

PMM/A-254

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

APUNTES DE TERMODINAMICA

Dr. J. Borrajo Fernández

Buenos Aires - Argentina
1978

INTRODUCCION

La termodinámica es la ciencia que se ocupa del estudio de las transformaciones de los sistemas en los que se producen variaciones y/o conversiones de una forma de energía en otra. El desarrollo histórico de esta ciencia ha estado íntimamente ligado al desarrollo de las máquinas térmicas, que son las destinadas a convertir calor en trabajo. Su vinculación con las máquinas térmicas se ha mantenido, y ha sido la base del desarrollo de las máquinas de vapor, los motores de combustión interna, las turbinas de vapor y gas, y más modernamente en el desarrollo de los sistemas de propulsión a reacción, pulsoreactores, etc. No obstante que en su desarrollo original se restringió al estudio de la conversión de calor en trabajo, la propia naturaleza de los fenómenos incluidos en su dominio de trabajo, ha extendido su aplicación a otras ciencias como la fisicoquímica, la química, la física, la biología, y prácticamente todas las ramas de la tecnología. Problemas relacionados con la transmisión de calor, los cambios de estado de agregación en la materia, el equilibrio y la cinética de las reacciones químicas, el comportamiento y propiedades de las mezclas, la cristalización, la destilación, congelación, refrigeración, etc., deben parte de su estado actual de conocimiento a la Termodinámica.

El método de trabajo de la Termodinámica se funda en:

- I La observación de los procesos
- II La formulación de hipótesis generalizadoras acerca de las leyes que los gobiernan
- III La deducción de consecuencias, por vía lógico-matemática, a partir de dichas hipótesis

La verificación experimental de estas conclusiones, cuando ello es factible, implica la corroboración provisional de la validez de la hipótesis sobre las que se fundan.

Las hipótesis generalizadoras a que nos hemos referido, cuya aceptación tiene carácter axiomático, reciben en Termodinámica el nombre de "Leyes" o "Principios", su contenido esencial consiste en asignarle el carácter de función de estado a tres propiedades esenciales en Termodinámica: temperatura, energía y entropía.

El estudio de la termodinámica puede efectuarse por dos caminos.
 * El primero, que seguimos nosotros, se ocupa de estudiar el comportamiento global o macroscópico de los sistemas, en los que el concepto a escala molecular de los materiales carecen de importancia, éste es el método utilizado por la TERMODINAMICA CLASICA. El segundo camino, con un enfoque molecular de la materia es el camino seguido por la TERMODINAMICA ESTADISTICA, su objetivo es el de poder describir las propiedades macroscópicas de la materia en base a un conocimiento a escala molecular de la misma.

La Termodinámica no nos permite determinar los mecanismos de un proceso químico o físico, ya que ella no incluye la variable tiempo. Visto así aparece como una limitación, aunque en algunos casos resulta ser una enorme ventaja ya que se independiza del mecanismo del proceso, y por lo tanto no es necesario conocerlo para hacer evaluaciones termodinámicas. Entonces, la obtención de cambios de energía en una transformación química o física puede efectuarse con sólo conocer el estado final e inicial de la misma; y en aquellos casos muy complicados ofrece la ventaja de elegir un camino simple para dicha transformación.

TERMINOLOGIA TERMODINAMICA

ENERGIA:

Una de las primeras observaciones del hombre fué que podía efectuar un movimiento aplicando una fuerza, y que el producto de la fuerza por el desplazamiento era proporcional al esfuerzo realizado. Así se vió que era la fuerza la que originaba el movimiento, pero la cuantía de este movimiento dependía de la capacidad de actuación de esta fuerza. Esta capacidad se llama "energía"; ("energía" es, entonces, la capacidad latente o manifiesta para efectuar un trabajo, esto es para ejercer una fuerza a lo largo de una distancia).

$$\dot{w} = F ds \text{ y } F = ma = m \frac{dv}{dt}$$

$$\text{entonces: } \dot{w} = m \frac{dv}{dt} ds = m \frac{ds}{dt} dv = m v dv \quad \text{donde } v = \frac{ds}{dt}$$

$$\text{Luego: } W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \dot{w} = \int_1^2 m v dv = \frac{m}{2} (v_2^2 - v_1^2) = \Delta \left(\frac{mv^2}{2} \right)$$

$$\text{este tipo de energía lo llamaremos "energía cinética" } E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

Por otra parte, si un cuerpo de masa m es elevado hasta una altura Z_2 desde una posición inicial Z_1 , se ha ejercido sobre él una fuerza que nuevamente es igual a: $F = ma = mg = P$, en este caso la fuerza es igual a su peso. Esta fuerza P se ha desplazado a lo largo del trayecto $(Z_2 - Z_1)$, el trabajo efectuado será:

$$W = mg(Z_2 - Z_1) = mg \Delta Z$$

$$\text{este tipo de energía la llamaremos "energía potencial" } E_p = mg \Delta Z.$$

Hay otras formas de energía, además de la cinética y potencial, que veremos más adelante.

SISTEMA:

Un sistema en Termodinámica es una cantidad de material, formado o no por más de una sustancia, considerado separadamente del resto del universo para su estudio. Por esta razón, un sistema es una porción limitada del espacio, de volumen no necesariamente constante, cuyo contorno, arbitrariamente elegido, puede ser una superficie real o imaginaria.

ALREDEDOR O MEDIO AMBIENTE:

El alrededor, el medio exterior o medio ambiente son expresiones para nombrar al resto del mundo físico que rodea al sistema en estudio. Comprende a todo lo excluido del sistema cuando se fijó el contorno del mismo.

CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS:

Los sistemas se clasifican en abiertos, cerrados y aislados.

Sistema abierto:

Es aquél que puede intercambiar masa y energía con el medio ambiente, como es el caso de turbinas, bombas, intercambiadores de calor, etc. en que el fluido entra y sale del sistema (la turbina, bomba, intercambiador, etc.). Dentro de los sistemas abiertos distinguimos dos tipos:

- a) Aquéllos en que la masa contenida dentro del contorno del sistema varía cuantitativamente con el tiempo, y que llamaremos "sistemas no estacionarios". Unos ejemplos de estos sistemas los constituyen: el fluido contenido dentro de una garrafa en uso, el aire dentro de un compresor en funcionamiento, el agua en un tanque domiciliario, etc.
- b) Aquéllos en que la masa contenida dentro del contorno del sistema es siempre la misma cuantitativamente, pero que cualitativamente puede cambiar, o sea que hay una renovación de materia. Estos sistemas son los más frecuentes e importantes y los llamaremos "sistemas estacionarios" o de "régimen permanente". Es el caso de los fluidos en bombas, en intercambiadores de calor, etc., funcionando en condiciones de régimen permanente.

Sistema cerrado:

Es aquél que solamente intercambia energía con el medio exterior, su masa es cualitativa y cuantitativamente siempre la misma. Se tiene un ejemplo en la masa de gas contenida en un tanque hermético.

Sistema aislado:

Es aquél que no intercambia masa ni energía con el medio externo. Para que se cumpla esta última condición se requiere que el sistema se halle "térmica y mecánicamente aislado" de modo que el flujo de calor sea nulo y además no intercambie trabajo.

EQUILIBRIO:

Decimos que un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando es incapaz de evolucionar espontáneamente. El equilibrio termodinámico está caracterizado por la equivalencia de las propiedades internas y externas del sistema. Si la equivalencia es en la temperatura tenemos equilibrio térmico, si es en las fuerzas tenemos equilibrio mecánico, si es en el potencial químico tenemos equilibrio químico, etc. La idea de equilibrio corresponde a la de un equilibrio dinámico y al del equilibrio estático, esto significa que no necesariamente un sistema debe hallarse en reposo para encontrarse en equilibrio termodinámico. Lo que interesa es que haya invariabilidad de las propiedades observables en el transcurso del tiempo.

ESTADO, PARAMETROS DE ESTADO Y ECUACION DE ESTADO:

Para definir el "estado" de un sistema se utilizan sus propiedades susceptibles de ser medidas. Estas propiedades son los "parámetros de estado" del sistema. Ejemplos: presión, viscosidad, temperatura, masa, volumen, etc.

El "estado" de un sistema está caracterizado por el conjunto de valores numéricos de los parámetros elegidos para describirlo. La elección de los parámetros depende de las condiciones del sistema y de la finalidad del estudio, los que indicarán el interés de qué propiedades elegir para mejor seguir la evolución de la transformación que se estudia. Queda implícito en lo dicho que para el estudio de cada fenómeno se eligen arbitrariamente los parámetros cuya variación interesa. En cuanto al número de parámetros necesarios para la descripción de la transformación que sufre el sistema veremos que depende de la configuración del sistema. Para sistemas gaseosos simples dicho número es de dos.

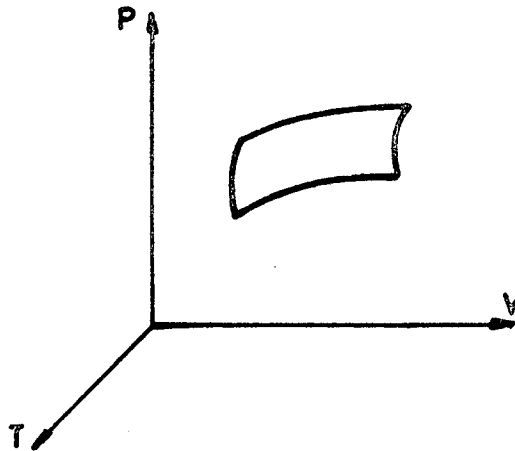
En resumen, el conjunto de las propiedades de un sistema caracteriza un estado del mismo. Considerando los parámetros de un sistema como coordenadas geométricas, cada estado es un punto caracterizado por determinados valores numéricos de dichas coordenadas.

Se llama "ecuación de estado" de un sistema a la función matemática que relaciona a un parámetro genérico con los parámetros o variables independientes del sistema. A título de ejemplo, supongamos definido el estado de un sistema por dos parámetros elegidos como variables independientes tales como P y T . Cualquier otro parámetro del sistema será, entonces, una función de P (presión) o T (temperatura), sea este parámetro dependiente

el volumen, entonces:

$$V=V(T, P) \text{ o } f(P, V, T)=0$$

la representación gráfica de la función $f(P, V, T)=0$ es una terna cartesiana P, V, T tal como se indica en la figura. A la superficie generada se la denomina "superficie de estado", y representa el lugar geométrico de todos los estados de equilibrio posibles para el sistema.



CLASIFICACION DE LOS PARAMETROS TERMODINAMICOS:

Los parámetros de un sistema, o variables termodinámicas, se clasifican en "extensivas" o aditivas, e "intensivas" o no aditivas. Variable intensiva es aquella cuyo valor no depende de la masa del sistema (no se suman cuando se mezclan distintas masas). Ejemplos: la presión, la temperatura, la densidad, etc. Las variables extensivas, al expresarlas como específicas (por unidad de masa), se transforman en intensivas. En general, el cociente de dos propiedades extensivas (masa/volumen) da lugar a una variable intensiva (densidad). Ejemplos: calor específico, volumen específico, energía interna específica, entalpía específica, etc.

Variable extensiva es aquella cuyo valor es proporcional a la masa del sistema (se suman cuando se mezclan dos masas para dar una tercera). Ejemplo: energía, volumen, etc.

RELACIONES ENTRE PARAMETROS:

Cada parámetro de un sistema es, de acuerdo a lo dicho, función

de tantas variables independientes como parámetros se usan para definirlo. Esto exige una manera especial de identificar las funciones derivadas de la ecuación de estado. Si elegimos nuevamente P y T para definir el sistema y R es otro parámetro del mismo, será:

$$R=f(P,T) \quad (1)$$

Sin embargo, si elegimos a V y T como variables independientes será:

$$R=f'(V,T) \quad (2)$$

y ambas expresiones deben satisfacer las expresiones matemáticas:

$$dR=\left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_P dT \quad \text{de (1)}$$

y

$$dR=\left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)_T dV+\left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{de (2)}$$

EQUILIBRIO TERMODINAMICO:

Es evidente que si podemos hablar de la temperatura o la presión de un sistema, los valores de dichos parámetros deben ser constantes en todos los puntos de ese sistema. Cuando así ocurre se dice que el sistema está en equilibrio termodinámico. En general, el equilibrio termodinámico de un sistema responde a la siguiente definición: "Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando sus propiedades intensivas se mantienen constantes en toda su extensión".

Esta definición se justifica dado que son las variables extensivas los factores dinámicos capaces de producir un cambio en el estado termodinámico del sistema.

