específico, la compresibilidad o el coeficiente de expansión térmica), con lo que se obtiene una descripción más completa de un sistema y de su relación con el entorno. Cuando un sistema macroscópico pasa de un estado de equilibrio a otro, se dice que tiene lugar un proceso termodinámico.

De la observación de muchos sistemas termodinámicos se deduce que no todas sus propiedades son independientes una de otra, y que su estado puede determinarse mediante los valores de sus propiedades independientes. Los valores para el resto de las propiedades termodinámicas se determinan a partir de este subconjunto independiente.

En ingeniería, las variables más comunes para describir el tipo de sistemas que se manejan son: presión, flujo másico y temperatura, por lo que es conveniente describir cada uno de ellas; estas propiedades dependen básicamente de las dimensiones fundamentales, conocidas también como unidades básicas.

Sistemas de unidades

Unidad: cantidad determinada conocida, por cuya aplicación constante se puede medir cualquier otra cantidad similar.

Sistema de unidades: orden lógico de cantidades definidas por cuya aplicación constante se pueden medir otras cantidades similares. Consta de tres componentes:

- Unidades básicas: son aquellas a partir de las cuáles se derivan todas las demás unidades; son siete: masa (M), longitud (L), tiempo (t), temperatura (T), concentración química (mol), intensidad de corriente eléctrica (i), intensidad luminosa.
- Unidades derivadas: son aquellas que surgen al relacionar las unidades básicas, como las unidades de velocidad (L/t), de aceleración (L/t²), de fuerza (ML/t²), etc.
- Múltiplos de las unidades: es el uso de notación científica para expresar valores muy pequeños o muy grandes, por ejemplo, el tamaño de un átomo o la distancia de la Tierra a la Luna (Tabla 1).

Tabla 1. Múltiplos de unidades

| Cantidad | Nombre del prefijo y representación | Ejemplo |
|------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 10^{12} | Tera (T) | 2000 TWatts |
| 10^9 | Giga (G) | 1 GB (Gigabyte) |
| 10^6 | Mega (M) | 5 Mdina |
| 10^3 | Kilo (K) | 62 KVolts |
| 10^{-2} | Centi (c) | 20 cm (centímetros) |
| 10^{-3} | mili (m) | 250 mg (miligramos) |
| 10^{-6} | Micro (μ) | 850 μ poise |
| 10^{-9} | Nano (n) | 569 ns (nanosegundos) |
| 10^{-12} | pico (p) | 10 pL (picolitros) |

Así, los sistemas de unidades pueden clasificarse como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Unidades de diferentes sistemas

| Sistema | Masa | Longitud | Tiempo | Temperatura | Fuerza | Energía |
|--------------------|-----------------|----------|--------|--------------|-----------------|---------|
| Internacional (SI) | Kg | m | S | $^{\circ}$ C | N | J |
| Inglés | lb _m | ft | S | $^{\circ}$ F | lb _f | BTU |
| cgs | g | cm | S | $^{\circ}$ C | dina | erg |

Propiedades Termodinámicas

En ingeniería, las variables medidas comúnmente son presión, flujo másico y temperatura, y a partir de ellas se desarrollan cálculos para determinar el valor de otras variables útiles para describir el sistema con el que se esté trabajando, tales como el calor transferido.

1. Medidas de cantidad o de tamaño

Medición { Masa (m)
Número de moles (n)
Volumen (V)

2. Temperatura.

La temperatura de un cuerpo es una función directa de la energía cinética de sus moléculas, y se utiliza como una medida indirecta de la cantidad de calor transferido en un proceso. La temperatura es la fuerza impulsora para la transferencia de energía en forma de calor.

3. Presión

La presión ejercida por un fluido sobre una superficie se define como la fuerza normal ejercida por el fluido por unidad de área de superficie, lo que se representa mediante la ecuación

$$P = F / A = mg / A = Ah\rho g / A = h\rho g$$

4. Trabajo

Se realiza trabajo siempre que una fuerza actúe a través de una distancia. La cantidad de trabajo se define de la siguiente manera:

$$dW = F dL$$

+ si está en la misma dirección de la fuerza

- si está en dirección opuesta a la fuerza

En termodinámica, el trabajo se acompaña de un cambio en el volumen del sistema (compresión o expansión).

5. Energía

Por lo general, se define a la energía como la capacidad un cuerpo o sistema de realizar un trabajo. Para esto, se considera la energía contenida en el sistema, la cual puede ser de tres tipos

$$\text{Energía contenida en un sistema} \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía cinética } (E_k = mv^2/2) \\ \text{Energía potencial } (E_p = mgh) \\ \text{Energía interna } (U) \end{array} \right.$$

Al cuerpo o conjunto sobre el que se concentra la atención se le llama sistema, y lo demás son los alrededores. Cuando se realiza trabajo, este lo hacen los alrededores sobre el sistema o viceversa, y la energía se transfiere de los alrededores al sistema o al revés. Durante la transferencia existe el trabajo, mientras que E_k , E_p y U residen en el sistema.

6. Energía interna

Es la energía de las moléculas de la sustancia en cuestión. La adición de calor a una sustancia aumenta su actividad molecular y así se provoca un aumento de energía interna (U). El trabajo hecho sobre la sustancia puede tener el mismo efecto.

En una escala submolecular, la energía se asocia con los electrones y los núcleos de los átomos, y con su energía de enlace resultante de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos como moléculas. Es la energía interna, que termodinámicamente no tiene una definición concisa.

7. Calor

Cuando dos sistemas, a temperaturas diferentes, se ponen en contacto, la temperatura final que ambos alcanzan tiene un valor intermedio entre las dos temperaturas iniciales. Ha habido una diferencia de temperatura en estos sistemas. Uno de ellos ha perdido "calor" (su variación de temperatura es menor que cero ya que la temperatura final es menor que la inicial) y el otro ha ganado "calor" (su variación de temperatura es positiva). La cantidad de calor (cedida uno al otro) puede medirse, es una magnitud escalar que suele ser representada mediante la letra **Q**.

Durante mucho tiempo se pensó que el calor era una especie de "fluido" que pasaba de un cuerpo a otro (se le conocía como calórico). Hoy se sabe que el calor es una onda electromagnética (posee la misma naturaleza que la luz) y su emisión depende de la vibración de los electrones de los átomos que forman el sistema.

8. Equivalente mecánico del calor



Si el calor es precisamente otra forma de energía, cualquier unidad de energía puede ser una unidad de calor. El tamaño relativo de las "unidades de calor" y las "unidades mecánicas" puede encontrarse a partir de los experimentos en los cuales una cantidad conocida de energía mecánica, medida en joules, se añade al sistema (recipiente de agua, por ejemplo). Del aumento de temperatura medido puede calcularse cuanto calor (en calorías) tendremos que añadir a la muestra de agua para producir el mismo efecto. De esa manera puede calcularse la relación entre Joule y calorías, es decir, el llamado equivalente mecánico del calor.

Figura 1. Experimento De Joule

En Manchester, Inglaterra, durante la década de 1840, James P. Joule (1818 – 1889) realizó una serie de experimentos en recipientes aislados, colocando en ellos cantidades conocidas de agua, aceite y mercurio. El aparato que utilizó originalmente tenía unas pesas como las que se muestran en la figura 1, y que al caer, hacían girar un conjunto de paletas sumergidas en agua. La pérdida de energía mecánica (debido al rozamiento) se calculaba conociendo las pesas y las alturas de las cuales caían. La energía calorífica equivalente era determinada a través de la masa de agua y su aumento de temperatura. Así, Joule demostró que existe una relación cuantitativa entre calor y trabajo, y que el calor es una forma de energía. Los resultados numéricos obtenidos fueron: $1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ joules}$.

9. Calor y Trabajo

Ni el calor ni el trabajo son propiedades de un cuerpo en el sentido de poder asignarle un valor a la cantidad "contenida" en el sistema. El trabajo es una medida de la energía transferida por medios mecánicos mientras que el calor, en cambio, es una medida de la energía transferida por medio de una diferencia de temperatura.

Si se aplica una fuerza sobre una superficie, se ejercerá una presión sobre ese lugar. La fuerza aplicada, al provocar un desplazamiento, genera trabajo mecánico. En el caso de la presión, que actúa sobre las paredes de un cuerpo extensible, el ensanchamiento de este produce variación de volumen, el que está asociado con el trabajo mecánico también (Figura 2).

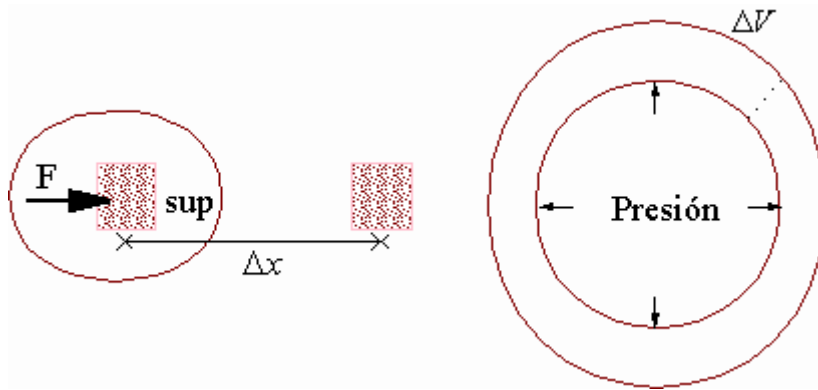


Figura 2. Generación de Trabajo

Si se aplica una fuerza sobre una superficie, se ejercerá una presión sobre ese lugar. La fuerza aplicada, al provocar un desplazamiento, genera trabajo mecánico. En el caso de la presión, que actúa sobre las paredes de un cuerpo extensible, el ensanchamiento de este produce variación de volumen, el que está asociado con el trabajo mecánico también.

$$\left. \begin{array}{l} F = Pr \cdot \text{sup} \\ W = F \Delta x \end{array} \right\} W = Pr \cdot \underbrace{\text{sup} \cdot \Delta x}_{\Delta V} \Rightarrow W = Pr \cdot \Delta V$$

Ley Cero de la Termodinámica

R.H. Fowler, en 1931, enunció la ley cero de la termodinámica: “Cuando dos sistemas o cuerpos diferentes están en equilibrio termodinámico con un tercero, también están en equilibrio entre sí”.

Si uno de estos sistemas se pone en contacto con un entorno infinito situado a una determinada temperatura, el sistema acabará alcanzando el equilibrio termodinámico con su entorno, es decir, llegará a tener la misma temperatura que éste.

UNIDAD II: PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Primera Ley de la Termodinámica

Si se tiene un sistema que cambie de un estado inicial de equilibrio i , a un estado final de equilibrio f , en un forma determinada, Q será el calor absorbido por el sistema y W será el trabajo hecho por el sistema; después se calcula el valor de $Q + W$. Ahora, suponiendo que cambia el sistema manteniendo el mismo estado i para llegar hasta el estado final f , pero en esta ocasión siguiendo un camino diferente. Así, se repite el procedimiento una y otra vez usando diferentes caminos en cada caso, sólo para observar que, que en todos los caminos posibles, $Q + W$ mantiene su valor numérico siempre igual.

La explicación para lo anterior es la siguiente: la magnitud de Q y W , por separado, depende del camino que se siga; sin embargo, la diferencia $Q + W$ sólo depende de los estados inicial y final, es decir, no importa que camino se tome, esta diferencia no cambiará si no cambian los estados inicial y final del sistema.

Se concluye que hay una función de las coordenadas termodinámicas (PVT) cuyo valor final menos su valor inicial es igual al cambio $Q + W$ en el proceso (figura 3). A esta función se le llama *energía interna* (U).

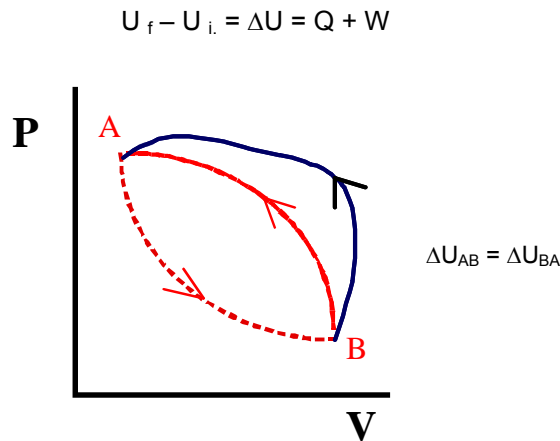


Figura 3. Cambio de energía interna para un cambio de estado

La energía interna es una *función de estado*, pues puede expresarse mediante una ecuación o mediante una gráfica, pero siempre va a tener un valor en cualquier punto pues cambia en una forma predecible.

