

UNIVERSIDAD DE MATANZAS
“CAMILO CIENFUEGOS”
DPTO QUÍMICA E INGENIERÍA MECÁNICA

**ASPECTOS FUNDAMENTALES REFERENTES A LOS
PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA.**

Dr. Andres Hassan

INDICE:**CAPITULO I. El Primer Principio de la Termodinámica.****TEMA I: Estudio de los gases. Sus ecuaciones de estado.1**

- I.1 Sistemas Termodinámicos. 1**
 - I.1.1 Estado termodinámico. 2**
 - I.1.2 Equilibrio termodinámico. 2**
 - I.1.3 Ecuación de estado. 2**
- I.2 Estudio de los gases reales. 3**
 - I.2.1. Ecuación de estado del gas ideal. 3**
 - I.2.2. Gases Reales. El estado crítico. 3**
 - I.2.3. Ecuación de Van der Waals. Ecuación Reducida. Ley de los estados correspondientes. 5**
 - I.2.4. Ecuación del factor de compresibilidad. 6**
 - I.2.5. Otras ecuaciones de Estado. 7**
 - I.2.6. Mezclas de gases reales. Ley de los volúmenes aditivos. Regla de Kay o método pseudocrítico. 7**
- I.3 Ejercicios Resueltos. 8**

TEMA II: El primer principio de la Termodinámica.

- II.1. Reversibilidad Termodinámica. 13**
- II.2. Energía. Ley de conservación y transformación de la energía. Conceptos fundamentales. Calor, trabajo y energía interna. 14**
- II.3. El primer principio de la termodinámica. Propiedades termodinámicas y funciones de estado. Diferencial total. 14**
- II.4. Aplicaciones de la primera ley a diferentes procesos físicos reversibles en sistemas cerrados. 17**
 - II.4.1. Trabajo de expansión. Procesos isotérmicos, isobáricos, isocóricos. 17**
 - II.4.2. Capacidad calórica. Capacidad calórica molar a volumen constante (Cv) y a presión constante(Cp). Relación entre Cp y Cv. 19**
 - II.4.3. Procesos adiabáticos. 20**
 - II.4.4. Influencia de la temperatura y la presión en la capacidad calorífica molar. 21**
 - II.4.5. Cálculo de la entalpía y la Energía interna para sustancias puras. 22**
- II.5. Efecto Joule-Thompson. 22**
- II.6. Ejercicios Resueltos. 23**

TEMA III Termoquímica.

- III.1. Termoquímica. Calor de reacción. 26**
- III.2. Leyes Termoquímicas.. Calor de formación. Calor de combustión. 29**
- III.3. Efecto de la temperatura en el calor de reacción. Ecuación de Kirchhoff. 31**
- III.4. Aplicación de la ecuación de Kirchhoff. 31**
- III.5. Ejercicios Resueltos. 32**

CAPITULO II. Estudio de la segunda y tercera ley de la termodinámica.**TEMA IV. Estudio de la segunda ley de la termodinámica.**

- IV.1. Procesos espontáneos e irreversibles. 34
- IV.2. El segundo principio de la Termodinámica. 35
- IV.3. Conversión de calor en trabajo. Máquinas termodinámicas. 36
- IV.4. Teorema de Carnot. Ciclo de Carnot. 37
- IV.5. La escala termodinámica de temperaturas. 38
- IV.6. Cambio entrópico en un proceso reversible e irreversibles.. Procesos reversibles y degradación de energía. 40
- IV.7. Entropía de mezcla. Relaciones generales de la entropía. 44
- IV.8. Ejercicios Resueltos. 44

TEMA V: El tercer principio de la Termodinámica y el cálculo de la Entropía.

- V.1. Tercer principio de la Termodinámica. 47
- V.2. Determinación experimental de la Entropía. 47
- V.3. Interpretación física de la Entropía. Entropía y probabilidad. 48
- V.4. Cambios de entropía en reacciones químicas. 49
- V.5. Ejercicios Resueltos. 50

CAPITULO III: Derivaciones de las leyes Termodinámicas.

TEMA VI: Aspectos derivados del desarrollo de las leyes termodinámicas.

- VI.1. La función trabajo y la Energía libre. Su significado. 56
- VI.2. Relaciones de la función trabajo y la energía libre. 56
- VI.3. Procesos Isotérmicos, isocóricos y adiabáticos. 56
- VI.4. Dependencia de la Energía libre con la presión y la temperatura. Ecuación de Gibbs-Helmholtz. 59
- VI.5. Criterio termodinámico de espontaneidad y equilibrio. 59
- VI.6. Ejercicios Resueltos. 60

ANEXOS

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I. El Primer Principio de la Termodinámica.

TEMA I: Estudio de los gases. Sus ecuaciones de estado.

- I.1 Sistemas Termodinámicos.
 - I.1.4 Estado termodinámico.
 - I.1.5 Equilibrio termodinámico.
 - I.1.6 Ecuación de estado.
- I.2 Estudio de los gases reales.
 - I.2.1. Ecuación de estado del gas ideal.
 - I.2.2. Gases Reales. El estado crítico.
 - I.2.3. Ecuación de Van der Waals. Ecuación Reducida. Ley de los estados correspondientes.
 - I.2.4. Ecuación del factor de compresibilidad.
 - I.2.5. Otras ecuaciones de Estado.
 - I.2.6. Mezclas de gases reales. Ley de los volúmenes aditivos. Regla de Kay o método pseudocrítico.
- I.3 Ejercicios Resueltos.

INTRODUCCIÓN.

Termodinámica proviene del griego "termos" calor y dynamic "potencia". Esta rama de la Química Física encuentra su origen precisamente durante la Revolución Industrial, donde se produjeron las primeras máquinas que utilizaban vapor como fuente energética. Su importancia para el Ingeniero Químico radica en que mediante la aplicación de sus leyes y conceptos derivados se pueden resolver tareas esenciales del ejercicio de la profesión. Imagínate que te solicitaran el diseño de una planta química para producir a partir de determinadas materias primas un producto dado y que luego de una inversión costosa, esta no funcionara. Precisamente con el auxilio de la termodinámica es posible analizar si un proceso dado tiene probabilidad de ocurrir o no. Esto claro esta debe ser complementada con estudios cinéticos.

Durante el curso estudiaremos las dos leyes fundamentales que rigen desde el punto de vista energético las transformaciones físicas y químicas, mediante la primera y segunda ley de la Termodinámica. Se completarán nuestros estudios mediante el tercer principio y conceptos derivados de las leyes estudiadas, para finalmente culminar analizando el equilibrio de fases por lo que si estudias con interés esta asignaturas, tendrás en tus manos una poderosa herramienta que te permitirá una mejor comprensión de los procesos que estudies a lo largo de tu carrera y durante el ejercicio de tu labor profesional.

I.1 Sistemas Termodinámicos.

Se debe definir con claridad el objeto de nuestro estudio para poder aplicar las leyes y conceptos termodinámicos. Por ello se define el sistema como la porción de Universo convenientemente seleccionada que será objeto de nuestro análisis, denominándose alrededor, medio o ambiente, al resto. Así, un sistema puede ser tan simple o complejo como se requiera y puede estar separada del medio por límites físicos definidos o no.

Así si analizamos un recipiente con agua, puede ser esta sustancia solamente nuestro sistema, o podemos considerar todo, agua y recipiente como sistema, siendo todo lo que le rodea el ambiente. Un sistema común para el químico puede ser la carga de un reactor, donde se efectúa una reacción, etc.

Las propiedades de un sistema se pueden clasificar en intensivas y extensivas. Propiedades intensivas son aquellas que no dependen de la cantidad de sustancia presente. Son inherentes a la naturaleza del sistema e iguales en cualquier punto.

Ejemplo: presión, temperatura, índice de refracción, viscosidad, tensión superficial.

Propiedades extensivas son aquellas que dependen de la cantidad de sustancia presente en el mismo. El valor de la propiedad intensiva es la suma de las partes que componen el sistema. Ej. Masa, volumen, energía.

Una propiedad extensiva se puede transformar en intensiva al ser expresada por unidad de una de ellas. Ejemplo: volumen molar, densidad, calor específico.

Los sistemas pueden ser clasificados atendiendo a múltiples factores. Es común clasificarlos en función de una cualidad que los caracteriza siendo desde el punto de vista termodinámico clasificarlos atendiendo a las fases presentes en el mismo o a su capacidad de intercambio con el ambiente. De este modo, atendiendo a:

- Fases presentes en el mismo. (Fase es toda porción de un sistema, separada de otra por límites físicos definidos e igualdad de propiedades intensivas en toda su masa). Los sistemas se clasifican como: homogéneos en los que existe solo una fase y heterogéneos en que el que coexisten varias fases, caracterizándose por la existencia de límites definidos entre cada fase o interfases.
- De acuerdo con su capacidad de intercambio con el medio. Se clasifican como sistemas abiertos: Aquellos que tienen la capacidad de intercambiar

energía y sustancia con el medio. Cerrado: Sólo intercambian energía. Aislados. No existe intercambio con el medio. Estos últimos son prácticamente imposibles de garantizar en la práctica. Suele ser utilizado por muchos autores el criterio de considerar como sistema aislado al conjunto formado por el sistema y su recipiente térmico.

I.1.1 Estado Termodinámico.

Para definir el estado termodinámico de un sistema se requiere de las llamadas propiedades termodinámicas. Para ello no es necesario describir todas las propiedades del mismo, sino un número determinado de ellas que se conocen como variables de estado. Así, con cuatro variables se puede definir el estado termodinámico de cualquier sistema, como son su composición, temperatura, presión y volumen. En caso de que se trate de una sustancia pura su composición esta fijada y es posible describir su estado termodinámico solo con dos de las restantes variables que pueden ser comúnmente presión y temperatura, quedando ya determinados el resto de sus propiedades las que pueden ser: densidad, viscosidad, índice de refracción y constante dieléctrica (propiedades intensivas).

I.1.2 Equilibrio termodinámico.

Para un sistema definido como puede ser una masa dada de un gas encerrado en un cilindro a una temperatura y presión dadas, el valor de las variables de estado no varía con el tiempo y se considera que el sistema esta en equilibrio termodinámico. Si el valor de cualquiera de estas variables cambia, se rompe el equilibrio. De aquí el equilibrio termodinámico implica tres tipos diferentes de equilibrio: equilibrio térmico, equilibrio químico y equilibrio mecánico. En caso de que sea un sistema multifásico se precisa que exista equilibrio de fases además.

I.1.3 Ecuación de Estado.

A medida que un sistema se hace menos complejo, se puede establecer su estado termodinámico como ya se vio con menos variables de estado. Así para una masa dada de una sustancia pura existe una relación entre el resto de las variables de estado, como son P, T y V que permite describir en general el comportamiento termodinámico del sistema con dos de estas variables, mediante su ecuación de estado. La ecuación de estado de un sistema es la expresión matemática que establece la relación entre sus variables de estado que puede ser obtenida experimentalmente, aunque es posible emplear consideraciones de la teoría cinética o molecular para su deducción, aunque una vez demostrada su validez en un determinado intervalo de sus variables de estado, puede aplicársele las leyes y conceptos termodinámicos con buenos resultados.

I.2 Estudio de los gases reales

I.2.1 Ecuación de estado del gas ideal.

Para líquidos y sólidos no se dispone de una ecuación satisfactoria que relacione T, P, V sin embargo para sistemas gaseosos se han propuesto varias ecuaciones relativamente sencillas.

Para un gas con comportamiento ideal fue establecida la ecuación de estado:

$$PV = n(x)RT$$

Que pone de manifiesto el cumplimiento de las leyes de Boyle, Gay Lussac, Avogadro.

Un gas real no cumple con esta ecuación, sólo si se encuentra a bajas presiones y altas temperaturas, comprobándose esto de modo experimental.

I.2.2 Gases Reales. El estado crítico.

Gases Reales.

En los diferentes sistemas gaseosos existentes, el comportamiento puede alejarse un mayor o menor grado en dependencia de cuanto se aleje del modelo ideal. Las desviaciones ocurren por diferentes factores siendo las fundamentales:

- Las partículas constituyentes del sistema gaseoso interactúan entre sí, en dependencia de su naturaleza.
- Estas partículas poseen un volumen determinado por lo que realmente los gases reales pueden ocupar un volumen inferior al que predice el modelo ideal.

Un sistema gaseoso en la práctica presenta grandes desviaciones del comportamiento ideal, a presiones altas y condiciones ordinarias de temperatura. Lo anterior se puede ilustrar analizando el comportamiento de un mol de nitrógeno a diferentes temperaturas y presiones.

Si se expresa la ecuación para un mol de gas ideal:

$$\frac{PV}{RT} = z$$

Esta relación se conoce como factor de compresibilidad (z).

Al analizar la fig. 2.4 p.20. se aprecia que a medida que se eleva la temperatura y disminuye la presión, la relación PV/RT se aproxima a la unidad, coincidente con el comportamiento ideal.

Sin embargo en los sistemas reales Z es diferente de la unidad, desviándose del comportamiento ideal por las razones expuestas anteriormente. Un análisis de la fig. 2.5 muestra que el factor más importante en estas desviaciones es la temperatura.

Se observa que a medida que aumenta la presión y disminuye la temperatura el comportamiento es más lejano al ideal. Se concluyó que en la realidad, al presentar las moléculas de un gas real un volumen determinado y que estas interactúan entre sí, lo que constituyen factores no considerados en el modelo ideal, es obvio que los resultados que ofrece la ecuación del gas ideal no respondan al comportamiento experimental del gas en cuestión. Inicialmente se pensaba que para gases difícilmente licuables debían esperarse resultados diferentes a los encontrados en gases que se licuaban con facilidad. Posteriormente se comprobó que las diferencias encontradas al analizar gases como el hidrógeno, helio (no licuables con facilidad) y CO₂, H₂S, NH₃, SO₂, H₂O, fácilmente licuable, se debían a otras cuestiones, esclarecidas por Andrews en 1869.

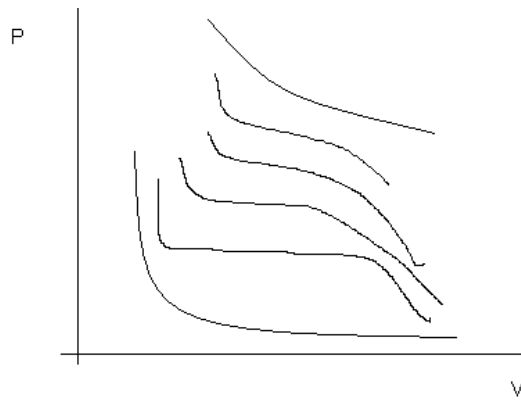
Temperatura de Boyle.

Los gases más que perfectos presentan temperatura de Boyle bajas.

Analizar el ejemplo de los gases más que perfectos T_c H₂ = 5,2k . T_c He = 33,2K

El estado crítico.

Andrews llegó a conclusiones importantes sobre la licuefacción de los gases. Estudió el comportamiento del dióxido de carbono realizando un estudio del mismo a diferentes condiciones P,V,T. Los resultados se muestran en la siguiente. Del diagrama resalta la constancia de la presión en la zona donde coexisten el líquido y el vapor. Observa como a medida que ocurre la licuación gradual del gas, va aumentando la densidad en el estado condensado. Esto se puede explicar tomando en cuenta que a medida que las fuerzas de cohesión entre las moléculas del gas comienzan a prevalecer, ocurre el cambio de estado a unas condiciones dadas de T y P para un sistema homogéneo. Si analizamos la meseta del cambio de fase se aprecia que la relación de masa de líquido, respecto a la masa de vapor es:



Se observa de la figura como la meseta que señala la presencia de las dos fases, se reduce al aumentar la T , hasta que en la curva a $31,1\text{ C}$, es solo un punto. Se aprecia como a temperaturas superiores ya no es posible licuar al dióxido de carbono, como lo era a temperaturas inferiores. Al repetirse este experimento con otros gases por el investigador, encontró que se obtenía un comportamiento similar. Tomando en cuenta estos resultados se definió el llamado estado crítico como aquel en que las densidades del gas y el líquido parecen igualarse, denominándose al valor específico de las variables, valor crítico. De modo que a temperaturas superiores a la temperatura crítica, un gas no puede ser licuado, de modo que se considera como gases propiamente a cualquier sustancia en estado gaseoso a temperaturas superiores a la T_c , mientras que se le denomina vapor a las sustancias en estado gaseoso a temperaturas inferiores a la crítica, que pueden ser licuados por compresión.

Observe en el diagrama las siguientes zonas:

- CPB. Equilibrio líquido-vapor.
- Gas: a la derecha y por encima de la T_c .
- Vapor: a la derecha de ABP y debajo de la isoterma crítica.
- Líquido: por debajo de la crítica y a la izquierda de CP.

Por ello el comportamiento diferente encontrado en para el hidrógeno y dióxido de carbono, tomando en cuenta que el primero se encontraba a temperaturas por encima de su T_c , por lo que se aproxima a las condiciones de gas ideal.

1.2.3 Ecuación de Van der Waals. Ecuación de estado reducida. Ley de los estados correspondientes.

Ecuación de Van der Waals.

Johannes Van der Waals. Científico holandés (1837-1923), propuso una de las ecuaciones más útiles para predecir el comportamiento de los gases reales. La ecuación de Van der Waals plantea una corrección del modelo ideal. Consiste en considerar que un gas real ejerce una presión inferior a la que plantea el modelo ideal debido a fuerzas no compensadas en las cercanías de las paredes del recipiente en que esta contenido. Por otra parte, el volumen en que se mueven las moléculas de cualquier gas es inferior al volumen ideal, pues ellas mismas poseen un volumen dado, por lo que es necesario modificar la ecuación del gas ideal si se quiere aplicar a estos sistemas.

Se debe tener presente que la ecuación de Van der Waals no es exacta, pero conlleva a una simplificación respecto a otras ecuaciones que a pesar de ofrecer resultados más cercanos a los experimentales, resultan de tratamiento matemático muy complejo para la aplicación de las leyes y expresiones termodinámicas en general aplicables a los sistemas gaseosos.

Así se introducen dos constantes a y b en la ecuación como se muestra: a continuación:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{Ecuación molar}$$

$$\left(p + \frac{n^2(x)a}{V^2}\right)(V - n(x)b) = n(x)RT$$

Estas constantes dependen de las unidades de las variables de estado aunque realmente son parámetros ajustables que dependen de la temperatura.

Las ventajas de esta ecuación es que ofrece resultados satisfactorios en las cercanías del punto crítico. Así tomando en cuenta lo anterior, las constantes a y b se calculan a partir del valor experimental obtenido en estas condiciones. Por otra parte, es de tratamiento relativamente sencillo y aunque sus resultados cuantitativamente pueden desviarse de los valores experimentales, resultan cualitativamente correctos.

Esta ecuación es cúbica respecto al volumen, por lo que para valores dados de presión y temperatura se obtiene tres valores para el volumen, cuando se trata de la zona de liquefacción del gas. A temperaturas elevadas dos de las raíces son imaginarias, dando un solo valor real. En la temperatura crítica estos valores coinciden. Se puede aplicar con precisión moderada en sus resultados empleando las constantes a y b de la tabla 1 que se muestra del anexo.

Para el cálculo de presiones y temperaturas la ecuación es muy sencilla. Para el cálculo de volúmenes es algo más complicada. Un método factible consiste en expresar la ecuación en la forma de $f(p, V, T) = 0$. Evaluar la ecuación para las condiciones de presión y temperatura en que se desea calcular el volumen. Queda entonces la expresión sólo como función del volumen tal que: $f(V) = 0$. Se evalúa entonces la ecuación para el volumen calculado a partir de la ecuación para gas ideal. A partir de aquí, se van dando valores de volumen, hasta que cambie el signo de la función, graficándose $f(V) - v$. Se traza el gráfico correspondiente y se determina el valor del volumen cuando $f(V) = 0$.

Ecuación reducida de Van der Waals. Ley de los estados correspondientes.