Para que un sistema esté en equilibrio termodinámico es necesario que se verifiquen los siguientes equilibrios parciales:

- a) Mecánico: Ausencia de fuerzas sin equilibrar en el interior del sistema (gradiente de presión nulo)
- b) Térmico: Temperatura uniforme en el interior del sistema (gradiente de temperatura nulo)
- c) De composición: Ausencia de cambios en estructura interna por reacción química y/o disolución, difusión, etc. (gradiente de potencial químico nulo)

Lo dicho anteriormente se refiere a un equilibrio termodinámico "interno" del sistema, completamente independiente de medio exterior. En ausencia de condiciones restrictivas, es necesario que el concepto de equilibrio termodinámico comprenda también al medio exterior, en cuyo caso se habla de "equilibrio termodinámico absoluto". Para que ello se cumpla es necesario que el valor de las variables intensivas, que definen el estado del sistema, se mantengan constantes en su interior y a su vez tengan igual valor en el medio externo.

Los estados de equilibrio termodinámico son los únicos representables en cualquier diagrama, ya que las variables adquieren valores unívocos. En el caso de una condición que no sea de equilibrio termodinámico, su representación gráfica es imposible dado que no hay uniformidad en el interior del sistema ni valores unívocos de las variables características.

CONCEPTO DE TRANSFORMACION, EVOLUCION O PROCESO:

Si un sistema presenta desequilibrios internos o no está en equilibrio con su medio ambiente, y siempre que las condiciones que las condicionen de borde lo permitan, tiende a alcanzar el equilibrio variando el estado en que se encuentra.

Toda variación de los parámetros o coordenadas termodinámicas de un sistema se denomina transformación, evolución o proceso. Durante una transformación puede ocurrir que uno de los parámetros del sistema permanezca constante, originándose así casos particulares como los siguientes:

T = constante: transformación isotérmica
 V = constante: transformación isométrica
 P = constante: transformación isobárica

Si una transformación es tal que el estado final coincide con el inicial, recibe el nombre de "ciclo".

ENERGIA DE UN SISTEMA TERMODINAMICO

Desde un punto de vista termodinámico, la energía de un sistema puede clasificarse de la siguiente manera:

Energía del sistema	{	Formas intrínsecas	{	Energía de masa, atómica y química
				Energía interna
		Formas externas	{	Energía potencial
				Energía cinética

Se entiende por "energía de masa" al conjunto de aquellas formas derivadas de los procesos que se realizan con transformación de masa en energía. Esta forma de energía está asociada a la estructura del sistema, y a la misma pertenece la energía nuclear, derivada del núcleo en sus reacciones nucleares que se verifican con defecto de masa.

La "energía atómica" es la derivada de transiciones electrónicas en la corteza electrónica de los átomos.

La "energía química" es la asociada a la ruptura o formación de los enlaces moleculares.

La "energía interna" involucra al conjunto de energías mecánicas derivadas del movimiento e interacciones de las partículas constituyentes del sistema. Ejemplo, energías de traslación, rotación y vibración moleculares, juntamente con las energías de interacción ión-ión, dipolo-ión, dipolo-dipolo, etc.

Las "formas externas" (energía mecánica) involucran los términos derivados del estado de movimiento y posición global, de todo el sistema como conjunto. En numerosos problemas el sistema se encuentra en reposo o estado de movimiento uniforme según una trayectoria horizontal, de tal forma que no hay variación de energía cinética y potencial. Por otro lado excluimos de nuestro estudio el caso en que intervenga la energía de masa, atómica y química. En estos casos, la variación de energía del sistema incluye solamente la variación de energía interna. En los casos más generales, sin embargo, la variación de energía del sistema debe tener en cuenta todos los términos señalados.

FASES Y COMPONENTES: SISTEMAS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS, SIMPLES Y COMPUESTOS

Se llama "fase" a toda porción de materia cuya composición y demás parámetros intensivos tienen igual valor en todos sus puntos. La homogeneidad no significa que deba tratarse solamente de una especie química.

Se llama "componente" a cada una de las especies químicas que intervienen en una fase. Un sistema que consiste de una sola fase se llama "homogéneo"; cuando hay más de una fase presente se llama "heterogéneo". La superficie de separación entre dos fases se llama superficie de interfase. Cuando el sistema está formado por un solo componente se llama "simple", y "compuesto" en el caso de varios componentes (o multicomponente).

Ejemplos:

- a) El Aire: Una fase (homogénea), varios componentes (compuesto)
O₂, N₂, Ar, CO₂, etc.

- b) Agua en ebullición: 2 fases, vapor y líquido (heterogéneo), un solo componente (H_2O -simple).

FUNCIONES DE ESTADO. DIFERENCIALES TOTALES EXACTAS E INEXACTAS

Sea un sistema formado por una masa homogénea de gas. De acuerdo a lo ya indicado, para especificar el estado físico de este sistema bastará con fijar los valores de dos variables de estado cualesquiera, y una tercera variable resultará expresada en función de ellas, constituyendo una ecuación de estado. Por ejemplo, $T=T(P,V)$ significa que se han elegido como variables independientes a la presión y volumen, y que la temperatura es la tercera variable, o sea que T es una función de punto en el plano (P,V) . Si el sistema, inicialmente en el estado A de la figura, y cambia hasta el estado B siguiendo una trayectoria cualquiera, la temperatura en B quedará únicamente determinada por las coordenadas $(P,V)_B$ del punto B .

$$T_B = T(P_B, V_B)$$

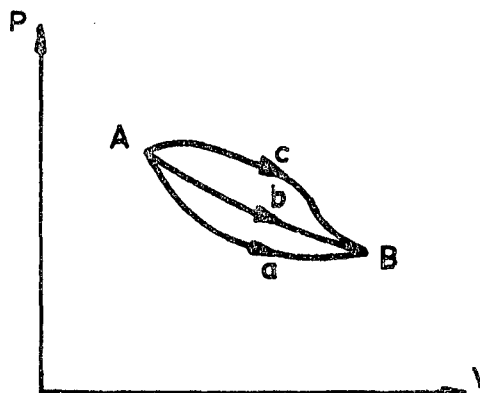
y, evidentemente, la variación de temperatura $T_B - T_A$ es solamente función de las coordenadas de los puntos A y B , y no de la trayectoria (camino) seguida para unirlos. O sea:

$$(T_B - T_A)_a = (T_B - T_A)_b = (T_B - T_A)_c$$

Los parámetros tales como la temperatura, cuyo valor depende solamente del estado considerado, y no del camino seguido para alcanzarlo, se denominan en termodinámica "funciones de estado". Equivalen matemáticamente a las llamadas funciones potenciales, y gozan de iguales propiedades que estas últimas.

Un razonamiento similar al realizado con la temperatura lleva a la conclusión de que la presión y el volumen gozan de iguales propiedades, o sea son funciones o propiedades o variables de estado.

Sea $Z=Z(x,y)$ una función de estado generalizada. Sus propiedades más destacables son:



- a) Su diferencial total es exacta, y está dada por la expresión:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy = Mdx + Ldy$$

- b) Sus derivadas segundas cruzadas son iguales. O sea:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} \text{ o también } \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial L}{\partial x} \right)_y$$

- c) Toda combinación lineal entre funciones de estado es también una nueva función de estado.
- d) El valor de la integral de la diferencial total exacta es uno y sólo uno, y no depende del camino de integración.
- e) La integral curvilínea a lo largo de un camino cerrado (o ciclo) del diferencial de una función de estado, es siempre nula. O sea:

$$\oint dZ = 0$$

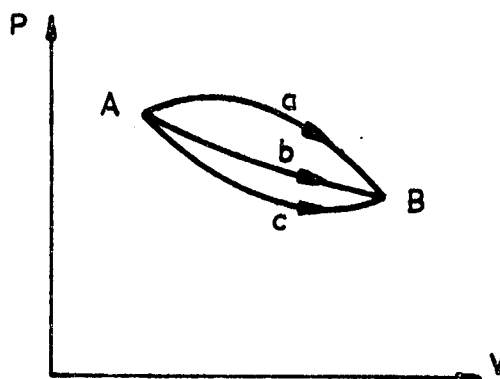
No todas las cantidades termodinámicas son funciones de estado. Como caso particular demostraremos que el trabajo intercambiado $\underline{W}$ entre el sistema y el medio ambiente, no cumple con la definición de función de estado.

Cuando se requiere determinar el trabajo efectuado por el sistema sobre el medio externo, como resultado de una expresión del mismo al pasar del estado A al B (en la siguiente figura), es necesario conocer el camino seguido por la transformación al ir de A hasta B, dado que el trabajo efectuado por el sistema está dado por la expresión

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B P dV$$

En la figura, el trabajo $W_{A \rightarrow B}$ está representado gráficamente por el área subtendida por la evolución seguida (a, b ó c) con el eje de las abscisas. Hay una infinidad de caminos posibles, y cada uno

de ellos subtenderá un área diferente, o sea $W_{A \rightarrow B}$ no depende solamente de los estados inicial y final A y B, sino también de la evolución en particular seguida por el sistema. Por lo tanto, no es correcto indicar



$W=W(P,V)$, puesto que el trabajo $\underline{W}$ no es una función de punto o potencial, dado que, de la figura anterior se ve que:

$$W_{A \rightarrow B)_a} \neq W_{A \rightarrow B)_b} \neq W_{A \rightarrow B)_c}$$

Mediante un razonamiento similar demostraremos oportunamente que el valor $\underline{Q}$ intercambiado entre el sistema y el medio externo para una dada transformación entre A y B tampoco es una función de estado.

Las propiedades más importantes de los parámetros que no son funciones de estado son:

- Su diferencial no es exacto sino "inexacto". En general se emplea distinta notación para los diferenciales exactos e inexactos, estos últimos los indicaremos en lo sucesivo con el símbolo $\dot{d}$, y así escribiremos las cantidades diferenciales de calor y trabajo mediante la expresión dW y $\dot{d}Q$.
- La integral de una diferencial inexacta podrá efectuarse siempre y cuando se conozca el camino de integración, lo que implica conocer la trayectoria seguida por el sistema durante su evolución.
- La integral curvilínea a lo largo de un camino cerrado o ciclo de una diferencial inexacta es distinta de cero. O sea:

$$\oint dW \neq 0 \quad \text{y} \quad \oint \dot{d}Q \neq 0$$

CONCEPTO DE TEMPERATURA-IGUALDAD DE TEMPERATURA-LEY CERO DE LA TERMODINAMICA

La percepción de la temperatura, como la de fuerza, se adquiere a través de los sentidos, ya que la temperatura puede vincularse con las sensaciones de caliente o frío. Pero la percepción sensorial de la temperatura por el hombre, como el de fuerza, es incierto, de carácter relativo y, en ciertos casos, engañoso. Por ello, independientemente del concepto primitivo de caliente o frío, se ha desarrollado la ciencia objetiva de la "termometría".

Supongamos tener dos sistemas aislados, ambos en equilibrio termodinámico. Para determinar si se encuentran a la misma temperatura los ponemos en contacto, si no se producen cambios en los parámetros termodinámicos de ninguno de los sistemas concluimos que ambos se hallan a la misma temperatura.

Si el sistema $\underline{A}$ se encuentra a la misma temperatura que el $\underline{B}$, de acuerdo al ensayo precedente, y se verifica también que $\underline{A}$ está a igual temperatura que un tercer sistema $\underline{C}$, concluimos que $\underline{B}$ y $\underline{C}$ están a igual temperatura, lo que por otra parte es verificable experimental-

mente. Nuestra conclusión se basó en el siguiente enunciado:

"cuando dos sistemas están a igual temperatura que un tercero, están a igual temperatura entre sí"

Este enunciado se lo conoce como "Principio de la termodinámica" y su validez está tácitamente supuesto cada vez que procedemos a medir una temperatura.

Este enunciado del "Principio cero", de caracter instrumental, parecería introducir simplemente un mecanismo de comparación de la temperatura. El sistema A sería un termómetro que, puesto sucesivamente en contacto con B y con C, permitiría constatar la igualdad o desigualdad de las temperaturas de ambos. El cotejo de la temperatura de A con las de B y C se basaría en alguna propiedad sensible a la temperatura, un parámetro termométrico, como por ejemplo: el volumen de un gas o de un líquido, la resistencia eléctrica de un alambre metálico, la fuerza electromotriz de un par bimetálico, etc.

Pero, en realidad, si ahondamos un poco más en el análisis de este enunciado, vemos que esta interpretación instrumental es sólo parcial y no agotan su contenido, la esencia del mismo consiste en la postulación de la temperatura como propiedad asociada al estado de un cuerpo o un sistema.

En efecto, si ahondamos un poco más en el análisis de este enunciado, vemos que éste supone, apriorísticamente, que cada uno de los sistemas A y B tiene una propiedad que sólo depende del estado en que el mismo se encuentra, constituyendo por lo tanto un parámetro de estado. Pero esto no lo define, sólo afirma, en esencia, que "La temperatura de un cuerpo es aquella propiedad del mismo que se puede medir con un termómetro".