Como sucede con la energía potencial, también para que la energía interna, lo que importa es su cambio. Esta ecuación se conoce como *la primera ley de la termodinámica*, al aplicarla es importante recordar que Q se considera positiva cuando el calor entra al sistema y que W será positivo cuando el trabajo lo hace el sistema.

De este modo, la primera ley de la termodinámica, se convierte entonces en otra forma de expresar la ley de la conservación de la energía para los sistemas termodinámicos. La energía total de un sistema de partículas (U), cambia en una cantidad exactamente igual a la cantidad que se le agrega al sistema, menos la cantidad que se le quita.

Si el estado del sistema en estudio sólo sufre un cambio infinitesimal, se absorbe nada más una cantidad infinitesimal de calor y se hace solo una cantidad infinitesimal de trabajo, de tal manera que el cambio de energía interna también es también infinitesimal, lo que permite escribir la primera ley en de forma diferencial:

$$dU = dQ - dW.$$

Aplicación

La primera ley de la termodinámica se aplica a todo proceso de la naturaleza que parte de un estado de equilibrio y termina en otro. Un sistema está en estado de equilibrio cuando puede ser descrito por medio de un grupo apropiado de parámetros constantes del sistema como presión, el volumen, temperatura, campo magnético, entre otros. La primera ley sigue cumpliéndose si los estados por los que pasa el sistema de un estado inicial (equilibrio), a su estado final (equilibrio), no son ellos mismos estados de equilibrio. Por ejemplo, es posible aplicar la ley de la termodinámica a la explosión de un cohete en un tambor de acero cerrado.

La primera ley establece que la energía se conserva, sin embargo, cuando un cuerpo caliente y otro frío se ponen en contacto no ocurre que el primero se pone más caliente y el segundo más frío. Si bien no se viola la primera ley, esta no restringe la capacidad de convertir trabajo en calor o calor en trabajo, especifica únicamente que la energía debe conservarse durante el proceso. La realidad es que, aunque es posible convertir una pequeña cantidad de trabajo en calor, no se ha podido hallar un procedimiento que convierta por completo una cantidad dada de calor en trabajo. La segunda ley de la termodinámica se ocupa de este problema y aunque su contenido pueda parecer abstracto, su aplicación ha demostrado ser extremadamente práctico.

Balance de energía para sistemas cerrados

En un sistema cerrado no hay transferencia de materia entre él y los alrededores, por lo tanto, no hay transporte de energía interna, sin embargo, la energía puede entrar y salir del sistema en forma de calor o trabajo.

Todos los cambios en la energía entre un sistema cerrado y sus alrededores aparecen como calor y trabajo, y el cambio total en la energía de los alrededores es igual a la energía neta transferida a o desde él como calor o trabajo.

$$\Delta E_{\text{alrededores}} = \pm Q \pm W$$

$$\Delta E_{\text{alrededores}} = Q_{\text{alrededores}} + W_{\text{alrededores}} = -Q - W$$

$$\Delta E_{\text{sistema}} = Q + W = E_k + E_p + U$$

Los sistemas cerrados con frecuencia se someten a procesos que ocasionan que no haya cambios en el sistema más que en su energía interna. Para este tipo de procesos

$$\Delta U = Q + W$$

Propiedades tales como U , que dependen de la cantidad de materia presente en el sistema, reciben el nombre de propiedades *extensivas*. Las propiedades que son independientes de la cantidad de materia, tales como T y P , se conocen como propiedades *intensivas*.

Estado termodinámico y Funciones de estado

El estado termodinámico del sistema se refleja mediante sus propiedades o coordenadas termodinámicas: T , P , V , ρ , etc. Para una sustancia pura homogénea se fijan dos de estas propiedades y automáticamente se fijan las demás, determinando así el estado del sistema.

Una función de estado es una propiedad que siempre tiene un valor, como la energía interna; por lo tanto, se puede expresar en forma matemática como una función de otras propiedades termodinámicas, como T y P , o T y ρ , y sus valores se pueden identificar como puntos en una gráfica.

Los cambios en las funciones de estado son independientes de la trayectoria que siga el proceso, y son iguales para todos los procesos que den lugar al mismo cambio de estado

Equilibrio entre fases

En termodinámica, el equilibrio se entiende como la ausencia de cualquier tendencia hacia el cambio en una escala macroscópica. Un sistema está en equilibrio cuando la condición de que no puede ocurrir ningún cambio de estado.

También hay ausencia de una fuerza impulsora de los cambios, por lo que las fuerzas están en balance exacto.

Regla de las fases de Gibbs

Cuando dos fases están en equilibrio, el estado del sistema se establece al especificar sólo una propiedad. Para cualquier sistema en equilibrio, el número de variables independientes que deben fijarse en forma arbitraria a fin de establecer su estado intensivo, se proporciona por la regla de J. Willard Gibbs, enunciada en 1875:

$$F = 2 - \pi + N$$

Donde F es el número de grados de libertad del sistema, π es el número de fases presentes y N es el número de especies químicas.

El estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando se fijan su temperatura, su presión y la composición de todas las fases. La regla de las fases da el número de variables de este conjunto que deben especificarse en forma arbitraria para fijar todas las demás variables de la regla de las fases.

Ejemplos de la aplicación de la regla de las fases.

- A. Calcular el número de grados de libertad que definen un sistema compuesto por sacarosa sólida en equilibrio con una disolución acuosa de sacarosa.

El número de componentes: número de especies químicas diferentes, en este caso será 2, la sacarosa y el agua. Por lo tanto $N = 2$

El número de fases: tendremos dos fases, la disolución de sacarosa que será una fase líquida y la sacarosa sólida. Por lo tanto $\pi = 2$

No existen ni reacciones ni relaciones entre los componentes por lo tanto el número de grados de libertad será: $F = 2 - 2 + 2 = 2$

Es decir con dos variables independientes podremos definir el sistema, estas dos variables pueden ser por ejemplo la presión y la temperatura, ya que a una (P,T) dada la solubilidad de la sacarosa sólo tiene un valor posible, y es el que determina la concentración de sacarosa en agua.

- B. Calcular el número de grados de libertad para una mezcla gaseosa de N_2 , H_2 y NH_3 que no reaccionan entre sí.

$N = 3$, las tres especies químicas diferentes.

$\pi = 1$ una única fase gaseosa

No existen relaciones entre los componentes del sistema, luego $F = 3 - 1 + 2 = 4$

- C. Calcular el número de grados de libertad para la coexistencia de los tres estados de agregación del agua pura: sólido, líquido y gaseoso.

$N = 1$

$\pi = 3$

$F = 2 - 3 + 1 = 0$ En este caso se dice que el sistema es *invariante*, pues $\pi = 3$ es el número máximo de fases que tienden a coexistir en equilibrio para un sistema con N especies químicas, lo que se conoce como *punto triple*.

Pero, ¿qué es una fase? Es una región homogénea de materia, no necesariamente continua. Pueden coexistir varias fases, pero deben estar en equilibrio para poder aplicar la regla de Gibbs. Las variables de la regla de las fases son propiedades intensivas, independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales.

Sólo las composiciones de fases individuales son variables de la regla de las fases. Las composiciones totales o globales no son variables de la regla de las fases cuando está presente más de una fase.

Procesos reversible e irreversibles

Se tiene un sistema en equilibrio termodinámico: una masa m de gas real encerrado en un dispositivo cilíndrico (cuyas paredes laterales son aislantes térmicos mientras que el piso es conductor) y un émbolo que mantiene un volumen V , dentro del cual el gas se encuentra a una presión p y una temperatura T , los que se mantienen constantes con el tiempo. En la base del cilindro hay una fuente de calor para mantener la temperatura.

Es posible variar de muchas maneras a otro estado de equilibrio en el cual la temperatura T sea la misma pero su volumen se reduzca a la mitad, así, se analizan dos casos extremos.

I. El émbolo baja rápidamente y se espera que se establezca el equilibrio. Durante el proceso el gas es turbulento y su presión y temperatura no están bien definidas. Los estados intermedios en el cual se desarrolla el proceso no son de equilibrio. El proceso se denomina *irreversible*.

II. Si se hace bajar el émbolo lentamente (despreciando a la fricción), la temperatura varía muy poco mientras que las otras variables termodinámicas estarán bien definidas a medida que vayan cambiando. Los cambios serán infinitesimales de manera que pueda invertirse la trayectoria mediante un cambio diferencial en su medio ambiente. Este proceso se denomina *reversible*.

Así, se puede definir un proceso irreversible como aquel en el que la dirección puede invertirse en cualquier punto por un cambio infinitesimal en las condiciones externas.

Todos los procesos que se llevan a cabo en un tiempo finito con sustancias reales se acompañan en cierto grado por efectos disipativos de uno u otro tipo, y por lo tanto, son irreversibles, pero se pueden suponer procesos libres de efectos disipativos.

En general, un proceso es reversible cuando la fuerza impulsora neta sólo es de tamaño diferencial.

Características de los procesos reversibles

- No hay fricción
- Nunca se sale del equilibrio más que de manera diferencial
- Recorre una sucesión de estados de equilibrio
- Las fuerzas impulsoras que ocasionan el desequilibrio tienen magnitud diferencial
- Se puede invertir este proceso en cualquier punto mediante un cambio diferencial de las condiciones externas.
- Cuando se invierte, vuelve a trazar su trayectoria y restaura el estado inicial del sistema y de sus alrededores.

Para que un proceso sea mecánicamente reversible, deben cubrirse los siguientes requisitos.

1. Que el sistema se desplace sólo en forma infinitesimal de un estado de equilibrio interno caracterizado por la uniformidad de T y P.
2. Que el sistema no se desplace más que en forma infinitesimal del equilibrio mecánico con sus alrededores.

El proceso reversible es ideal, ya que nunca se puede realizar completamente. Los resultados del cálculo de trabajo para los procesos reversibles en combinación con las eficiencias apropiadas producen aproximaciones razonables del trabajo de los procesos reales.

Procesos con Volumen y Presión constantes

La ecuación para el trabajo de un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado es la siguiente:

$$dW = - P dV$$

y retomando la ecuación de balance de energía para un sistema cerrado (en su forma diferencial):

$$dU = dQ + dW$$

se llega a la ecuación general de la primera ley para el proceso de un sistema cerrado mecánicamente reversible:

$$dU = dQ - PdV$$

Así, se desarrollan dos casos de estudio importantes:

I. Proceso a Volumen constante

Como el proceso ocurre a V constante, no se desarrolla trabajo, $W = 0$, por lo que

$$dQ = dU$$

$$\text{integrando } Q = \Delta U$$

Para un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado a volumen constante, el calor transferido es igual al cambio en la energía interna del sistema.

II. Proceso a presión constante

En este caso, si se desarrolla trabajo, por lo que la primera ley se escribe

$$dU = dQ - P dV$$

por lo que para un cambio de estado a presión constante se tiene

$$dQ = dU + PdV$$

integrando la ecuación anterior, se obtiene el término de entalpía

$$H = U + PV$$

Así, esa misma ecuación se simplifica para llegar a

$$dQ = dH \quad \text{a } P \text{ constante}$$

$$\text{integrando } Q = \Delta H$$

Para el proceso mecánicamente reversible de un sistema cerrado a presión constante, el calor transferido es igual al cambio de entalpía del sistema.

Entalpía

Las funciones de estado intensivas, tales como volumen, energía interna y entalpía específicos, son propiedades intrínsecas de la materia. Una vez determinados, sus valores se pueden tabular como funciones de T y P para cada fase de una sustancia particular para su uso futuro en el cálculo del calor transferido y del trabajo realizado para cualquier proceso que implique dicha sustancia. Las formas diferencial e integrada de la entalpía son las siguientes:

$$dH = dU + d(PV)$$

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

Capacidad calorífica

Capacidad calorífica y calor específico

Las sustancias difieren entre sí en la cantidad de calor que se necesita para producir, en una unidad de masa dada, un determinado aumento de temperatura. La relación directamente proporcional entre la variación de la cantidad de calor (ΔQ) y la variación de temperatura (ΔT) se denomina *capacidad calorífica*, la cual relaciona al calor añadido por aumento de temperatura. Entre más pequeño es el cambio de temperatura en un cuerpo causado por la transferencia de una cantidad dada de calor, mayor es su capacidad calorífica, la cual se define

$$C = dQ / dT$$

Donde C y Q dependen del proceso que sufra el sistema en cuestión. Ya se han descrito anteriormente los procesos a volumen y a presión constantes para un sistema cerrado que sufre un proceso mecánicamente reversible. En esos dos casos también se determina el valor de la capacidad calorífica.