Fue deducida en 1881 por este científico. Tomando en cuenta la dificultad que entraña determinar el valor de las constantes a y b para los diferentes gases, se introdujo el concepto de variable reducida de modo que:

$$T_R = \frac{T}{T_C} \quad ; \quad P_R = \frac{P}{P_C} \quad ; \quad V_R = \frac{V}{V_C}$$

Son sustituidos los valores de las constantes a y b en función de las variables críticas en la ecuación de Van der Waals y los términos p,V,T en función de las variables reducidas obteniéndose la ecuación reducida aplicable a los gases que cumplen Van der Waals:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r$$

La aplicación de esta ecuación permite enunciar la **ley de los estados correspondientes**. Cuando dos o más gases poseen el valor de dos variables

reducidas iguales, la tercera variable reducida también coincide en magnitud. La ecuación anterior no ofrece una relación cuantitativa correcta y los estudios experimentales han mostrado que esta ley es válida sólo de modo aproximado, indicando esto que para obtener una ecuación más exacta son necesarias más de tres constantes empíricas. (a, b, R en el caso que nos ocupa).

1.2.4 Ecuación del factor de compresibilidad.

Se puede emplear una ecuación general para los gases reales (excepto los fácilmente licuables) para describir el comportamiento p,V,T haciendo uso de la ley de los estados correspondientes.

Se definió el factor de compresibilidad:

$$\frac{pV}{RT} = z \quad \text{Para un mol de gas ideal}$$

Recordando que fue deducido de la ecuación de Van der Waals:

$$V_c = 3b \quad ; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{de modo que } z_c = \frac{3}{8}$$

Por ello para todos los gases debe tomar un valor constante (3/8). De modo que por la ley de los estados correspondientes los gases con igual P(reducida) y T(reducida) poseen igual valor de z. Ha sido comprobado que el valor de z_c para un 60% de los compuestos estudiados oscila entre 0,26 y 0,28 por lo que asumiendo un valor promedio de 0,27. Tomando esto en consideración se construyen las llamadas curvas de compresibilidad generalizadas, que aparecen en el texto en las fig. 2.11 y 2.12 p. 36 y 37, donde a partir de datos experimentales se han obtenido los valores de z medios a diferentes temperaturas y presiones, graficándose z – pr a una temperatura reducida dada. Así si se conoce la presión y temperatura en que se encuentra un gas, se calcula su presión reducida y temperatura reducida a partir de sus parámetros críticos, determinándose el valor de z correspondiente. De modo que aplicando la ecuación del factor de compresibilidad se determina el volumen según:

1.2.5 Otras ecuaciones de estado.

Puede ser muy útil en el trabajo ingenieril el empleo de otras ecuaciones de estado que ofrezcan mejores resultados. En el texto aparece la ecuación de Berthelot y las ecuaciones viriales que son ecuaciones polinomiales en p ó en V de la forma:

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Los coeficientes variables son determinados empíricamente.

Existen otras ecuaciones, unas muy exactas que incorporan gran número de constantes empíricas que pueden ser consultadas en la literatura especializada.

1.2.6 Mezclas de gases reales. Ley de los volúmenes aditivos. Regla de Kay o método pseudocrítico.

Pueden ser empleadas la ley de las presiones aditivas. Similar a la ley de Dalton, considera que:

Sólo que las presiones parciales son las presiones reales de cada gas a la temperatura y volumen de la mezcla de modo que:

$$pt = z_m \frac{RT}{V} \text{ donde } z_m = \sum y_i z_i$$

Ley de los volúmenes aditivos.

Similar a la extensión de Amagat para gas ideal.

$$Vt = z_m \frac{RT}{pt} \text{ donde } z_m = \sum y_i z_i$$

Regla de Kay o método pseudocrítico.

La existencia de cartas generalizadas da la posibilidad de emplearlas en mezclas gaseosas reales. La dificultad estriba en que no es posible definir variables críticas para las mezcla pues esto es propiedad individual de cada componente.

Sin embargo, W.B. Kay en 1936 ideó un método que ofrece resultados muy satisfactorios para hidrocarburos gaseosos. A partir de definir los llamados parámetros pseudocríticos, que obtiene a partir de los parámetros críticos individuales y en dependencia de la composición de la mezcla gaseosa.

Así se definen como:

$$T_{sc} = \sum y_i T_{c_i}$$

$$p_{sc} = \sum y_i p_{c_i}$$

Con estos parámetros se procede igual que si se tratase de gases puros y el procedimiento de cálculo de z y la determinación de p, T, V se realiza de la forma habitual, sólo que en este caso se refieren a la mezcla. Este método ofrece buenos resultados para mezclas a altas presiones, entre 50 y 300 atm, cuando el método de las presiones aditiva o de volúmenes aditivos no ofrece buenos resultados. Es muy común su utilización en el trabajo ingenieril.

En su estudio independiente UD. debe profundizar en los siguientes aspectos.

- Familiarizarse con el empleo de los diagramas de compresibilidad. y el uso de las tablas de parámetros críticos y constantes de Van der Waals.
- Interpretar los diagramas correspondientes a la solución de la Ecuación de Van der Waals.

Los aspectos a tomar en cuenta para la resolución de los ejercicios son:

- Ecuación del gas ideal. Ecuación de Van der Waals.
- Parámetros reducidos.
- Ecuación de estado del factor de compresibilidad.
- Regla de Kay o método pseudo crítico.
- Tabla de parámetros críticos. Tabla de constantes de Van der Waals. Cartas generalizadas.

I.3. Ejercicios Resueltos:

1. Halle la presión a que estarán sometidos 40 g de nitrógeno a 150 °C dentro de un volumen de 5 L, utilizando:

- la ecuación de estado del gas ideal.
- La ecuación de Van der Waals.
- La ecuación del factor de compresibilidad.

Solución.

a) Cálculo de presión empleando la ecuación del gas ideal.

Para ello se aplica la ecuación del gas ideal: $PV = n(x) RT$.

Llevará la temperatura en Celsius a Kelvin $K = ^\circ C + 273 = 423 K$

Hallará $n(x) = m(x)/M(x)$ para el dinitrógeno $M(N_2) = 28g/mol$. $n(x) = 1,43 mol$
 R puede trabajarla en cualquier unidad. $R = 0,082 atm.L.mol^{-1}.K^{-1}$.

Nota: Debe hacer en cada caso análisis de unidades fuera de los cálculos.

Las unidades que correspondan con nombres de científicos van con mayúsculas.

Se despeja P : $P = (n(x)RT)/V$ sustituyendo valores $p = 9.91 atm$

Análisis de unidades: $mol.atm.L.mol^{-1}.K^{-1}.K.L = atm$

La presión debe darse en unidades del S.I. por lo que se debe multiplicar por 101,3 kPa.atm.

$p = 1003,9 kPa$

Nota: Observe que el prefijo se expresa en minúscula y la abreviatura del científico en mayúscula.(kPa).

b) Aplicando la ecuación de Van der Waals.

- Despejar p de la ecuación de Van der Waals. $P = (nRT/ V-b) - (n^2a/V^2)$ (1)
- Buscar parámetros a y b en la tabla 1 del anexo.
- Sustituir valores en la ecuación (1)

$P = 9,93 atm$. $p = 1005,9 kPa$

Análisis de unidades ecuación (1) : $(atm) - (atm) = atm$

primer miembro de la derecha $(mol. atm.L.mol^{-1}.K^{-1}.K.L^{-1}) = atm$

segundo miembro de la derecha $(mol^2.atm .L^2.mol^{-2}.L^{-2}) = atm$

c) La ecuación del factor de compresibilidad.

- Despejar p en la ecuación del factor de compresibilidad: $p = znRT/V$
- Determinar pr dividiendo por la pc del dinitrógeno: $pr = znRT/pc.V$
- Calcular $pr = f(z)$

$pr = 0,3z$ (2)

- Dar valores a z y calcular pr : según la ecuación (2)

z	1	0,6
Pr	0,3	0,8

- Hallar Tr para el dinitrógeno. $Tr = T/Tc$
- Buscar fig.2.12 y trazar la recta $pr = 0,3Z$ correspondiente a los puntos anteriores y donde intercepte a la Tr 3,3. Hallar pr . $pr = 0,29$
- Cálculo de la presión: $p = pc.pr$ $p = 9,7 atm$ $p = 982,61 kPa$

Como se aprecia los tres métodos ofrecen resultados muy similares debido a que como se trata del gas dinitrógeno, que se encuentra temperatura mucho mayor que la Tc y a presiones bastante alejadas de la Pc , (mucho menores), el mismo tiende a

comportarse idealmente. Este gas cumple Van der Waals además porque las condiciones de aplicabilidad de Van der Waals son:

- Para temperaturas del gas superiores a la crítica, cuando el $V_m > 0,31$
- Temperatura del gas similares a la crítica (12 atm. y temperatura ambiente).

2. A partir de un subproducto en la obtención de sulfato de amonio, fertilizante granulado, que se produce en la Rayonitro de Matanzas se realizaron dos pruebas para obtener NH_3 puro y el resultado fue el siguiente:

- Se obtuvo a 200 atm y 500 K una mezcla gaseosa que contenía un 64,9% y 35,1% de amoníaco y SO_2 respectivamente. (primera prueba).
 - Se logró obtener una masa de 51kg de NH_3 puro en un volumen de 2 m³a 500K.
- Calcule el volumen de la mezcla gaseosa obtenida en la primera prueba por el método pseudocrítico, para un kmol.
 - Calcule la presión a que fueron sometidos los 51 kg de amoníaco en la segunda prueba.

Solución.

Para resolver (a).

- Se empleará la regla de Kay: $p_{sc} = \sum y(x) p_c(x)$ $T_{sc} = \sum y(x) T_c(x)$

La $T_{sc} = 414,21K$ $p_{sc} = 100,06$ atm

- A partir de estos valores se calculan la $p_r = 2$ y la $T_r = 1,2$.
- Hallar z a partir de los datos reducidos en la fig. 2.12 p.37
- Aplicar la ecuación del factor de compresibilidad para un mol.
- Despejar el Volumen molar $V_m = zRT/p$ $V_m = 0,117$ m³

Para resolver (b).

- Aplicar la ecuación de estado en función del factor de compresibilidad.

$$pV = n(x)zRT$$

- Hallar $p_r = f(z)$.

$$p_r = \frac{n(x)zRT}{p_c V}$$

- Dar valores de z y determinar p_r .

Z	1	0,6
Pr	0,548	0,328

- Determinar T_r y graficar los datos anteriores en la fig.. 2.12, determinar $\wedge Pr$ en intercepto a la T_r calculada.

$$T_r = 1,23$$

$$Pr = 0,5$$

Determinar la presión mediante: $p = P_c \times Pr$ $p = 56,1$ atm $p = 5682,93$ kPa.

3. Una mezcla de hidrocarburos gaseosos se encuentra a 100 °C y 30 atm, y tiene la composición (en tanto por ciento moles) siguiente: n-propano 20 %, n-butano 40 % y n-pentano 40 %. Halle la densidad de esta mezcla utilizando la regla de Kay y la ecuación del factor de compresibilidad.

Solución.

- Se trata de una mezcla real, por lo que se aplicará el método pseudocrítico.
- Se calcula la temperatura pseudocrítica y la presión pseudocrítica .

$$T_{sc} = \sum y_i T_{c_i}$$

$$p_{sc} = \sum y_i p_{c_i}$$

- Se halla la p_{sc} y la T_{sc} , buscando en la tabla 2.3 de la pág. 24 los parámetros críticos..

$$T_{sc} = 0,89$$

$$p_{sc} = 0,66$$

Utilizar la carta generalizada para determinar el factor de compresibilidad de gases y vapores (de acuerdo con la misma se obtiene: $Z = 0,54$).

- Se aplica la ecuación del factor de compresibilidad para la mezcla.

$$PV = z_m n(x) RT$$

$$PV = \frac{z_m m(x) RT}{\bar{M}(\text{mezcla})}$$

$$\rho_m = \frac{m(x)}{V} (\text{densidad de la mezcla})$$

$$\rho_m = \frac{p \bar{M}(x)}{z RT}$$

- Sustituyendo valores en la ecuación anterior y haciendo un análisis de unidades.

$$\rho_m = 110.41 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{análisis de unidades : atm} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\rho_m = 0,11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

- Compare su densidad con la del agua.

4. Un cilindro de gas metano se llena con 2m^3 de este gas a 200 atm y 298K. Calcule la masa de gas consumida cuando la presión ha caído a 50 atm.

Solución.

- Se trata de un gas real, por lo que utilizaremos la ecuación del factor de compresibilidad para el cálculo de las propiedades del sistema.
- La masa de gas consumido: m (inicial) – m (final).
- Se aplica la ecuación de estado para el cálculo de la masa inicial.

$$pV = n(x) z RT$$

$$n(x) = \frac{m(x)}{M(x)}$$

$$m(x) = \frac{pV \cdot M(x)}{z RT} \quad (1)$$

- Se observa que hay que calcular z para el metano. Se buscan los parámetros críticos para calcular la T_r y p_r .

$$T_r = 1,6 \quad p_r = 4,4 \quad \text{buscando en la fig. 2.12} \quad z = 0,83$$

- Sustituyendo valores en la ecuación (1) y haciendo un análisis de las unidades.
m (inicial) = 31552g = 31,552 kg

- Se repiten las mismas operaciones para el cálculo de la masa final.
m (final) = 71,2kg

masa consumida = m(inicial) – m(final)
masa consumida = 244,352 kg.

5. Se realiza la electrólisis del NaCl fundido, obteniéndose dicloro, almacenándose en un tanque de 500 dm³, 1,5 kmol del gas a una presión de 1,08.10⁴kPa. Determine la temperatura del gas en estas condiciones.

Solución.

- Seleccionar la ecuación de estado que se corresponda con las características del sistema.

En este caso se trata de un gas real y emplearemos la ecuación del factor de compresibilidad.

$$pV = n(x)zRT$$

- Como debe determinarse la temperatura del gas, se debe determinar Tr en función de los parámetros reducidos.

$$Tr = \frac{pV}{n(x)zRT}$$

$$Tr = \frac{1,038}{z}$$

- Dar valores a z convenientes y determinar Tr para cada valor.(Datos calculados)

Z	1	0,8	0,6	0,4
Tr	1,04	1,3	1,7	2,6

- Determinar la pr del .dicloro, de acuerdo a los datos.

$$pr = \frac{p}{pc}$$

En este caso como la presión se ofrece como dato expresada en kPa, y la pc en la tabla se da en atmósfera, debemos llevar la pc a atm dividiendo por 101,3 kPa.atm⁻¹.

- Hallar los datos de z y Tr de la carta generalizada a la pr calculada anteriormente, que abarquen el máximo intervalo de las Tr calculadas. (datos tabulados)

Z	0,23	0,52	0,85	0,92
Tr	1	1,1	1,4	1,6

- Construir un gráfico Z – Tr con los datos calculados y los datos tabulados.y en el punto de intercepción determinar la Tr.

Para el caso dado Tr = 1,28

- Finalmente determinar la temperatura del gas a partir de la Tr.

$$T = Tr.Tc \quad T = 533,9 \text{ K}$$

Mediante el estudio de este capítulo se profundiza en el estudio de las ecuaciones de estado para el cálculo de las propiedades P,V,T de los sistemas gaseosos.

No obstante ello se debe tener presente:

- ❖ Seleccionar la ecuación de estado adecuada en dependencia de las condiciones y características del sistema gaseoso. Para gases reales es útil el uso de la ecuación del factor de compresibilidad y para mezclas la aplicación de la regla de Kay.
- ❖ El uso de las cartas generalizadas permite hallar los parámetros reducidos y de aquí calcular las condiciones dadas del sistema, esto es P,T,V.
- ❖ Las ecuaciones de estado tienen una importancia vital para el trabajo ingenieril, especialmente para la modelación en ingeniería de procesos.

TEMA II: El primer principio de la Termodinámica.

- II.1. Reversibilidad Termodinámica.**
- II.2. Energía. Ley de conservación y transformación de la energía. Conceptos fundamentales. Calor, trabajo y energía interna.**
- II.3. El primer principio de la termodinámica. Propiedades termodinámicas y funciones de estado. Diferencial total.**
- II.4. Aplicaciones de la primera ley a diferentes procesos físicos reversibles en sistemas cerrados.**
 - II.4.1. Trabajo de expansión. Procesos isotérmicos, isobáricos, isocóricos.**
 - II.4.2. Capacidad calórica. Capacidad calórica molar a volumen constante (C_v) y a presión constante (C_p). Relación entre C_p y C_v .**
 - II.4.3. Procesos adiabáticos.**
 - II.4.4. Influencia de la temperatura y la presión en la capacidad calorífica molar.**
 - II.4.5. Cálculo de la entalpía y la Energía interna para sustancias puras.**

II.5. Efecto Joule-Thompson.**II.6. Ejercicios Resueltos.****II.1. Reversibilidad Termodinámica.**

En general cuando se habla de reversibilidad en Física y Química, solo se interpreta este concepto asociado con la dirección de un proceso. De modo que referido a una reacción reversible, implica que puede ocurrir en ambos sentidos de la ecuación química correspondiente, de modo que de modo simultáneo los reaccionantes se transforman en productos y estos regeneran nuevamente los reactivos. Sin embargo, la reversibilidad termodinámica implica una concepción más amplia aplicado este concepto a los procesos termodinámicos como se verá a continuación.

Un sistema puede variar su estado termodinámico con que solo haya un cambio de cualquiera de sus variables de estado, lo cual se denomina proceso. Un proceso puede ser irreversible o reversible. Un proceso irreversible es aquel que ocurre de modo espontáneo sin la acción de ningún agente exterior. Se caracterizan porque el sistema inicialmente se encuentra en un estado de no equilibrio con respecto al medio, existiendo una diferencia significativa de alguna de sus variables de estado respecto a aquel. Es por ello que estos procesos ocurren con cambios bruscos en breve tiempo de sus propiedades. El proceso no es posible invertirlo.

Ejemplo de estos procesos lo tenemos en la combustión de cualquier material, la fusión del hielo a temperaturas ordinarias, etc.

Existen procesos en los cuales prácticamente el sistema se encuentra en equilibrio virtual con el medio pues sólo existe una diferencia infinitesimal del valor de alguna de sus propiedades con el mismo. Estos procesos pueden invertirse pasando por los mismos cambios iniciales. Por ello, estos son procesos que tienen que ocurrir de modo muy lento. Estos procesos tienen gran importancia desde el punto del tratamiento termodinámico de los sistemas, aunque en la realidad los procesos que ocurren en la naturaleza son los procesos irreversibles.

Para ilustrar un proceso reversible utilizaremos un modelo. Imaginemos un cilindro que contiene un gas encerrado y que un pistón lo comprime a una presión constante ejercida por un platillo con arena como se muestra en la figura (se considera que no existe fricción con las paredes del cilindro).

Si la temperatura del sistema se mantiene constante mediante algún dispositivo térmico adecuado y se va retirando uno a uno los granitos de arena, el gas se irá expandiendo de modo muy lento hasta que al cabo de un tiempo suficientemente largo, se aprecie una expansión significativa. Este proceso se puede invertir si a continuación se comienzan a adicionar uno a uno los granitos de arena en el mismo orden en que fueron retirados, de modo que el sistema puede volver por los mismos estados del proceso directo, hasta que se restablecen las condiciones iniciales. Como puede inferirse, el sistema en todo momento se encuentra prácticamente en equilibrio con el alrededor.

II.2. Energía. Ley de conservación y transformación de la energía
Conceptos fundamentales. Calor, trabajo y energía interna.

Hablar de la Energía es algo común en lo cotidiano. Todos estamos familiarizados con el empleo de diferentes términos con múltiples propósitos, energía eléctrica, calor, trabajo, energía química. Todos sin embargo poseen en común que designan la misma esencia, la energía. Definir la energía no es sencillo. Existen muchas definiciones dadas por diferentes autores, aunque aquella a nuestro juicio que es más generalizadora y precisa es aquella que designa a la Energía como una medida del movimiento de la materia. El uso de diferentes términos viene dado por los

fenómenos relacionados con la forma de movimiento y su transformación en otra forma equivalente, ya que el movimiento de la materia es indestructible. Basado en ello es que se enuncia la ley Universal de la conservación y transformación de la Energía. La energía no puede ser creada ni destruida, sólo transformada de una forma a otra equivalente.