Esta metodología de trabajo, que parecería ser un tanto ingenua, es totalmente coherente con la estructura lógica de la Termodinámica clásica, fenomenológica o macroscópica, que opera en base a propiedades globales del sistema todo, medibles por medio de instrumentos, sin detenerse en el examen de los mecanismos microscópicos que determinan dichas propiedades. Aquí reside la diferencia fundamental entre Termodinámica clásica y Termodinámica estadística o microscópica, por cuanto esta última indaga sobre el origen físico de las propiedades macroscópicas del sistema y las evalúa, no a través de mediciones, sino de cálculos basados en los comportamientos individuales de las moléculas que componen el sistema.

Estas propiedades dejan entonces de ser apriorísticas, y los verdaderos principios o postulados básicos residen en la aceptación de las teorías microscópicas que rigen el comportamiento de la materia y la energía.

Consideremos ahora el problema de definir una escala de temperatura. Se selecciona primeramente alguna propiedad mensurable que varía con la temperatura. Las propiedades más comúnmente empleadas son: la longitud de una columna líquida en un capilar de vidrio conectado a un depósito, la resistencia eléctrica de un alambre metálico, la fuerza electromotriz (f.e.m.) de un par termoeléctrico, la presión de un gas que se mantiene a volumen constante, etc.; todos estos sistemas pueden ser utilizados como termómetros.

Para que dichos termómetros puedan utilizarse deberán ser calibrados mediante la selección de puntos fijos de temperatura constante y reproducible. Se han adoptado universalmente el punto de fusión del hielo (punto de hielo) y el punto de ebullición del agua (punto de vapor).

El punto de vapor se define como la temperatura de equilibrio del agua pura y el vapor de agua a la presión atmosférica normal. El punto de hielo es la temperatura de equilibrio entre hielo y el agua a la misma presión.

Los números asignados a estas temperaturas son arbitrarias, dando así lugar a diversas escalas, Celsius, Farenheit, Reamur, etc. Si por ejemplo, convenimos en asignar al intervalo que media entre esos dos puntos fijos 100 unidades, o intervalos unitarios, tenemos definida la escala Celsius o la Kelvin, 0 y 100 Celsius, 273,15 y 373,15 Kelvin. Si a ese intervalo le asignamos 180 unidades, tenemos definida la escala Farenheit y Rankine que difieren entre sí en el número asignado a esos puntos fijos, 32 y 212 en Farenheit, 459,69 y 639,69 en Rankine.

De esta manera tenemos definida en forma completa dos escalas de temperatura mediante su ubicación física (elección de puntos fijos), y su identificación numérica (adopción de la magnitud del intervalo unitario de temperatura).

Por ahora utilizaremos esta escala de temperaturas, aunque percibimos el inconveniente de que su definición depende de una propiedad de una sustancia que se "supone" varía linealmente con la temperatura. Esto revela una dificultad real asociada con la termometría, que recién será resuelta cuando tratemos el segundo principio de la Termodinámica.

TRABAJO

El concepto de trabajo en termodinámica es de importancia fundamental y sus definiciones deben entenderse completamente, ya que su uso es mucho más restringido que en física general. Así la definición de trabajo, según J.A. Battie es:

"El trabajo en termodinámica se define como cualquier cantidad que fluye a través del contorno de un sistema durante un cambio de estado (o transformación) y que se puede utilizar por completo para elevar un cuerpo en el medio externo"

Debemos señalar diversos aspectos en esta definición de trabajo:

1. El trabajo es una forma de energía "en tránsito" y sólo se manifiesta en la frontera (o contorno) del sistema. Como tal no es una forma de energía acumulable (almacenable), sino que es el vehículo mediante el cual alguna forma de energía del sistema se transforma en otra forma de energía en el medio externo.
2. El trabajo sólo aparece cuando se produce un cambio de estado o transformación.
3. El trabajo se manifiesta por su efecto en el medio externo ("... elevar un cuerpo en el medio externo..."). Además, la cantidad del mismo se mide por el efecto provocado en el medio externo (altura a la cual es capaz de elevar un peso dado).
4. El trabajo es una cantidad algebraica; es "positivo" si es efectuado por el sistema sobre el medio externo; decimos entonces que fluye "hacia el exterior". Es "negativo" si es efectuado por el medio externo sobre el sistema; decimos entonces que fluye "hacia el sistema".

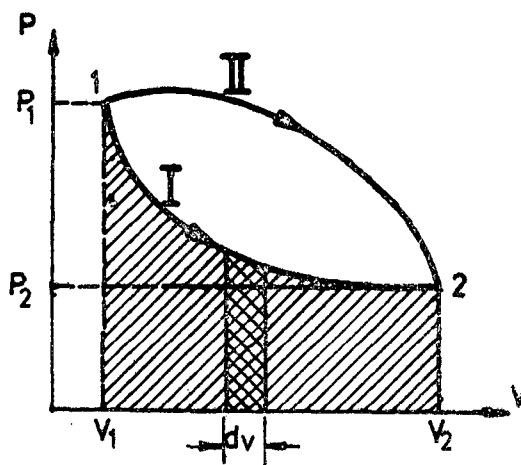
DISTINTOS TIPOS DE TRABAJO

a) Trabajo debido a un cambio de volumen

Una sustancia que se expande (o comprime) contra una fuerza resistente realiza un trabajo. Consideremos el sistema formado por una cantidad de fluido expandible (gas o vapor) encerrado dentro de un cilindro con su émbolo. Este es un sistema cerrado. Consideremos en un diagrama P-V las transformaciones sufridas por dicho gas durante un proceso de expansión como el mostrado en la siguiente figura, en el que el sistema evoluciona desde un estado 1 de coordenadas (P_1, V_1) hasta un estado 2 de coordenadas (P_2, V_2) . En su forma más general, el trabajo deberá obtenerse mediante la integral

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{x_1}^{x_2} F_x dx$$

consideremos un cambio infinitesimal donde $dW = F_x dx$; por otro lado tenemos que de la definición de presión ($P = F_x/A$) tenemos que $F_x = P \cdot A$, donde F_x es la fuerza ejercida sobre el émbolo, y la misma va disminuyendo a lo largo de la



trayectoria. $\underline{A}$ representa el área del émbolo, entonces:

$$dW = P \cdot (Adx) = PdV$$

entonces el trabajo efectuado por la trayectoria I será:

$$W_{1 \rightarrow 2}^I = \int_1^2 PdV \quad \left[\text{New /m}^2 \times \text{m}^3 = \text{Pascal} \times \text{m}^3 = \text{Joule} \right]$$

Expresión que es válida para el cálculo en una transformación reversible, durante la misma la presión en cualquier punto del fluido debe ser la misma que la presión ejercida sobre el émbolo, de tal manera que cuando hablemos de la presión $\underline{P}$ en el fluido nos estemos refiriendo a un sólo valor, para el sistema entero y sus alrededores. Podemos considerar entonces que, "la expresión (o comprensión) para que sea reversible debe tener lugar a una velocidad infinitesimal, y el sistema entero debe permanecer en equilibrio de presión con el medio ambiente".

El área encerrada por la curva I y el eje $\underline{V}$ nos representará el trabajo $W_{1 \rightarrow 2}^I$. Si la trayectoria descrita por la transformación fuera la II en la figura anterior, el área y por lo tanto el trabajo realizado será diferente al obtenido por la trayectoria I

$$W_{1 \rightarrow 2}^I \neq W_{1 \rightarrow 2}^{II}$$

Por ello decimos que "el trabajo depende del proceso particular", matemáticamente ello significa que el trabajo depende de la función que relaciona $\underline{P}$ con $\underline{V}$ (camino), que dW es una "diferencial inexacta", y que $\underline{W}$ "no es una función de estado".

Termodinámicamente el trabajo $\underline{W}$ no es una propiedad del sistema como lo son las variables de estado $\underline{P}, \underline{V}, \underline{T}$, etc.; ya que para éstas vale:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 ; \quad \int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1 ; \quad \int_{T_1}^{T_2} dT = T_2 - T_1$$

en tanto que para el trabajo:

$$\int_{W_1}^{W_2} dW / W_2 - W_1$$

ya que a los estados $\underline{1}$ y $\underline{2}$ del sistema no se les puede asignar su trabajo, pues éste no es una forma de energía acumulable por aquel. En general, vale la siguiente expresión:

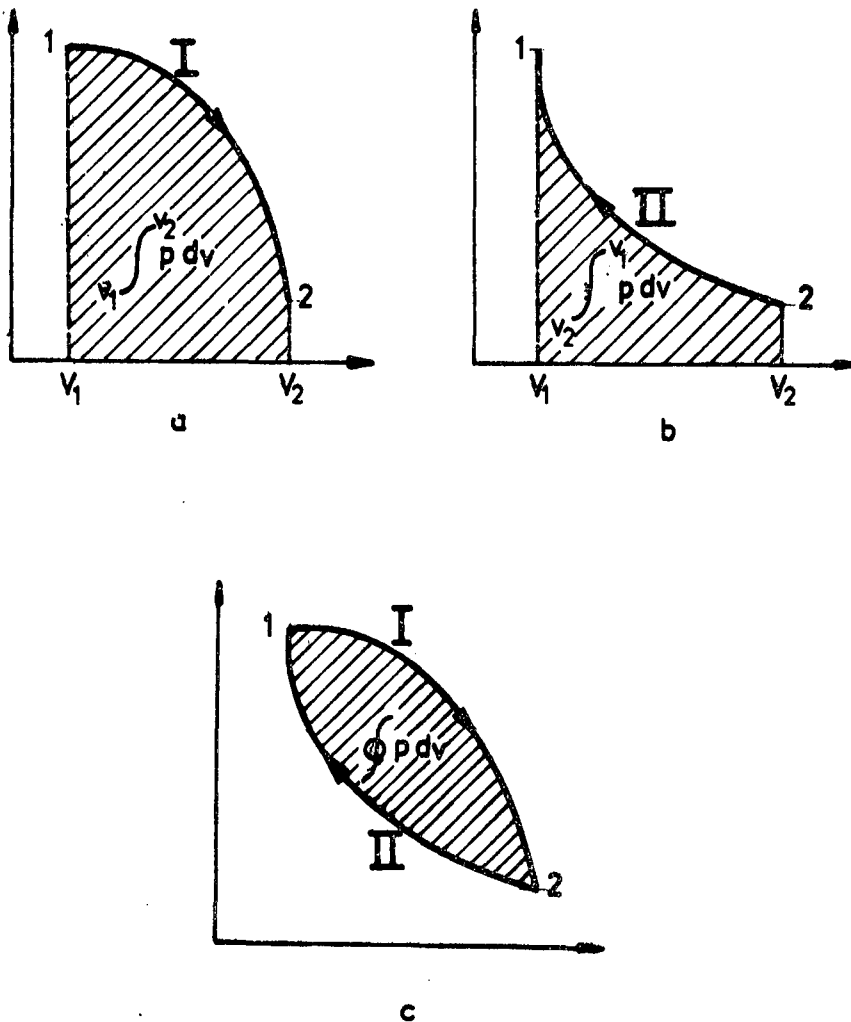
$$\int_1^2 \dot{d}W = W$$

Es evidente, de la figura anterior, que si I y II son dos transformaciones reversibles vale la siguiente igualdad

$$W_{1 \rightarrow 2}^I = -W_{2 \rightarrow 1}^I \quad \text{y} \quad W_{1 \rightarrow 2}^{II} = -W_{2 \rightarrow 1}^{II}$$

A menudo se encuentra que algunos sistemas sufren una serie de transformaciones luego de las cuales regresan al punto inicial. En estos casos decimos que el sistema sufrió una "transformación cíclica", y todas las etapas (o transformaciones parciales) constituyen lo que llamamos corrientemente un ciclo.

En las figuras siguientes describimos dos transformaciones entre dos estados del sistema 1 y 2.