I. Capacidad calorífica a volumen constante

Esta definición se relaciona de manera simple con un proceso a volumen constante de un sistema cerrado.

$$C_v = (\delta U / \delta T)_v$$

$$\text{donde } dU = C_v dT$$

$$\text{pero también en este caso } dU = dQ$$

$$\text{por lo tanto } dQ = dU = C_v dT$$

II. Capacidad calorífica a presión constante

Del mismo modo que en el caso anterior, para un proceso a presión constante en un sistema cerrado.

$$C_p = (\delta H / \delta T)_p$$

$$\text{donde } dH = C_p dT$$

$$\text{pero también en este caso } dH = dQ$$

$$\text{por lo tanto } dQ = dH = C_p dT$$

Si se mide la capacidad calorífica por unidad de masa se tiene otra unidad, el *calor específico*, que es una característica del material del cual está compuesto el cuerpo.

$$c = \frac{\text{Capacidad calórica}}{\text{masa}} = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \Rightarrow \Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

Ni la capacidad calorífica de un cuerpo, ni el calor específico del material son constantes, sino que dependen de la situación del intervalo de temperatura escogido. Sin embargo, dentro de una amplitud térmica determinada sin cambio de estado, tales valores pueden ser considerados como constantes. En el caso del agua, por ejemplo, el calor específico varía menos de 1% de su valor 1,00 cal/ °C dentro del intervalo de temperatura comprendido entre 0 y 100 °C.

UNIDAD III: PROPIEDADES DE FLUIDOS PUROS

Equilibrio de fases

Es sabido que cualquier sistema evoluciona de forma espontánea hasta alcanzar el equilibrio, y que es posible determinar si un sistema está en equilibrio con su entorno si la S_{universo} o si las funciones de estado del sistema U , H , A y G permanecen constantes con el tiempo. En caso contrario analizando como variarían estas funciones de estado se puede determinar en que sentido evolucionará el sistema, para lo cual se emplean las ecuaciones de Gibbs.

Así, la condición de equilibrio material en un sistema compuesto por varias fases y especies es

$$\sum_{\infty} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

condición que se cumple cuando no hay cambios macroscópicos en la composición del sistema, ni transporte de materia de una fase a otra del sistema.

¿Como se alcanza el equilibrio material entre fases?

Suponiendo que se tienen dos fases en equilibrio térmico y mecánico, y que ambas fases contienen el componente i . Si una cantidad dn_i moles de sustancia fluyen espontáneamente de la fase α a la fase β , debe ser porque con ese flujo G se minimiza:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\infty} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \leq 0$$

Lo que aplicado a un sistema en equilibrio térmico y mecánico constituido por dos fases:

$$\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \leq 0$$

Como por otra parte, el flujo de n_i moles entre las fases implica que

$$dn_i^{\alpha} = -dn_i^{\beta} = -dn_i$$

$$\text{se tiene que: } (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) dn_i \leq 0$$

Como dn_i se ha definido como un valor positivo, (cantidad de moles de sustancia i que llegan a la fase β , el flujo de materia se debe a que

$$\mu_i^{\beta} < \mu_i^{\alpha}$$

alcanzándose el equilibrio material cuando los potenciales químicos de la sustancia son iguales en las dos fases:

$$\mu_i^{\beta} = \mu_i^{\alpha}$$

Así, se puede decir: "En un sistema cerrado en equilibrio termodinámico, el potencial químico de un componente dado es el mismo en todas las fases en las que el componente está presente".

Diagrama PVT

El diagrama PVT es la representación en el espacio tridimensional Presión - Volumen específico - Temperatura de los estados posibles de un compuesto químico. Estos estados configuran en el espacio PVT una superficie discontinua, debiéndose las discontinuidades a los cambios de estado que sufre el compuesto al variarse las condiciones de presión y temperatura, que son las variables que suelen adoptarse como independientes en los estudios y cálculos termodinámicos, principalmente por la relativa sencillez de su medida. Las superficies delimitan las zonas de existencia de la fase sólida, la fase líquida y la fase gaseosa.

En la figura 4, se puede notar que, para una fase dada, P, V y T están relacionados por la ecuación de estado (tal como la ecuación de los gases perfectos o la ley de deformación elástica para los sólidos). Existe un cuarto parámetro, n , la cantidad de sustancia, responsable de que no existan zonas prohibidas en el diagrama variando simultáneamente P, V y T.

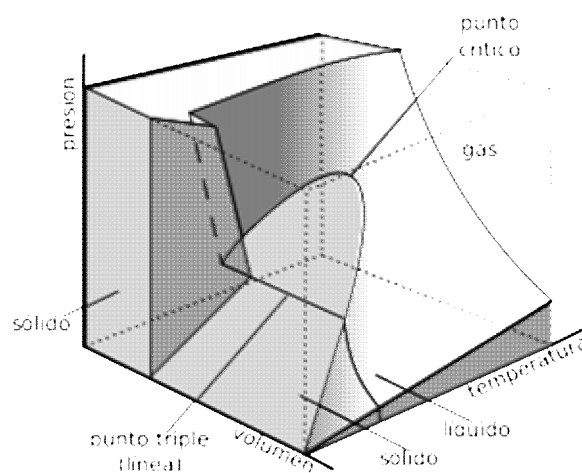


Figura 4. Diagrama PVT

Diagrama de fases para sistemas de un componente

Para poder estudiar el equilibrio de fases en sistemas formados por un solo componente, es necesario especificar el estado termodinámico de un sistema formado por una sustancia pura, el cual está dado por el número variables intensivas independientes que hay conocer (grados de libertad), tal y como se describió anteriormente en los ejemplos planteados para la aplicación de la regla de las fases en la unidad II.

Así, es posible representar cualquier estado de equilibrio del sistema formado por una sustancia pura mediante un punto en un diagrama presión-temperatura (diagrama P-T), el cual se denomina *diagrama de fases*. En la figura 4 se presenta el diagrama de fases de una sustancia pura.

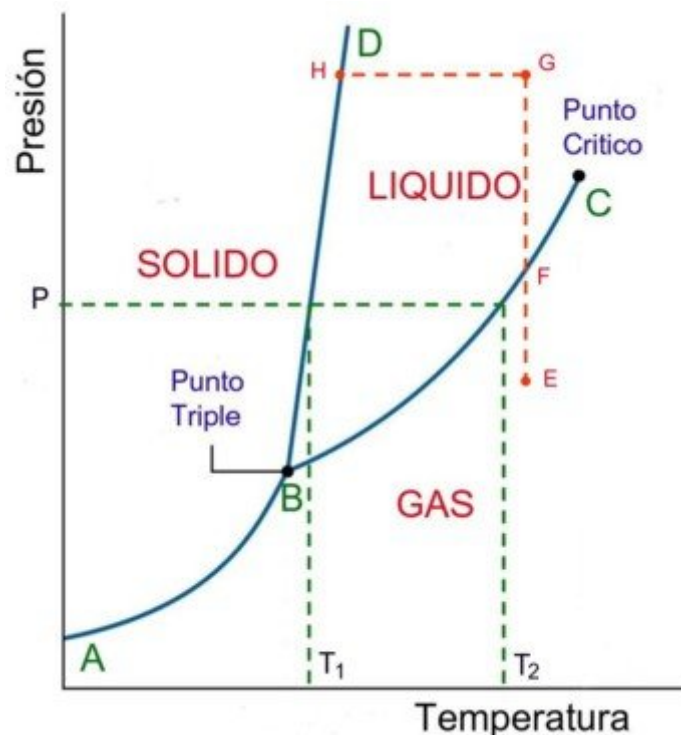


Figura 5. Diagrama P-T para una sustancia pura

En el diagrama de la figura las líneas AB, BD y BC corresponden a valores (P,T) en las que coexisten dos fases:

- En AB coexisten en equilibrio sólido y gas. La curva AB es la *curva de presión de vapor del sólido*
- En BD coexisten en equilibrio sólido y líquido.

En BC coexisten en equilibrio líquido y gas

El punto B marca los valores de P y T en los que coexisten tres fases, sólido, líquido y gas, y se denomina *Punto Triple*. Este punto, que indica la temperatura mínima a la que el líquido puede existir, es característico de cada sustancia, y puede emplearse como referencia para calibrar termómetros.

El punto C indica el valor máximo (P_C, T_C) en el que pueden coexistir en equilibrio dos fases, y se denomina *Punto Crítico*. Representa la temperatura máxima a la cual se puede licuar el gas simplemente aumentando la presión. Fluidos con T y P mayores que T_C y P_C se denominan fluidos supercríticos

Del diagrama anterior, surgen los siguientes conceptos:

- Punto de ebullición: se define punto de ebullición de un líquido a la presión P, como la temperatura a la cual la presión de vapor de equilibrio del líquido es igual a dicha presión, en el gráfico anterior para la presión P el punto de ebullición es T_2 . La curva BC representa la *presión de vapor del líquido* en función de la temperatura, y/o la temperatura de ebullición en función de la presión
- Punto de fusión: se define punto de fusión de un sólido a la presión P, como la temperatura a la cual el sólido y el líquido se encuentran en equilibrio a dicha presión, en el gráfico anterior para la presión P el punto de fusión de la sustancia será T_1 .
- Si la presión es de 1 atmósfera (o más correctamente, de 1 bar) a estos puntos se les denomina *punto de ebullición y punto de fusión normales* respectivamente.

DIAGRAMA PV

Este es uno de los más comunes. Tiene las siguientes propiedades de interés:

- El área bajo la curva representa el trabajo.
- En un ciclo cerrado, si el ciclo se recorre a favor de los punteros del reloj, el trabajo intercambiado es positivo (*ciclo motriz*).
- Si se recorre en contra de los punteros del reloj, el trabajo intercambiado es *negativo* (*ciclo que absorbe trabajo*).

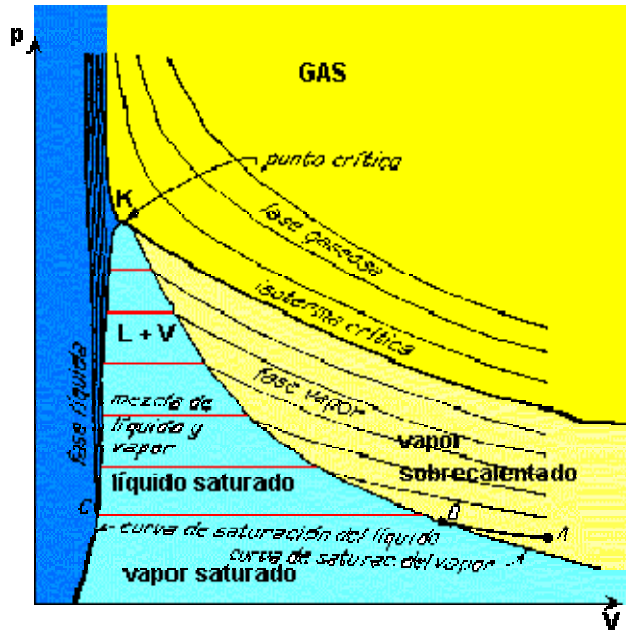


Figura 6. Diagrama P-V para una sustancia pura

De la figura 6, se observa que la curva de cambio de fase está en negro. Se define una campana celeste que es la zona donde se produce el cambio de fase. A la izquierda (en azul) está la zona de líquido saturado y a la derecha la zona de vapor sobrecalentado (color damasco). Las líneas que aparecen son isotermae. De ellas destaca la isoterma crítica. Cuando el vapor de agua está sobre esa temperatura crítica (punto crítico), por mucho que se comprima el vapor, este no condensa. Esto define la zona amarilla de gas. También se debe observar que en la fase líquida, las isotermae son casi verticales pues el diagrama de la figura representa a un *fluido incompresible* (de densidad constante).

Una ecuación de estado de un fluido representa una superficie entre sus variables principales. En un diagrama P-V la ecuación de estado de un gas perfecto se puede representar por una familia de hipérbolas llamadas *isotermae*, cuya ecuación es $PV = \text{constante}$.

Ecuaciones de estado viriales

El diagrama PV para una sustancia pura indica la complejidad del comportamiento PVT de una sustancia pura y sugiere la dificultad de su descripción mediante una ecuación. De cualquier modo, para la región gaseosa con frecuencia es suficiente el empleo de ecuaciones relativamente sencillas. A lo largo de una isoterma, la fase de vapor disminuye conforme P aumenta. Por tanto, el producto PV para un gas o vapor debe ser mucho más constante que cualquiera de sus miembros, por lo que debe ser más fácil representarlo. Por ejemplo, el producto PV a lo largo de una isoterma puede expresarse como una función de P mediante un desarrollo en serie de potencias:

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots$$

Si $b = aB'$, $c = aC'$, etc., entonces,

$$PV = a(1 + b'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots) \quad (1)$$

Donde a , B' , C' , etc., son constantes para una temperatura y especie química dadas, pero el parámetro a es la misma función de la temperatura para todas las especies.