.Nuestro país, por sus características naturales, no posee muchas fuentes naturales de energía. Así, carecemos de ríos caudalosos para aprovechar la energía hidráulica, o grandes reservas de petróleo, por ello se requiere del empleo de fuentes alternativas, como son la energía de los vientos, eólica, la energía solar, que aunque en desarrollo, pueden ser explotada con mayores resultados, dado la intensidad y duración diaria de esta radiación, el biogás y otras.

Para el estudio termodinámico de los sistemas, es conveniente distinguir las diferentes formas de la energía, especialmente, la energía interna, el calor y el trabajo. La energía interna es la energía del sistema debido a la energía cinética de sus partículas constituyentes, átomos, moléculas, iones, y la energía potencial resultante de las interacciones entre estas y los enlaces presentes.

Se le llama energía interna porque no se considera la acción de agentes externos, como pudiera ser la debida a la posición del sistema frente a un campo de fuerzas .como pueden ser la gravedad, campos eléctricos, magnéticos, etc.

El calor y el trabajo son también formas de Energía, solo que se manifiestan durante un proceso termodinámico y no son características del estado del sistema.

Calor. Es la energía transmitida por conducción y radiación a través de los límites de un sistema, debido a una diferencia de temperatura con el medio

Trabajo. Es la energía intercambiada con el medio durante un proceso, debido a una diferencia en cualquier propiedad intensiva entre el sistema y su medio diferente a la temperatura. Como formas energéticas pueden transformarse de forma equivalente una en otra. Así por combustión de la gasolina en un cilindro de un motor de un auto, los gases calientes ejercen una altísima presión que mueve al pistón y a través de una serie de engranajes se mueven las ruedas del carro. Por otra parte, cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de una resistencia, se genera una cantidad equivalente de calor.

II.3. El primer principio de la termodinámica. Propiedades termodinámicas y funciones de estado. Diferencial total.

La Humanidad en su desarrollo precisa de la energía para múltiples actividades cotidianas y para la producción de los recursos que necesita. Por muchos años, se trato de construir una máquina que fuera capaz de realizar trabajo sin el consumo de una forma energética equivalente. Por supuesto que todos los esfuerzos en este sentido fueron vanos.

James Prescott Joule (1818-1889 fue un científico británico que estudio cerca de 40 años la relación entre el trabajo ejecutado y el calor producido, donde se transformaba trabajo mecánico, eléctrico, obtenido por diferentes vías, entre ellas, mediante paso forzado de agua a través de tubos capilares, compresión o expansión de aire, paso de corriente a través de una resistencia eléctrica y otros, encontrando que el consumo de una magnitud dada de trabajo, independientemente de su origen, producía siempre la misma cantidad de calor. Esta es la fundamentación del equivalente mecánico del calor.

Así en 1847 H. Von Helmholtz fundamentaba lo anterior como una consecuencia de la ley de conservación de la Energía., que constituye el fundamento teórico del primer principio de la Termodinámica.

Una de las formas usuales de enunciar el primer principio es: La energía de un sistema aislado (consistente en el sistema como tal y su recipiente térmico) es

constante. Lo anterior fundamenta el hecho de que entre el sistema y su ambiente pueda ocurrir intercambio energético y transformaciones de una forma equivalente a otra.

Magnitudes termodinámicas y función de estado.

Ya fueron analizados el calor y el trabajo y se apreció que estas formas de la energía se manifestaban durante un proceso dado en un sistema, de modo que su valor va a depender del tipo de transformación que ocurre en el sistema., o sea , su valor dependen de la trayectoria del cambio. Es decir, el calor y el trabajo no identifican el estado termodinámico de un sistema ni se puede hablar de estas magnitudes en un estado dado. En el trabajo termodinámico se suelen designar estas propiedades que no definen el estado como magnitudes termodinámicas

Sin embargo, existen otras formas de la energía que presentan características diferentes. Por ejemplo, a continuación se analizará el comportamiento de la energía interna.

Si se representa en un diagrama P-V el paso de un sistema del estado termodinámico A a B por el camino I y su retorno a A por el camino II, según la figura:

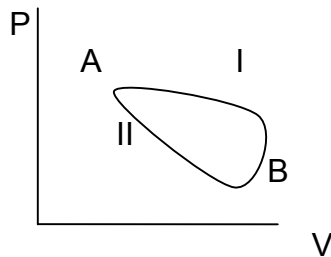


Fig 1: Procesos reversibles por dos caminos diferentes I y II. desde el estado A al B.

Debe cumplirse que:

$$\Delta E_{A-B} = \Delta E_{B-A}$$

El cambio en la energía interna de A a B debe ser igual al cambio de B a A pues de no ser así estaríamos en presencia de un móvil perpetuo de primera especie, pues luego de cada ciclo, quedaría un excedente energético que podría mantener infinitamente el proceso, autogenerándose la energía sin consumo adicional, lo cual niega el primer principio. Así se concluye por un análisis simple que los cambios energéticos producidos durante un proceso, solo dependen del estado inicial y final del sistema:

De modo que la energía interna de un sistema es una propiedad que depende del estado termodinámico actual y no de la historia o camino anterior previo. A este tipo de propiedad termodinámica que no depende de la trayectoria se le denomina función de estado. Una función de estado se caracteriza por presentar diferencial total lo cual le confiere determinadas propiedades que a continuación serán analizadas.

Diferencial total. Propiedades.

Si G es una propiedad termodinámica tal que es función homogéneas de las variables x, y, z,. G, puede expresarse según:

$G = f(x, y, z, \dots)$ Al variar G $\Delta G = f(x_2, y_2, z_2, \dots) - f(x_1, y_1, z_1, \dots)$ para un cambio de un estado inicial, 1, a un estado final, 2.

Si el sistema operara en un ciclo, es decir que la propiedad G tendría un valor inicial e iría variando hasta volver nuevamente a su valor inicial, completando el ciclo, entonces se cumpliría que $\Delta G = 0$.

$$\oint dZ = 0$$

Por otra parte desde el punto de vista matemático se cumple que:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} dx + \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} dy + \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_{x,y,\dots} dz + \dots$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial x}$$

Así dG es la diferencial total o diferencial exacta, mientras que los términos con derivadas parciales indica el cambio de G con cada variable, manteniendo el resto constante.

Tomando en cuenta que el cambio en una función de estado sólo depende de las condiciones iniciales y finales y no de la trayectoria o historia durante el cambio se concluye que:

$\oint dz = 0$ Un proceso cíclico se caracteriza porque al concluir el ciclo, el cambio o variación de la magnitud de cualquiera de las funciones de estado del sistema es nulo.

El cambio en la energía interna de un sistema puede ser usualmente debido a procesos en que se realice trabajo por o sobre el sistema y procesos de absorción o liberación de calor.

De este modo el primer principio puede ser expresado como:

$$\Delta E = Q - W$$

Convenio de signos:

Q- calor absorbido (+) o cedido (-) W- realizado por el sistema (+) o sobre el sistema (-)

Cuando el sistema realiza un ciclo, o sea, que después de un proceso retorna a su estado inicial,

$$\Delta E = 0 \quad \text{Imposibilidad de móvil perpetuo, por lo que } W = Q$$

II.4. Aplicaciones de la primera ley a diferentes procesos físicos reversibles en sistemas cerrados.

A continuación serán analizados algunos procesos físicos que se encuentran frecuentemente en el trabajo del ingeniero.

II.4.1. Trabajo de expansión. Procesos isotérmicos, isobáricos, isocóricos.

Comúnmente en las reacciones químicas ocurren procesos en los que se generan gases que implican cambios en el volumen del sistema, realizándose un trabajo contra una presión exterior constante.

Imaginemos un mol de un gas encerrado en el cilindro. Para que ocurra un proceso reversible de expansión la presión exterior debe ser un infinitesimal inferior a la presión interior, de modo que:

$$p_{\text{ext}} = p - dp$$

$$w = (p - dp)dV \quad w = pdV \quad W = \int pdV \text{ como el } W \text{ es una magnitud extensiva,}$$

$$W = n(x) \int pdV \text{ para sistemas cerrados donde no cambia la cantidad de sustancia.}$$

Si el cambio o proceso se lleva a un gráfico P-V, se aprecia que la magnitud del trabajo depende de como haya sido la transformación reversible. Así se puede observar que:

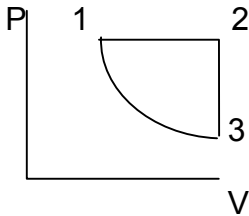


Fig 2: Observe que el W al igual que el calor dependen de la trayectoria del cambio y se manifiestan durante el mismo. Así: $W_{123} > W_{13}$.

Procesos isotérmicos reversibles.

Durante una expansión isotérmica reversible de un gas, como había sido señalado anteriormente, el gas se expande contra una presión exterior un infinitesimal menor que la exterior, por lo tanto el trabajo de expansión es máximo. Si la presión exterior fuera mucho menor, el proceso sería irreversible y el trabajo realizado por tanto mucho menor. Solo podría aumentar la magnitud del trabajo en caso de que se aumentase la presión exterior, lo cual no es posible, pues en el proceso reversible ya es la máxima posible, ya que a una presión exterior mayor, esta sería mayor que la presión interior y el proceso posible sería una compresión.

$W = n(x) \int pdV$ para sistemas cerrados sin cambio en la cantidad de sustancia, en que sólo se realice trabajo de expansión.

Para calcular el trabajo se requiere calcular la integral anterior pudiendo hacerse mediante un método gráfico, determinando el área bajo la curva de un diagrama P-V. Lo más común tratándose de un sistema gaseoso, resolver la integral, para lo que se requiere de la ecuación de estado que explique el comportamiento del sistema. El caso más simple, es cuando el sistema tiene comportamiento ideal por lo que se aplica la ecuación del gas ideal: $pV = n(x)RT$ de modo que despejando P de la ecuación anterior:

$$p = \frac{n(x)RT}{V}$$

$$W = \int n(x)RT \frac{dV}{V}$$

De modo que aplicando el primer principio para un proceso isotérmico de gas ideal $\Delta E = 0$

$$Q = W$$

En caso de un sistema gaseoso real se debe emplear la ecuación que mejor explique el comportamiento del sistema en el intervalo de presiones correspondientes del proceso.

Procesos isobáricos reversibles.

Gran parte de los procesos poseen una o más etapas a presión constante, usualmente la presión exterior, lo que explica la importancia de estos. Para un proceso a presión constante el trabajo se calcula según:

$$W = n(x)p(V_f - V_i)$$

De modo que un proceso a presión constante en un sistema cerrado para un mol de sustancia se cumple que:

$$\Delta E = Q_p - W \quad \Delta E = Q_p - p(V_f - V_i)$$

haciendo ajustes en la ecuación anterior se tiene que:

$$E_f - E_i + pV_f - pV_i = Q_p \quad \text{agrupando términos se tiene:}$$

$$(E_f + pV_f) - (E_i + pV_i) = Q_p$$

El primer término de la ecuación anterior está formado por la diferencia de una magnitud ($E + pV$) evaluada para el estado final e inicial, de modo que se define una nueva función de estado H , denominada entalpía, $H = E + pV$, por lo que para un proceso isobárico, el Q_p se determina mediante la evaluación de H ,

Procesos a volumen constante (isocóricos o isométricos).

En un proceso isocórico la aplicación del primer principio ofrece los siguientes resultados:

$\Delta E = Q - W$ Si sólo es posible trabajo de expansión, este término se anula por lo que:

$$\Delta E = Q_v$$

Mediante la determinación del calor involucrado en el proceso es posible determinar la variación de la energía interna.

Con este fin es útil definir una nueva magnitud, la capacidad calorífica.

Tomando en cuenta que el calor es una magnitud extensiva, es útil, definir los términos que se relacionen con este por unidad de masa o por mol de sustancia. Se define la capacidad calorífica molar como el calor necesario para elevar un grado, la temperatura de un mol de sustancia.

II.4.2. Capacidad calorífica. Capacidad calorífica molar a volumen constante (C_v) y a presión constante (C_p). Relación entre C_p y C_v .

Capacidad calorífica molar a volumen constante (C_v).

Para estos procesos se define la capacidad calorífica molar a volumen constante como:

$$C_v = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_v}{\Delta T} \right) \quad \text{de modo que} \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

Como la capacidad calorífica varía con la temperatura es necesario especificar el intervalo de temperaturas del proceso.

Recordando que la energía interna es función sólo de la temperatura para un gas ideal y por ser función de estado se cumple que:

$$dE = C_v dt$$

Integrando la ecuación anterior se tiene:

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} n(x) C_v dT$$

Expresión que permite el cálculo de la variación de energía interna para un proceso de gas ideal cuando varía su temperatura.

Capacidad calorífica molar a presión constante (Cp).

Fue analizado que para un proceso isobárico reversible en un sistema cerrado homogéneo, se cumple que:

$$Q_p = \Delta H$$

Se puede definir la capacidad calorífica a presión constante, siguiendo un razonamiento similar al visto anteriormente para procesos a volumen constante como:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_p}{\Delta T} \right) \text{ y para gas ideal se cumple que:}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n(x) C_p dT$$

Válida para cualquier proceso de gas ideal. Para gases reales sólo en procesos isobáricos.

Relación entre las capacidades caloríficas molares Cp y Cv.

Para la aplicación del primer principio resulta de gran utilidad establecer las relaciones entre las capacidades caloríficas molares Cp y Cv.

$$H = E + PV$$

De modo que si se deriva la ecuación anterior, considerando comportamiento ideal de los gases

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{dPV}{dT}$$

$$C_p = C_v + R$$

Como se observa la Cp es mayor que Cv para un proceso de gas ideal y esto se puede entender haciendo un análisis comparativo de un proceso isobárico y un proceso isocórico, haciendo uso del modelo molecular para ello.

Para un proceso isobárico, el calor absorbido implica realización de un trabajo y un incremento de la energía interna.

$$Q_p = \Delta E + W$$

De modo que una cierta cantidad de calor se transforma en energía interna y otra parte se invierte en la realización de un trabajo.

mientras que en un proceso isocórico, el calor absorbido se emplea solo en incrementar la energía interna

$$Q_v = \Delta E \quad \text{si solo es posible trabajo de expansión } W = 0$$

De modo que para provocar el mismo cambio térmico en un proceso isocórico y uno isobárico hay que suministrar una mayor cantidad de calor en el isobárico.

Es útil definir una magnitud γ denominada coeficiente de Poisson como la relación de las capacidades calóricas.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

II.4.3. Procesos adiabáticos

Los procesos adiabáticos se caracterizan porque el sistema no intercambia calor con el recipiente térmico de modo que $Q = 0$, o sea, no se absorbe ni libera calor.

Para un proceso reversible en un sistema cerrado cualquiera la aplicación del primer principio sería

$$\Delta E = Q - W$$

$$dE = -pdV$$

$$C_v dt = -pdV$$

para un sistema de gas ideal se cumple que:

$$C_v dt = -RT \frac{dV}{V}$$

$$\int C_v \frac{dT}{T} = - \int R \frac{dV}{V} \quad \text{recordando que para gas ideal } C_p - C_v = R \text{ sustituyendo e integrando de forma definida}$$

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

Recordando que:

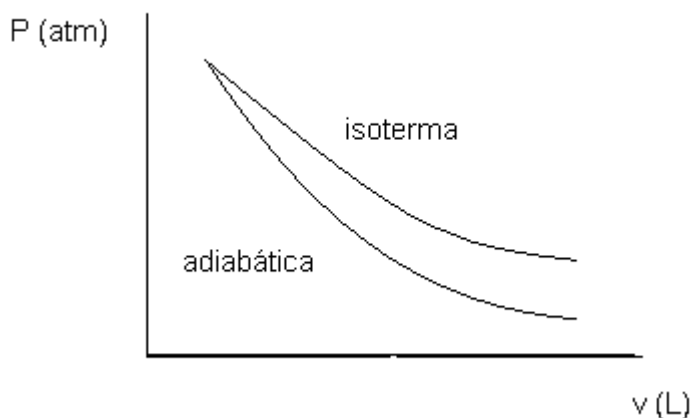
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Por lo que sustituyendo en la ecuación (1)

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{de donde es posible llegar a que } p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$\text{y } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Ahora observe la siguiente figura:



En ella se muestra como la pendiente de la adiabata es mayor que la de la isoterma, tomando en cuenta que en una expansión isotérmica hay una absorción de calor mientras que el gas realiza un trabajo a T constante, mientras que en el proceso adiabático, el trabajo se realiza a expensas de la energía interna del gas, por lo que el gas se enfría y la variación de presión es mayor en el proceso adiabático dado un aumento de volumen del gas determinado con respecto a un proceso isotérmico.

Es oportuno resaltar que en procesos adiabáticos reversibles de gases ideales, es conveniente calcular el W mediante el cálculo de la variación de la energía interna.

II.4.4. Influencia de la temperatura y la presión en la capacidad calorífica molar

Para procesos de gas ideal se dedujeron las expresiones:

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} n(x) C_v dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n(x) C_p dT$$

Por lo que es importante determinar la influencia de la temperatura en las capacidades calóricas. La capacidad calorífica molar a presión constante para gases que contienen dos o más átomos en sus moléculas varía con la temperatura. No es posible por tanto obtener expresiones teóricas, solo es posible el desarrollo de ecuaciones empíricas.

Es común el uso de una expresión en forma de una serie según:

$$C_p = \alpha + bT + cT^2 + \dots$$

Observar la tabla 3 del anexo donde aparecen reportadas las C_p para algunos gases a una atmósfera. También existen gráficas donde se puede determinar las capacidades calóricas para algunas especies.

Cuando es posible asumir comportamiento ideal de un gas y se desconocen sus valores de C_p y C_v , se asumen como constantes y se pueden estimar empleando los postulados de la teoría cinética de los gases y el principio de equipartición de la energía..

Para gases monoatómicos $C_v = 3 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ y $C_p = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Para gases diatómicos: $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ y $C_p = 7 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Capacidad calorífica media. Es común emplear en un determinado proceso la capacidad calorífica media en el intervalo de temperaturas considerado que puede ser obtenido para un proceso a presión constante como:

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} \quad \text{o sea} \quad \bar{C}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{T_2 - T_1} \quad \text{las } \bar{C}_p \text{ para algunos gases en Tabla 4 del anexo.}$$

De modo que para un proceso a presión constante para un gas se puede calcular el calor involucrado en el intervalo de temperaturas mediante:

$$Q_p = n(x) \bar{C}_p (T_2 - T_1)$$

II.4.5. Cálculo de la entalpía y la Energía interna para sustancias puras.

Estas ecuaciones se obtienen a partir de la aplicación de las leyes termodinámicas y las llamadas relaciones de Maxwell. Son llamadas ecuaciones termodinámicas exactas porque son válidas para cualquier sustancia pura en un sistema cerrado, independientemente del estado físico en que se encuentre.

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_v dt + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

Son válidas estas expresiones:

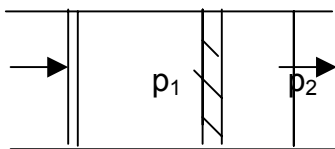
- Para sustancias puras.
- Proceso físico reversible (excepto que este sea un cambio de fase)
- Sistema cerrado donde sólo sea posible trabajo de expansión.

En el caso de que la sustancia sea gaseosa con comportamiento ideal se obtienen las ecuaciones ya conocidas al anularse los segundos términos de las expresiones anteriores

Al analizar las ecuaciones anteriores se aprecia que para un sistema con comportamiento de gas ideal, el segundo término es anulado, obteniendo las ecuaciones correspondientes ya deducidas para gas ideal.

II.5. Efecto Joule - Thompson (1843).

Ocurre una expansión estrangulada al dejar fluir un gas a través de un tabique poroso o estrangulamiento. Si a través de una tubería con estrangulamiento, aislada térmicamente se expande un gas desde una presión mayor p_1 a una presión menor p_2 a través desde el estrangulamiento, para que ocurra lentamente y no haya cambio en la presión en ninguno de los compartimientos como se muestra en la fig.