El trabajo de expansión $W_{1 \rightarrow 2}^I$ es positivo y está dado por el área sombreada en la figura a), el trabajo de compresión $W_{2 \rightarrow 1}^{II}$ es negativo y está dado por el área sombreada en la figura b). Como los puntos extremos de las transformaciones I y II son los mismos 1 y 2, podemos sumarlas de tal manera de construir un "ciclo"; el trabajo neto efectuado por el sistema cuando realiza una transformación cíclica completa resulta ser la suma algebraica de los trabajos parciales, y está representado por el área sombreada en la figura c). En general, para una transformación cíclica podemos poner

$$W_{\text{neto}} = \oint p dV = W_{1 \rightarrow 2}^I + W_{2 \rightarrow 1}^{II}$$

b) Trabajo para deformar una barra

Si se varía la longitud de una barra por compresión o tensión, la cantidad infinitesimal de trabajo realizado será:

$$dW = -F dL$$

donde F =fuerza axial total sobre la barra, y está dada por $F = \sigma A$, donde σ es el "esfuerzo" y A la sección transversal de la barra. Además $dL = L d\epsilon$, entonces

$$dW = -\sigma A L d\epsilon = -\sigma V d\epsilon$$

y el trabajo por unidad de volumen de la barra será:

$$\frac{W}{V} = \bar{W} = \int \frac{dW}{V} = \int d\bar{W} = - \int_{\epsilon_i}^{\epsilon} \sigma d\epsilon$$

donde σ =esfuerzo instantáneo y ϵ =deformación unitaria.

c) Trabajo para variar el área de una superficie

El trabajo para aumentar el área superficial de una lámina de un líquido desde A_1 hasta A_2 está dada por

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA \quad \text{donde } \gamma = \text{tensión superficial}$$

d) Trabajo eléctrico para variar la carga de una pila reversible

Si la fem. (fuerza electro motriz) $\mathcal{E}$ de una pila reversible está exactamente compensada exteriormente mediante un potenciómetro, decimos que se encuentra en el estado de equilibrio. Si la diferencia de potencial aplicado exteriormente es infinitamente poco mayor o menor que la fem de la pila, ésta puede, en esas condiciones, cargarse o descargarse cuasi-estáticamente. Si la cantidad de carga eléctrica que en esas condiciones se transporta entre la pila (nuestro sistema) y el potenciómetro (los alrededores) es dq , el trabajo realizado será:

$$dw = -\mathcal{E} dq$$

para $dq = ZFdn$

donde: Z =carga del ión (o valencia) que se descarga en los electrodos de la pila

$F=96500$ culombios=1 Faraday de electricidad

$dn=N^\circ$ de moles de sustancia que ha reaccionado en la pila.

Si el N° de moles consumidos en la pila es n , el trabajo efectuado será:

$$W = + \int_0^n \mathcal{E} FZdn = ZF \int_0^n \mathcal{E} dn$$

Si se lleva a cabo cuasi-estáticamente, $\mathcal{E}$ =constante, y entonces:

$$W = ZF \mathcal{E} n$$

e) Otros tipos de trabajo

I — Trabajo para cambiar la polarización de un dieléctrico en un condensador pleno

II — Trabajo para variar la imantación de un sólido magnético

EL CALOR

El calor es un flujo de energía que pasa de un cuerpo más caliente (de mayor temperatura) a otro más frío (de menor temperatura) cuando son puestos en contacto térmico. Es entonces una forma de energía "en tránsito" y como tal no puede almacenarse, y, de la misma manera que el trabajo, es un vehículo mediante el cual alguna forma de energía se transforma a otra.

El sentido del flujo de calor queda siempre indicado por el gradiente de temperatura, y la experiencia siempre nos indica que el mismo se lleva a cabo desde el cuerpo de mayor al de menor temperatura.

Si el proceso es tal que en su transcurso el cuerpo frío incrementa su temperatura y el caliente la disminuye, el flujo de calor cesará cuando

las temperaturas de ambos se hayan igualado; en estas condiciones las temperaturas de ambos cuerpos cuya diferencia es la fuerza directriz que causa el flujo de calor, se han equilibrado.

Aunque es posible la transferencia de energía dentro de un sistema, causado por un gradiente de temperatura interno, no consideraremos a estos flujos de energía como calor. Restringiremos nuestra definición de calor, incluyendo en ella solamente "a aquella energía transferida entre el sistema y el medio externo en virtud de un gradiente de temperatura". Como se aprecia, es condición indispensable que se produzca "a través" de los contornos del sistema. Una vez que el calor atravesó dicho contorno ya no podemos más considerarlo como calor, sino que, como veremos, contribuirá a la modificación de la energía interna del sistema, de la misma manera que el trabajo.

Al igual que el trabajo, el calor intercambiado entre un sistema y su medio ambiente depende del tipo de trayectoria seguido por el proceso que tiene lugar en el sistema. El calor, de la misma manera que el trabajo, no será una función de estado; y su diferencial será una diferencial "inexacta" y la indicaremos mediante el símbolo $\underline{dQ}$. Se cumple rigurosamente la desigualdad siguiente:

$$\int_{Q_1}^{Q_2} \underline{dQ} \neq Q_2 - Q_1$$

ya que no podrá nunca asociarse a los estados de un sistema un calor Q y un trabajo W , ya que como tales no son energías almacenables por el sistema o el medio ambiente.

En cambio, sí podemos poner: $\int_1^2 \underline{dQ} = Q_{1 \rightarrow 2}$ y entendemos

que al resolverse este tipo de integrales obtendremos una "cantidad" de calor que atravesó el contorno del sistema, y que, como tales, desaparecieron luego de su transferencia convirtiéndose en alguna otra forma equivalente de energía.

El calor puede medirse en función de los cambios que su absorción o cesión provoca sobre el sistema o medio ambiente, estos cambios pueden manifestarse en las variaciones de presión, volumen, temperatura, etc. Dado que son más fáciles de medir las variaciones de temperatura, definiremos la unidad de calor en función del cambio de temperatura. Son habitualmente utilizadas dos unidades de calor, el Btu (unidad inglesa) y la caloría. Un Btu es la cantidad de energía, en forma de calor necesaria para que 1 lbm de agua a 1 atm de presión incremente su temperatura de 59,5 a 60,5° F. La caloría es la cantidad de calor necesaria para que 1 g de agua, a 1 atm. de presión, aumente su temperatura de 14,5 a 15,5° C.

El calor transferido desde o hacia un sistema puede medirse más fácilmente si el proceso de transferencia se lleva a cabo a volumen o a presión constantes, en estas condiciones podemos poner:

$$\begin{aligned} dQ_p &= mC_p dT \quad \text{proceso a presión constante} \\ dQ_v &= mC_v dT \quad \text{proceso a volumen constante} \end{aligned}$$

donde: dQ_p y dQ_v : cantidades diferenciales de calor intercambiadas entre el sistema y el medio ambiente en condiciones de presión constante y volumen constante, respectivamente.

m = masa del sistema

dT =incremento (o disminución) infinitesimal de la temperatura del sistema ocasionada por la absorción (o cesión) del calor dq .

C_p y C_v =calores específicos a presión y volumen constante, respectivamente. Cuando se mantienen constantes durante la transformación, podemos definirlos mediante las expresiones

$$C_v = \frac{Q_v}{m\Delta T} \quad \text{y} \quad C_p = \frac{Q_p}{m\Delta T}$$

Las expresiones anteriores pueden utilizarse en los cálculos, en los casos que el calor intercambiado, dQ , es utilizado por el sistema para incrementar su temperatura; o sea descartamos aquí la posibilidad de la transformación de ese calor en energía cinética y/o potencial del sistema como un todo. A este calor lo llamaremos "calor sensible", y siempre podrá calcularse mediante las expresiones:

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} mC_p dT \quad \text{y} \quad Q_v = \int_{T_1}^{T_2} mC_v dT$$

Si el calor es utilizado por el sistema para producir un cambio de estado de agregación de un material, o una transformación del material de una forma alotrópica a otra, sin variar la energía cinética y/o potencial del sistema como un todo, lo denominamos "calor latente". Este calor latente se intercambia a temperatura y presión constantes, ya que los cambios de fase ocurren en esas condiciones. La expresión que utilizaremos para su cálculo es:

$$Q = m_i \lambda_i$$

donde: m =masa del material que cambia de estado

λ_i =calor necesario para que la unidad de masa del material i cambie de estado

Si se fija la presión en una atmósfera (1 atm), el calor latente para una

sustancia resulta ser una constante característica para esa sustancia.

En lo que se refiere al cálculo de los valores sensibles debemos agregar que, en general, los calores específicos de las sustancias puras no son constantes, y en todos los casos puede ponérselos como una función de dos variables, habitualmente T y P . Se acuerda, en general, en tabular los calores específicos como función de la temperatura solamente, a "presión cero"; en estas condiciones los calores específicos se calculan mediante ecuaciones empíricas del tipo:

$$C_P^* = a + bT + cT^2$$

o también

$$C_P^* = a' + b'T + c'/T^2$$

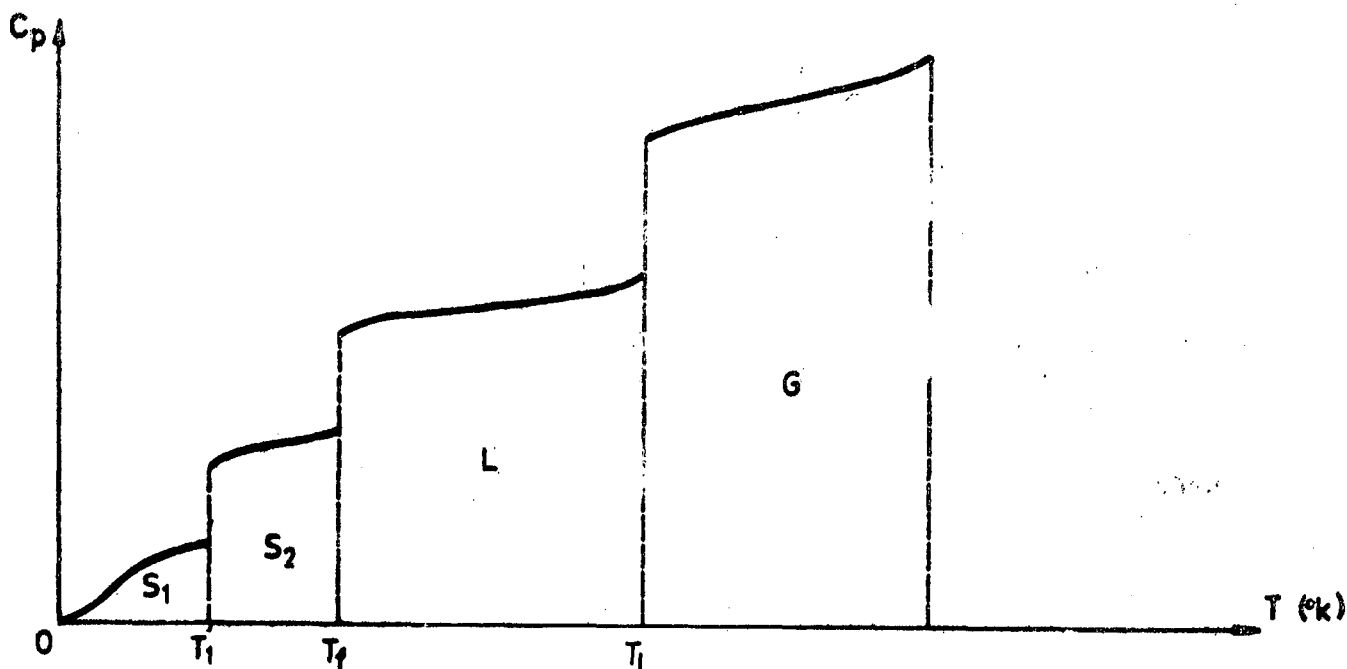
donde los coeficientes a, b, c, a', b', c' son tales que con estas ecuaciones se reproducen bien los datos experimentales de C_P^* .

Dado que el estado sólido y líquido de la materia es muy poco compresible, en comparación con el estado gaseoso, los valores de C_P y C_V de sólidos y líquidos son prácticamente iguales, aún cuando se trabaja en rangos de presiones relativamente elevados. Entonces, en el cálculo de valores intercambiados con líquidos y sólidos puede usarse, con poco error, los datos disponibles de C_V o C_P .

Habitualmente se utilizan en los cálculos los "calores específicos medios". Estos quedan definidos, en el intervalo de temperatura $(T_2 - T_1)$ mediante la expresión:

$$\bar{C}_P^* = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad \text{y} \quad \bar{C}_V^* = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

En general los valores de C_P o C_V para una sustancia pura, en un estado de agregación dado, son funciones continuas de la temperatura dentro del intervalo de T en que dicho estado de agregación es estable. Cuando se produce un cambio en el estado de agregación (ó transición de fase) los calores específicos presentan una discontinuidad. En el siguiente diagrama se representa el C_P en función de la temperatura para un caso general.



en la que se aprecia lo siguiente:

- A 0K el calor específico de todas las sustancias puras cristalinas se anulan. Esto fué comprobado experimentalmente, y luego ratificado teóricamente por Einstein y Debye.
- En el intervalo $(0-T_1)$ es estable el sólido S_1 que será una de las posibles formas alotrópicas en que se pueden presentar las sustancias puras.
- A la temperatura T_1 se produce una transición de fase entre las formas sólidas alotrópicas S_1 y S_2 . Aquí se pone en juego el calor latente de cambio de estado $\lambda_{1 \rightarrow 2}$, y su signo no puede predecirse "a priori". Los calores específicos de las formas alotrópicas C_{p1} y C_{p2} a la temperatura T_1 , son siempre diferentes, no pudiendo predecirse cuál es el mayor.
- La forma alotrópica S_2 es estable entre T_1 y T_f . A la temperatura T_f el sólido funde y está en equilibrio con el líquido L . Aquí el sólido S_2 absorbe el calor latente λ_f y se transforma en líquido. El calor específico del líquido $C_{p(l)}$ es mayor que el C_{p2} del sólido con el que coexiste en equilibrio.
- En el intervalo (T_f-T_e) el $C_{p(l)}$ aumenta, y al llegar a la T_e el líquido ebulle y coexiste en equilibrio con el vapor a esa temperatura. A T_e el líquido absorbe el calor latente de ebullición y se transforma en vapor a T_e .
- El vapor aumenta su $C_{p(v)}$ al ir aumentando su temperatura por encima de T_e .
- El área encerrada por la curva trazada, con el eje de las tempera-

turas representa el calor "sensible" absorbido por la unidad de masa de sustancia pura desde sólido S_1 a 0°K hasta vapor a T_2 . Si a este calor sensible le agregamos el calor latente que se pone en juego en cada transición de fase obtendremos el calor total absorbido Q_T . Este calor total puede calcularse analíticamente, con tal de conocer los valores de C_p en cada uno de los estados y los correspondientes calores latentes, mediante la siguiente expresión general:

$$Q_T = \sum_i \int_{T_{1i}}^{T_{2i}} m C_{p_i} dT + \sum_i m \lambda_i$$

donde:

- i representa todas las formas involucradas en el proceso estudiado
- T_{1i} y T_{2i} es el intervalo de temperatura en que es estable la fase i
- m : es la masa de sustancia sometida a la transformación
- λ_i : es el calor latente de cambio de estado de la sustancia en la fase i .