En principio, el lado derecho de la ecuación (1) es una serie infinita. Sin embargo, en la práctica se emplea un número finito de términos. De hecho, los datos PVT muestran que a presiones bajas el truncamiento después de dos términos proporciona usualmente resultados satisfactorios.

En la figura 5 se muestra una gráfica de PV en función de P para cuatro gases en la temperatura del punto triple del agua. Todos los gases tienen el mismo valor límite de PV conforme $P \rightarrow 0$.

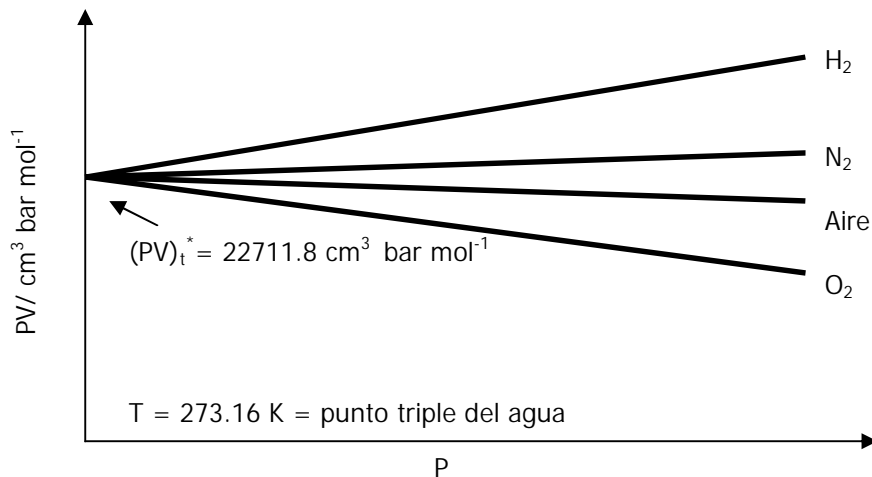


Figura 7. PV^* , el valor límite de PV conforme $P \rightarrow 0$

Es esta propiedad de los gases la que los hace valiosos en la termometría, porque se usan los valores límites para establecer una escala de temperatura que sea independiente del gas utilizado como fluido termométrico, pues $(PV)_t^* = a = RT$, donde R es la constante universal de los gases, y tiene un valor de $83.144 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Una propiedad termodinámica útil se define mediante la ecuación:

$$Z = PV / RT \quad (2)$$

Esa relación se llama factor de compresibilidad y es adimensional. Con esta definición y con $a = RT$, la ecuación (1) se transforma en:

$$Z = 1 + B' P + C' P^2 + D' P^3 + \dots \quad (3)$$

Una expresión alternativa de uso común para Z es:

$$Z = 1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots \quad (4)$$

Ambas ecuaciones se conocen como expansiones viriales y los parámetros B' , C' , D' , etc., y B , C , D , etc., se llaman coeficientes viriales. Los parámetros B' y B son los segundos coeficientes viriales, C' y C son los terceros coeficientes viriales, etc. Para un gas dado, los coeficientes viriales son sólo función de la temperatura.

La palabra virial proviene de la palabra latina para fuerza, y en este caso alude a las fuerzas de

Los desarrollos del virial y el significado físico atribuido a los distintos términos de los desarrollos puede utilizarse para clarificar la naturaleza del comportamiento de los gases en el límite cuando la presión tiende a cero a una temperatura constante.

El modelo del gas ideal

Mientras que la relación entre temperatura, presión y volumen específico en un gas es a menudo compleja, se observa que en los estados en los que la presión es pequeña en relación con la presión crítica y/o la temperatura es grande en relación con la temperatura crítica, el factor de compresibilidad es próximo a 1, lo que se expresa de la siguiente manera:

$$Z = PV / RT = 1 \quad (5)$$

La ecuación (5) es la ecuación de los gases ideales.

Para cualquier gas cuya ecuación de estado viene dada exactamente por la ecuación (5), la energía interna específica depende solamente de la temperatura. La entalpía específica de un gas de este tipo también depende sólo de la temperatura. En conjunto, estas especificaciones constituyen el modelo del gas ideal, el cual se representa mediante las siguientes ecuaciones:

$$PV = RT \quad (6)$$

$$U = U(T) \quad (7)$$

$$H = H(T) = U(T) + RT \quad (8)$$

La energía interna y la entalpía específicas de los gases dependen, en general, de dos propiedades independientes, no sólo de la temperatura como en el modelo del gas ideal. Además, la ecuación de estado del gas ideal no proporciona una aproximación aceptable en todos los estados. Por lo tanto, usar el modelo del gas ideal o no, depende del margen de error aceptable en un cálculo dado. En cualquier caso, los gases a menudo se aproximan al comportamiento del gas ideal y con este modelo se obtiene una descripción simplificada.

Ecuación virial:

- Factor de compresibilidad

$$Z = PV / RT$$

El gas ideal

$$Z = 1 \text{ por lo tanto } PV = RT$$

- Para un gas real, las interacciones moleculares existen y ejercen influencia sobre el comportamiento observado del gas. Conforme disminuye la presión, de un gas real a temperatura constante, V aumenta.
- Para un gas ideal, la presión tiende a cero, por lo que Z se aproxima a 1 y el valor de V se vuelve infinito
- En ausencia de interacciones moleculares, la energía interna del gas depende exclusivamente de la temperatura.
- Así, un gas ideal se define como aquel cuyo comportamiento macroscópico está caracterizado por:
 - La ecuación de estado: $PV = RT$
 - Una energía interna que es una función sólo de T: $U = U(T)$

Relaciones entre las propiedades termodinámicas para un gas ideal

- La definición de capacidad calorífica a volumen constante conduce, para un gas ideal, a la conclusión de que C_v es sólo función de la temperatura

$$C_v = (\delta U / \delta T)_v = dU/dT = C_v(T) \quad (9)$$

- La ecuación de la definición de la entalpía aplicada a un gas ideal, conduce a la conclusión de que H es también sólo función de la temperatura.

$$H = U + PV = U(T) + RT = H(T) \quad (10)$$

- La capacidad calorífica a presión constante C_p , es una función sólo de la temperatura

$$C_p = (\delta H / \delta T)_p = dH/dT = C_p(T) \quad (11)$$

- La relación entre los valores de C_p y C_v para un gas ideal está dada por:

$$C_p = dH/dT = dU/dT + R = C_v + R \quad (12)$$

- Para cualquier cambio de estado de un gas ideal las ecuaciones (9) y (11) se pueden escribir:

$$dU = C_v dT \quad (12^a)$$

$$\Delta U = \int C_v dT \quad (12b)$$

$$dH = C_p dT \quad (13^a)$$

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (13b)$$

- Debido a que tanto la energía interna como C_v de un gas ideal son funciones sólo de la temperatura, ΔU para un gas ideal siempre está dado por la ecuación (12b), sin considerar la clase de proceso que ocasione el cambio.
- Para diferentes temperaturas, U tiene valores distintos, con una línea separada para cada temperatura.
- La línea punteada que conecta los puntos a y b de la figura 8 representa un proceso a volumen constante para el que la temperatura aumenta de T_1 a T_2 y la energía interna cambia por $\Delta U = U_2 - U_1$.
- Las líneas discontinuas que conectan a los puntos a y c, así como a los puntos a y d, representan otros procesos que no ocurren a V constante, pero también conducen de una temperatura T_1 a T_2 .
- La gráfica muestra que el cambio de U para estos procesos es el mismo que para procesos a volumen constante, y esto es consecuencia de la misma ecuación (12b).
- ΔU no es igual para estos procesos, ya que Q depende no sólo de T_1 y T_2 , sino también de la trayectoria del proceso.

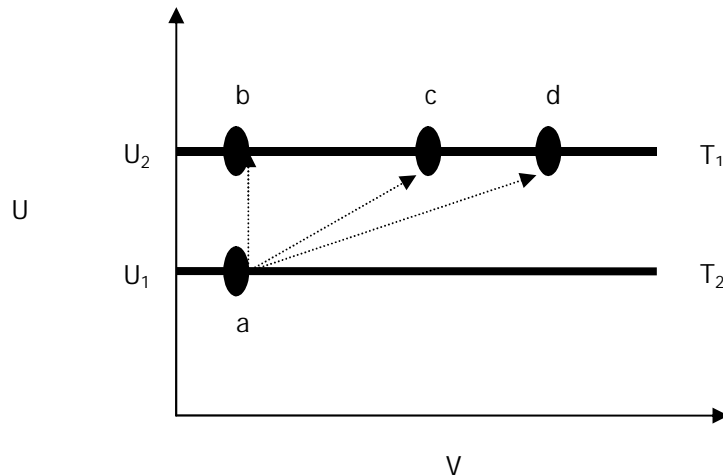


Figura 8. Cambios en la energía interna para un gas ideal

Ecuaciones para cálculos de procesos: gases ideales

Para un gas ideal en cualquier proceso mecánicamente reversible de un sistema cerrado, se tiene la siguiente ecuación:

$$dQ + dW = C_v dT$$

dónde $dW = - PdV$

por lo tanto $dQ = C_v dT + PdV$

Las dos ecuaciones anteriores para un gas ideal que se somete a un proceso reversible en un sistema cerrado toma diferentes formas al eliminar una de las variables P, V o T mediante la ecuación de estado del gas ideal. Así, con $P = RT/V$, éstas serán:

$$dQ = C_v dT + RT dV/V \quad (13)$$

$$dW = - RT dV/V \quad (14)$$

En forma alterna, haciendo $V = RT/P$:

$$dQ = C_v dT + P [(R/P) dT - (RT/P^2) dP] \quad (15)$$

que se reduce a:

$$dQ = C_p dT - RT dP/P \quad (16)$$

$$dW = - R dT + RT dP/P \quad (17)$$

Finalmente, haciendo $T = PV/R$:

$$dQ = C_v [(V/R) dP + (P/R) dV] + P dV \quad (18)$$

que se simplifica:

$$dQ = (C_v/R) V dP - (C_p/R) P dV \quad (19)$$

$$dW = - P dV \quad (20)$$

Estas ecuaciones se pueden aplicar a diferentes procesos, como los descritos a continuación. Las restricciones implícitas en su deducción son:

Las ecuaciones son válidas para gases ideales

- El proceso es mecánicamente reversible
- El sistema es cerrado

A. Proceso isotérmico: temperatura constante

De las ecuaciones:

$$\Delta U = u C_v dT \quad (21)$$

$$\Delta H = u C_p dT \quad (22)$$

se tiene que $\Delta U = \Delta H = 0$

de las ecuaciones (1) y (4) $Q = RT \ln (V_2 / V_1) = - RT \ln (P_2 / P_1)$

de las ecuaciones (2) y (5) $W = -RT \ln (V_2 / V_1) = RT \ln (P_2 / P_1)$

Se observa que $Q = -W$ (según la primera ley de la termodinámica), por lo tanto:

$$Q = -W = RT \ln (V_2 / V_1) = - RT \ln (P_2 / P_1) \quad (23)$$

B. Proceso isobárico: presión constante

De las ecuaciones (9) y (10) y de simplificación de las ecuaciones (16) y (17)

$$Q = u C_p dT$$

$$W = - R (T_2 - T_1)$$

Se observa que

$$Q = \Delta H = u C_p dT \quad (24)$$

C. Proceso isocórico: volumen constante

Se aplican nuevamente las ecuaciones (21) y (22). De la simplificación de las ecuaciones (13) y (14)

$$\Delta U = u C_v dT$$

$$W = 0$$

Se observa que $Q = \Delta U$ es también un resultado dado por la ecuación $Q = n \square U$, por tanto:

$$Q = \Delta U = u C_v dT \quad (25)$$

D. Proceso adiabático: capacidades caloríficas constantes

Un proceso adiabático es aquel en que no hay transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores, o $dQ = 0$. Por lo tanto, se pueden igualar cada una de las ecuaciones (13), (16) y (19) a cero. La integración con C_v y C_p constantes produce relaciones sencillas para las variables T , P y V . Así, la ecuación (13) será:

$$(dT / T) = -(R/C_v) (dV/V)$$

de la integración con C_v constante se obtiene:

$$(T_2/T_1) = (V_1/V_2)^{R/C_v}$$

de manera similar, las ecuaciones (16) y (19) conducen a:

$$(T_2/T_1) = (P_1/P_2)^{R/C_p}$$

$$(P_2/P_1) = (V_1/V_2)^{C_p/C_v}$$

Estas ecuaciones también se pueden expresar como:

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (26^a)$$

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{constante} \quad (26b)$$

$$PV^\gamma = \text{constante} \quad (26c)$$

Donde por definición $\gamma = C_p/C_v$ (27)

Las ecuaciones (26) se aplican a un gas ideal con capacidades caloríficas constantes sometido a un proceso adiabático mecánicamente reversible.