Aplicando el primer principio considerando que ocurre una expansión adiabática producto del aislamiento térmico:

$$\Delta E = W \quad \text{de modo que} \quad E_2 - E_1 = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

Agrupando términos se tiene:

$$H_1 = H_2$$

O sea, un proceso de este tipo, es a su vez un proceso isentálpico.

Teniendo en cuenta lo anterior y agrupando términos se llega a que $H_1 = H_2$.

De modo que una expansión estrangulada en estas condiciones es un proceso isentálpico.

Haciendo uso de la condición de función de estado de la entalpía se obtiene el llamado coeficiente Joule-Thompson. (μ_{JT}).

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \text{ siendo el primer término de la ecuación } \mu_{JT}.$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

Para un gas con comportamiento ideal $\mu_{JT} = 0$

Para gas real:

- Cuando $\mu_{JT} > 0$ el gas se enfría.
- Si $\mu_{JT} < 0$ el gas se calienta.
- Cuando $\mu_{JT} = 0$ el gas se encuentra en su temperatura de inversión.

Se puede determinar un coeficiente promedio a partir de la expresión:

$\bar{\mu}_{JT} = \frac{\Delta T}{\Delta p}$ el cual puede ser empleado en cálculos aproximados con buenos resultados.

Aplicaciones prácticas del efecto Joule-Thompson.

- Puede ser utilizado en el cálculo de la entalpía en un proceso isotérmico.

$$\Delta H = - \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JT} C_p dp$$

- La expansión estrangulada puede servir para provocar una caída de presión sin pérdida del contenido calorífico del fluido.
- En procesos de refrigeración industrial.
- En procesos de licuación de gases.
-

Observemos como ha sido utilizado el primer principio en diferentes procesos físicos en sistemas gaseosos, teniendo siempre en cuenta las diferentes expresiones para los procesos isotérmicos, isocóricos, isobáricos y adiabáticos, debiéndose considerar si es posible aplicar o no la ley del gas ideal para emplear la ecuación de estado correspondiente.

Se debe analizar detenidamente la expansión estrangulada, la cual es de gran importancia en diferentes procesos ingenieriles.

II.6. Ejercicios Resueltos.

En los ejercicios que se presentan a continuación se aplicará el primer principio de la termodinámica a sistemas cerrados de gas real para el cálculo ΔE , ΔH , Q , W en diferentes procesos físicos, e interpretar sus resultados.

Para responder los ejercicios se debe tomar en cuenta el empleo de las ecuaciones termodinámicas exactas, ya que se trata de sistemas reales:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dV$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dP$$

Estas ecuaciones son válidas para sistemas cerrados constituidos por sustancias puras en procesos físicos reversibles, donde sea posible sólo trabajo de expansión.

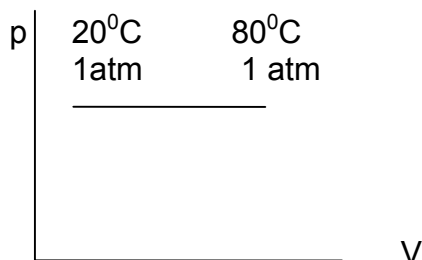
Para la solución de los ejercicios se debe:

- Identificar el sistema, comprobando para el uso de las expresiones anteriores que se trata en este caso de un gas real.
- Trazar el gráfico P-V correspondiente, para una mejor comprensión de los procesos.
- A partir de la ecuación de estado del gas, evaluar las derivadas en correspondencia con la ecuación exacta que se vaya a emplear.
- Emplear la R conveniente en correspondencia con las unidades de la magnitud que vaya a ser calculada.
- Prestar mucha atención al análisis dimensional y las unidades de la constante R.
- Emplear las ecuaciones en correspondencia con las características del sistema.
- Tratar de buscar la vía que requiera un número menor de cálculos o que estos sean más sencillos.

1. Si tres moles de un gas ideal a 20⁰ C y 1 atm se calientan a presión constante hasta una temperatura de 80⁰ C, y para este gas $C_p = 9.50 + 3.2 \times 10^{-3} T$ (cal mol⁻¹K⁻¹). Halle Q, W, ΔE, ΔH para el proceso.

Solución:

Se trata de un sistema gaseoso con comportamiento ideal.



- Aplicaremos la ecuación de estado de gas ideal: $pV = n(x) RT$
- El trabajo lo calculamos por: $p\Delta V = n(x) R\Delta T$
- El calor por ser proceso a p constante : $Q_p = \Delta H$

Para gas ideal:

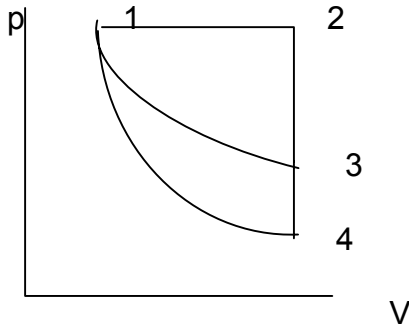
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- Como se tiene la capacidad calórica en función de la temperatura es necesario integrar la ecuación adecuadamente.
- Finalmente se calcula la variación de energía interna mediante: $\Delta E = Q_p - W$

2. El dióxido de carbono gaseoso sigue la ecuación de estado $pV = RT + Bp$ donde $B = -71,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Un mol de ese gas se expande reversiblemente desde un dm^3 a 310 K hasta 10 dm^3 y 310 K por las siguientes trayectorias:

- Calentamiento isobárico seguido de enfriamiento isocórico.
 - Expansión isotérmica.
 - Expansión adiabática hasta 140 kPa seguida de calentamiento isocórico.
- Determine para cada proceso ΔE , ΔH , Q y W .

Dato: considere la $C_{p\text{CO}_2} = 38,67 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



Solución:

- Análisis del primer proceso(1-2-3):
- El cambio de energía interna y de entalpía para los procesos son iguales independiente del camino, por ser la energía interna y la entalpía funciones de estado.

Para el cálculo de la variación de la energía interna se emplea la ecuación exacta correspondiente:

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_3} C_v dT + \int_{V_1}^{V_3} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (1)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_3} C_p dT + \int_{p_1}^{p_3} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (2)$$

Si se analiza las expresiones:

Se aprecia que para este gas la integral (1) se anula ya que la primera integral es entre las mismas Temperaturas, en este caso, 310 pues T_1 y T_3 son iguales

Al evaluar la derivada de la expresión (1) a partir de la ecuación de estado se obtiene:

$$p = \frac{RT}{V - B}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{R}{V - B} \right)$$

Al sustituir en (1) el segundo término también se anula.

Al realizar un análisis similar en la ecuación (2) se aprecia que el primer término a la derecha se anula por ser las temperaturas iguales, mientras que al evaluar la derivada:

$$V = \frac{RT}{P} + BP$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{R}{P}\right)$$

Al sustituir en la integral queda:

$$\Delta H = \int_{p_1}^{p_3} B dp$$

De modo que se puede evaluar el cambio de entalpía evaluando la integral entre p_1 y p_3 .

$$\Delta H_{1-3} = B(p_3 - p_1)$$

De modo que hay que determinar p_3 y p_1 .

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - B} \quad \text{Análisis de unidades: kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{L}^{-1} = \text{kPa}$$

$$p_1 = 2403 \text{ kPa} \quad p_3 = 255,66 \text{ kPa}$$

En este caso hay que utilizar convenientemente las unidades de R que para obtener la presión en kPa se tomaría el valor $8,31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Además como B está expresado en m^3 se debe llevar a L multiplicando por 10^{-3} . La p_3 se determina análogamente.

$$\Delta H_{1-3} = 154,18 \text{ J} \quad \text{análisis dimensional: } 10^3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{kPa} = 10^3 \text{ kPa} \cdot \text{L} = \text{J}$$

Lo que implica un incremento en la entalpía del sistema.

c) El trabajo en el proceso: W_{1-2-3} se calcula mediante:

$$W_{1-2-3} = W_{1-2} \text{ ya que el trabajo } W_{2-3} = 0 \text{ proceso isocórico.}$$

$$W_{1-2-3} = p \Delta V \quad \text{análisis de unidades: kPa} \cdot \text{L} = \text{J} \quad W_{123} = 21630 \text{ J} \quad W = 21,63 \text{ kJ}$$

Trabajo positivo. Realizado por el sistema como es de esperar durante un proceso de expansión.

Para calcular Q_{1-2-3} :

Aplicamos el primer principio:

$$\Delta E_{1-2-3} = Q - W$$

$$Q_{1-2-3} = W_{1-2-3}$$

pues la variación de energía interna es cero como se vio anteriormente.

$Q_{1-2-3} = 21,63 \text{ kJ}$ de modo que ocurre una absorción de calor durante el proceso (proceso endotérmico).

Para el proceso isotérmico (1-3):

Aplicando el primer principio $Q_{1-3} = W_{1-3}$

$$W_{1-3} = \int_{V_1}^{V_3} p dV$$

$$W_{1-3} = RT_1 \ln \frac{V_3 - B}{V_1 - B}$$

R debe ser utilizada como $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Análisis de unidades. $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}$

$W_{1-3} = 5771,5 \text{ J}$ por lo que $Q_{1-3} = 5771,5 \text{ J}$

Trabajo realizado por el sistema por ser una expansión. Proceso endotérmico.

Para el último proceso (1-4-3)

Se cumple la misma condición de que el calor es igual al trabajo involucrado.

El trabajo $W_{1-4-3} = W_{1-4}$ pues el trabajo W_{4-3} es nulo por ser un proceso isocórico.

Al aplicar el primer principio:

$$\Delta E_{1-4} = -W_{1-4} \quad (3)$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$\Delta E_{1-4} = \int_{T_1}^{T_4} C_v dT \quad \text{pues ya se había analizado que la segunda integral se anula al}$$

evaluar la derivada. De modo que el dato que se ofrece es C_p , por lo que se debe calcular C_v por la ecuación del gas real

Sustituyendo las derivadas por sus expresiones correspondientes ya calculadas anteriormente queda:

$$C_p - C_v = R \quad \text{de modo que } C_v = 30,36 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ evaluando a } R \text{ en } \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Como no se conoce T_4 se debe evaluar por la ecuación de estado del gas:

$$T_4 = \frac{p_4(V_4 - B)}{R} \quad \text{análisis dimensional: } \text{kPa}\cdot\text{L}\cdot\text{kPa}^{-1}\text{L}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{mol} = \text{K}$$

$$T_4 = 169,68 \text{ K}$$

De modo que evaluando el cambio en la energía interna entre T_1 y T_4 :

$\Delta E_{1-4} = -4260,12 \text{ J}$ Existe una disminución de la energía interna producto de la expansión adiabática, a costa precisamente de la energía del gas por lo que se enfría. Por lo que por la ecuación (3) es igual en magnitud pero de signo contrario al trabajo.

De esta forma el trabajo es positivo e igual a este valor, lo que se corresponde con un proceso de expansión realizado por el sistema.

TEMA III Termoquímica.

III.1. Termoquímica. Calor de reacción.

III.2. Leyes Termoquímicas. Calor de formación. Calor de combustión.

III.3. Efecto de la temperatura en el calor de reacción. Ecuación de Kirchhoff.

III.4. Termoquímica. Calor de reacción. Conceptos fundamentales.

III.5. Aplicaciones.

III.6. Ejercicios Resueltos.

Introducción:

Una de las funciones principales de la Química es el suministro de energía, lo cual está relacionado con todos los aspectos de la vida y la actividad del hombre. Así, en el organismo humano ocurren transformaciones en los alimentos, con la finalidad de suministrar la energía necesaria para sus funciones vitales. En la Industria, se requiere de los combustibles fósiles u otras fuentes energéticas para la realización de los procesos tecnológicos, para el funcionamiento de los medios de transporte se consumen en enormes cantidades de energía suministrada por disímiles formas. De esta forma, la Termoquímica como rama vinculada al estudio de las manifestaciones energéticas en las reacciones químicas, posee un valor de importancia vital para el ingeniero químico.

III.1. Termoquímica. Calor de reacción.

Durante una reacción química ocurren diferentes transformaciones. Ocurre un cambio en el estado termodinámico de modo que el estado inicial, caracterizado por las sustancias reaccionantes en determinados estados de agregación en dependencia con su naturaleza y condiciones P, V, T, se transforman en productos de diferente naturaleza y a otras condiciones en dependencia del tipo de proceso. Se rompen y forman nuevos enlaces lo que implica cambios en la energía potencial del sistema. Esta puede aumentar lo que implicaría en virtud del primer principio de la termodinámica que el sistema absorbiera una cantidad equivalente de calor del medio en caso de que no hubiera aislamiento. Este sería el caso de una reacción endotérmica. Si el sistema estuviese aislado, entonces el aumento de la energía potencial tendría que ser a expensas de la energía cinética de sus moléculas, lo que implicaría que la temperatura del sistema disminuya por este motivo. En caso de que la energía potencial de los productos fuera menor que los reaccionantes, entonces se habría convertido una cantidad equivalente en energía cinética, que implicaría macroscópicamente una liberación de calor al medio ambiente. En sistemas aislados ocurriría un aumento de la temperatura, característico de reacciones exotérmicas. Por otra parte, una reacción puede ocurrir con liberación de luz ($E=h\nu$), producción de corriente (energía eléctrica), como es el caso de las baterías, etc. En nuestro curso sólo estudiaremos aquellas reacciones en que se absorba y libera calor.

El calor es una forma de energía, extensiva y que se manifiesta durante un proceso dado de cambio en el estado termodinámico de un sistema. La magnitud del calor involucrado en un proceso cualquiera por no ser este una función de estado, depende de la trayectoria del cambio. Es por ello que en Termoquímica son de vital importancia los procesos a volumen constante donde $Q_v = \Delta E_v$ y a presión constante en que $Q_p = \Delta H_p$ donde al ser igual a la variación de las funciones de estado energía interna y entalpía, puede ser determinadas estas por mediciones calorimétricas. Así la variación de la energía interna de una reacción puede ser determinada por mediciones en una bomba calorimétrica, como se muestra en la fig.

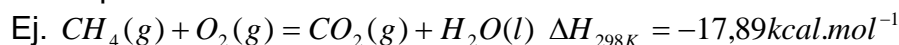
En una bomba calorimétrica se puede desarrollar una reacción a volumen constante. Ej. Una reacción de combustión.

En caso de reacciones en que intervienen fundamentalmente líquidos y gases es conveniente desarrollar las reacciones a presión constante (a presión atmosférica generalmente), realizando las determinaciones en los calorímetros.

Estas determinaciones tienen gran importancia pues dado que se trata de funciones de estado, debiéndose tener en cuenta, tanto las condiciones p,V,T y el estado de agregación y formas alotrópicas de reaccionantes y productos. Estas determinaciones permiten además tabular los datos correspondientes, especificando sólo las condiciones p, T y naturaleza del sistema. Se suele llamar calor de reacción al calor involucrado en una reacción a presión constante. De modo que:

$$Q_p = \Delta H_p \text{ por lo que este último se puede determinar } \Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r \quad (1)$$

Una ecuación termoquímica es una ecuación química ajustada, en que debe especificarse para reaccionantes y productos, formas y estado de agregación así como los datos correspondientes al ΔH_T a una temperatura dada en las unidades correspondientes.



Se debe en general para los sistemas especificar la presión en que se desarrolla la reacción pues la entalpía para los sistemas reales depende de la presión. En caso de reacciones en disolución es indispensable especificar la concentración de reaccionantes y productos. Si la disolución es tan diluida que la adición de más disolvente no afecta la entalpía de la reacción entonces se emplea el símbolo (ac).



Calor involucrado en procesos a volumen y presión constantes.

Para procesos en que sólo sea posible trabajo de expansión:

$$\Delta E_v = Q_v$$

Para una reacción con comportamiento ideal de los gases, siempre es posible plantear:

$$\Delta E = Q_v$$

Independientemente del tipo de proceso, ya que la energía interna según fue comprobado en el experimento de Joule, para gas ideal sólo depende de la temperatura, de modo que aparte del trabajo de expansión, una variación de volumen no tiene efecto significativo en la energía interna. Por ello es posible plantear a partir del primer principio:

$$\Delta E = Q - W \quad \text{de modo que } Q_p = \Delta E + W$$

por lo que:

$$Q_p \approx Q_v + W \quad \text{para gas de modo que:}$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n(x)RT \quad \text{de modo que } \Delta n(x)$$

Esta expresión permite determinar la entalpía de reacción a presión constante, a partir del calor de reacción a volumen constante el cual es determinado mediante mediciones termoquímicas en bomba calorimétrica. Para los llamados sistemas condensados en que sólo intervienen sólidos y líquidos, el término ΔV puede ser despreciado por lo que:

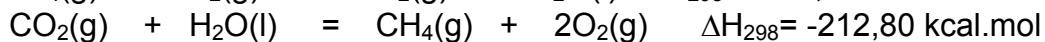
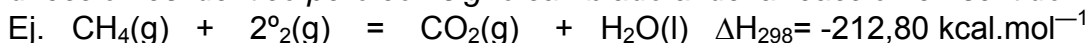
$$Q_v = Q_p \quad \text{válido, dentro del margen de error experimental.}$$

III.2. Leyes Termoquímicas. Calor de formación. Calor de combustión. Otros. Leyes Termoquímicas.

Fueron formuladas dos importantes leyes termoquímicas antes de que fuese enunciado el primer principio de la termodinámica, aunque se fundamentan mediante este.

1. Ley de Lavoisier-Laplace. (1780). El calor necesario para descomponer un compuesto en sus elementos es igual al calor liberado cuando se forma este a partir los mismos.

El enunciado actual señala: "El calor involucrado en una reacción química en una dirección es idéntico pero con signo cambiado al de la reacción en sentido inverso".

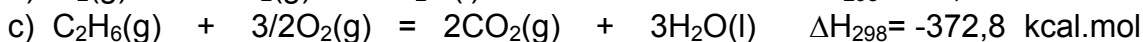
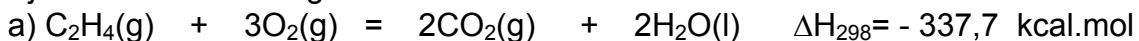


2. G.I. Hess(1836). El calor involucrado en una reacción dada a volumen o presión constante es el mismo independientemente de las etapas de la transformación.

Esto es una consecuencia directa de las propiedades de las funciones de estado, energía interna y entalpía, cuya variación no depende de la trayectoria, sólo de la condición inicial y final. Esta ley es de gran utilidad pues permite el tratamiento de

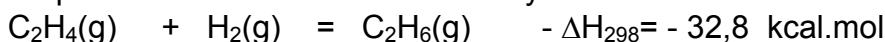
las ecuaciones químicas como si fueran ecuaciones algebraicas, de modo que pueden invertirse, sumarse, etc. Esto ofrece la posibilidad de determinar calores de reacción en sistemas que no pueden ser estudiados experimentalmente de modo directo.

Ej. Conociendo los siguientes datos a 25° C:



Determine el calor de reacción en: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ a 25°C

Se puede resolver sumando 1 + 2 y restando 3.



Calor de Formación.

El calor involucrado en la formación de un compuesto a partir de sus elementos en sus formas más estables a la presión de una atm, a una temperatura dada..

Se considero establecer la condición de estado tipo para líquidos y sólidos como la forma más estable de una sustancia a la temperatura ambiente y la presión de una atm. Para gases se toma una atm como estado tipo. Cuando todas las especies presentes se encuentran en sus estados tipos la entalpía se indica como ΔH^0 (calor de formación tipo).



Es evidente que cuando se determinan entalpías experimentalmente no se obtienen los valores absolutos, sino ΔH . Por ello no se tiene información del valor absoluto de esta función. De aquí que se decidiera designar una escala arbitraria de referencia a similitud como se realiza en la escala centígrada de temperaturas, eligiendo 0°C como punto de fusión del agua. De este modo se designo como convenio que la entalpía de las sustancias elementales en sus estados tipos se consideraran iguales a cero. Tomando en cuenta el convenio anterior se concluye que la entalpía de un compuesto, es igual a su entalpía de formación.

Calor de Combustión.

Es el calor involucrado en la reacción de combustión completa de un mol de una sustancia a una atm y a una temperatura dada. El calor de combustión de sólidos y líquidos se determina a volumen constante en una bomba calorimétrica y puede ser utilizado para el cálculo de ΔH como fue explicado. Además para el cálculo de calores de reacción y de formación que no puedan ser determinados de forma experimental.