TABLA A-3. Calores específicos molares de gases en estado ideal†

Constantes para la ecuación $C_p^* = \alpha + \beta T + \gamma T^2$, donde T está en grados Kelvin y C_p^* está en kcal/(mol · °C) o btu/(mol₁₈ · °F).

298 a 1500° K

Compuesto	Fórmula	α	$\beta \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^6$
Parafinas normales:				
Metano.....	CH ₄	3,381	18,044	-4,300
Etano.....	C ₂ H ₆	2,247	38,201	-11,049
Propano.....	C ₃ H ₈	2,410	57,195	-17,533
<i>n</i> -Butano.....	C ₄ H ₁₀	3,844	73,350	-22,655
<i>n</i> -Pentano.....	C ₅ H ₁₂	4,895	90,113	-28,039
<i>n</i> -Hexano.....	C ₆ H ₁₄	6,011	106,746	-33,363
<i>n</i> -Heptano.....	C ₇ H ₁₆	7,094	123,447	-38,719
<i>n</i> -Octano.....	C ₈ H ₁₈	8,163	140,217	-44,127
Incremento por átomo de C sobre 8.....		1,097	16,667	-5,338
Monoolefinas normales (1-alquenos):				
Etileno.....	C ₂ H ₄	2,830	28,601	-8,726
Propileno.....	C ₃ H ₆	3,253	45,116	-13,740
1-Buteno.....	C ₄ H ₈	3,909	62,848	-19,617
1-Penteno.....	C ₅ H ₁₀	5,347	78,990	-24,733
1-Hexeno.....	C ₆ H ₁₂	6,399	95,752	-30,116
1-Hepteno.....	C ₇ H ₁₄	7,488	112,440	-35,462
1-Octeno.....	C ₈ H ₁₆	8,592	129,076	-40,775
Incremento por átomo C sobre 8.....		1,097	16,667	-5,338
Acetaldehído‡.....	C ₂ H ₄ O	3,364	35,722	-12,236
Acetileno.....	C ₂ H ₂	7,331	12,622	-3,889
Amoníaco.....	NH ₃	6,086	8,812	-1,506
Benceno.....	C ₆ H ₆	-0,409	77,621	-26,429
1,3-Butadieno.....	C ₄ H ₆	5,432	53,224	-17,649
Dióxido de carbono.....	CO ₂	6,214	10,396	-3,545
Monóxido de carbono.....	CO	6,410	1,665	-0,196
Cloro.....	Cl ₂	7,576	2,424	-0,965
Ciclohexano.....	C ₆ H ₁₂	-7,701	125,675	-41,584
Alcohol etílico.....	C ₂ H ₆ O	6,990	39,741	-11,926
Hidrógeno.....	H ₂	6,947	-0,200	0,481
Cloruro de hidrógeno.....	HCl	6,732	0,433	0,370
Sulfuro de hidrógeno.....	H ₂ S	6,662	5,134	-0,854
Alcohol metílico.....	CH ₄ O	4,394	24,274	-6,855
Oxido nítrico.....	NO	7,020	-0,370	2,546
Nitrógeno.....	N ₂	6,524	1,250	-0,001
Oxígeno.....	O ₂	6,148	3,102	-0,923
Dióxido de azufre.....	SO ₂	7,116	9,512	3,511
Trióxido de azufre.....	SO ₃	6,077	23,537	-0,687
Tolueno.....	C ₇ H ₈	0,576	93,493	-31,227
Agua.....	H ₂ O	7,256	2,298	0,283

† De J. M. Smith y H. C. van Ness., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 2.ª ed., McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1959.

‡ 298 a 1000° K.

TABLA A-4. Calores específicos molares de sólidos†

Constantes para la ecuación $C_p = a + bT + c/T^2$, donde T está en grados Kelvin y C_p está en kcal/(kmol · °K) o Btu/(mol · °F).

Sólido	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	Intervalo, K
CaO	11,67	1,08	-1,56	298-1800
CaCO ₃	24,98	5,24	-6,20	298-1200
C (grafito)	4,10	1,02	-2,10	298-2300
Cu	5,41	1,50		298-1357
CuO	9,27	4,80		298-1250
Fe (α)	3,37	7,10	0,43	298-1033
FeO	12,38	1,62	-0,38	298-1200
Fe ₂ O ₃	23,36	17,24	-3,08	298-1100
Pt ₂ O ₃	39,92	18,86	-10,01	298-1100
FeS	15,20			298-412
NH ₄ Cl	11,80	32,00		298-458
Na	5,00	5,36		298-371
NaCl	10,98	3,90		298-1073
NaOH	19,2			298-595
S (rómico)	3,58	6,24		298-469

† De J. M. Smith y H. C. van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 2.^a ed., McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1959.

EL ESTADO GASEOSO

EL GAS PERFECTO

De los tres estados de agregación, sólo el estado gaseoso permite una descripción cuantitativa relativamente sencilla, ya que para un sistema gaseoso en equilibrio bastan las propiedades presión, volumen, temperatura y masa para su descripción.

La "ecuación de estado" del sistema es la relación matemática que existe entre los valores de estas cuatro propiedades de un sistema gaseoso. Sólo se necesitan tres de éstas para describir el estado; la cuarta puede calcularse a partir de la ecuación de estado.

Las primeras medidas experimentales fueron llevadas a cabo por Boyle, y sus resultados mostraron que "el volumen de una masa dada de gas resulta ser inversamente proporcional a la presión, a temperatura constante"

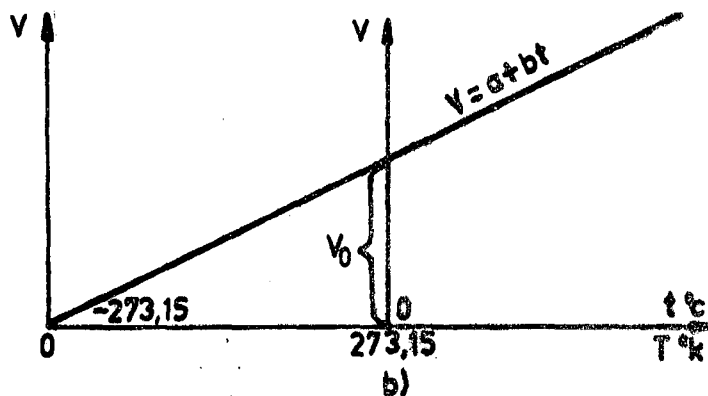
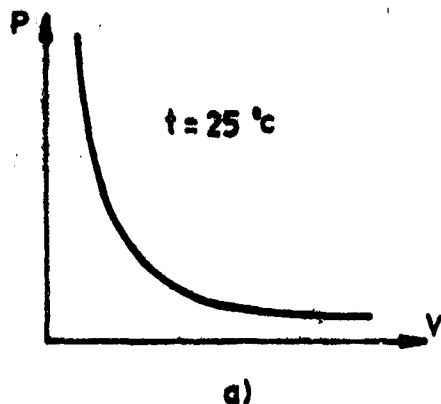
$$V = \frac{C}{P} \text{ o también } PV = C \quad (1)$$

Posterior experimentos de Charles mostraron que la constante es función de la temperatura.

Posterior experimentos de Gay-Lussac mostraron que "a presión constante, el volumen de una masa dada de gas era una función lineal de la temperatura". Lo que puede expresarse mediante la ecuación

$$V = a + bt \quad (2)$$

donde t = temperatura en $^{\circ}\text{C}$, y a y b son constantes



pero $b = \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_P$ de donde $V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_P t$ (3)

Si definimos el coeficiente de expansión térmica a 0°C como $\alpha_0 = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_P$ y reemplazamos en la ecuación anterior, resulta:

$$V = V_0(1 + \alpha_0 t) = V_0 \alpha_0 \left(\frac{1}{\alpha_0} + t \right) \quad (4)$$

lo que es conveniente porque expresa el volumen del gas en función del volumen a cero grados y de una constante, α_0 , que es la misma para todos los gases. Si medimos α_0 a varias presiones encontramos que para todos los gases α_0 se aproxima al mismo valor límite cuando $p \rightarrow 0$. La ecuación anterior sugiere una transformación de coordenadas que sería útil, ya que define una nueva temperatura T en función de la temperatura original, mediante la ecuación

$$T = \frac{1}{\alpha_0} + t \quad (5)$$

esta ecuación define una escala de temperatura de gas ideal. La importancia de la misma reside en que el valor límite de α_0 y por consiguiente $1/\alpha_0$, tiene el mismo valor para todos los gases. Por otra parte α_0 depende de la escala de temperatura usada originalmente para t . Así si t está en grados Fahrenheit $1/\alpha_0 = 459,69^\circ$, y la escala T será la escala absoluta Rankine. Si t está dada en grados Celsius, entonces $1/\alpha_0 = 273,15^\circ$ y T estará dado en la escala absoluta Kelvin.

La expresión (4) se reduce a:

$$V = V_0 \alpha_0 T \quad (6)$$

Por combinación de las leyes de Boyle $PV = C$ y $V = V_0 \alpha_0 T$ se llega a la ecuación de estado de los gases ideales o perfectos.

$$PV = nRT \quad (7)$$

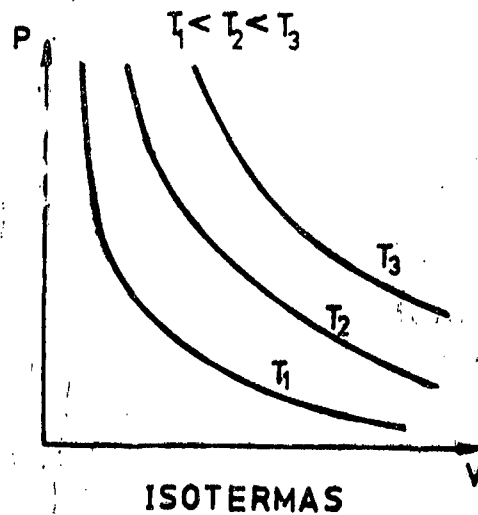
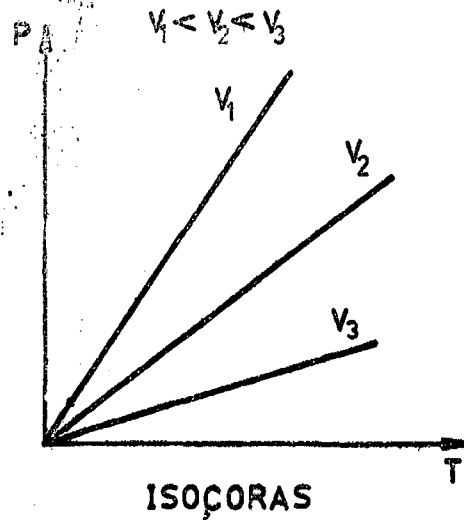
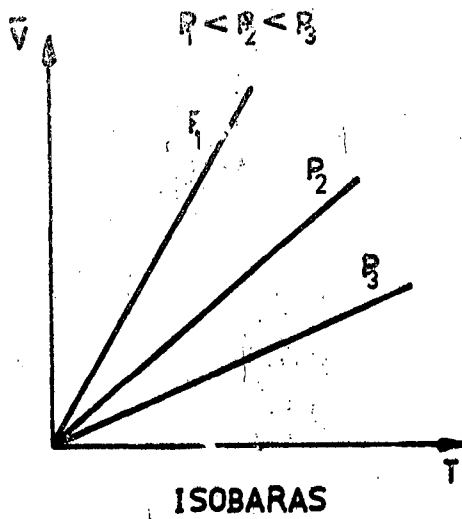
donde P, V, n, T son, respectivamente, la presión, volumen, n° de moles y temperatura absoluta. R es la constante general de los gases, y su valor depende de las unidades de P, V, n y T .