El trabajo de un proceso reversible se puede obtener con la relación

$$dW = dU = C_v dT$$

si C_v es constante, la integración da $W = \Delta U = C_v \Delta T$ (28)

Se obtienen formas alternativas de la ecuación (28) cuando se elimina C_v a favor de la relación de capacidades caloríficas γ :

$$\gamma = C_p/C_v = (C_v+R)/C_v = 1 + R/C_v$$

donde $C_v = R / (\gamma-1)$

por tanto $W = C_v \Delta T = (R \Delta T) / (\gamma-1)$

como $R T_1 = P_1 V_1$ y $R T_2 = P_2 V_2$, esta expresión puede escribirse como:

$$W = (R T_2 - R T_1) / (\gamma-1) = (P_2 V_2 - P_1 V_1) / (\gamma-1) \quad (29)$$

Las ecuaciones (28) y (29) son generales para un proceso adiabático, sea o no reversible. Sin embargo, no es usual que se conozca a V_2 y se elimine de la ecuación (29) mediante la ecuación (26c), válida sólo para procesos mecánicamente reversibles. Esto conduce a la expresión:

$$W = [(P_1 V_1)/(\gamma-1)] [(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma} - 1] = [(R T_1)/(\gamma-1)] [(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma} - 1] \quad (30)$$

- Las ecuaciones (26), (28), (29) y (30) son para gases ideales con capacidades caloríficas constantes.
- Las ecuaciones (26) y (30) también requieren que el proceso sea mecánicamente reversible.
- Los procesos que son adiabáticos pero no mecánicamente reversibles no están descritos por estas ecuaciones.
- Cuando se aplican las ecuaciones (26) a (30) a gases reales, frecuentemente proporcionan aproximaciones satisfactorias siempre y cuando las desviaciones de lo ideal sean relativamente pequeñas.
- Para gases monoatómicos, $\gamma = 1.67$
- El valor aproximado de γ para gases diatómicos es de 1.4
- Para gases poliatómicos simples como CO_2 , SO_2 , NH_3 y CH_4 el valor de γ es 1.3

E. Proceso politrópico

Debido a que politrópico significa "cambios de muchas maneras", el proceso politrópico sugiere un modelo con algo de versatilidad. Con δ , una constante, éste se define como un proceso para el que

$$PV^\delta = \text{constante} \quad (31^a)$$

$$TV^{\delta-1} = \text{constante} \quad (31b)$$

$$TP^{1-\delta/\delta} = \text{constante} \quad (31c)$$

Cuando la relación entre P y V está dada por la ecuación (31^a), la evaluación de $\int P dV$ produce la ecuación (30) con γ remplazada por δ :

$$W = [(RT_1)/(\delta-1)] [(P_2/P_1)^{(\delta-1)/\delta} - 1] \quad (32)$$

Además, para capacidades caloríficas constantes, al despejar Q de la primera ley de la termodinámica se obtiene:

$$Q = [(\delta-\gamma) (RT_1) / (\delta-1) (\gamma-1)] [(P_2/P_1)^{(\delta-1)/\delta} - 1] \quad (33)$$

Los diferentes procesos que se han descrito corresponden a las cuatro trayectorias que se muestran en la figura 1 para valores específicos de δ :

- Proceso isobárico: mediante la ecuación (31^a), $\delta = 0$
- Proceso isotérmico: por la ecuación (31b), $\delta = 1$
- Proceso adiabático: $\delta = \gamma$
- Proceso isocórico: usando la ecuación (31^a), $dV/dP = V / P \delta$; para V constante, el valor de

$$\delta = \pm h$$

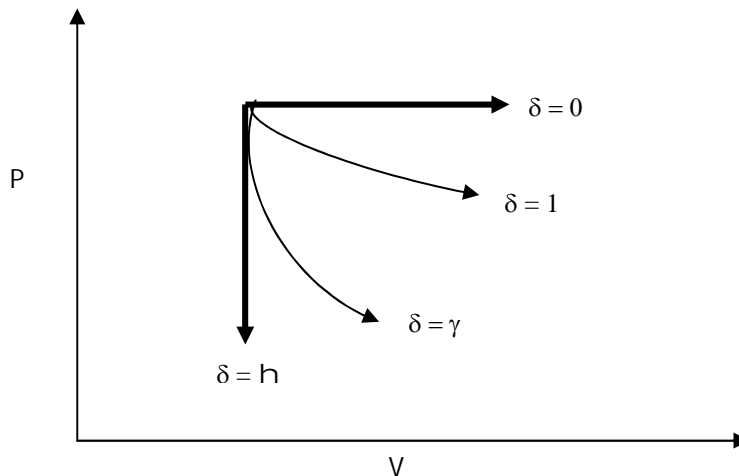


Figura 9. Trayectorias de procesos politrópicos

UNIDAD IV: CALORIMETRÍA

La transferencia de calor es una de las operaciones más comunes en bioingeniería, por lo que es importante aplicar la termodinámica a la evaluación de la mayoría de los efectos térmicos que acompañan a las operaciones unitarias que conforman los bioprocesos. A continuación, se describen los principales efectos térmicos.

Calor latente y calor sensible

Es la energía absorbida por las sustancias al cambiar de estado, de sólido a líquido (calor latente de fusión) o de líquido a gaseoso (calor latente de vaporización). Al cambiar de gaseoso a líquido y de líquido a sólido se devuelve la misma cantidad de energía. Latente en latín quiere decir escondido, y se llama así porque, al no cambiar la temperatura durante el cambio de estado, a pesar de añadir calor, éste se quedaba escondido. La idea proviene de la época en la que se creía que el calor era una sustancia fluida denominada Flogisto

Por el contrario, el calor que se aplica cuando la sustancia no cambia de estado, aumenta la temperatura y se llama calor sensible. Se denomina calor sensible al que aplicado a una sustancia hace subir su temperatura.

El nombre proviene de la oposición a calor latente. Éste es calor escondido, se suministra pero no se nota el efecto de aumento de temperatura sobre la sustancia, como un cambio de fase de líquido a vapor; en el calor latente, se nota.

Calor de formación estándar

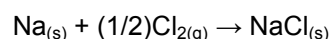
El calor estándar de formación o "calor estándar de formación" de un compuesto es la variación de entalpía que acompaña la formación de 1 mol de una sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos constituyentes en su estado estándar (la forma más estable de un elemento a 1 atmósfera de presión y una determinada temperatura, que suele ser 298 K ó 25 °C). Se denota por ΔH_f° .

La variación de calor estándar de formación se mide en unidades de energía por cantidad de sustancia. Todos los elementos en sus estados estándares (oxígeno gas, carbono sólido en forma de grafito, etc.) tienen una entalpía estándar de formación de cero, dado que su formación no supone ningún proceso.

La variación del calor estándar de formación se usa para encontrar la variación del calor estándar de reacción. Esto se hace restandole la suma de las entalpías estándar de formación de los reactivos a la suma de las entalpías estándar de formación de los productos, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ Productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ Reactivos}$$

El calor estándar de formación es equivalente a la suma de varios procesos por separado incluidos en el ciclo de Born-Haber de las reacciones de síntesis. Por ejemplo, para calcular la entalpía de formación del cloruro de sodio, se tiene la siguiente reacción:



Este proceso se compone de muchos sub-procesos independientes, cada uno con su propia entalpía. Por ello debe considerarse lo siguiente:

1. La entalpía estándar de sublimación del sodio sólido
2. La primera energía de ionización del sodio gaseoso
3. La entalpía de disociación del cloro gaseoso
4. La afinidad electrónica de los átomos de cloro
5. La energía reticular del cloruro de sodio

La suma de todos estos valores nos dará el valor del calor estándar de formación del cloruro de sodio.

Además, la aplicación de la Ley de Hess demuestra que la suma de las reacciones individuales correspondientes a la variación de entalpía de formación para cada sustancia en la reacción es igual a el cambio en entalpía para la reacción total, independientemente del camino seguido o del número de reacciones involucradas en el cálculo. En el ejemplo anterior la variación del calor estándar de formación del cloruro sódico es igual a la suma de la variación de entalpía estándar de cada uno de los pasos seguidos para el proceso. Esto es especialmente útil para reacciones muy largas con muchos pasos y compuestos intermedios.

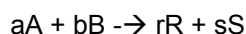
Calor de reacción

El calor de reacción, Q_r se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura de los reactantes. Para una definición completa de los estados termodinámicos de los productos y de los reactantes, también es necesario especificar la presión. Si se toma la misma presión para ambos, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH_r . En este caso se puede escribir:

$$Q_r = \Delta H_r$$

Los calores de reacción se calculan a partir de los calores de formación, para ello se aplica la siguiente manera:

Considere la reacción



El calor de reacción en este caso es igual a los calores de formación de los productos menos los calores de formación de los reactivos :

$$\Delta H_{\text{reac}}^0 = r(\Delta H_{fR}^0) + s(\Delta H_{fS}^0)_{\text{reac}} - a(\Delta H_{fA}^0)_{\text{reac}} - b(\Delta H_{fB}^0)_{\text{reac}}$$

UNIDAD V: SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Máquinas térmicas

Las primeras máquinas térmicas construidas, fueron dispositivos muy eficientes. Solo una pequeña fracción del calor absorbido de la fuente de la alta temperatura se podía convertir en trabajo útil. Aun al progresar los diseños de la ingeniería, una fracción apreciable del calor absorbido se sigue descargando en el escape de una máquina a baja temperatura, sin que pueda convertirse en energía mecánica. Sigue siendo una esperanza diseñar una máquina que pueda tomar calor de un depósito abundante, como el océano y convertirlo íntegramente en un trabajo útil. Entonces no sería necesario contar con una fuente de calor a una temperatura más alta que el medio ambiente quemando combustibles. De la misma manera, podría esperarse, que se diseñara un refrigerador que simplemente transporte calor, desde un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que tenga que gastarse trabajo exterior. Ninguna de estas aspiraciones ambiciosas violan la primera ley de la termodinámica. La máquina térmica sólo podría convertir energía calorífica completamente en energía mecánica, conservándose la energía total del proceso. En el refrigerador simplemente se transmitiría la energía calorífica de un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que se perdiera la energía en el proceso. Nunca se ha logrado ninguna de estas aspiraciones y hay razones para que se crea que nunca se alcanzarán.

Una máquina térmica consta de tres elementos: una fuente de calor a temperatura elevada (T_C), la máquina térmica que funciona con un fluido de trabajo o térmico, y con un sumidero de calor a una temperatura baja (T_F), y su representación se presenta en la figura 4.



Figura 10. Representación de una máquina térmica

Clausius enunció la segunda ley como sigue: “No es posible para una máquina cíclica llevar continuamente calor de un cuerpo a otro que esté a temperatura más alta, sin que al mismo tiempo se produzca otro efecto (de compensación)”.

Por experiencia, se sabe que cuando dos cuerpos se encuentran en contacto fluye calor del cuerpo caliente al cuerpo frío. En este caso, la segunda ley elimina la posibilidad de que la energía fluya del cuerpo frío al cuerpo caliente y así determina la dirección de la transmisión del calor. La dirección se puede invertir solamente por medio de gasto de un trabajo.

Kelvin (con Planck) enunció la segunda ley de otra forma: “Es completamente imposible realizar una transformación cuyo único resultado final sea el de cambiar en trabajo el calor extraído de una

fuentes que se encuentren a la misma temperatura”.

Este enunciado elimina los propósitos de una máquina térmica, ya que implica que no es posible producir trabajo mecánico sacando calor de un solo depósito, sin devolver ninguna cantidad de calor a un depósito que esté a una temperatura más baja.

Ambos enunciados son equivalentes, así, la segunda ley dice que muchos procesos son irreversibles. Por ejemplo, el enunciado de Clausius específicamente elimina una inversión simple del proceso de transmisión de calor de un cuerpo caliente, a un cuerpo frío. Algunos procesos, no sólo no pueden regresarse por sí mismos, sino que tampoco ninguna combinación de procesos pueden anular el efecto de un proceso irreversible, sin provocar otro cambio correspondiente en otra parte.

Ciclos Termodinámicos

Todas las relaciones termodinámicas importantes empleadas en ingeniería se derivan del primer y segundo principios de la termodinámica. Resulta útil tratar los procesos termodinámicos basándose en ciclos. Los ciclos son procesos que devuelven un sistema a su estado original después de una serie de fases, de manera que todas las variables termodinámicas de interés vuelven a tomar sus valores originales. En un ciclo completo, la energía interna de un sistema no puede cambiar, puesto que sólo depende de dichas variables. Por tanto, el calor total neto transferido al sistema debe ser igual al trabajo total neto realizado por el sistema.