Calor de Hidrogenación.

Es la entalpía asociada a la reacción de hidrogenación de un mol de compuesto insaturado.

Calor de cambio de fase.

Un cambio de fase (vaporización de un líquido, sublimación de un sólido, u otro) va acompañado de un cambio entálpico a presión y temperatura constante. Al calor involucrado se le denomina calor latente, actualmente en desuso. Se expresan por unidad de mas. Es importante tener en cuenta la temperatura y presión del cambio de fase.



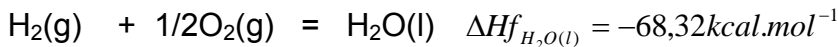
Esto es válido también para cambios en la forma cristalina:



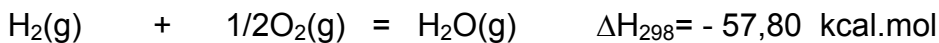
Todo esto debe tenerse en cuenta para los cálculos termoquímicos.

Ej. Calcular la entalpía de formación del $H_2O(g)$ a partir de la

$$\Delta H_{v_{H_2O(l)}} = -10,52 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ y } \Delta H_{f_{H_2O(l)}} = -68,32 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Sumando ambas ecuaciones:



III.3. Efecto de la temperatura en el calor de reacción. Ecuación de Kirchhoff. Aplicaciones.

Al ser la entalpía una función de estado puede expresarse para una reacción:

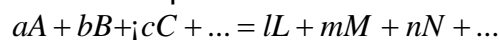
$$\left[\frac{\partial \Delta H_R}{\partial T} \right]_P = \left(\frac{\partial H_p}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_r}{\partial T} \right)_p \quad \Delta H_R = H_p - H_r \text{ entalpía de productos y reaccionantes respectivamente.}$$

$$\left[\frac{\partial \Delta H_R}{\partial T} \right]_P = C_{p_p} - C_{p_r} \quad (3) \quad \text{Donde la } C_p \text{ son las capacidades calóricas totales de productos y reaccionantes a la presión dada, de modo que el segundo miembro de la ecuación (3)}$$

será el incremento de C_p luego de la reacción (ΔC_p).

$$\left[\frac{\partial \Delta H_R}{\partial T} \right]_P = \Delta C_p \quad (3) \text{ Esta ecuación se conoce como ecuación de Kirchhoff deducida en 1858.}$$

Como la capacidad calorica es extensiva para la reacción general:



$$\Delta C_p = \sum lC_{p_L} + mC_{p_M} + nC_{p_N} + \dots - \sum aC_{p_A} + bC_{p_b} + cC_{p_c} + \dots$$

III.4. Aplicación de la ecuación de Kirchhoff.

Es aplicable tanto a cambios físicos como químicos, para el cálculo de variaciones de entalpías a diferentes temperaturas. En nuestro curso utilizaremos la ecuación para procesos químicos. Integrando la ecuación (3) convenientemente entre T_1 y T_2 :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dt \quad (5)$$

Siendo ΔH_1 y ΔH_2 los calores de reacción a T_1 y T_2 : respectivamente.

De modo que si se toma ΔC_p medio $\left(\overline{\Delta C_p} \right)$ o en un intervalo pequeño de temperaturas en que podamos considerar a C_p constante, entonces:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \overline{\Delta C_p} (T_2 - T_1) \text{ En caso de considerar la } C_p \text{ en función de } T \text{ se emplea la expresión: } \Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \frac{1}{2} \Delta \gamma T^2 \dots (6)$$

Por lo que habría que integrar la ecuación (5) en función de T .

Es conveniente deducir una expresión general válida para cualquier temperatura mediante la integración indefinida de la ecuación anterior:

$$\Delta H = \Delta H_o + \int \Delta C_p dT \text{ Considerando a } C_p \text{ en función de } T \text{ como en (6)}$$

$$\Delta H = \Delta H_o + \Delta \alpha + \Delta \beta T + \frac{1}{2} \Delta \gamma T^2.$$

Donde ΔH_0 sería la entalpía en el cero absoluto para reaccionantes y productos, de modo que conociendo ΔH a cualquier temperatura se puede evaluar la constante y se tendría una expresión general para calcular ΔH a cualquier temperatura en el intervalo de validez de las constantes empíricas de las capacidades caloríficas de las especies presentes en el sistema.

III.5. Ejercicios Resueltos.

Aplicar la ecuación de Kirchhoff para el cálculo de la entalpía de reacción y analizar sus resultados.

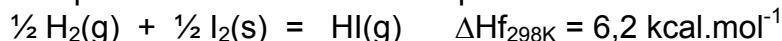
- Para el trabajo en Termoquímica, se emplearán las tablas de entalpías de formación, combustión, cambios de fase, etc.
- Al ser la entalpía una función de estado su cambio sólo depende de las condiciones iniciales y finales, por lo que se deben especificar los estados de agregación y formas alotrópicas de reaccionantes y productos, al escribir la ecuación química.
- Al ser una magnitud extensiva, debe escribirse la ecuación ajustada.

1. Para el intervalo de temperaturas 25-225 °C, las capacidades caloríficas medias del hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno son 6.75; 8.02 y 7.14 calmol⁻¹K⁻¹. Si el calor de sublimación del yodo sólido a 25 °C es de 58.5 calg⁻¹. Halle el calor de la reacción $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g}) = \text{HI}(\text{g})$ a 225 °C.

Solución.

- Recordar que la ecuación de Kirchhoff, permite determinar el ΔH_R , a una temperatura a partir de la entalpía conocida a otra temperatura (a 298K por ejemplo, la cual se encuentra tabulada) y las capacidades caloríficas de reaccionantes y productos, según:

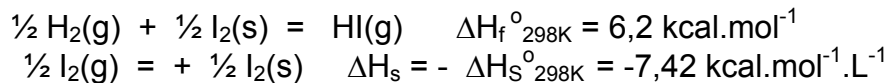
- Se debe plantear la ecuación correspondiente a la reacción del problema:



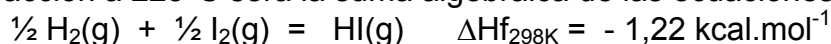
- Como en la reacción a 298K el yodo es sólido y la reacción buscada es a 225°C se debe considerar el yodo gaseoso como fue apuntado, será necesario emplear la entalpía de sublimación, que debe expresarse en las mismas unidades que la entalpía de formación, por lo que es necesario convertir el calor específico de dato, a capacidad calorífica molar según:

$$\Delta H_s = M(\text{I}_2) \cdot \text{Calor específico} = 253,8 \cdot 58,5 \cdot 10^{-3} = 14,84 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

- Como en la reacción a 225°C el yodo es gaseoso, se debe aplicar la ley de Hess y la ley de Lavoisier-Laplace, tomando en cuenta la entalpía de vaporización del yodo sólido (cambiada de signo y multiplicada por un $\frac{1}{2}$ por la extensividad) pues se debe invertir la ecuación, de modo que la suma de ambas de la ecuación buscada.



Así la reacción a 225°C será la suma algebraica de las ecuaciones anteriores:



- Ahora sólo queda aplicar la ecuación de Kirchhoff.

$$\Delta H_{498\text{K}} = \int_{298\text{K}}^{498\text{K}} \Delta C_p dT \cdots + \cdots \Delta H_{298\text{K}}$$

De modo que el cálculo se realiza determinando el ΔC_p a partir de los datos de C_p medios que aparecen en la tabla 4 del anexo en el intervalo de temperaturas del

problema, o sea a 225°C. Observe que en la tabla la temperatura se expresa en Celsius, mientras que las capacidades medias se reportan en unidades de $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Se tomarán los valores próximos pues no aparecen a la temperatura de la reacción, aunque pueden extrapolarse.

Recuerde que al calcular ΔC_p se debe considerar la extensividad de esta magnitud y multiplicar por la cantidad de sustancia.

$$\Delta C_p = -0,335 \text{ cal}$$

- Realizando el cálculo de la ecuación de Kirchhoff se obtiene:

Al realizar el cálculo se debe tener en cuenta convertir las unidades de ΔC_p ,

$$\Delta H_{498K} = \int_{298K}^{498K} \Delta C_p dT \dots + \dots \Delta H_{298K}$$

$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Resolviendo la ecuación anterior se obtiene:

$$\Delta H = -1,29 \text{ kcal}$$

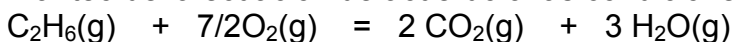
Suponemos un proceso a presión constante por lo que $Q_p = \Delta H$ siendo un proceso exotérmico por consiguiente.

2. Diez moles de etano se queman con suficiente aire en un reactor isotérmico a la temperatura de 200°C y presión constante. Calcule el calor involucrado en este proceso. Emplee valores de C_p promedio.

Solución.

Para la solución de este problema hay que tener presente como en el caso anterior las condiciones de reacción.

- Planteo de la ecuación de acuerdo a las condiciones de la reacción.



Como la temperatura es de 200°C el agua obtenida debe encontrarse en forma de vapor de agua en estado gaseoso.

- Como se trata de una reacción a una temperatura diferente a 298K que son las tabuladas, será necesario determinar la entalpía a esa temperatura a partir de la ecuación de Kirchhoff.
 - Aquí hay la posibilidad de calcular mediante los calores de formación de las sustancias reaccionantes y productos.

CAPITULO II. Estudio de la segunda y tercera ley de la termodinámica.

TEMA IV. Estudio de la segunda ley de la termodinámica.

IV.1. Procesos espontáneos e irreversibles.

IV.2. El segundo principio de la Termodinámica.

- IV.3. Conversión de calor en trabajo. Máquinas termodinámicas.**
- IV.4. Teorema de Carnot. Ciclo de Carnot.**
- IV.5. La escala termodinámica de temperaturas.**
- IV.6. Cambio entrópico en un proceso reversible e irreversibles.. Procesos reversibles y degradación de energía.**
- IV.7. Entropía de mezcla. Relaciones generales de la entropía.**
- IV.8. Ejercicios Resueltos.**

El presente tema se propone analizar el segundo principio y expresiones derivadas de la definición de entropía, reconociendo su importancia para describir la dirección de los procesos espontáneos.

Introducción.

Hasta ahora fue estudiado el primer principio de la termodinámica, como expresión de la ley universal de conservación y transformación de la energía. Sin embargo, al analizar los siguientes casos hipotéticos, ¿encontrarán respuesta mediante la aplicación de este principio?

¿Se podrá calentar espontáneamente un extremo de una barra metálica a expensas del calor que pueda absorber de su otro extremo, sin influencia externa, dando como resultado que uno de los extremos de la barra se caliente y el otro se enfríe?

¿Podrá elevarse una masa de agua a una altura dada, a expensas de su energía interna, enfriándose sin influencia externa?

El primer principio no niega la posibilidad de que ocurran estos ejemplos descritos anteriormente, pues en ambos se conserva la energía. Sin embargo, en la práctica, podemos afirmar que estos procesos no ocurren. Es por ello que se precisa complementar la primera ley de la termodinámica para poder establecer en que condiciones es probable la ocurrencia de un proceso, ya que el primer principio solo brinda la posibilidad de cuantificar la energía involucrada en el mismo, pero no ofrece información de la dirección del cambio. El segundo principio de la termodinámica permite determinar la posibilidad termodinámica de un proceso espontáneo y a su vez ofrece información relacionada con la interconversión de calor y trabajo. Así, un análisis del primer principio no niega la posibilidad de que una cantidad dada de calor pueda convertirse totalmente en su equivalente en trabajo, durante un proceso dado. Sin embargo, mediante el segundo principio se analizará que el calor absorbido a una temperatura cualquiera no puede ser convertido completamente en trabajo, sin que se verifique un cambio en el sistema o en su recipiente térmico.

IV.1. Procesos espontáneos e irreversibles.

Todos los procesos que ocurren en la naturaleza sin la intervención de agentes externos son espontáneos.

Así podemos afirmar que si ponemos en contacto un cuerpo caliente con otro frío, el segundo elevará su temperatura, hasta que se establezca entre ambos un equilibrio térmico.

Si adicionamos cierta cantidad de cloruro de sodio en agua, por ejemplo, este se disolverá mientras la disolución no se sature. Por otra parte, si se produce un escape de gas en una instalación, este se difunde espontáneamente en el aire.

Los procesos anteriores poseen en común que el sistema se encuentra en un estado inicial de no equilibrio y espontáneamente se manifiesta un cambio, que variara su estado termodinámico hasta que se establezca el equilibrio. Por ello, todos estos procesos espontáneos son irreversibles, es decir, no vuelven a su estado inicial, pues todo sistema permanece en equilibrio mientras no se altere el mismo mediante

una acción exterior. Sólo por un agente externo se puede invertir un proceso espontáneo. De este modo, un gas al expandirse contra el vacío, para ser comprimido requiere que se realice un trabajo sobre él. Esto provocaría una elevación de su temperatura. Si el calor pudiera ser transformado por algún mecanismo hipotético en trabajo, podría ser restablecido el estado primitivo del gas, lo cual es negado por el segundo principio que señala que no es posible la conversión completa del calor en trabajo, sin dejar efecto en otra parte. Por ello la irreversibilidad de los procesos espontáneos es una consecuencia del segundo principio de la termodinámica.

IV.2. El segundo principio de la Termodinámica.

Este principio posee diferentes enunciados, siendo ya analizadas dos formas de expresarlos al señalar la irreversibilidad de los procesos espontáneos y la imposibilidad de transformar totalmente el calor en trabajo. Dos científicos que contribuyeron de forma decisiva al desarrollo de la termodinámica, fueron Clausius y Thompson, que enunciaron el segundo principio como a continuación se expresa:

Clausius (1850). *“El calor no puede ser transferido de forma espontánea de un foco frío a un foco caliente”.*

Thomson (1851). *“Una máquina térmica que opere cíclicamente no puede transformar el calor totalmente en trabajo sin provocar otro efecto”.*

El análisis de estos enunciados resulta de gran interés pues ofrecen una explicación científica del porque fallaron los intentos construir un móvil perpetuo de segunda especie, esto es una máquina que funcionando de modo continuo, transformara totalmente el calor en trabajo, sin producir otro efecto, como se analizará a continuación.

Pudiera pensarse que en la expansión isotérmica de un gas ideal no se cumplen estos enunciados. Sin embargo al aplicar el primer principio a la expansión de un gas ideal:

$\Delta E = Q - W$ de modo que $\Delta E = 0$ (gas ideal)

$Q = W$ Se absorbe calor de un foco y se transforma en trabajo

Si luego se realiza una compresión isotérmica para completar el ciclo, se realiza un trabajo sobre el sistema, volviendo este a la condición inicial, devolviendo una cantidad equivalente de calor al recipiente térmico. Esto no contradice el enunciado del segundo principio pues al concluir el ciclo, el trabajo neto es cero, al igual que el calor, reafirmando el enunciado anterior, señalando la imposibilidad de convertir calor en trabajo mediante un ciclo isotérmico, sin producir otro cambio en alguna parte. Cuando se analiza a la luz de la teoría cinética la absorción de calor de un cuerpo, esto provoca un incremento en la energía cinética de sus moléculas, incrementando el movimiento caótico de las mismas. Por ello, para transformar el calor en trabajo se requeriría que hubiese un movimiento ordenado, orientado en una dirección preferencial. La probabilidad real de este evento en un sistema formado por gran número de partículas es despreciable, por ello es muy poco probable que un proceso espontáneo pueda invertirse sin acción exterior.

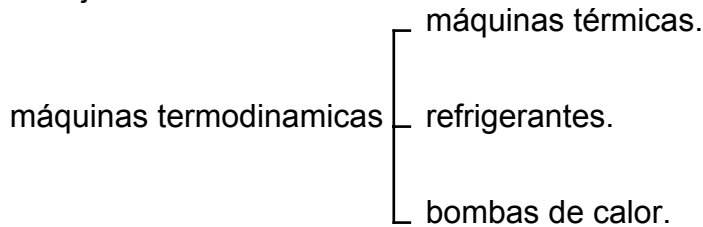
Si el sistema estuviese constituido sólo por unas pocas partículas, tres o cuatro, entonces, en un momento determinado pudiera ocurrir que las partículas se movieran en la misma dirección convirtiendo el calor en trabajo o se acumulasen un extremo del recipiente, surgiendo de modo espontáneo una diferencia de presión en el interior del mismo, lo cual sería improbable en sistemas macroscópicos formados por millones de partículas. De ahí que el segundo principio es aplicable a sistemas macroscópicos que constituyen el objeto de estudio del hombre frecuentemente.

IV.3. Conversión de calor en trabajo. Máquinas termodinámicas.

Para transformar cualquier forma de energía en trabajo se requiere de una diferencia de potencial, o fuerza directora. Así, mediante un salto de agua se puede producir trabajo aprovechando la diferencia de potencial entre el nivel superior e inferior. Para ejecutar trabajo eléctrico se requiere de una diferencia de potencial o fuerza electromotriz.

Para transformar calor en trabajo se requiere de dos focos térmicos, un foco caliente, manantial, del cual se absorbe calor y sólo una parte se transforma en trabajo mientras que el resto se cede al foco a menor temperatura, que constituye el refrigerante.

Las máquinas termodinámicas son dispositivos con el fin de interconvertir calor y trabajo. Se clasifican como:



La máquina térmica transforma cierta cantidad del calor absorbido en el manantial en trabajo y devuelve la otra parte al refrigerante. La eficiencia o rendimiento de esta máquina es la fracción del calor absorbido que se transforma en trabajo:

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

donde Q_2 es el calor absorbido en el foco a mayor temperatura, mientras que Q_1 es el calor cedido al foco frío. El fin de estas máquinas es transformar calor en trabajo. La eficiencia de estas máquinas de acuerdo al segundo principio de la termodinámica es inferior a la unidad.

La máquina de refrigeración es aquella en que cierta cantidad de calor Q_1 del foco frío se transfiere al foco caliente, mediante un trabajo ejecutado. El propósito de estas máquinas son las de enfriar el foco a temperatura inferior. En este caso se define el coeficiente de trabajo como:

$$\eta'_R = \frac{Q_1}{W}$$

$$\eta'_R = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$$

Donde Q_1 es el calor transferido al foco frío y W es el trabajo ejecutado.

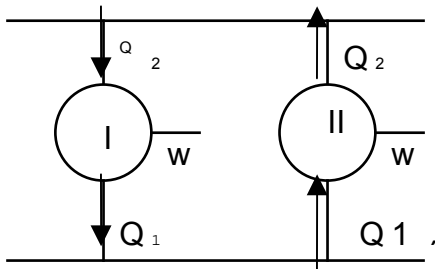
Bomba de calor. Presenta un esquema semejante al refrigerante pero su fin es calentar el foco a más alta temperatura. El foco frío suele ser el medio ambiente. En esta máquina se emplea también el coeficiente de trabajo, que tiene una expresión similar a la refrigerante.

Para la máquina refrigerante y la bomba de calor el coeficiente de trabajo puede ser mayor que la unidad.

IV.4. Teorema de Carnot. Ciclo de Carnot.

Sadi Carnot, fue un científico francés que en 1824, realizó un gran aporte relacionado con el conocimiento de las máquinas térmicas, al enunciar su teorema. Todas las máquinas térmicas que operan entre las mismas temperaturas, tienen igual rendimiento. De modo que independientemente del modo y sustancias empleadas para la operación de las máquinas térmicas, su rendimiento sólo depende de las temperaturas de operación.

Esto puede demostrarse considerando el funcionamiento de dos máquinas que operen cíclicamente, entre las mismas temperaturas, las que se acoplan, suponiendo se sus eficiencias sean diferentes, de modo que la máquina I toma calor Q_2 del foco a mayor temperatura y realiza un trabajo W devolviendo una cierta cantidad de calor Q_1 , mientras que la máquina II mediante un W' toma cierta cantidad de calor en el foco frío Q_1 , mientras que devuelve cierta cantidad Q_2 al foco caliente. De manera que en el acoplamiento de ambas máquinas, la máquina I trabaja como máquina térmica, mientras que II trabaja como refrigerante.