Si la ec. (7) es dividida por n , el N° total de moles, queda:

$$P\bar{V} = RT \quad (8)$$

donde $\bar{V}$ es ahora el volumen molar a la P y T dadas. Vemos entonces que las cuatro variables P, V, n y T quedaron reducidas a 3 P, V y T .

Según sean P, V o T constantes se obtienen las isoberas, isométricas, e isotermas que se dibujan en los siguientes gráficos:



ECUACION DE ESTADO PARA UNA MEZCLA DE GASES:
LEY DE DALTON Y DE AMAGAT

Consideremos una mezcla de gases perfectos, con N° de moles n_1 , n_2 , n_3 , etc. en un recipiente de volumen V y a una temperatura T . Si $n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$, la presión total será:

$$P_t = n_t \frac{RT}{V} \quad (9)$$

definimos ahora la presión parcial de cada gas en la mezcla como la presión que ejercería el gas si estuviese solo en el recipiente de volumen V a la temperatura T . Las presiones parciales $P_1, P_2, P_3, \dots$ estarán dadas por:

$$P_1 = n_1 \frac{RT}{V}, \quad P_2 = n_2 \frac{RT}{V}, \quad P_3 = n_3 \frac{RT}{V}, \quad \dots \text{etc.} \quad (10)$$

y la presión total será la suma de las presiones parciales:

$$P_1 + P_2 + P_3 + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V} \quad (11)$$

de donde:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (12)$$

Por otro lado, si efectuamos la siguiente división P_1/P_t , resulta:

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{n_1 \frac{RT}{V}}{n_t \frac{RT}{V}} = \frac{n_1}{n_t} = x_1 \quad (13)$$

de donde: $P_1 = x_1 P_t$, $P_2 = x_2 P_t$, $P_3 = x_3 P_t$, y en general

$$P_i = x_i P_t \quad (14)$$

donde P_i es la presión parcial del gas cuya fracción molar es x_i .

Por otro lado Amagat define el volumen parcial de un gas en una mezcla como el volumen que ocuparía el gas por sí solo en un recipiente a la temperatura T y presión P . Por lo tanto:

$$V_1 = n_1 \frac{RT}{P}, \quad V_2 = n_2 \frac{RT}{P}, \quad V_3 = n_3 \frac{RT}{P}, \quad \dots \quad (15)$$

Sumando tenemos:

$$V_1 + V_2 + V_3 + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{P} = n_t \frac{RT}{P} = V_t \quad (16)$$

$$\text{entonces: } V_t = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (17)$$

y el cociente

$$\frac{V_1}{V_t} = \frac{n_1 \frac{RT}{P}}{n_t \frac{RT}{P}} = \frac{n_1}{n_t} = x_1 \Rightarrow V_1 = x_1 V_t$$

y en general:

$$V_i = x_i V_t \quad (18)$$

La teoría cinética de los gases introduce un modelo del gas ideal

con el que se llega a deducir la ecuación de estado $PV=RT$. Este modelo se basa en los siguientes postulados básicos:

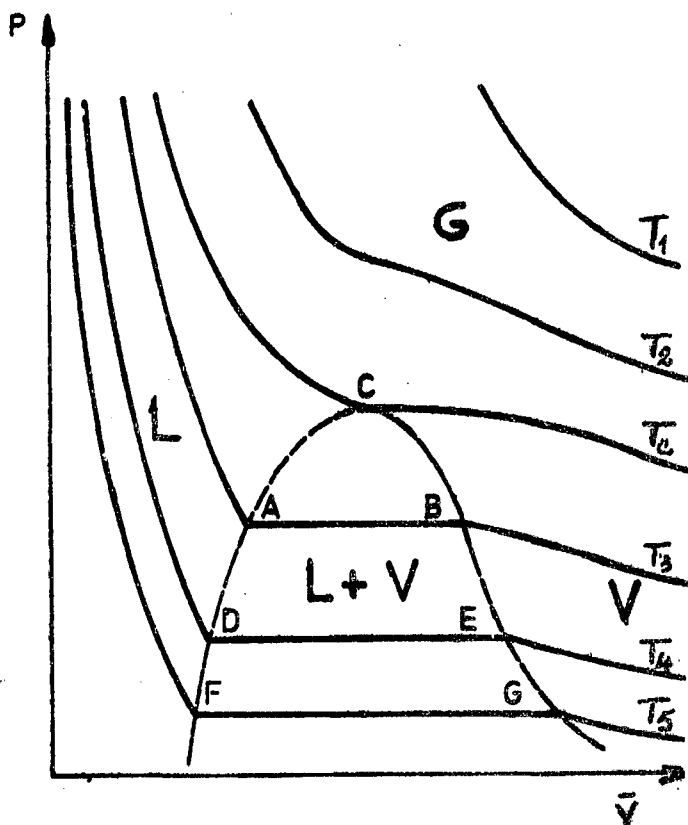
- I — Las partículas que constituyen un gas ideal son puntuales, por lo tanto en todas las condiciones de P y T el tamaño propio de las moléculas es totalmente despreciable.
- II — Los choques entre moléculas, y los de éstas con las paredes del recipiente son totalmente elásticos, lo que implica la no pérdida de cantidad de movimiento.
- III — Las moléculas no experimentan entre sí fuerzas de atracción ni repulsión.

Es evidente que estos postulados no interpretan el comportamiento real de los gases ya que los mismos pueden ser licuados, lo que implica necesariamente la existencia de fuerzas de atracción. Por otro lado, las moléculas presentan volumen propio, y éste no se anula cuando $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$.

Estas y otras observaciones muestran que el comportamiento P, V, T de los gases reales es bastante diferente al observado en los gases ideales. Uno de los diagramas que mejor resume el comportamiento de un componente es el que utiliza las coordenadas presión, volumen específico y, como parámetro adicional la temperatura. Estas tres propiedades determinan completamente el estado del sistema macroscópicamente considerado. Al usar el volumen específico se introduce, indirectamente, la masa.

Cada una de las líneas continuas es una isoterma, y $T_1 > T_2 > T_c > T_3 > T_4 > T_5$. Cada isoterma es monovariante⁵, es decir, sólo podemos fijar una variable adicional para describir cabalmente al sistema. Cuando la isoterma es alta (T_1) adquiere la forma de una hipérbola, y en estas condiciones decimos que el gas real se comporta como el gas ideal.

Al disminuir la temperatura la isoterma se deforma gradualmente hasta llegar a la isoterma correspondiente a la temperatura crítica (T_c), punto c , en que la isoterma presenta un punto de inflexión. El sistema continúa siendo espeso, y es imposible su licuación por simple compresión. Por esta razón T_c recibe el nombre de temperatura crítica.



Debajo de la temperatura crítica todas las isothermas presentan discontinuidades que dan lugar a las secciones horizontales AB, DE y FG, en las que además son isobaras. El lugar geométrico de las discontinuidades está en el interior de la línea segmentada o "campana de Andrews". A la derecha de la línea CBEG y por debajo de la isoterma crítica tenemos vapor recalentado. Dentro de la "campana" tenemos equilibrio líquido-vapor en condiciones de presión y temperatura constantes. A la izquierda de, CADF y por debajo de la isoterma crítica tenemos representado el estado líquido.

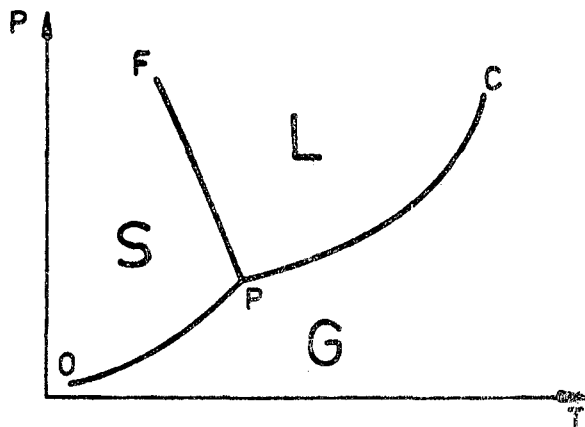
La línea CADF corresponde al líquido saturado, mientras que la línea CBEG corresponde al vapor saturado, sobre ellas se leen los volúmenes específicos del líquido y vapor saturados, respectivamente. En el punto crítico los volúmenes específicos del líquido y del vapor son iguales. Dicho punto es, como todos los puntos dentro de la "campana", invariante; por este motivo los parámetros críticos P_c , V_c y T_c son constantes características de cada componente o sustancia pura.

El hecho de que el punto c corresponde a un punto de inflexión en la isoterma crítica, puede sintetizarse matemáticamente por:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \text{ y } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (19)$$

Un diagrama, en cierta medida equivalente al anterior, es el P-T, del cual representamos el caso más sencillo. En él se representan las presiones y temperaturas de equilibrio correspondientes a los cambios de fase.

La curva PC corresponde a los valores de presión y temperatura en el equilibrio líquido-vapor, por lo que los puntos de dicha curva corresponden a los puntos "dentro de la campana de Andrews". El punto C es el punto crítico, por encima de él no es posible el equilibrio líquido-vapor.

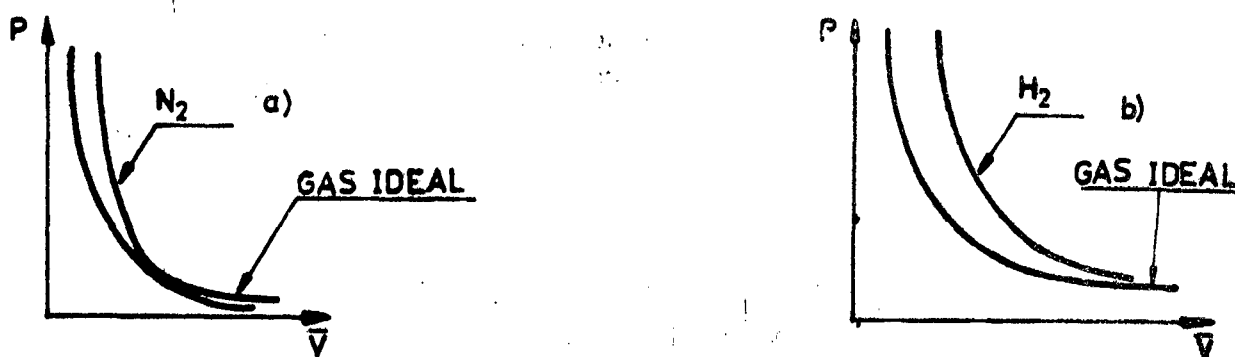


Las curvas restantes representan otras transiciones. La OP representa el equilibrio sólido-vapor, y la PF el equilibrio sólido-líquido. En el punto P tenemos los tres estados sólido-líquido-vapor en equilibrio, y constituye el llamado punto triple. Estos puntos triples son invariantes, y sus valores de P y T son constantes para cada sustancia pura.

ECUACIONES DE ESTADO DE GASES REALES

Si las medidas experimentales de presión, volumen molar y temperatura de un gas no cumplen con la relación $P\bar{V}=RT$, dentro de la precisión de las medidas, decimos que el gas se aparta del comportamiento ideal.

En las figuras siguientes se ilustran los tipos de desviaciones que se presentan habitualmente.

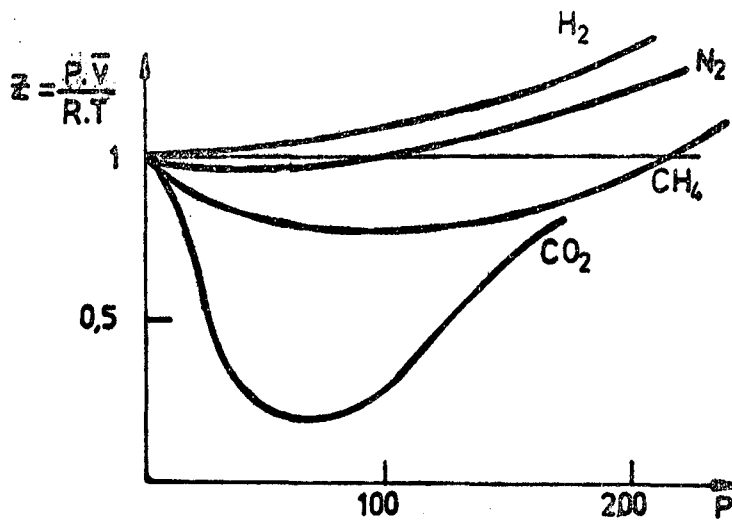


En ambos casos (H_2 y N_2) el gas real coincide con el gas ideal a bajas presiones. Por otra parte, a presiones altas y volúmenes molares bajos la desviación de la idealidad es más notoria. En el gráfico a) se muestra el comportamiento del N_2 en comparación con el gas ideal, y en el b) se muestra la desviación que experimenta el H_2 respecto del gas perfecto.