Un motor térmico de eficiencia perfecta realizaría un ciclo ideal en el que todo el calor se convertiría en trabajo mecánico. El científico francés del siglo XIX Sadi Carnot, quien concibió un ciclo termodinámico que constituye el ciclo básico de todos los motores térmicos, demostró que no puede existir ese motor perfecto. Cualquier motor térmico pierde parte del calor suministrado. La segunda ley de la termodinámica impone un límite superior a la eficiencia de un motor, límite que siempre es menor del 100%. La eficiencia límite, o máxima, se alcanza en lo que se conoce como ciclo de Carnot.

Ciclo de Carnot

Es un ciclo reversible que se representa en un diagrama $P - V$, que si bien tiene sus límites en la capacidad que posee un sistema en convertir calor en trabajo, es utilizado en máquinas que usan vapor o una mezcla de combustible (con aire u oxígeno). Este ciclo se presenta en la Figura 3.

a – b: El gas está en un estado de equilibrio inicial representado por P_1, V_1, T_1 dentro del cilindro anteriormente descrito. El gas se dilata lentamente hasta P_2, V_2, T_1 . Durante el proceso el gas absorbe energía calórica Q_1 . La dilatación es isotérmica a T_1 y el gas trabaja elevando al pistón y a su carga.

b – c: Se coloca el cilindro sobre una base no conductora y se permite que el gas se dilate hasta P_3, V_3, T_2 . La dilatación es adiabática por que no entra ni sale calor del sistema. El gas efectúa un trabajo elevando el émbolo y su temperatura disminuye hasta T_2 .

c – d: Ahora se pone el cilindro sobre un depósito de calor (más frío) T_2 y se comprime lentamente el gas hasta P_4, V_4, T_2 . Durante ese proceso se transfiere una determinada cantidad de energía calórica Q_2 del gas al depósito. La compresión es isotérmica a T_2 y se efectúa trabajo sobre el gas a través del pistón y de su carga.

d – a: Finalmente, el cilindro es colocado en un soporte no conductor y se comprime lentamente el gas hasta su posición inicial P_1, V_1, T_1 . La compresión es adiabática, se efectúa trabajo sobre el gas y su temperatura se eleva hasta T_1 .

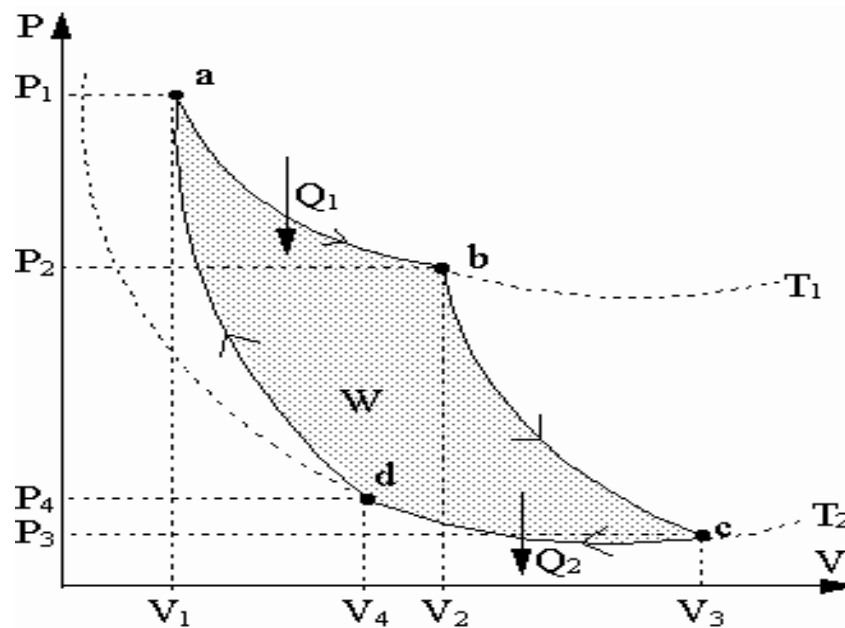


Figura 11. Ciclo de Carnot

El trabajo neto W efectuado por el sistema durante el ciclo está representado por el área encerrada en la trayectoria $abcd$. La cantidad de energía calórica neta recibida por el sistema se obtiene por la diferencia entre Q_2 y Q_1 .

Como el estado inicial y final es el mismo, no hay cambio en la energía interna U del sistema. Por lo tanto, según la primera ley de termodinámica: $W = Q_1 - Q_2$.

Eficiencia

La eficiencia es la relación entre el trabajo total efectuado por una máquina en un ciclo y el calor que, durante ese ciclo, se toma de la fuente de alta temperatura.

$$e = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Como dentro de un ciclo la cantidad de calor depende de la temperatura (la masa se mantiene constante) también es posible escribir:

$$e = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Entropía

La entropía, como todas las funciones de estado, depende sólo de los estados del sistema, y se debe calcular el cambio en la entropía de procesos irreversibles, conociendo sólo los estados de principio y al fin. A continuación, se plantean dos ejemplos:

1. Dilatación libre: Se duplica el volumen de un gas, haciendo que se dilate en un recipiente vacío, puesto que no se efectúa reacción alguna contra el vacío, $W = 0$ y, como el gas se encuentra encerrado entre paredes no conductoras, $Q = 0$. por la primera ley se entiende que

$$\Delta U = 0 \text{ ó } U_i = U_f$$

donde i y f se refieren a los estados inicial y final (de equilibrio). Si el gas es ideal, U depende únicamente de la temperatura y no de la presión o el volumen, y la ecuación $U_i = U_f$ implica que $T_i = T_f$.

En realidad, la dilatación libre es irreversible, se pierde el control del medio ambiente una vez que se abre la llave. Hay sin embargo, una diferencia de entropía $S_f - S_i$, entre los estados de equilibrio inicial y final, pero no es posible calcularla con la ecuación:

$$S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

Porque esta relación se aplica únicamente a trayectorias reversibles.

Entonces, ¿Cómo se calcula $S_f - S_i$ para estos estados?, puede hacerse determinando una trayectoria reversible (cualquier trayectoria reversible) que conecte los estados i y f , para así calcular el cambio de entropía de la trayectoria. En la dilatación libre, un trayecto reversible conveniente (suponiendo que se trate de un gas ideal) es una dilatación isotérmica de V_i a $V_f (=2V_i)$. Esto corresponde a la dilatación isotérmica que se lleva a cabo entre los puntos a y b del ciclo del Carnot.

Esto representa un grupo de operaciones muy diferentes de la dilatación libre y tienen en común la única condición de que conectan el mismo grupo de estados de equilibrio, i y f . De la ecuación

$$S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

y del ejemplo 1 se tiene

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln 2.$$

Esto es positivo, de tal manera que la entropía del sistema aumenta en este proceso adiabático irreversible. Nótese que la dilatación libre es un proceso que, en la naturaleza se desarrolla por sí mismo una vez iniciado. Realmente no podemos concebir lo opuesto, una compresión libre en la que el gas que en un recipiente aislado se comprima en forma espontánea de tal manera que ocupe solo la mitad del volumen que tiene disponible libremente. Toda nuestra experiencia nos dice que el primer proceso es inevitable y virtualmente, no se puede concebir el segundo.

2. Transmisión irreversible de calor: Como otro ejemplo, considérense dos cuerpos que son semejantes en todo, excepto que uno se encuentra a una temperatura T_H y el otro a la temperatura T_C , donde $T_H > T_C$. Si se ponen ambos objetos en contacto dentro de una caja con paredes no conductoras, eventualmente llegan a la temperatura común T_m , con un valor entre T_H y T_C ; como la dilatación libre, el proceso es irreversible, por que se pierde el control del medio ambiente, una vez que se colocan los dos cuerpos en la caja. Como la dilatación libre, este proceso también es adiabático (irreversible), por que no entra o sale calor en el sistema durante el proceso.

Para calcular el cambio de entropía para el sistema durante este proceso, de nuevo debemos encontrar un proceso reversible que conecte los mismos estados inicial y final y calcular el cambio de entropía, aplicando al proceso la ecuación

$$S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

Es posible hacerlo si se supone que existe un depósito de calor de gran capacidad calorífica, cuya temperatura T este bajo control, digamos, haciendo girar una perilla. Primero se ajusta la temperatura del depósito de T_H a T_m , quitando calor al cuerpo caliente al mismo tiempo. En este proceso el cuerpo caliente pierde entropía, siendo el cambio de esta magnitud .

$$\Delta S_H = -\frac{Q}{T_1}$$

Aquí T_1 es una temperatura adecuada escogida entre T_H y T_m y Q es el calor extraído.

En seguida se ajusta la temperatura del depósito a T_C y se le coloca en contacto con el segundo cuerpo (el más frío). A continuación, se eleva lentamente (reversiblemente) la temperatura del depósito de T_C a T_m , cediendo calor al cuerpo frío mientras esto se lleva a cabo. El cuerpo frío gana entropía en este proceso, siendo su cambio:

$$\Delta S_c = +\frac{Q}{T_2}$$

Aquí T_2 es una temperatura adecuada, escogida para que quede entre T_C y T_m y Q es el calor agregado. El calor Q agregado al cuerpo frío es igual al Q extraído del cuerpo caliente.

Los dos cuerpos se encuentran ahora en la misma temperatura T_m y el sistema se encuentra en el estado de equilibrio final. El cambio de entropía para el sistema completo es:

$$S_f - S_i = \Delta S_H + \Delta S_c = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2}$$

Como $T_1 > T_2$, se tiene $S_f > S_i$. De nuevo, como para la dilatación libre, la entropía del sistema aumenta en este proceso reversible y adiabático.

Es importante hacer notar que, como la dilatación libre, el ejemplo de la conducción del calor es un proceso que en la naturaleza se desarrolla por sí mismo una vez que se ha iniciado.

En realidad, no es posible concebir el proceso opuesto, en el cual, por ejemplo, una varilla de metal en equilibrio térmico a la temperatura del cuarto espontáneamente se ajuste de tal manera, que un extremo quede más caliente y en el otro más frío. De nuevo, la naturaleza tiene la preferencia irresistible para que el proceso se efectúe en una dirección determinada y no en la opuesta.

En cada uno de estos ejemplos, debe distinguirse cuidadosamente el proceso real (irreversible) (dilatación libre o transmisión del calor) y el proceso reversible que se introdujo, para que se pudiera calcular el cambio de entropía en el proceso real.

Se puede escoger cualquier proceso reversible, mientras conecte los mismos estados inicial y final que el proceso real; todos estos procesos reversibles llevarán al mismo cambio de entropía porque ella depende sólo los estados inicial y final y no de los procesos que los conectan, tanto si son reversibles como si son irreversibles.

Tercera ley de la Termodinámica

La segunda ley está ligada a una variable termodinámica denominada *entropía* (S), y puede expresarse cuantitativamente en términos de esta variable.

En el análisis de muchas reacciones químicas es necesario fijar un estado de referencia para la entropía. Este siempre puede escogerse algún nivel arbitrario de referencia cuando solo se involucra un componente; para las tablas de vapor convencionales se ha escogido 32°F (0°C). Sobre la base de las observaciones hechas por Nernst y por otros, Planck estableció la tercera ley de la termodinámica en 1912, así: "la entropía de todos los sólidos cristalinos perfectos es cero a la temperatura de cero absoluto".

Un cristal "perfecto" es aquel que esta en equilibrio termodinámica. En consecuencia, comúnmente se establece la tercera ley en forma más general, como:

"La entropía de cualquier sustancia pura en equilibrio termodinámico tiende a cero a medida que la temperatura tiende a cero".

La importancia de la tercera ley es evidente. Suministra una base para el cálculo de las entropías absolutas de las sustancias, las cuales pueden utilizarse en las ecuaciones apropiadas para determinar la dirección de las reacciones químicas.

Una interpretación estadística de la tercera ley es más bien sencilla, puesto que la entropía se ha definido como:

$$S = k \ln s$$

Donde:

k = constante de Boltzmann

s = probabilidad termodinámica.

En vista de la anterior disertación, la tercera ley equivale a establecer que: $s \rightarrow 1$ cuando $T \rightarrow 0$.

Esto significa que sólo existe una forma de ocurrencia del estado de energía mínima para una sustancia que obedezca la tercera ley.

Hay varios casos referidos en la literatura en donde los cálculos basados en la tercera ley no están desacuerdo con los experimentos. Sin embargo, en todos los casos es posible explicar el desacuerdo sobre la base de que la sustancia no es "pura", esto es, pueda haber dos o más isótopos o presentarse moléculas diferentes o, también, una distribución de no equilibrio de las moléculas. En tales casos hay más de un estado cuántico en el cero absoluto y la entropía no tiende a cero.