Si se hace un análisis del calor transferido a T_1 :

Calor transferido a T_1 : $Q_1 - Q'_1$ (1)

Trabajo ejecutado: $W - W'$ (2) $Q_1 = Q_2 - W$ (3) $Q'_1 = Q_2 - W$ (4)

De modo que sustituyendo (3) y (4) en (1) se llega a que el calor absorbido es igual al trabajo ejecutado, lo cual viola el segundo principio de la termodinámica. Es por ello que el rendimiento de ambas máquinas I y II tiene que ser igual.

Ciclo de Carnot.

Fue demostrado que las máquinas térmicas que operan entre las mismas temperaturas poseen igual rendimiento. Carnot propuso un ciclo que lleva su nombre donde una máquina térmica hipotética, constituida por un mol de gas ideal como sustancia operante está contenida en un cilindro, donde se efectúa trabajo de expansión mediante un émbolo sin rozamiento, que permite el desarrollo de procesos reversibles, operando a dos temperaturas constantes, T_2 mayor que T_1 . El ciclo consta de cuatro etapas, dos isotérmicas y dos adiabáticas de expansión y compresión.

Para el proceso de expansión a la mayor temperatura T_2 :

$$W_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad W_2 = \Delta E \quad \text{en el proceso adiabático} \quad W_2 = C_v(T_2 - T_1)$$

aplicando el primer principio :

$$W_2 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad W_4 = \Delta E \quad \text{en el proceso adiabático} \quad W_4 = C_v(T_1 - T_2)$$

De modo que el trabajo en los procesos adiabáticos se anula. Se puede fácilmente comprobar que:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Quedando demostrado que la eficiencia de un ciclo reversible está determinado por las temperaturas entre las que opere. La menor temperatura en la práctica no es conveniente que sea inferior a la ambiente, mientras que T_2 conviene que sea muy alta. Esa es la razón de que en la industria se emplee vapor de agua a alta presión con este fin.

Rendimiento máximo de una máquina térmica.

En una máquina térmica que opere reversiblemente, el rendimiento es máximo, con respecto a cualquier otra que opere entre las mismas temperaturas. Ya fue explicado que en el ciclo de Carnot el trabajo en los procesos adiabáticos se anula, por lo que el trabajo resultante es el que corresponde a los procesos isotérmicos de expansión y compresión. En un proceso isotérmico reversible de expansión ya fue demostrado que el trabajo es máximo, mientras que en la compresión, el trabajo realizado sobre el sistema es mínimo. Por lo tanto el trabajo realizado es el máximo posible, por lo que las máquinas que operan cíclica y reversiblemente tienen un rendimiento máximo.

IV.5. La escala termodinámica de temperaturas.

William Thompson (Lord Kelvin) en 1848, sugirió que fuera utilizada como base de una escala termométrica, el rendimiento de una máquina reversible. Si se asume que una máquina térmica reversible opere entre dos temperaturas en la escala Kelvin, tales que la temperatura de cada depósito sea proporcional al calor transportado a él o de él en un ciclo reversible. Si Q_2 es el calor tomado del depósito a temperatura alta y Q_1 el que se transfiere al depósito a la temperatura inferior, las temperaturas respectivas serán θ_1 y θ_2 .

De este modo:

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{Se puede plantear que :}$$

$$\frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \quad \text{Como el numerador del segundo término es el trabajo entonces :}$$

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

Recordando que el rendimiento máximo se alcanzaría cuando $\theta = 0$ que marca la temperatura cero K.

Entropía. Significado.

Si se asume que durante el ciclo de Carnot el calor absorbido sin analizar signos sería:

$$Q_2 + Q_1 = W$$

Entropía.

Si se asume que durante el ciclo de Carnot el calor absorbido sin analizar signos sería:

$$Q_2 + Q_1 = W$$

Por lo que:

$$\frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Cualquier ciclo reversible puede considerarse constituido por una serie de ciclos de Carnot de modo que:

$$\sum \frac{q^{rev}}{T} = 0$$

Esta sumatoria incluye dos términos para cada ciclo de Carnot individual.

Se puede plantear entonces que:

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{q^{rev}}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{q^{rev}}{T} = 0 \quad (1)$$

Si se supone que de A \rightarrow B se puede ir por diferentes caminos, volviendo siempre de B \rightarrow A por el mismo camino, se observa que la expresión (1) siempre se cumple, por

lo que la sumatoria $\sum_{A \rightarrow B} \frac{q^{rev}}{T}$, sólo depende del estado inicial y final, o sea esta

determinada por el estado A y B no por el camino. De modo que cada suma se puede expresar en términos de una función tal que:

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{q^{rev}}{T} = S_B - S_A = \Delta S$$

Donde q rev es el calor absorbido infinitesimal en un proceso isotérmico reversible a la temperatura T, de modo que es factible escribir:

$$dS = \frac{q^{rev}}{T}$$

S- Es una función denominada entropía (del griego cambio)

Esta función no es fácil de definir. Se define en función del incremento dS (aumento de entropía) como el calor tomado reversiblemente entre la temperatura absoluta a que se absorbe. El incremento de entropía viene dado por la suma de los qrev/T entre el estado inicial y final del sistema en procesos reversibles.

Como S es función de estado su variación sólo depende del estado final e inicial del sistema. Si un proceso ocurre irreversiblemente, el cálculo del cambio entrópico

debe ser a través de la $\sum_{A \rightarrow B} \frac{q^{rev}}{T}$, pues los calores irreversibles divididos por la

temperatura carecen de significado termodinámico. Adicionalmente como toda función de estado, S presenta diferencial total (dS), siendo extensiva por lo que hay

que considerar la cantidad de sustancia que compone el sistema. Por otra parte si el sistema esta formado por varias partes, su entropía será la suma de todos los cambios entrópicos de sus partes constituyentes.

Cambio entrópico y calor no utilizable.

Existe una relación sencilla entre el cambio de entropía y el calor no utilizado y cedido a la temperatura inferior, de gran utilidad práctica:

$$-Q_1 = T_1 \frac{Q_2}{T_2}$$

Este es el calor no convertible en trabajo. Debido a que el calor se absorbe irreversiblemente, Q_2/T_2 es el incremento de entropía del sistema ΔS_2 .

$$-Q_1 = T_1 \Delta S_2$$

Como $-Q_1/T_1 = Q_2/T_2$, este será $-\Delta S_1$

Así:

$$Q_1 = T_1 \Delta S_1$$

En la práctica el calor se toma en un intervalo de T:

$$\sum_{T_1 \rightarrow T_2} \frac{q_{rev}}{T} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

$$-Q = T_1 \sum_{T_1 \rightarrow T_2} \frac{q_{rev}}{T} = T_1 \Delta S_2$$

Donde ΔS_2 es el cambio entrópico durante la absorción reversible en el intervalo de T_1 a T_2 .

IV.6. Cambio entrópico en un proceso reversible e irreversibles. Procesos reversibles y degradación de energía.

Cambio entrópico en un proceso reversible.

El cambio entrópico en un ciclo reversible debe ser cero ya que el sistema vuelve al estado inicial. De este modo:

$$\sum_{ciclo} \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

Por lo tanto para el sistema luego de un ciclo se aprecia que su $\Delta S = 0$, por lo que la sustancia operante no cambia su entropía al realizar el ciclo. Durante un proceso reversible si el sistema absorbe calor del medio, cuya temperatura debe ser un infinitesimal superior, por lo que el sistema y el medio se encuentran prácticamente en equilibrio durante el proceso reversible y el cambio entrópico en ambos es muy igual, pero de signo opuesto, por lo que luego del ciclo:

$$\Delta S_{sistema} = \Delta S_{medio} = 0$$

Cambio entrópico de un proceso irreversible.

Tomando en cuenta que la eficiencia de un ciclo reversible es máxima, esta debe ser inferior en un ciclo irreversible. Basta que haya una etapa irreversible para que el ciclo lo sea. Si la absorción de calor de una máquina es irreversible, mientras que para el resto del ciclo es reversible, cediendo reversiblemente el calor Q_1 entonces:

$$\frac{Q_{2irrev} + Q_{1rev}}{Q_{2irrev}} < \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_{2irrev}}{T_2} + \frac{Q_{1rev}}{T_1} < 0$$

Así la suma de los términos q/T para el proceso irreversible es menor que cero.

Si se imagina ahora un ciclo ABA en el cual el camino A→B presenta etapas irreversibles mientras que de B→A son reversibles se tiene que:

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{irrev}}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{q_{rev}}{T} < 0 \dots (1)$$

Se sabe que :

$$\sum_{B \rightarrow A} \frac{q_{rev}}{T} = S_A - S_B$$

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{irrev}}{T} + S_A - S_B < 0$$

$$S_B - S_A - \sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{irrev}}{T} > 0$$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} > \sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{irrev}}{T}$$

De modo que en un proceso irreversible la suma de los términos q_{irrev}/T es menor que el incremento de entropía del sistema. Si se analiza el cambio del medio ambiente para el proceso irreversible de A→B. El cambio entrópico del sistema sería:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = S_B - S_A$$

Si el sistema absorbió de modo irreversible : $\sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{irrev}}{T}$ suministrando el medio este calor de modo irreversible. Sin embargo puede plantearse que el cambio de entropía del medio ese calor de modo reversible:- $\sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{irrev}}{T}$

De modo que el cambio de entropía del sistema y su medio ambiente sería:

$$S_B - S_A - \sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{irrev}}{T} > 0$$

$$\Delta S_{sistema} + \Delta S_{medio} > 0$$

Si el ciclo se completa por un camino reversible B→A, entonces:

$\Delta S_{sistema} = 0$, sin embargo si existe alguna etapa irreversible entonces:

$$\Delta S_{sistema} + \Delta S_{medio} > 0$$

De aquí se deduce una de las conclusiones principales del segundo principio. Durante un proceso irreversible existe una ganancia de entropía del sistema y su medio ambiente. Todo proceso espontáneo implica un aumento de entropía del sistema y su medio. Existen procesos espontáneos que implican una disminución de la entropía de la sustancia operante, debido al cambio energético asociado, por ejemplo un líquido sobre enfriado, sin embargo la entropía del ambiente aumenta en una magnitud superior.

Procesos reversibles y degradación de energía.

Como la entropía es una función de estado, el cambio entrópico en un ciclo reversible es cero, de modo que la $\Delta S = 0$ tanto para el sistema como para su alrededor.

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0 \quad \text{ciclo reversible}$$

Sin embargo si alguna etapa es irreversible:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

Sin embargo como la entropía es función de estado el cambio entrópico del sistema una vez concluído el ciclo $\Delta S_{\text{sistema}} = 0$ por lo que:

$$\Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

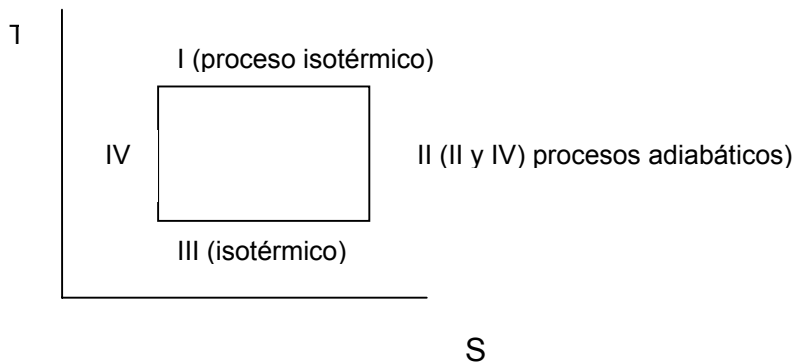
De modo que habrá pasado al ambiente una cantidad de calor en exceso sobre la que se transfiere en el ciclo reversible. De este modo se puede plantear que:

$$Q_{\text{exc}} = + \Delta S_{\text{ambiente}} \quad Q_{\text{exc}} = T \cdot \Delta S_{\text{ambiente}}$$

Este calor fue tomado a la temperatura superior y en un ciclo reversible este calor degradado a la temperatura inferior se hubiera convertido en trabajo, mientras que en el ciclo reversible no es útil, de ahí que se considere como calor degradado. De acuerdo a lo anterior durante un ciclo reversible se absorba Q_2 en el manantial a la T_2 y se cede Q_1 al foco frío a la T_1 , mientras que durante un ciclo irreversible que opere entre las mismas temperaturas, suponiendo sea absorbido Q_2 a la temperatura superior se liberaría al medio $Q_1 + T_1 \Delta S_{\text{ambiente}}$ por lo que el trabajo realizado durante un ciclo irreversible es $T_1 \Delta S_{\text{ambiente}}$ menor que en un ciclo reversible operando entre las mismas temperaturas.

Diagramas entropía – temperatura.

Estos diagramas son de gran utilidad en Termodinámica, debido a la simplificación que permiten en el tratamiento de los cambios entrópicos. De modo que un ciclo de Carnot quedaría representado por un rectángulo como se aprecia en la figura.



Por el diagrama se aprecia que el cambio entrópico en III es igual pero de signo contrario que en I. Como se aprecia el proceso isotérmico I ocurre a $T_2 > T_1$.

$$Q_2/T_2 = - Q_1/T_1 \quad \text{así:} \quad Q_2/T_2 + Q_1/T_1 = 0$$

Es posible deducir el rendimiento en un ciclo de Carnot de modo más sencillo.

Cambios entrópicos en procesos físicos.

Cambios de entropía en cambios de fase. Los procesos físicos en que ocurren cambios de fase, fusión, vaporización, sublimación, etc, van acompañados de un cambio entrópico a T constante.

Así si se asume la fusión reversible de una sustancia:

$$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T \quad \text{de modo que si el proceso ocurre también a presión constante:}$$

$$\Delta S = \Delta H_{\text{cambio de fase}}/T$$

de modo que las unidades de ΔS son unidades de energía por grado. ($J \cdot K^{-1}$ u otras)

Para el cálculo de ΔS debe tenerse presente su extensividad.

Cambio entrópico en procesos isotérmicos.

Durante un proceso isotérmico de un sistema gaseoso con comportamiento ideal:

$$q = dE + w$$

$$dS = (dE + pdV)/T \quad \text{para un mol de gas ideal suponiendo sólo trabajo de expansión}$$

$$dS = (CvdT + pdV)/T$$

si se integra indefinidamente la ecuación anterior:

$$S = C_v \ln T + RT \ln V + S_0$$

Si se integra entre dos temperaturas dadas:

$$\Delta S = C_v \ln T_2/T_1 + R \ln V_2/V_1$$

Válida para un proceso físico de un gas con comportamiento ideal.

Se puede expresar la ecuación anterior como:

$$\Delta S = C_p \ln T_2/T_1 - R \ln P_2/P_1$$

Para un proceso a V constante de gas ideal

$$\Delta S_v = C_v \ln T_2/T_1$$

Para un proceso a presión constante:

$$\Delta S_p = C_p \ln T_2/T_1$$

Las expresiones anteriores son válidas tanto para procesos reversibles o irreversibles pues la entropía al ser función de estado sólo depende de éste y no del camino seguido.

Para proceso isotérmico:

$$\Delta S_T = R \ln V_2/V_1 = R \ln P_1/P_2$$

Durante la expansión isotérmica de un gas el volumen final es mayor que el inicial por lo que el cambio entrópico es positivo, incrementando la energía del sistema. Se debe tomar en cuenta por ello que cuando ocurre una expansión irreversible contra el vacío, el sistema no toma calor del ambiente, por lo que la $\Delta S_{\text{ambiente}}=0$ y el incremento de entropía en este proceso irreversible corresponde al sistema como tal, al gas.

Durante un proceso adiabático y reversible el cambio entrópico es cero por lo que para un gas ideal se tiene:

$$C_v \ln T_2/T_1 = - R \ln V_2/V_1$$

IV.7. Entropía de mezcla. Relaciones generales de la entropía.

Durante la difusión de un gas en el aire ocurre un proceso espontáneo en que los componentes del sistema gaseoso se mezclan entre sí. Si se asume comportamiento ideal en una mezcla de dos gases, el primer gas se encuentra a su

presión de vapor p_1^0 y al mezclarse su presión será la presión parcial p_1 en la mezcla, mientras que el otro gas se encuentra a la p_2^0 y pasa a la p_2 en la mezcla. De modo que el cambio entrópico isotérmico al mezclarse ambos gases puede plantearse dado su comportamiento ideal:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln p_1^0/p_1 \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln p_2^0/p_2$$

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_m = n_1 R \ln p_1^0/p_1 + n_2 R \ln p_2^0/p_2$$

$$\Delta S_m = n_1 R \ln p_1^0/y_1 p_t + n_2 R \ln p_2^0/y_2 p_t \quad \text{aplicando la ley de Dalton para gas ideal}$$

Si se trata de una mezcla en que se cumpla que $p_1^0 = p_2^0 = p_t$

$$\Delta S_m = - (n_1 R \ln y_1 + n_2 R \ln y_2) \quad \Delta S_m = - R \sum n_i \ln y_i$$

Relaciones generales de la entropía.

Es útil deducir expresiones que permitan el cálculo del cambio entrópico en procesos físicos de sustancias puras independientemente de su estado físico. De este modo para una sustancia cualquiera se puede aplicar el primer principio para un cambio infinitesimal:

$$q = dE + pdV \quad \text{asumiendo sólo trabajo de expansión.}$$

De modo que $q = TdS$

$TdS = dE + pdV$ y dividiendo por T y considerando un proceso a volumen constante

Operando matemáticamente se puede demostrar que:

$$\Delta S_v =$$

mientras que a presión constante: AQUÍ FALTA ALGO, SE DEBE PONER.

$$\Delta S_p$$

IV.8. Ejercicios Resueltos.

Ejercicios Integradores.

En estos ejercicios se persigue aplicar la primera ley a diferentes procesos de interés del ingeniero químico, para lo cual se debe:

- Recordar las expresiones del primer principio de la termodinámica:
- Ecuaciones termodinámicas para sistemas reales puros.
- Ecuación de Kirchhoff para el cálculo de la entalpía de reacción a diferentes temperaturas.
- El coeficiente Joule-Thompson para procesos de expansión estrangulada.

$$\Delta E = Q - W \quad (1)$$

$$W = \int p dV \quad (2)$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

$$\Delta E = \int C_v dT + \int \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV \quad (4)$$

$$\Delta H = \int C_p dT + \int \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (5)$$

$$\Delta H = \Delta H_o^\circ + \int \Delta C_p dT \quad (6)$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (7) \text{ también puede emplearse el } \bar{\mu} = \frac{\Delta T}{\Delta p} \quad (8)$$

I. Para la obtención de amoníaco, el dinitrógeno se somete a los siguientes procesos:

a) Desde unas condiciones iniciales de 298K y 101,3 kPa se comprime adiabáticamente hasta ocupar un volumen molar de 0,65 L.mol⁻¹. En este proceso la energía interna del sistema se incrementa en 19,066 kJ.mol⁻¹.

b) De aquí se somete a un proceso de enfriamiento isobárico hasta 473K.

c) Es comprimido isotermicamente hasta alcanzar 25 535 kPa.

En estas condiciones de T y p reacciona con una corriente de dihidrógeno gaseoso, que entra al reactor en igualdad de T y p. El reactor opera isotermicamente debido a un sistema de enfriamiento que posee. El amoníaco producido se somete a un proceso de expansión estrangulada hasta alcanzar 21 273 kPa.

1. Represente los tres primeros procesos que experimenta el dinitrógeno, en un diagrama p-V.

2. Para los dos primeros procesos calcule ΔH y W.

3. Calcule el ΔH_R en el reactor. (No considere la influencia de la presión).

4. Calcule la temperatura del amoníaco después de la expansión estrangulada y analice si se obtiene si se obtuvo en estado líquido.