A fin de exponer más claramente las desviaciones es más conveniente representar el cociente entre el volumen molar observado $\bar{V}$ y el volumen ideal $V_{ideal}=RT/P$. A este cociente $\bar{V}/V_{ideal}$ lo denominamos "factor de compresibilidad" Z .

$$Z = \frac{\bar{V}}{V_{id}} = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (20)$$

Es evidente que para un gas ideal $Z=1$, siendo independiente de la temperatura y la presión. En tanto que para los gases reales Z será una función de la presión y la temperatura $Z=Z(P, T)$. En la figura siguiente representemos Z vs P para varios gases a $0^\circ C$, y también para el gas ideal. Obsérvese que para el H_2 a $0^\circ C$ el valor de Z es mayor que 1 a todas las presiones. En tanto que para los otros gases vemos que hay un intervalo de presión en que $Z < 1$ (presión baja), y luego de un valor dado, diferente para cada gas, Z es mayor que 1.



A fin de poder interpretar estas desviaciones del comportamiento ideal se han propuesto diferentes ecuaciones de estado para los gases reales. De todas ellas, la de Vander Waals admite una justificación teórica de los términos de corrección introducidos. Esta ecuación de estado es:

$$(P + \frac{a}{\bar{V}^2})(\bar{V} - b) = RT \quad (21)$$

donde b es el covolumen de las moléculas del gas real, y físicamente significa, y nos representa, la fracción del volumen del recipiente que es ocupado por las propias moléculas, y que no está disponible para el libre movimiento de las mismas. Esto significa, entonces, reconocer que las moléculas no son puntuales, tal como lo propone la teoría cinética de los gases.

Por otro lado, el término $a/\bar{V}^2$ tiene en cuenta que las moléculas pueden entre sí, experimentar fuerzas de atracción, lo que provocará una disminución de la presión efectiva ejercida por las moléculas.

Mediante esta ecuación de estado podemos encontrar una explicación para las desviaciones del comportamiento ideal observables. Para ello, la ec. de Van der Waals la escribiremos de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (22)$$

pero $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$, entonces

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}} \quad (23)$$

reordenando tenemos: $Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{\bar{V}}} - \frac{a}{RT\bar{V}}$ (24)

a presiones moderadas el término $b/\bar{V} \ll 1$, por lo que podemos desarrollar una serie de potencias $1/(1-b/\bar{V}) = 1 + \frac{b}{\bar{V}} + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^2 + \dots$. Si reemplazamos en (24) y reordenamos tenemos:

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{\bar{V}} + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^2 + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^3 + \dots \quad (25)$$

Con (25) Z queda expresado como una función de la temperatura T y el volumen molar V, sería preferible tenerlo en función de la temperatura y la presión. A presiones muy bajas es posible que Z se pueda expandir mediante la expresión

$$Z = 1 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3 + \dots \quad (26)$$

donde $A_1, A_2, A_3 \dots$ son sólo funciones de la temperatura. Para determinar estos coeficientes recurrimos a la definición de Z y escribimos $1/\bar{V} = P/RTZ$, que al reemplazar en (25) queda:

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RTZ} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \frac{P^2}{Z^2} + \left(\frac{b}{RT}\right)^3 \frac{P^3}{Z^3} + \dots \quad (27)$$

igualando (26) y (27), resulta dividiendo previamente por P:

$$A_1 + A_2 P + \dots = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{RTZ} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \frac{P}{Z^2} + \dots \quad (28)$$

En el límite de $P \rightarrow 0$, $Z \rightarrow 1$, entonces

$$A_1 = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad (29)$$

que es el valor de A_1 .

La ecuación (28) nos queda ahora:

$$A_1 + A_2 P + A_3 P^2 + \dots = A_1 \frac{1}{Z} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \frac{P}{Z^2} + \left(\frac{b}{RT}\right)^3 \frac{P^2}{Z^3} + \dots \quad (29)$$

Si ahora restamos A_1 a ambos miembros, y dividimos por P , luego al resultado se toma límite para $p \rightarrow 0$ (o' $Z \rightarrow 1$), teniendo además en cuenta que por (26) $(Z-1)/p=A_1$. Se tiene:

$$A_2 = \left(\frac{b}{RT} \right)^2 - A_1^2 = \frac{a}{(RT)^3} \left(2b - \frac{a}{RT} \right) \quad (30)$$

Introduciendo este término A_2 en la (26) resulta:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \frac{a}{(RT)^3} \left(2b - \frac{a}{RT} \right) P^2 + \dots \quad (31)$$

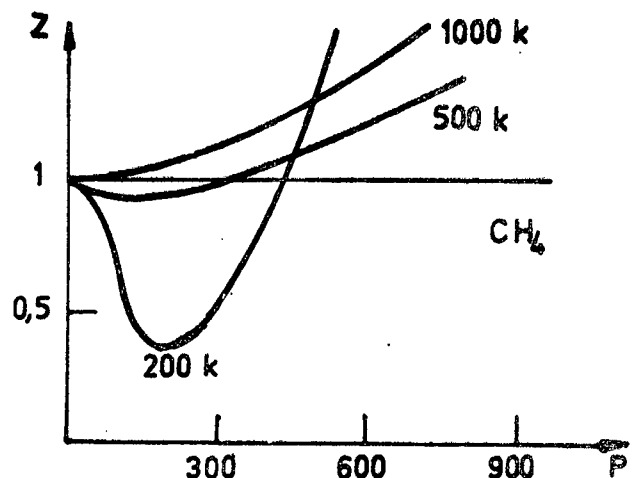
Si el gas real presenta desviaciones negativas con respecto al gas ideal tendrá que ser $\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T < 0$, si por el contrario presenta desviaciones positivas, tendrá que ser $\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T > 0$. Nosotros estamos interesados en el valor de la pendiente a presiones bajas $p \rightarrow 0$, por ello vamos a derivar la (31) y luego tomamos límites para $p \rightarrow 0$.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad (32)$$

Se ve claramente que, si $b > \frac{a}{RT}$ la pendiente es positiva, el efecto de tamaño de las moléculas del gas caracterizarán su comportamiento macroscópico (caso H_2 en el diagrama anterior. Por otra parte, si $b < \frac{a}{RT}$, la pendiente inicial será negativa y los efectos predominantes serán los de atracción molecular, con lo que tendremos desviaciones negativas respecto del gas perfecto.

Veamos ahora que ocurre cuando estudiamos un sólo gas pero a diferentes temperaturas. La ec. (32) muestra que si la temperatura es lo suficientemente baja, el término a/RT será mayor que b , y la pendiente inicial de Z contra P será negativa. A medida que aumenta la temperatura a/RT se hace menor que b y la pendiente inicial de Z será positiva. Llevado a un diagrama Z vs P para el metano se tiene:

La ecuación de Van der Waals representa una mejora importante para el estudio del comportamiento PVT de los gases reales. Para ello ha tenido que efectuar el sacrificio que significa trabajar con constantes a y b que son características para cada gas. En este sentido se ha



perdido la generalidad de la ecuación de estado de los gases ideales $P\bar{V}=RT$.

Existen otras ecuaciones de estado mucho más precisas que la de Van der Waals. Por ejemplo, las de Beattie-Bridgman, que utiliza cinco constantes; y la de Benedict-Webb-Rubin, con ocho constantes. Si bien estas ecuaciones permiten un mejor ajuste de datos experimentales, presentan el inconveniente de que la determinación de las constantes por cada gas se hace muy difícil, y carecen del significado físico de las de Van der Waals.

De todas maneras los ingenieros han preferido mantener la simplicidad de la siguiente ecuación de estado: $P\bar{V}=ZRT$ (33); donde Z es el factor de compresibilidad, y es función de la naturaleza del gas, la presión y la temperatura, como ya vimos.

Esta ecuación de estado es muy utilizada en los cálculos dada su simplicidad y la buena descripción del comportamiento real de los gases.

ESTADO CRÍTICO Y LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Si la ecuación de Van der Waals describe satisfactoriamente el comportamiento de los gases reales, deberá satisfacer las ecuaciones (19) $(\partial P/\partial \bar{V})_T = 0$ y $(\partial^2 P/\partial \bar{V}^2)_T = 0$ por condición de punto de inflexión en el punto crítico.

$$\text{Si } P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (34)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T &= -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c-b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}_c^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T &= \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c-b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

y

$$P_c = \frac{RT_c}{(\bar{V}_c-b)} - \frac{a}{\bar{V}_c^2}$$

De estas tres ecuaciones se puede despejar a , b y R en función de los parámetros críticos, resultando:

$$a = 3 P_c \bar{V}_c^2, \quad b = \frac{1}{3} \bar{V}_c \quad \text{y} \quad R = \frac{8 P_c \bar{V}_c}{3 T_c} \quad (36)$$

Si en la ecuación reemplazamos a , b y R por sus expresiones (36), tendremos

$$P = \frac{8P_c V_c T}{3T_c (\bar{V} - \bar{V}_c/3)} = \frac{3P_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}^2} \quad (37)$$

dividiendo todo por la presión P , tendremos:

$$\frac{P}{P_c} = \frac{8(T/T_c)}{3(\bar{V}/\bar{V}_c) - 1} - \frac{3}{(\bar{V}/\bar{V}_c)^2} \quad (38)$$

Observemos que aparecen ahora los cocientes T/T_c , P/P_c y $\bar{V}/\bar{V}_c$, y desaparecieron las constantes a y b . Ello sugiere utilizar a los cocientes T/T_c , P/P_c y $\bar{V}/\bar{V}_c$ como variables de estado, antes que P , V y T . Podemos entonces efectuar el siguiente reemplazo $P_r = P/P_c$, $T_r = T/T_c$ y $V_r = \bar{V}/\bar{V}_c$, y las llamaremos variables reducidas. Si las reemplazamos en la ec. (38) tendremos:

$$P_r = \frac{8 T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (39)$$

Observemos que el haber eliminado las constantes particulares a y b hemos vuelto a ganar la generalidad perdida, y podemos decir lo siguiente: "Todos los gases en las mismas condiciones de presión reducida P_r y temperatura reducida T_r , ocuparán el mismo volumen reducido V_r ", y decimos entonces que se encuentran en sus "estados correspondientes", este es el enunciado de la "Ley de los estados correspondientes".

Aunque esta ley no es muy exacta tiene una gran importancia en ingeniería, ya que en el rango de presiones y temperaturas en que operan la mayoría de las industrias, la ley goza todavía de precisión suficiente para cálculos ingenieriles.

Con todo la ecuación de estado más utilizada es la de factor de compresibilidad, siempre y cuando la precisión requerida no exija la utilización de las ecuaciones de B-B o B-W-R. Podemos, entonces, expresar el factor de compresibilidad Z en función de las variables reducidas, sin más que reemplazar $P = P_r P_c$, $T = T_r T_c$ y $\bar{V} = \bar{V}_c V_r$ en la ec. (33), dando como resultado:

$$Z = \frac{P_c \bar{V}_c}{R T_c} \frac{P_r \bar{V}_r}{T_r} \quad (40) \quad \text{pero} \quad \frac{P_c \bar{V}_c}{R T_c} = Z_c \quad (41)$$

Ya dijimos anteriormente que los parámetros críticos P_c , T_c y $\bar{V}_c$ son constantes características para cada gas, dado que el punto crítico es un punto invariante en los diagramas de Andrews, entonces Z_c será también una constante para cada sustancia pura. Podemos poner, entonces:

$$Z = Z_c \frac{P_r \cdot \bar{V}_r}{R_r} \quad (42)$$

Esta ecuación sugiere, inmediatamente, que, si la ley de los estados correspondientes se cumple, todos los gases con igual valor de Z_c tengan igual Z para condiciones iguales de los parámetros reducidos. Como se aprecia en la siguiente figura, esta apreciación se cumple satisfactoriamente y las pequeñas desviaciones observadas se deben a que hay una pequeña diferencia entre los Z_c de las sustancias, las que generalmente se encuentra en el rango $0,25 \leq Z_c \leq 0,31$.