UNIDAD VI: PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS FLUIDOS

Efecto de la Presión y de la Temperatura

Ecuación de Clapeyron

La ecuación de Clapeyron permite calcular la pendiente de una línea de equilibrio entre dos fases en el diagrama de fases P-T de un sistema de un componente. Para deducir esta ecuación, considérese un punto cualquiera sobre una línea de equilibrio entre dos las fases, llamadas α y β . La condición para que exista equilibrio de fases es que:

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

pero para una sustancia pura

$$\mu = \bar{G} = \left(\frac{G}{n} \right)$$

por tanto en un punto sobre la curva de equilibrio de dos fases

$$\bar{G}^\alpha = \bar{G}^\beta$$

y cualquier variación infinitesimal que suponga un desplazamiento sobre la curva de equilibrio implica que $d\bar{G}^\alpha = d\bar{G}^\beta$. O lo que es lo mismo,

$$-\bar{S}^\alpha dT + \bar{V}^\alpha dP = -\bar{S}^\beta dT + \bar{V}^\beta dP$$

y reagrupando términos

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}}$$

Por otra parte si se considera que en un cambio de fase reversible a T y P constantes

$$\Delta\bar{S} = \frac{\Delta\bar{H}}{T}$$

se tiene que

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}$$

que es la Ecuación de Clapeyron.

Consideraciones sobre la ecuación de Clapeyron

- En un cambio de fase líquido-vapor, tanto ΔH como ΔV son positivos, por tanto la pendiente de la línea de equilibrio líquido-vapor es positiva. Lo mismo sucede con la línea sólido-vapor.
- En un cambio de fase sólido-líquido, ΔH es positivo y en general ΔV también, por lo tanto la pendiente de esta línea también será positiva. Existen sin embargo algunas excepciones como el H_2O , Ga o Bi debido a una disminución de volumen que sufren estos componentes al fundirse, en estos casos la pendiente de la línea de equilibrio sólido-líquido será negativa.
- En el cambio de fase sólido-líquido ΔV es mucho menor que en los cambios de fase sólido-gas o líquido-gas. Por esta razón la pendiente en el primer caso es mucho mayor que en los últimos.

Aplicación de la ecuación de Clapeyron a distintos cambios de fase.

- Equilibrio líquido-vapor y sólido-vapor

En estos dos casos el V molar del gas es mucho mayor que el del líquido o que el del sólido por lo que puede hacerse la aproximación

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_g - \bar{V}_l \approx \bar{V}_g$$

Si además se hace la suposición de que el gas se comporta como gas ideal, la ecuación de Clapeyron se transforma en:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \bar{V}_g} = \frac{P \Delta \bar{H}}{RT^2}$$

Esta ecuación se suele expresar como

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2}$$

llamada ecuación de Clausius – Clapeyron

Si el rango de temperatura analizado es pequeño, se puede suponer que ΔH es constante a lo largo de la línea de equilibrio, y por tanto:

$$\int d \ln P \approx \Delta \bar{H} \int \frac{dT}{RT^2}$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron integrada

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

La ecuación de Clausius-Clapeyron sólo es aplicable para obtener la presión de vapor de un sólido o un líquido a una cierta temperatura, conocido otro punto de equilibrio entre las fases. Esto es así porque para llegar a esta expresión desde la ec. de Clapeyron se hace la aproximación de despreciar el volumen molar del sólido o del líquido frente al del gas, que además se supone de comportamiento ideal.

- Equilibrio sólido-líquido

Para estudiar los equilibrios de fase sólido-líquido, no puede utilizarse la ecuación de Clausius-Clapeyron ya que para obtenerla se han realizado una serie de aproximaciones válidas cuando una de las fases que interviene es gas.

En este caso la variación de la P de equilibrio cuando cambia la T se obtiene directamente a partir de la ecuación de Clapeyron:

$$\int dP = \int \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} dT$$

Los valores de ΔH_{fus} y de ΔV_{fus} varían a lo largo de la curva de equilibrio sólido-líquido, las funciones de estado H y V son funciones de T y P, y por lo tanto lo son también ΔH_{fus} y de ΔV_{fus} . Sin embargo la elevada pendiente de esta línea en el diagrama P-T implica que a menos que P cambie en una cantidad considerable, la variación de T será muy pequeña, por tanto podemos tomar como aproximación:

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{\Delta \bar{V}_{fus}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

La ecuación de Clapeyron es una relación termodinámica exacta; proporciona una conexión vital entre las propiedades de fases diferentes. Cuando se aplica al cálculo del calor latente de vaporización, su uso presupone el conocimiento de la relación de la presión de vapor en función de la temperatura. Dado que la termodinámica no impone ningún modelo de comportamiento material, en general o para especies en particular, tales relaciones son empíricas.

Para poder conocer el valor de la presión de saturación (P^{sat}) se utiliza la ecuación de Antoine, cuya principal ventaja es que los valores de las constantes que en ella intervienen (A, B y C) se encuentran reportados para una gran cantidad de especies químicas. La ecuación es

$$\ln P^{sat} = A - B / (T+C)$$

Cada conjunto de constantes es válido para un intervalo determinado de temperaturas, y no se deben utilizar fuera de ese intervalo.

UNIDAD VII: TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

Introducción

En cualquier proceso la energía del universo se conserva, así lo predice la primera ley de la termodinámica. Por otra parte, una transformación macroscópica sólo puede tener lugar si la entropía del universo aumenta, es decir, sólo hay una dirección en la que pueden ocurrir los procesos, como se indica en la segunda ley de la termodinámica.

Si la entropía del universo permanece constante no hay un cambio macroscópico, el sistema y los alrededores permanecen en equilibrio. Cuando se habla de procesos reversibles en realidad se está haciendo la aproximación de suponer que todos los estados intermedios del sistema a lo largo de la trayectoria son estados de equilibrio.

Por tanto el análisis de cual sería la $\Delta S_{\text{universo}}$ en un hipotético proceso, nos permite conocer a priori si este va a tener lugar o no. presentándose dos casos:

- $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ proceso espontáneo o irreversible
- $\Delta S_{\text{universo}} = 0$ sistema en equilibrio o proceso reversible

Sin embargo, este análisis puede resultar complicado porque hace necesario conocer, además de la $\Delta S_{\text{sistema}}$, también la $\Delta S_{\text{alrededores}}$ pues

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}}$$

El interés de realizar este análisis es conocer si el proceso va a tener lugar, para en el caso contrario buscar procesos acoplados que hagan factible la obtención del sistema en el estado final buscado

Condición General de Espontaneidad y Equilibrio

- Si un sistema aislado no se encuentra en equilibrio, evolucionará espontáneamente aumentando su entropía:

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{alrededores}} = dS_{\text{sistema}} > 0$$

*proceso espontáneo,
proceso irreversible
sistema aislado*

La $S_{\text{alrededores}}$ permanece constante porque los alrededores no intervienen en el proceso termodinámico al estar el sistema aislado

•

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{alrededores}} = dS_{\text{sistema}} = 0$$

*sistema en equilibrio
proceso reversible
sistema aislado*

- En un sistema cerrado que no se encuentre en equilibrio, los procesos espontáneos tienen lugar de forma que:

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{alrededores}} > 0$$

¿Cómo se alcanza el equilibrio en un sistema cerrado?

Para evitar calcular la $dS_{\text{alrededores}}$, y estudiar sólo en lo que ocurre en el sistema, puede suponerse que los alrededores son tan grandes que cualquier transferencia de energía desde o hacia el sistema no modifica su temperatura T , además como $dq_{\text{alrededores}} = -dq_{\text{sistema}}$, la condición general de espontaneidad se puede escribir como:

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{alrededores}} = dS_{\text{sistema}} + \frac{dq_{\text{alrededores}}}{T} > 0$$

$$dS_{\text{sistema}} > -\frac{dq_{\text{alrededores}}}{T}$$

$$dS_{\text{sistema}} > \frac{dq_{\text{sistema}}}{T}$$

Combinando este resultado con la ecuación de la primera ley de la termodinámica ($dU=dq+dw$), se tiene que

$$\boxed{dU \leq TdS + dw}$$

Expresión válida para analizar si cualquier sistema cerrado está en equilibrio ($dU=TdS+dw$), o si va a tener lugar una transformación espontánea en el sistema cerrado ($dU<TdS+dw$).

Sin embargo, en el laboratorio se suele trabajar en condiciones aún más restrictivas: T y V constantes o T y P constante, lo que simplifica el estudio termodinámico de los procesos de interés químico.

- Transformaciones en sistemas cerrados con temperatura y volumen constantes

Resulta cómodo emplear en estos casos una nueva función termodinámica, A =función de trabajo, o energía de Helmholtz, y analizar su evolución en el proceso.

Esta función se introduce de modo muy sencillo si consideramos que $d(TS)=TdS+SdT$, y por tanto

$$dU \leq TdS + dw = d(TS) - SdT + dw$$

y al reagrupar términos

$$d(U - TS) \leq -SdT + dw$$

y es a la combinación de funciones de estado $(U-TS)$ a la que se denomina Energía de Helmholtz.

$$A = U - TS$$

- Por ser A una combinación de funciones de estado es también una función de estado, y por tanto está definida para cualquier sistema en equilibrio
- Es una propiedad extensiva porque U y S también lo son
- Sus unidades son de energía (Julios)

Por tanto se puede estudiar la evolución de cualquier sistema cerrado considerando que siempre debe cumplirse que:

$$dA \leq -SdT + dw$$

- Si la T permanece constante, $dT=0$ y por tanto $dA \leq dw$

Por esto se denomina a A función trabajo. En un proceso isotérmico, en el que el sistema sea cerrado $\Delta A \leq W$. Pero si en lugar de definir el W realizado sobre el sistema nos fijamos en el trabajo que hace el sistema sobre los alrededores ($W_{\text{por el sistema}} = -W$), vemos que el trabajo que puede hacer el sistema sobre los alrededores es menor o igual que la variación de la función A, y será máximo cuando el proceso sea reversible

$$W_{\text{porelsistema}} \leq -\Delta A$$

- Si además de la T, el V permanece constante, y sólo hay trabajo mecánico P-V, $dT=0$ y $dV=0$, y por tanto $dA \leq 0$ (figura

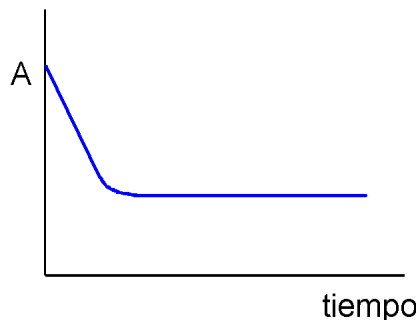


Figura 12. Energía libre de Helmholtz para un proceso espontáneo

En un sistema cerrado que experimente un proceso espontáneo con T y V constantes, la energía de Helmholtz disminuye hasta alcanzar un valor mínimo en el equilibrio pues no se realiza ningún trabajo.

- Transformaciones en sistemas cerrados con temperatura y presión constantes

En estos casos, por mayor facilidad se emplea una nueva función termodinámica, G = energía libre de Gibbs, y se analiza su evolución en el proceso.

Esta función se introduce de modo muy sencillo si consideramos que $d(TS) = TdS + SdT$, y $d(PV) = PdV + VdP$.

Si sólo hay trabajo mecánico PV, $dU \leq TdS - PdV = d(TS) - SdT - d(PV) + VdP$
 y al reagrupar términos $d(U - TS + PV) \leq -SdT + VdP$

Gibbs (G).

$$G = U - TS = A + PV = H - TS$$

- Por ser G una combinación de funciones de estado es también una función de estado, y por tanto está definida para cualquier sistema en equilibrio
- Es una propiedad extensiva porque U, S y V también lo son
- Sus unidades son de energía

Por tanto se puede estudiar la evolución de cualquier sistema cerrado si sólo hay trabajo PV considerando que siempre debe cumplirse que:

$$dG \leq -SdT + VdP$$

- Si además la T permanece constante, $dT=0$ y por tanto $dG \leq +VdP$
- Si además de la T, la P permanece constante, y sólo hay trabajo P-V, $dP=0$ y por tanto $dG \leq 0$ (figura 13)

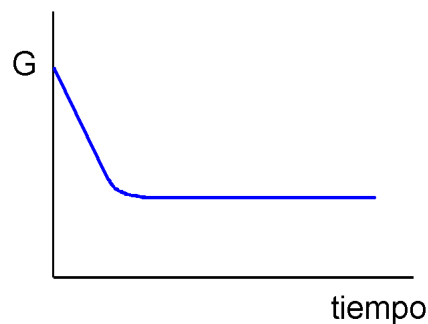


Figura 13. Energía libre de Gibbs para un proceso espontáneo

En un sistema cerrado que experimente un proceso espontáneo con T y P constantes, si sólo hay trabajo mecánico PV, la energía de Gibbs disminuye hasta alcanzar un valor mínimo en el equilibrio

- Si el sistema es cerrado, pero se puede llevar a cabo W que no sea PV, como $G=A+PV$, $dG=dA+PdV+VdP$, y como $dA \leq -SdT + dw$ se tiene que $dG \leq -SdT + dw + PdV + VdP$

Y si P y T son constantes

$$dG \leq dw + PdV = dw_{PV} + dw_{no-PV} + PdV = -PdV + dw_{no-PV} + PdV$$

Luego $dG \leq dw_{no-PV}$ Por esto se denomina a G energía libre (para realizar un trabajo). En un proceso isotérmico e isobárico, en el que el sistema sea cerrado $\Delta G \leq W_{no-PV}$. Pero si en lugar de definir el W realizado sobre el sistema nos fijamos en el trabajo que hace el sistema sobre los alrededores ($W_{por\ el\ sistema} = -W$), vemos que el trabajo que puede hacer el sistema sobre los alrededores es menor o igual que la variación de la función G, y será máximo cuando el proceso sea reversible $W_{no-PV\ por\ el\ sistema} \leq -\Delta G$

¿Que relación existe entre la condición $S_{Universo}$ máxima y $G_{sistema}$ mínima, en un proceso reversible que ocurra a T y P constantes, para un sistema cerrado?