DATOS:

$$T_{c_{NH_3}} = 405,5K$$

$$P(V - b) = RT \text{ ecuación molar para el dinitrógeno}$$

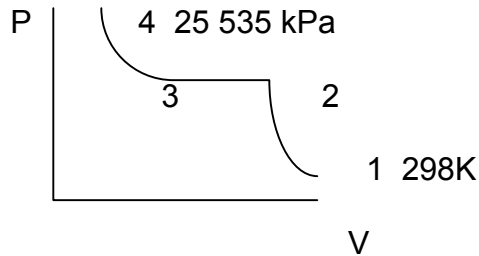
$$b = 3,92 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$$

$$\bar{C}_{p_{N_2}} = 30,96 \text{ J.mol}^{-1} K^{-1} \quad \bar{C}_{p_{H_2}} = 30,12 \text{ J.mol}^{-1} K^{-1} \quad \bar{C}_{p_{NH_3}} = 39,75 \text{ J.mol}^{-1} K^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\circ f_{NH_3} = -461,605 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\mu_{JT_{NH_3}} = 0,0156 \text{ K.kPa}$$

a) Diagrama p-V:



b) ΔH_{1-2} proceso adiabático.

Para la solución se identifica al sistema como cerrado de gas real, sometido a un proceso adiabático reversible.

Se emplearán por las ecuaciones termodinámicas exactas, por lo que habrá que evaluar las derivadas de V y p respecto a la temperatura.

Se utilizará para ello la ecuación de estado del dinitrógeno.

$$P(V - b) = RT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{(V-b)} \dots \dots \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

Por ello empleamos la ecuación: (5) integrada entre el estado 1 y 2.

$$\Delta H = \int C_p dT + \int \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dp$$

Nótese que al sustituir en la ecuación anterior la derivada de V respecto a T queda:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} b dp$$

$$\Delta H_{1-2} = \bar{C}_p (T_2 - T_1) + b(p_2 - p_1) \quad (9)$$

Como no se conocen ni la temperatura ni la presión en el estado 2 hay que calcularlas:

Por la ecuación de estado habría dos incógnitas lo que implica que hay que buscar otra vía.

$$\Delta E_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV$$

$$\Delta E_{1-2} = C_v(T_2 - T_1)$$

$$T_2 = \frac{\Delta E_{1-2}}{C_v} + T_1$$

Un análisis de los datos al aplicar la ecuación anterior nos indica que la energía interna se ofrece en kJ por lo que se debe llevar a J, unidad energética de Cv. Sustituyendo convenientemente los valores $T_2 = 1139,76$ K.

Ya se puede con este dato calcular la p_2 a partir de la ecuación de estado

$$p_2 = \frac{RT_2}{(V_2 - b)}$$

$$p_2 = 1,55 \cdot 10^4 \text{ kPa} \quad \text{A.U. kPa.L.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}$$

Como se observa se debe utilizar $R = 8,31 \text{ kPa.L}^{-1}$.

Una vez calculadas la presión y temperatura en 2, se calcula el ΔH_{1-2} según la ecuación (9).

$$\Delta H_{1-2} = 26685 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

TEMA V: Tercera Ley de la Termodinámica.

V.1. Tercer principio de la Termodinámica.

V.2. Determinación experimental de la Entropía.

V.3. Interpretación física de la Entropía. Entropía y probabilidad.

V.4. Cambios de entropía en reacciones químicas.

V.5. Ejercicios Resueltos.

En el tema que se inicia, se analiza los cambios entrópicos en diferentes procesos aplicando el tercer principio de la termodinámica, así como se interpreta el significado físico de la entropía.

V.1. Tercer principio de la Termodinámica.

El tercer principio ha sido el resultado del análisis del trabajo científico de W. Nernst (que en 1906 enunció su teorema del calor, que ha llegado a nuestros días por el valor histórico que representa), el cual fue interpretado por Max Planck (1912), proponiendo el valor de entropía para el cero absoluto, el cual hoy se conoce como tercer principio de la termodinámica.

Este principio, no conduce a nuevos conceptos, a diferencia del primer y segundo principio, pero su aplicación conduce a resultados que pueden ser verificados en la práctica, lo que le confiere la categoría científica de ley, a pesar de que algunos autores no lo consideran como tal.

Un enunciado del tercer principio se expresa como:

“Toda sustancia posee una entropía positiva dada y a medida que su temperatura se aproxima a cero Kelvin, su entropía tiende a cero.”

V.2. Determinación experimental de la Entropía.

El tercer principio permite la evaluación de la entropía absoluta de cualquier sustancia, a diferencia de las funciones anteriormente estudiadas, como la energía interna, a la que no se le puede atribuir un valor dado y la entalpía, que se define a partir de un estado de referencia.

La entropía de una sustancia pura a presión constante se puede evaluar mediante la integral:

$$S - S_0 = \int \frac{C_p}{T} dT$$

$$S = \int_0^T C_p d \ln T + S_0$$

Si se evalúa C_p a diferentes T hasta 0 K , graficando $C_p/T - T$ ó $C_p - \ln T$, se puede calcular el cambio entrópico, hallando el área bajo la curva en el intervalo de temperaturas comprendido desde T a 0 K . La dificultad está en que a temperaturas muy bajas, cercanas al cero absoluto, no es posible determinar experimentalmente los valores de C_p , determinables sólo a temperaturas entre $10 - 15 \text{ K}$, por lo que se extrapolan estos valores hasta el cero absoluto.

Es posible aplicar la ecuación de Debye, para obtener los valores de C_v hasta 0 K, tomando en cuenta que a temperaturas cercanas a cero $C_p = C_v$:

Ecuación de Debye $C_v = kT^3$. De modo que en el intervalo de 0 - 10 se cumple que $C_p = kT^3$.

En caso de sólidos que presentes formas cristalinas diferentes, la curva de C_p es característica de cada forma, apreciándose comportamiento diferente entre las formas cristalinas y deben incluirse los cambios de entropía debido a la transición de una forma a otra.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_T}{T}$$

Comprobación del Segundo Principio.

Si los valores de entropías calculados asumiendo el tercer principio de la termodinámica son válidos, al aplicarlos en la obtención de otras magnitudes, debe dar resultados satisfactorios. En este sentido, cuando se calcula la constante de equilibrio para una reacción, empleando los datos de entropía calculados, lo cual será objeto de análisis en FQB VII, los valores obtenidos son correctos. Por otra parte cuando se calcula la entropía mediante datos estadísticos, los resultados concuerdan. Las diferencias que se presentan en los valores calculados pueden atribuirse a imperfecciones en las formas cristalinas.

V.3. Interpretación física de la Entropía. Entropía y probabilidad.

Tratamiento estadístico de la entropía.

Anteriormente fue analizado que la entropía estaba relacionada con el desorden. Corresponde ahora analizar la relación existente entre entropía y probabilidad.

Se empleará el experimento de Joule con este fin. Recordar que dos recipientes se comunicaban mediante una llave. Si se asume que sólo una molécula se encuentra en el sistema, la probabilidad de que se encuentre en uno de los recipientes es $\frac{1}{2}$. En caso de que existan dos moléculas entonces la probabilidad será $(\frac{1}{2})^2$, de modo que la probabilidad disminuye. En caso de que haya un mol de partículas, esto es un número de Avogadro de moléculas, la probabilidad sería $(\frac{1}{2})^A$, por lo que este evento es improbable. De aquí se concluye que al aumentar el número de partículas, la probabilidad de que estas se distribuyan uniformemente en el sistema es muy alta, pues la distribución espontánea es la más probable, de modo que se infiere que existe una relación entre entropía y espontaneidad.

Ecuación de Boltzmann-Planck.

Sea S la entropía y w la probabilidad de un estado dado, de modo que pueda representarse la entropía como función de esta probabilidad:

$$S = f(w)$$

Si se consideran dos sistemas con entropías S_A y S_B al combinar ambos sistemas la probabilidad resultante sería:

$$S_A + S_B = f(w_A \cdot w_B)$$

Por lo que se tendrá que:

$$f(w_A) + f(w_B) = f(w_A \cdot w_B)$$

Para que la igualdad anterior se cumpla, la función debe ser logarítmica, de modo que:

$$S = k \ln w + \text{constante} \quad (1)$$

El valor de la constante es cero, lo cual no ha sido demostrado, pero dados los trabajos de Boltzmann (1890) y Planck en (1912) se puede asumir como correcto este valor.

La k es la constante de Boltzman:

$$k = R/N$$

Donde N es el número de Avogadro, por lo que el sentido de esta constante es el valor de la constante de los gases para una molécula.

Aunque esta expresión no ha sido demostrada, es un postulado objetivo que establece la relación entre entropía y probabilidad.

Significado de la Probabilidad Termodinámica.

Una aplicación simple de la ecuación anterior relacionada con la interpretación de la probabilidad termodinámica es calcular el cambio entrópico en la expansión isotérmica de un gas ideal. Fue analizado que la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura. Si se imagina una molécula de un gas ideal, confinada en un recipiente cuyo volumen está dividido en dos partes por un tabique, la probabilidad de hallarla en una parte es la mitad de hallarla en si se considera la vasija en su conjunto. De aquí se infiere que la probabilidad de que una molécula se encuentre en un volumen dado es proporcional al volumen a una temperatura y energía constante. De aquí que si a es la probabilidad de que una molécula de gas se encuentre en la unidad de volumen, la probabilidad termodinámica de que se encuentre en el volumen V será $a \cdot V$. Si existen N moléculas, la probabilidad total será $(a \cdot V)^N$.

Al ocurrir una expansión isotérmica del gas, este pasa de un volumen inicial a un volumen final, lo que se puede plantear usando la ecuación (1):

$$(S_f - S_i)_T = k \ln w_f/w_i$$

De modo que:

$$(S_f - S_i)_T = R/N \ln (V_f/V_i)^N$$

$$\Delta S_T = R \ln V_f/V_i$$

Ecuación anteriormente deducida a partir de la segunda ley de la termodinámica, por lo que la interpretación de la constante de Boltzmann es correcta.

Aplicaciones de la Termodinámica Estadística.

La utilización de esta rama de la termodinámica tiene una gran importancia para el cálculo de entropías, construcción de diagramas de Molieré y otras aplicaciones de uso frecuente por el ingeniero químico. Su contribución al desarrollo de la Metalurgia es decisiva.

V.4. Cambios de entropía en reacciones químicas.

Para cualquier reacción química tal que:



$$\Delta S_R = \sum n(p) S(p) - \sum n(r) S_r \quad \text{a temperaturas diferentes a } 298 \text{ K}$$

se puede plantear para cada componente:

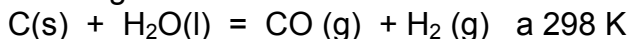
$$S_{iT} = S_{298}^{\circ} + \dots \int_{298}^T C_p(i) \frac{dT}{T}$$

$$S_{iT} = S_{298}^{\circ} + \dots \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

Siendo esta última ecuación similar a la ecuación de Kirchhoff., donde todos los términos poseen su significado usual.

En la tabla 5 del anexo aparecen las entropías tabuladas a 298 K y 1 atm.

La anterior tabla sería de gran utilidad si se fuera a realizar el cálculo de la entropía de la siguiente reacción:



Del tema presentado se concluye:

- El tercer principio no se ha demostrado pero su validez se acepta por las determinaciones experimentales desarrolladas tomando en cuenta su cumplimiento, lo cual permite obtener resultados correctos en cálculos termodinámicos de muy diversa índole.
- El tercer principio permite el cálculo de las entropías absolutas de diferentes sustancias.
- La interpretación estadística de la entropía permite establecer su relación con la probabilidad termodinámica de un evento y la espontaneidad.
- La ecuación :

$$S_{iT} = S_{298}^{\circ} + \dots \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

Permite el cálculo de la entropía de reacción a temperaturas diferentes, conociendo el cambio entrópico a una T dada.

V.5. Ejercicios Resueltos:

En los siguientes ejercicios se debe tener en cuenta los aspectos siguientes:

- 1) El empleo de las ecuaciones, tomando en cuenta el tipo de sistema y el cambio de que se trate.
- 2) Emplear las ecuaciones termodinámicas exactas, ser cuidadosos en el empleo de la ecuación de estado específica para el gas.
- 3) El análisis de las unidades y empleo de la constante R en correspondencia.
- 4) Analizar la correspondencia de los resultados con el fenómeno estudiado.

1. Calcular el cambio entrópico asociado al paso de agua sólida a -5°C a agua líquida a 5°C , a partir de las C_p agua sólida = $37,65 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

C_p agua líquida = $75 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\Delta H_{\text{fusión}} = 6025 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Para el desarrollo de este ejercicio es importante identificar los cambios entrópicos que ocurren en cada fase y cambios de fase que ocurren.

En este caso nos encontramos con agua sólida como estado inicial a -5°C que se calienta hasta 0°C ocurriendo la fusión, para posteriormente el líquido calentarse hasta 5°C . Hay tres etapas.

$$\Delta S_T = \Delta S_{5^{\circ}\text{C}-0^{\circ}\text{C}} + \Delta S_f + \Delta S_{0^{\circ}\text{C}-5^{\circ}\text{C}}$$

- Selección de la expresión adecuada para el cálculo del cambio entrópico en cada etapa.

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Como se trata de una sustancia pura, el agua, para las etapas de calentamiento, aplicaremos la expresión:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Se trata de agua sólida que pasa a agua líquida, estados condensados en los que los cambios de volumen son despreciables y además de esto, los procesos son a presión constante, la segunda integral se anula.

$$\Delta S_1 = \int_{268}^{273} C_{p_{H_2O(s)}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_1 = C_{p(s)} \ln \frac{273}{268} = 69,59 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Para el cambio (2) se trata de un cambio de fase, a p y T constante por lo que:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}}$$

$$\Delta S_2 = 22,05 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

De modo similar a (1) calculamos el cambio entrópico (3), sólo que en este caso se trata de agua líquida por lo que hay que utilizar su Cp(L).

$$\Delta S_3 = \int_{273K}^{298K} Cp(L) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_3 = 76,67 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Para calcular el cambio entrópico total solo tenemos que sumar los cambios correspondientes a cada etapa. En este caso:

$$\Delta S_T = 29,05 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- Finalmente considerando que la entropía es una función de estado extensiva se debe considerar la cantidad de sustancia presente. y multiplicarla por la entropía molar calculada. Como no ofrecen este dato consideramos un mol por lo que este es el cambio buscado.
- Análisis de los resultados.

Se trata de un proceso de calentamiento y fusión de hielo, por lo que ocurre un incremento del desorden del sistema, lo que debe haber un incremento de la entropía lo que concuerda con el resultado.

2. Cien gramos de ácido acético a 391,1 K y 101,3 kPa se condensan totalmente y a continuación se enfrían hasta 278 K. Halle el cambio entrópico total.

Datos: Cp media del ácido líquido = 131,026 J.mol⁻¹K⁻¹.

ΔH fusión del ácido = 11,917 k J.mol⁻¹K⁻¹.

Se trata de ácido en estado gaseoso en su temperatura de liquefacción, que se condensa y ya en estado líquido se enfría, hasta su solidificación y finalmente se enfría. . Por lo tanto el cambio entrópico implica cuatro etapas:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_1 = - (n) \Delta H_v / T$$

El signo menos pues se trata de la liquefacción. Se multiplica por la cantidad de sustancia además por se la entropía extensiva.

Para hallar n (HAc) = m(HAc) / M(HAc)

Sustituyendo valores y calculando:

$$\Delta S_1 = - 103,07 \text{ J/K}$$

Para el enfriamiento hasta el punto de congelación:

$$\Delta S_{1-2} = n(HAc) \int_{391,1K}^{289,7K} Cp(L) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{1-2} = -65,27 \text{ J.mol}^{-1}$$

Disminuye la entropía por el enfriamiento.

Para el proceso de solidificación, ΔS_3

$$\Delta S_3 = - (n) \Delta H_f / T_f$$

$$\Delta S_3 = -67,139 \text{ J.K}^{-1}$$

Finalmente en el enfriamiento del sólido:

$$\Delta S_4 = n(HAc) \int_{289,7K}^{278K} C_p(s) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_4 = -5,80 \text{ J.K}^{-1}$$

Siendo el cambio entrópico total:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_T = -241,3 \text{ J.K}^{-1}$$

Como se aprecia, disminuye la entropía como era de esperar en este proceso de enfriamiento del ácido acético.

3. Un mol de metanol líquido a 298 K y 101,3 kPa experimenta los siguientes procesos:

a) Se calienta a presión constante hasta una temperatura de 337,7 K.

b) Se vaporiza en estas condiciones de T y p.

c) Expansión isotérmica hasta una p = 60,78 kPa.

d) Enfriamiento isocórico hasta una temperatura de 294,14 K.

Calcule el cambio total de entropía, considerando los procesos reversibles.

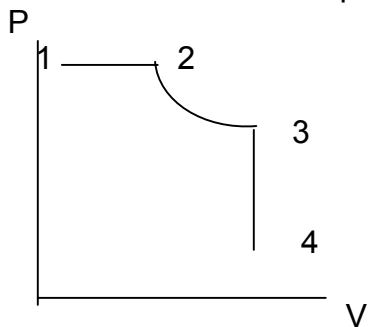
Cp media del metanol líquido: $68,57 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

ΔH_v metanol = $35,19 \text{ k J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. a 337,7 K y 101,3 kPa

Cp media del metanol gaseoso: $18,37 + 9,9 \cdot 10^{-2}T \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Considere que el metanol cumple la ecuación molar: $(p+a)V = RT$ siendo $a = 20,26 \text{ kPa.mol}^{-1}$.

I. Representar en un diagrama p – V.



II. Son cuatro procesos físicos para calcular la entropía:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

III. Se trata de un gas real por lo que se empleara la expresión para el cálculo de una sustancia pura:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (1) \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (2)$$

Para el proceso 1 – 2 a presión constante la segunda integral se anula.

Resolviendo la integral sustituyendo valores

$$\Delta S_1 = C_p(L) \ln \frac{337,7}{298} = 8,575 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

El segundo proceso es un cambio de fase, pues se trata de la vaporización a p y T constantes.

$$\Delta S_2 = \Delta H_v / T_v \quad \Delta S_2 = 104,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Ambos procesos ocurren con incremento de entropía pues son procesos endotérmicos.

Para el cálculo de la entropía en el proceso isotérmico se debe evaluar la derivada de V respecto a T a p constante considerando la ecuación de estado para el gas y resolver la integral (1):

$$\Delta S_{2-3} = R \ln V_3 / V_2 \text{ o una expresión equivalente } \Delta S_{2-3} = -R \ln p_{3+a} / p_{2+a}$$

$$\Delta S_{2-3} = 3,36 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Para el cálculo en el proceso isocórico se empleará la ecuación (2):

$$\Delta S_{3-4} = \Delta S_4 \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV \quad (3)$$

Por ser un proceso isocórico la segunda integral se anula por lo que se debe evaluar la primera integral. Como se necesita Cv y se trata de un gas real se debe emplear la ecuación:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T = \frac{R}{V} \dots \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p+a}$$

Sustituyendo las derivadas en la expresión de la relación de capacidades queda:

$$C_p - C_v = R$$

Coincide con la expresión para gas ideal al presentar sólo pequeñas desviaciones de este comportamiento.

De modo que $C_v = C_p - R$, que al sustituirla en (3) e integrando empleando la capacidad a presión constante del metanol en función de la temperatura:

$$\Delta S_{3-4} = \Delta S_4 = -5,78 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Correspondiendo con una disminución de entropía como era de esperar al tratarse de un enfriamiento isocórico.

Al calcular el cambio entrópico total:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_T = 110,35 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Ocurre un incremento de la entropía total del sistema.

4. Un mol de dióxígeno gaseoso a 25 °C se expande isotérmicamente desde un volumen de 5L hasta 20 L.

a) Represente el proceso en un diagrama P – V.

b) Calcule ΔS, W, Q, ΔH, ΔE. Considere comportamiento ideal.

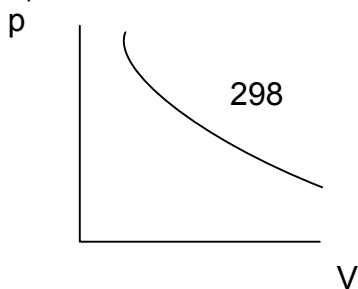
Utilizar la tabla 4 del anexo para valores de Cp del dióxígeno.

Para la solución de este problema, se debe identificar el sistema, interpretarlo y extraer los datos.

- Se trata de una sustancia pura, dióxígeno, con comportamiento de gas ideal.