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{alrededores} + \Delta S_{sistema} = \frac{Q_{alrededores}}{T} + \Delta S_{sistema}$$

$$\Delta S_{Universo} = -\frac{Q_{sistema}}{T} + \Delta S_{sistema} = -\frac{\Delta H_{sistema}}{T} + \Delta S_{sistema} = \frac{-(\Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema})}{T}$$

$$\Delta S_{Universo} = -\frac{\Delta G_{sistema}}{T} \quad \text{sistema cerrado, P y T constantes, } W_{no-PV}=0$$

Se puede emplear cualquier criterio para determinar si un sistema cerrado está en equilibrio, pero el más frecuente es dG porque la mayor parte de los procesos químicos ocurren a P y T constantes. Así, los criterios más comunes se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. criterios de espontaneidad y equilibrio para procesos en sistemas cerrados

| Restricción | Proceso Espontáneo | Condición de Equilibrio |
|--------------------------------|---|---|
| sistema aislado | $dS > 0$ | $dS = 0$ |
| Ninguna | $dU < TdS + dw$ $dU - TdS + pdV + dw_{por\ sistema, no\ PV} < 0$ | $dU = TdS + dw$ $dU - TdS + pdV + dw_{por\ sistema, no\ PV} = 0$ |
| T constante | $dA < dw$ | $dA = dw$ |
| T y V constantes $W_{no-PV}=0$ | $dA < 0$ | $dA = 0$ |
| T y P constantes $W_{no-PV}=0$ | $dG < 0$ | $dG = 0$ |

Relaciones termodinámicas de un sistema cerrado en equilibrio.

Todas las relaciones entre las funciones de estado de un sistema cerrado en equilibrio, pueden obtenerse a partir de seis ecuaciones básicas (tabla 4):

Tabla 4. Relaciones entre funciones de estado

| | |
|---|---|
| $dU=TdS-PdV$ | sistema cerrado, proceso reversible, sólo trabajo PV |
| $H=U+PV$ | |
| $A=U-TS$ | |
| $G=H-TS$ | |
| $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v; C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$ | sistema cerrado, proceso reversible, sólo trabajo PV |
| $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p; C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ | sistema cerrado, proceso reversible, sólo trabajo PV |

Ecuaciones de Gibbs

A partir de las definiciones de H, A y G, por derivación se obtienen las ecuaciones de Gibbs, válidas para sistemas cerrados, proceso reversible y sólo trabajo PV :

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = (TdS - PdV) + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = (TdS + VdP) - TdS - SdT = -SdT + VdP$$

En resumen, las ecuaciones de Gibbs son:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Para un sistema cerrado, proceso reversible, sólo trabajo PV

Estas ecuaciones permiten obtener la relación entre distintas propiedades termodinámicas que no siempre son fácilmente medibles. Para ello basta con fijarse en que por ej. en la expresión $dU=TdS-PdV$, U es función de S y V, y por tanto se puede escribir la misma expresión como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s dV$$

De la comparación con la primera ecuación de Gibbs se tiene que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -P$$

Del mismo modo, a partir de las expresiones de dH, dA y dG se obtienen las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T ; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V ; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Otras relaciones entre funciones termodinámicas se pueden obtener también a partir de las ec. de Gibbs, haciendo la segunda derivada, así por ej.:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V \text{ de donde: } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Del mismo modo, operando con el resto de las ec. de Gibbs, se obtienen lo que se conoce como relaciones de Maxwell:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

Estas relaciones son fundamentales, especialmente las dos de la derecha porque permiten calcular la variación de S en procesos isotérmicos, a partir de la variación de magnitudes fácilmente medibles en el laboratorio.

Potencial Químico

Las ecuaciones de Gibbs no son aplicables en el caso de sistemas abiertos en los que se intercambia materia con el medio ambiente, ni en procesos irreversibles, tales como las reacciones químicas, donde además hay cambios en las composición del sistema. Si la composición varía, el número de moles de cada especie n_i será otra variable a considerar, y por tanto:

$$\begin{aligned} U &= f(T, P, V, n_1, \dots, n_i) & H &= f(T, P, V, n_1, \dots, n_i) \\ A &= f(T, P, V, n_1, \dots, n_i) & G &= f(T, P, V, n_1, \dots, n_i) \end{aligned}$$

Así, para determinar como varían las funciones termodinámicas durante un proceso irreversible como pueda ser una reacción química, lo que se hace es "congelar" la reacción y variar la composición del sistema de forma reversible modificando en una cantidad dn_i la composición del sistema, y observando como varía U, H, A, G... (la variación será la misma que cuando la modificación es irreversible puesto que son funciones de estado)

Por ejemplo :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_{i \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_{i \neq k}} dn_k$$

y por tanto:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{i \neq i}} dn_i$$

Por definición, se llama potencial químico, μ , a:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{i \neq i}} = \mu$$

Por ser la derivada parcial de una función de estado, el potencial químico es también una función de estado, y por tanto $\mu = f(T, P, V, n_i)$, siendo una propiedad intensiva

Para una sustancia pura el potencial químico es la energía de Gibbs molar

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P} = \bar{G}$$

Si se consideran por tanto sistemas en los que la composición pueda cambiar (sistemas abiertos o que puedan reaccionar químicamente), las ecuaciones de Gibbs se pueden describir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i && \text{Ecuaciones de Gibbs} \\ dA &= -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i && \text{sistemas de 1 sola fase, sólo trabajo} \\ dG &= -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i && \text{PV} \end{aligned}$$

En el caso de que el sistema esté constituido por varias fases, en cada una de ellas se podrá asignar un valor a las propiedades extensivas.

- Condición de equilibrio material

Así y de acuerdo con los criterios anteriormente establecidos,

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

cuando el sistema termodinámico está en equilibrio material, es decir no hay cambio macroscópico en la composición a lo largo del tiempo, y no hay transporte global de materia de una parte a otra del sistema.

Potencial químico de un gas ideal puro

El potencial químico es una propiedad intensiva, por lo tanto sólo depende de la T y de la P, y por

supuesto de la naturaleza de la sustancia, pero no de su masa. En general, y por simplicidad, cuando se estudia el equilibrio químico una de las variables se mantiene constante, esta variable suele ser la temperatura. Por lo tanto lo que interesa conocer es como varía el potencial químico de un gas ideal puro a una $T = \text{cte}$ cuando se varía la presión. La energía libre de Gibbs para este gas será:

$$dG = -SdT + VdP$$

Al dividir entre el número de moles del gas y puesto que la T es constante se obtiene:

$$d\mu = \bar{V}dP$$

Sustituyendo el valor del volumen molar de la ecuación de estado del gas ideal

$$d\mu = \frac{RT}{P}dP$$

Así, si el gas sufre una transformación isotérmica desde una presión P_1 a una presión P_2 , la variación en el potencial químico se obtiene integrando la ecuación anterior entre ambas presiones .

$$\int_{P_1}^{P_2} d\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP \quad \text{con lo que:} \quad \mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si la P_1 es 1 bar, se puede definir el potencial químico normal del gas ideal puro a la temperatura T como:

$$\mu(T, P_1) = \mu^0(T)$$

y sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene que a cualquier temperatura T , el potencial químico del gas ideal depende sólo de la presión a la que se encuentre:

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{siendo } P^0 \text{ 1 bar, por lo tanto } P \text{ tendrá también como unidades el bar.}$$

Evidentemente, el potencial químico del gas también depende de la T , porque el potencial químico normal del gas, μ^0 , tiene un valor diferente a cada temperatura.

Potencial químico de una mezcla de gases ideales

¿Cuales son las propiedades de una mezcla de gases ideales?

- Una mezcla de gases ideales cumple la ecuación de estado: $PV = n_{\text{total}}RT$ a todas las temperaturas, presiones y composiciones, siendo n_{total} la suma de los moles de gases presentes.
- La presión parcial P_i de cada uno de los gases en la mezcla es la presión que ejercería el gas puro a esa temperatura si ocupara todo el volumen del sistema $P_i V = n_i RT$. De forma que la presión de la mezcla es la suma de las presiones parciales.
- Cuando la mezcla de gases se realiza mezclando isotérmicamente los componentes puros, no hay transferencia de energía en forma de calor. (suponiendo que no ocurre ninguna reacción química)

Cualquier mezcla de gases que cumpla estas propiedades será considerado como una mezcla de gases ideales.

Para conocer el potencial químico de cada uno de los gases que componen la mezcla se hace un razonamiento similar al desarrollado para obtener el potencial químico de un gas ideal puro, llegando a la expresión:

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

donde el miembro izquierdo de la ecuación representa el potencial químico del gas i en la mezcla a la temperatura T y a la presión parcial P_i .

Esta expresión es análoga a la del gas ideal puro, pero considerando que cada gas en la mezcla tendrá una presión parcial $P_i = \chi_i P$, que depende de su fracción molar en la mezcla y de la presión total del gas.

Habitualmente esta ecuación se expresa simplemente como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Fugacidad

La fugacidad f , es una nueva propiedad termodinámica, la cual es particularmente importante cuando se consideran las mezclas y el equilibrio. Sin embargo, en vista de que puede desarrollarse un diagrama de fugacidad generalizado, se presenta ahora dicha fugacidad.

La fugacidad es esencialmente una pseudo-presión. Si la presión se sustituye por la fugacidad, es posible, en efecto, emplear las mismas ecuaciones para gases reales que normalmente se utilizan para gases ideales. El concepto de fugacidad puede introducirse como sigue:

Considérese la relación

$$dg = sdT + vdP$$

A temperatura constante

$$dg_T = vdP_T$$

Para un gas ideal esta última ecuación puede escribirse

$$dg_T = \frac{RT}{P} dP_T = RT d(\ln P)_T$$

Y para un gas real, con la ecuación de estado $PV = ZRT$, esta ecuación se convierte en:

$$dg_T = ZRT \frac{dP_T}{P} = ZRT d(\ln P)_T$$

La fugacidad, f , se define como:

$$dg_T = RT d(\ln f)_T$$

$$(\ln f)^T$$

Se deduce de estas dos últimas ecuaciones que:

$$\frac{\ln f}{\ln P} = Z$$

Puesto que $Z \rightarrow 1$ cuando $P \rightarrow 0$, se deduce que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f/P) = 1$$

Por tanto, cuando $P \rightarrow 0$, $f \rightarrow 0$. Si se considera el cambio en la función de Gibbs de gas real durante un proceso isotérmico a la temperatura T que comprende un cambio de presión muy baja, P^* (donde puede suponerse comportamiento de gas ideal) hasta una presión mayor P . La función de Gibbs a esta baja presión se representa como g^{**} .

El valor de la función de Gibbs a esta temperatura T y a la presión P puede hallarse en términos de la fugacidad a la misma presión y T y g^* .

BIBLIOGRAFÍA

Çengel, Y.A., Boles, M.A. "Termodinámica" Tomo I. 2ª edición. Ed. Mc Graw Hill, México 1994. pp 448

Levenspiel., O. "Fundamentos de termodinámica". 1ª. Edición, Ed. Prentice Hall, México, 1997. pp. 362

Lewis, R. "Magnitudes en ingeniería y sistemas de unidades", Ed El Manual Moderno, 1ª. Edición, México, 1976. pp 164

Manrique Valadez, J.A. "Termodinámica" 3ª. Edición. Ed. Oxford, México, 2001. pp. 545

Moran, M.J., Shapiro H.N., "Fundamentos de termodinámica técnica" 2ª. Edición. Ed. Reverté. España, 2004. pp. 872

Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., "Introducción a la termodinámica en ingeniería química", 6ª. Edición. Ed. Mc. Graw Hill. México, 2003. pp. 838