Representar en un diagrama P - V

a)



b) Cálculo del ΔS , W , Q , ΔH y ΔE .

▪ Expresiones a utilizar:

Para el cálculo del cambio entrópico en un proceso isotérmico reversible:

$$\Delta S = Q / T$$

Para determinar el calor se emplea el primer principio:

$$\Delta E = Q - W \text{ como se trata de gas ideal el } \Delta E = 0 \text{ por lo que } Q = W$$

El trabajo para proceso isotérmico de gas ideal:

$$W = RT \ln V_f / V_i$$

Sustituyendo los datos:

$$Q = W = 34333 \text{ J/mol}$$

Se trata de un proceso de expansión lo que implica que el trabajo es realizado por el sistema, positivo y el calor absorbido lo cual se explica debido a que para que ocurra una expansión, incremento de volumen a temperatura constante, el sistema debe absorber calor.

Por lo que:

$$\Delta S = 11,52 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Incremento de entropía que se explica por el aumento de volumen del sistema.

Para el cálculo de ΔS podría emplearse la ecuación general para una sustancia pura:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

Como se trata de un proceso isotérmico la primera integral se anula y al aplicar la ecuación de estado del gas ideal para el cálculo de la derivada de p respecto a T :

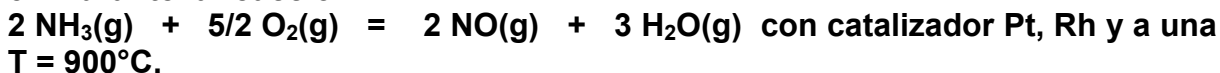
$$PV = RT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}$$

$\Delta S = R \ln V_2 / V_1$ idéntica expresión a la anteriormente empleada.

Como se trata de gas ideal, tanto ΔH como ΔE son nulas como ya fue analizado durante el estudio del experimento de Joule.

5. Durante la reacción:



En un convertidor en el proceso de obtención de ácido nítrico se obtiene un 90% de rendimiento a 1 atm y 900 °C.

a. Calcula la variación de entropía cuando reaccionan 3,4 tn de amoníaco. Considere C_p media del amoníaco: $11,38 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

b. Calcule el cambio entrópico usando expresión polinomial de Cp en función de la temperatura.

Para su desarrollo utilice las tablas 3, 4 y 5 del anexo.

Se aplicará la ecuación similar a la ecuación de Kirchhoff.

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^o + \int_{298K}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (1)$$

Para el caso que nos ocupa se utilizarán los valores medios de Cp para cada uno de las sustancias presentes en la reacción, tablas 3 y 4 del anexo y se tomarán los valores de S_f^o en la tabla 5.

Con las entropías a 298 se calcula el primer término de la ecuación (1) ΔS_{298}^o .

$$\Delta S_{298}^o = \sum n(p) S_f^o(p) - \sum n(r) S_f^o(r)$$

$$\Delta S_{298}^o = 89,85 \text{ J/K}$$

Para el cálculo de la integral de la ecuación (1) serán empleados los valores medios y considerando la ecuación estequiométrica ajustada para las n(p) y n(r) :

$$\Delta \bar{C}_p = \sum n(p) \bar{C}_p(p) - \sum n(r) \bar{C}_p(r)$$

Sustituyendo valores y considerando la ecuación estequiométrica ajustada para las n(p) y n(r)

$$\Delta C_p = 0,298 \text{ cal/K}$$

Integrando entre las temperaturas inicial (298 K) y final (1173 K)

$$\Delta S_{1173} = 91,53 \text{ J/K}$$

Pero como el rendimiento es del 90% y en el procedimiento realizado consideramos una conversión total del amoníaco, para calcular el cambio entrópico:

$$\Delta S_{1173} = \frac{\Delta S}{2} n(NH_3) \frac{90}{100}$$

$$\Delta S_{1173} = 8237,7 \text{ kJ.K}^{-1}$$

Aquí se hará referencia al proceso de catálisis heterogénea de Rayonitro a 8 atm.

6. Durante el proceso de obtención de ácido sulfúrico se produce trióxido de azufre gaseoso a partir del dióxido de azufre gaseoso y el oxígeno, empleando catalizador de pentóxido de divanadio a 450°C y una atm.

a) Determine el cambio entrópico al producir 8 ton de trióxido.

$\Delta S_{298} = -19,96 \text{ cal/K}$, Considere la $C_p=f(T)$ ver tabla 3 del anexo.

Este ejercicio se resuelve de modo similar al anterior, solo que en este caso se emplean las $C_p = f(T)$ para realizar la integración de la ecuación (1).

De modo general se calcula:

$$\Delta S_{723K} = \Delta S_{298}^o + \int_{298K}^{723K} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{723K} = -17,95 \text{ cal/K mol (4)}$$

Se debe calcular $n(SO_3) = m(SO_3)/M(SO_3)$ $n(SO_3) = 100 \text{ kmol}$.

Llevando de cal a J multiplicando por 4,18 y por la n(SO₃) el resultado (4)

$$\Delta S_{723K} = -7745 \text{ kJ/K}$$

Como se observa hay un incremento de la entropía en la transformación de reaccionantes en los productos lo cual era de esperar tomando en cuenta que la entropía se asocia al desorden, e incrementarse en dicha reacción la cantidad de sustancia gaseosa y elevar la temperatura de la misma.

CAPITULO III: Derivaciones de las leyes Termodinámicas.**TEMA VI: Aspectos derivados del desarrollo de las leyes termodinámicas.**

- VI.1. La función trabajo y la Energía libre. Su significado.**
- VI.2. Relaciones de la función trabajo y la energía libre.**
- VI.3. Procesos Isotérmicos, isocóricos y adiabáticos.**
- VI.4. Dependencia de la Energía libre con la presión y la temperatura. Ecuación de Gibbs-Helmholtz.**
- VI.5. Criterio termodinámico de espontaneidad y equilibrio.**
- VI.6. Ejercicios Resueltos.**

En el presente capítulo se analiza la energía libre y la función trabajo como funciones de estado derivadas que permiten definir el criterio termodinámico de equilibrio y espontaneidad bajo determinadas condiciones para sistemas cerrados.

VI.1. La función trabajo y la Energía libre. Su significado.

Cuando ocurre un proceso reversible en un sistema, el trabajo involucrado en el mismo es el máximo, como anteriormente fue comprobado. De ocurrir un cambio irreversible, disminuye la eficiencia del proceso y esto implica un menor trabajo y una mayor disipación en forma de calor. No obstante, en un proceso reversible, no todo el trabajo puede ser empleado pues una parte es empleada en el propio cambio del sistema. Se llamará trabajo utilizable al trabajo total involucrado en el proceso, mientras que el trabajo útil o trabajo neto es una parte del trabajo total involucrado, donde no se considera el invertido en el cambio que manifiesta el sistema.

A continuación se estudiarán dos funciones que permitirán un análisis más detallado de lo anteriormente expresado.

VI.2. Relaciones de la función trabajo y la energía libre.**La función trabajo (A) y la energía libre (G).**

La función trabajo y la energía libre son conceptos derivados a partir de las funciones E, H y S deducidas de las leyes termodinámicas, que son de gran importancia para el análisis de los procesos termodinámicos. La energía libre es una función muy utilizada en la Química Física, especialmente para el estudio del equilibrio químico.

La función trabajo se define como:

$$A = E - TS$$

Donde E, T y S tienen su significado habitual. Como se aprecia, A es función de funciones de estado, por lo que ella misma lo es, además es extensiva.

VI.3. Procesos Isotérmicos, isocóricos y adiabáticos.

Si analizamos un cambio isotérmico y reversible en un sistema cerrado, quedaría:

$$\Delta A_T = \Delta E - T\Delta S \text{ como } T\Delta S = Q_{rev} \text{ queda :}$$

$$\Delta A_T = W_{rev}$$

Así en un proceso isotérmico el trabajo reversible es igual a la variación de la función trabajo cambiada de signo. Esto indica que esta función permite calcular el máximo trabajo reversible involucrado en un proceso isotérmico y reversible, o sea el máximo trabajo utilizable.

La energía libre o función de Gibbs es la más generalizada función deducida de la entropía. Se define la energía libre o función de Gibbs como:

$$AG = E - TS + PV$$

Por lo que es posible expresarla en función de la entalpía según:

$$G = H - TS$$

Al igual que la función trabajo, es función de estado extensiva.

Si analizamos un cambio reversible a T y P constante en un sistema cerrado se tiene:

$$\Delta G_{TP} = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G_{TP} = \Delta E - P\Delta V - T\Delta S$$

como se trata de un proceso isotérmico y reversible el término $T\Delta S = Q_{rev}$

$$\Delta G_{TP} = -W_{rev} + P\Delta V$$

$$\Delta G_{TP} = -(W_{rev} - P\Delta V)$$

De modo $-(W_{rev} - P\Delta V)$ es el trabajo reversible involucrado en el sistema diferente del trabajo de expansión, o sea:

$$(W_{rev} - P\Delta V) = W_{\text{útil}}$$

Esta expresión permite deducir el significado físico de la energía libre. De modo que el trabajo útil o trabajo neto será evidentemente todo el trabajo reversible involucrado en el proceso diferente del trabajo de expansión. Por ello esta magnitud se nombra energía libre, conociéndose también como potencial termodinámico por J.W. Gibbs o como energía aprovechable como fue denominada por Lord Kelvin.

Así la $-\Delta G_{TP} = W_{\text{neto}}$

Para un proceso en un sistema cerrado a p y T constantes, el trabajo neto es igual a la variación de la energía libre con signo opuesto.

Aplicaciones de la función trabajo y la energía libre.

Si se analiza un pequeño cambio en un sistema cerrado a partir de la función trabajo:

$$A = E - TS$$

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (1)$$

$$dE - TdS = -w_{rev}$$

$w_{rev} = pdV$ si sólo es posible trabajo de expansión.

Por lo que sustituyendo en la ecuación (1)

$$dA = -pdV - SdT \quad (2)$$

Por otra parte, conociendo que A es función de estado posee diferencial total y por propiedades de estas funciones se puede plantear:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \quad (3)$$

Por lo que comparando (2) y (3) se tiene que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (4)$$

Considerando un proceso a V constante:

$$dA_V = -S dt$$

que puede ser integrada permitiendo obtener el cambio en la función trabajo según:

$$\int_1^2 dA = -\int_1^2 SdT$$

$$\Delta A = -\int SdT$$

Lo cual permite si se expresa $S = f(T)$ obtener la función trabajo en términos de T.

Para un proceso a T constante la ecuación (1) se expresa como:

$$dA_T = -pdV \quad \text{que al ser integrada}$$

$$\Delta A_T = - \int_1^2 p dV$$

La expresión anterior es posible resolverla conociendo una ecuación de estado para el sistema. De modo que para un sistema de gas ideal como sustancia operante quedaría para un proceso isotérmico:

$$\Delta A_T = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.1)$$

como era de esperar coincidente con $-W_{rev}$ para proceso isotérmico y reversible para gas ideal, obtenida a partir del primer principio.

Realizando un análisis similar para un cambio pequeño reversible en un sistema cerrado a partir de la energía libre se obtiene:

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

como $dE - TdS = -w_{rev} = -pdV$ si sólo es posible trabajo de expansión:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5)$$

Un análisis semejante al realizado para la función trabajo, tomando en cuenta que la energía libre también posee diferencial total:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \quad (6)$$

de modo que: comparando las ecuaciones (5) y (6)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (7)$$

Lo que implica que existe una relación entre la función trabajo y la energía libre, lo que se corrobora con las ecuaciones (4) y (7) de modo que A y G se relaciona con el Volumen y la presión de modo inverso.

Retomando la ecuación (5):

$$dG = -SdT + Vdp$$

para un proceso a temperatura constante se tiene:

$$\int_1^2 dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (8)$$

ecuación que permite calcular el cambio de la energía libre con la presión. Para su solución se requiere conocer una ecuación de estado para el sistema.

Si se considera comportamiento de gas ideal se tendrá:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (9) \text{ por lo que para gas ideal a } t \text{ constante se cumple que:}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \quad (10) \text{ por lo que si se comparan las ecuaciones (4.1) y (9) se concluye que}$$

para un proceso isotérmico de gas ideal $\Delta G_T = \Delta A_T$ lo cual provocó muchas confusiones en los albores del desarrollo de la termodinámica química, por querer extrapolar este resultado particular a cualquier sistema real.

VI.4. Dependencia de la Energía libre con la presión y la temperatura. Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

Por definición la energía libre: para un sistema viene expresada por:

$$G = H - TS$$

Si se sustituye en la ecuación anterior a la entropía según la ecuación (7) y se divide por T^2 se tiene:

$$\left(\frac{G}{T^2}\right) = \frac{H}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Gibbs Helmholtz, de gran importancia para el estudio del equilibrio químico.
De forma análoga se puede llegar a:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{E}{T^2}$$

La cual es otra forma de la ecuación en términos de la función trabajo. Para un cambio apreciable en un sistema cerrado a presión y T constante se puede plantear:
 $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$

De modo que evaluando a la entropía por la ecuación (7) para el estado inicial y final quedará:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

La cual es otra forma muy útil de presentar la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

Todas las ecuaciones deducidas de G H. son aplicables a sistemas cerrados en procesos de cualquier tipo, ya sean reversibles o no. La única limitante es que el cambio debe ocurrir entre estados de equilibrio.

VI.5. Criterio termodinámico de espontaneidad y equilibrio.

La función trabajo y la energía libre ofrecen criterios sencillos para el análisis de los procesos espontáneos.

Para un sistema en que haya ocurrido un proceso espontáneo (irreversible) se cumple que:

$$TdS > q_{\text{irrev}}$$

Mientras que en los procesos reversibles,

$$TdS = q_{\text{rev}}$$

De modo general se puede plantear:

$$dS \geq \frac{q}{T} \quad (11)$$

Lo cual fue analizado durante el estudio del segundo principio.

Para un proceso con un pequeño cambio cualquiera se puede plantear:

$$q = dE + w \quad \text{por el primer principio.}$$

Considerando un proceso irreversible:

$$TdS \geq dE + w \quad (12)$$

Multiplicando por -1 la expresión anterior y considerando un sistema en que sólo se realice trabajo de expansión se tiene:

$$0 \leq -dE - pdV + TdS \quad (13)$$

Considerando un pequeño incremento en la función energía libre:

$$dG = dE + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (14)$$

Sumando (13) y (14):

$$dG \leq Vdp - SdT \quad (15) \text{ por lo que para un proceso a } p \text{ y } T \text{ constantes}$$

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (16) \text{ Expresión de gran utilidad como criterio de equilibrio y}$$

espontaneidad en sistemas cerrados a T y p constantes. La importancia de esta función para el químico es vital, pues como criterio de espontaneidad de una reacción es una magnitud que permite analizar la posibilidad termodinámica de que una reacción determinada ocurra a una temperatura y presión dadas, lo cual es un objetivo vital de un ingeniero químico al proyectar cualquier tipo de proceso ya sea industrial, de laboratorio o investigativo.

Por un procedimiento similar se llega a:

$$dA_{V,T} \leq 0 \quad (17) \text{ que permite idéntico análisis a } V \text{ y } T \text{ constante mediante la función}$$

trabajo.

De las ecuaciones anteriores se aprecia que un sistema espontáneamente manifestará un cambio para disminuir su energía libre en un proceso a T y p constante, de modo que cuando ese alcanza el mínimo, se llega al equilibrio. De igual forma para un proceso a V y T constante, si ocurre un cambio espontáneo disminuirá el valor de la función trabajo, hasta alcanzarse el mínimo.

Se puede sintetizar los resultados fundamentales de esta temática en las siguientes tablas:

Aspecto	Función trabajo (A)	Energía libre (G)
Definición	$A = E - TS$	$G = H - TS$ $G = A + PV$
Interpretación	$-\Delta A_T = W_{rev}$	$-\Delta G_{T,p} = W_{neto}$
Ecuación diferencial	$dA = -pdV - SdT$	$dG = Vdp - SdT$

Proceso	Criterio
Sistemas aislados a E y V constantes	$\Delta S_{E,V} \geq 0$
A temperatura y volumen constantes.	$\Delta A_{T,V} \leq 0$
A temperatura y presión constantes.	$\Delta G_{T,p} \leq 0$

VI.6 Ejercicios Resueltos:

En los ejercicios que se muestran a continuación se aplica las expresiones termodinámicas relacionadas con la función trabajo y la energía libre, para el cálculo de diferentes parámetros, analizando la posibilidad termodinámica de ocurrencia de estos procesos.

1. Dos moles de dinitrógeno (N₂) se calientan desde un volumen de 100 L y 50 °C hasta un volumen de 150 L y 150 °C. Asumiendo comportamiento ideal, Halle ΔE, ΔH, ΔS, ΔA y ΔG para el proceso.

a) Se debe calcular ΔA en un proceso isotérmico.

Como se sabe que:

$$\Delta A_T = -W_{rev}$$

Se trata de un gas con comportamiento ideal por lo que para proceso isotérmico reversible:

$$w_{\text{rev}} = RT \ln P_1 / P_2$$

$$\Delta A_T = -1353,44 \text{ cal}$$

Debe prestar especial atención a las unidades de R pues determina las unidades de la función trabajo, ya que el término en el logaritmo es adimensional.

$$b) \Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

Tomando en consideración que se trata de un proceso de gas ideal: $\Delta H_T = 0$

$$\Delta G_T = -T\Delta S_T$$

Aplicando la ecuación correspondiente para el cálculo de $-T\Delta S_T$

$$\Delta S_T = R \ln P_1 / P_2$$

$$\Delta S_T = 3,63 \text{ cal. K}^{-1}$$

$$\Delta G_T = -1353,44 \text{ cal}$$

Debe realizar el análisis de unidades correspondiente.

Para el cálculo de la variación de la función trabajo en el proceso adiabático se tiene:

$$\Delta A_{Q=0} = \Delta E - S\Delta T \quad (1)$$

$\Delta E = n C_v (T_3 - T_1)$ evaluándose T_3 mediante las relaciones adiabáticas.

$$T_3 = 287 \text{ K}$$

$$\Delta E = -860 \text{ cal} \quad (2)$$

Hay que evaluar la entropía a 373K y 25 atm.

$$S_{373\text{K}, 25 \text{ atm}} = S_{298\text{K}, 1 \text{ atm}} + \Delta S_{298-373\text{K}, 1-25 \text{ atm}}$$

$$S_{373\text{K}, 25 \text{ atm}} = 42,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3)$$

Sustituyendo (2) y (3) en (1) se tiene: $\Delta A = 6450 \text{ cal}$

Para el cálculo de ΔG en el proceso adiabático:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

Para gas ideal se evalúa ΔH mediante C_p , tomando en cuenta que $\Delta S = 0$ y que $S\Delta T$ fue calculada anteriormente:

$$\Delta G = 6104 \text{ cal.}$$

Por lo que el proceso es espontáneo.

2. Para la reacción $A \rightarrow 2 B$ se tiene que $\Delta G_R^0 = -5000 \text{ cal mol}^{-1}$ de A y

$\Delta H_R^0 = 3000 \text{ cal mol}^{-1}$ de A. Si se cumple $C_{pA} = 2 C_{pB}$. Halle:

a) La temperatura a la cual la reacción alcanza el equilibrio.

b) ¿En que condiciones se hará espontánea la reacción?

c) ¿En que condiciones no ocurrirá la reacción?

$$\Delta G_{298\text{K}}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Despejando en la ecuación anterior y calculando:

$$\Delta S^0 = 26,84 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Como se alcanza el equilibrio en condiciones standard:

$$\Delta G_T^0 = 0 \quad T\Delta S_T^0 = \Delta H_T^0 \quad (4)$$

De modo que se calcula ΔS_T^0 mediante la expresión similar a Kirchhoff

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298\text{K}}^0 \quad \text{por lo que despejando T en (4) y calculando: } T = 111,8\text{K}$$

c) Para analizar la espontaneidad el proceso se emplea la ecuación general:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y como ΔS y ΔH son positivos y al ser el módulo del primero mayor se tiene que a temperaturas mayores que 111,8K el proceso es espontáneo, mientras que a temperaturas inferiores entonces no será espontáneo.