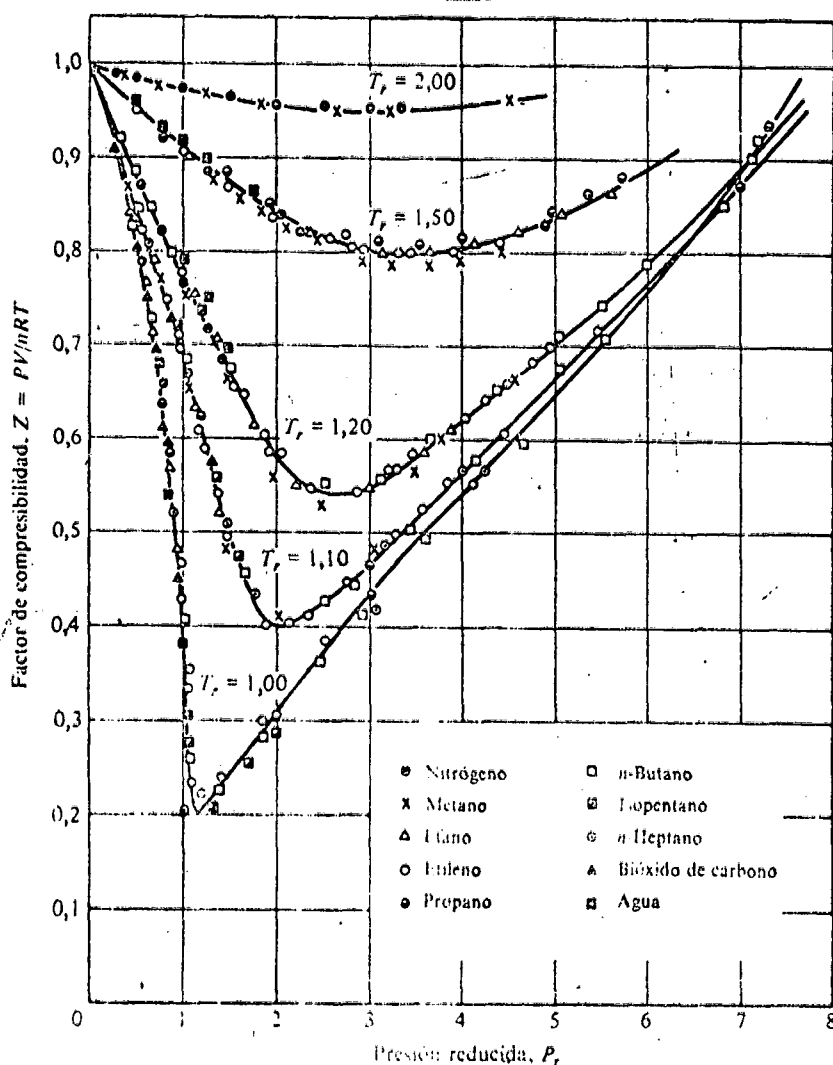


Fig. 10. Compresibilidades de algunos gases en función de la presión y temperatura reducidas. [De *Chemical Soc. Ind. Eng. Chem.*, 38, 803 (1946)]

Dado que un 60% de las sustancias puras conocidas tiene valores de Z_c en el rango $0,26 \leq Z_c \leq 0,28$, Se han construido tablas y diagramas de factores de compresibilidad Z tomando $Z_c=0,27$. Aquí damos una tabla que reúne los valores de factor de compresibilidad Z para presiones reducidas que van desde 0,01 hasta 30, y temperatura reducida comprendida entre 0,50 y 2,00 para $Z_c=0,27$, la corrección por otros valores de Z_c puede suponerse lineal y efectuarse mediante la expresión:

$$Z'(Z_c \neq 0,27) = Z(Z_c=0,27) + D(Z_c-0,27) \quad (43)$$

Podemos entonces utilizar la ecuación de estado $PV=ZRT$, para lo cual necesitamos conocer el valor de Z adecuado. Estos valores de Z se encuentran tabulados en función de los parámetros reducidos P_r y T_r , como se muestra en las tablas que se adjuntan.

El problema que se nos puede plantear puede ser el de calcular: a) P (con datos de V y T), b) V (con datos de P y T) y c) T (con datos de V y P).

- En el caso b) el cálculo es inmediato, ya que con T_c , P_c y Z_c para la sustancia problema se entra en tablas y se obtiene Z , éste es corregido mediante la expresión (43); para luego ser usado en $P=ZRT/V$.
- En el caso a) y c) se hace un poco más dificultoso y debemos iterar utilizando un valor inicial de $P_i=RT/V$ (ideal), caso a), y $T_i=PV/R$ (ideal), caso c). Con estos valores se calculan P_{r_i} y T_{r_i} , que nos permiten entrar en tablas y obtener Z , con este Z calculo $P_i=Z_iRT/V$ (a), y $T_i=PV/Z_iR$ (c). Con estos nuevos P_i y T_i obtengo nuevos parámetros reducidos P_{r_i} y T_{r_i} , obtenemos de tablas nuevos valores de Z y así seguimos hasta los dos últimos valores de P (caso a) y T (caso c) sean sensiblemente iguales.

Es de notar que, dado la generalidad con que se ligan los parámetros medibles, P, V, T a través de Z , en la ecuación de estado $PV=ZRT$ no haya restricción alguna para su aplicación a cualquier estado de agregación de la materia, ya sea sólido, líquido o gaseoso. Las diferencias de comportamiento P, V, T de cada estado se introducirá en la ecuación de estado a través de valores diferentes de Z , el que esperamos sean muy bajos para el estado sólido y líquido (pero compresibles) y mayores para gases y vapores. Esto implica, necesariamente, que durante un cambio de fase se produzca una discontinuidad en los valores de Z , uno diferente para cada fase en equilibrio; por ejemplo, durante una vaporización tenemos en equilibrio un líquido y su vapor con valores de $Z_{P(s)}$ para el líquido saturado y $Z_{V(s)}$ para el vapor saturado. Si se investiga como se modifican los valores de $Z_{L(s)}$ y $Z_{V(s)}$ a temperaturas y presiones crecientes, observamos que se acercan notablemente, hasta llegar a las condiciones críticas P_c y T_c en que tenemos la siguiente relación $Z_{L(s)} = Z_{V(s)} = Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c}$.

Tabla 2-3†

Factores de compresibilidad de gases y líquidos puros de $z_c = 0.27$

T_r T_c T_b	$p_r = 0.01$			$p_r = 0.05$			$p_r = 0.10$			$p_r = 0.2$			$p_r = 0.3$		
	D_b	0.50 0.935 0.002	D_a	D_b	0.600 0.942 0.009	D_a	D_b	0.740 0.933 0.015	D_a	D_b	0.804 0.933 0.030	D_a	D_b	0.847 0.783 0.045	D_a
		z			z			z			z			z	
0.50	0.01	0.002	0.01	0.05	0.009	0.07	0.11	0.0184	0.14	0.22	0.0367	0.27	0.35	0.0551	0.40
0.60	0.20	0.990	0.02	0.05	0.008	0.07	0.10	0.0164	0.12	0.20	0.0322	0.25	0.31	0.0491	0.37
0.70	0.07	0.992	0.02	0.33	0.943	0.35	0.09	0.0152	0.12	0.19	0.0304	0.23	0.29	0.0456	0.34
0.80	0.01	0.993	0.02	0.13	0.960	0.18	0.28	0.920	0.40	0.18	0.0205	0.20	0.23	0.0441	0.31
0.90	0.01	0.994	0.02	0.07	0.973	0.10	0.14	0.947	0.20	0.28	0.890	0.36	0.44	0.825	0.50
0.92	0.01	0.995	0.02	0.07	0.975	0.10	0.13	0.951	0.19	0.26	0.900	0.34	0.40	0.840	0.47
0.94	0.01	0.995	0.02	0.06	0.977	0.10	0.12	0.954	0.18	0.24	0.904	0.33	0.37	0.854	0.44
0.96	0.01	0.995	0.02	0.05	0.978	0.09	0.11	0.958	0.17	0.22	0.915	0.30	0.33	0.868	0.40
0.98	0.01	0.996	0.02	0.05	0.980	0.09	0.10	0.961	0.16	0.21	0.921	0.28	0.31	0.879	0.37
1.00	0.01	0.996	0.02	0.04	0.982	0.09	0.10	0.964	0.15	0.21	0.927	0.24	0.28	0.889	0.34
1.01	0.01	0.996	0.02	0.04	0.983	0.08	0.10	0.966	0.15	0.20	0.930	0.24	0.26	0.894	0.33
1.02	0.01	0.996	0.02	0.04	0.983	0.08	0.10	0.967	0.15	0.19	0.933	0.23	0.25	0.897	0.34
1.03	0.01	0.996	0.02	0.04	0.984	0.08	0.09	0.968	0.14	0.18	0.935	0.22	0.24	0.902	0.32
1.04	0.01	0.996	0.02	0.04	0.985	0.08	0.09	0.970	0.14	0.18	0.938	0.21	0.24	0.905	0.29
1.05	0.00	0.996	0.02	0.04	0.985	0.08	0.08	0.971	0.14	0.17	0.940	0.20	0.23	0.909	0.28
1.06	0.00	0.996	0.02	0.04	0.986	0.08	0.08	0.972	0.14	0.17	0.942	0.20	0.22	0.913	0.26
1.07	0.00	0.996	0.02	0.04	0.986	0.07	0.08	0.973	0.14	0.16	0.944	0.19	0.21	0.916	0.25
1.08	0.00	0.996	0.02	0.04	0.987	0.07	0.08	0.974	0.13	0.16	0.946	0.18	0.20	0.918	0.24
1.09	0.00	0.997	0.01	0.04	0.987	0.07	0.07	0.975	0.12	0.15	0.948	0.17	0.19	0.922	0.24
1.10	0.00	0.997	0.01	0.04	0.988	0.07	0.07	0.976	0.12	0.14	0.950	0.17	0.18	0.924	0.21
1.12	0.00	0.997	0.01	0.04	0.988	0.06	0.06	0.977	0.12	0.13	0.953	0.16	0.17	0.928	0.20
1.14	0.00	0.997	0.01	0.03	0.989	0.06	0.06	0.979	0.11	0.12	0.956	0.14	0.16	0.933	0.19
1.16	0.00	0.997	0.01	0.03	0.990	0.05	0.06	0.980	0.09	0.12	0.960	0.13	0.14	0.937	0.16
1.18	0.00	0.997	0.01	0.03	0.991	0.04	0.06	0.982	0.09	0.12	0.962	0.12	0.12	0.942	0.15
1.20	0.00	0.998	0.01	0.03	0.991	0.03	0.06	0.983	0.07	0.09	0.965	0.10	0.11	0.945	0.13
1.30	0.00	0.998	0.01	0.03	0.993	0.02	0.04	0.987	0.05	0.07	0.974	0.08	0.07	0.960	0.10
1.40	0.00	0.998	0.00	0.02	0.995	0.01	0.03	0.990	0.03	0.05	0.982	0.05	0.06	0.971	0.07
1.50	0.00	0.999	0.00	0.01	0.995	0.01	0.01	0.991	0.02	0.03	0.986	0.03	0.02	0.980	0.04
1.60	0.00	0.999	0.00	0.01	0.996	0.00	0.00	0.992	0.00	0.01	0.988	0.02	0.01	0.980	0.02
1.70	0.00	0.999	0.00	0.00	0.996	0.00	0.00	0.992	0.00	0.00	0.989	0.01	0.00	0.989	0.01
1.80	0.00	0.999	0.00	0.00	0.996	0.00	0.00	0.993	0.00	0.00	0.991	0.01	0.00	0.991	0.01
1.90	0.00	1.000	0.00	0.00	0.996	0.00	0.00	0.993	0.00	0.00	0.992	0.00	0.00	0.992	0.00
2.00	0.00	1.000	0.00	0.00	0.997	0.00	0.00	0.994	0.00	0.00	0.994	0.00	0.00	0.995	0.00

T_r T_c T_b	$p_r = 0.4$			$p_r = 0.5$			$p_r = 0.6$			$p_r = 0.7$			$p_r = 0.8$		
	D_b	0.879 0.738 0.060	D_a	D_b	0.909 0.693 0.077	D_a	D_b	0.929 0.641 0.096	D_a	D_b	0.950 0.583 0.114	D_a	D_b	0.967 0.519 0.136	D_a
		z			z			z			z			z	
0.50	0.46	0.0734	0.53	0.67	0.0918	0.66	0.70	0.110	0.81	0.81	0.128	0.96	0.83	0.147	1.07
0.60	0.41	0.0634	0.49	0.52	0.0817	0.60	0.63	0.0980	0.71	0.74	0.113	0.82	0.84	0.130	0.95
0.70	0.39	0.0905	0.45	0.49	0.0758	0.55	0.59	0.0906	0.65	0.69	0.106	0.77	0.79	0.121	0.89
0.80	0.37	0.0588	0.40	0.47	0.0735	0.52	0.57	0.0879	0.62	0.66	0.102	0.73	0.76	0.116	0.85
0.90	0.33	0.763	0.63	0.45	0.0761	0.50	0.55	0.0908	0.60	0.64	0.105	0.71	0.74	0.120	0.82
0.92	0.30	0.783	0.59	0.81	0.710	0.70	0.55	0.0920	0.60	0.65	0.108	0.70	0.74	0.122	0.82
0.94	0.30	0.800	0.55	0.63	0.735	0.64	0.77	0.680	0.73	0.65	0.111	0.70	0.74	0.126	0.82
0.96	0.44	0.817	0.51	0.53	0.760	0.59	0.05	0.700	0.67	0.75	0.613	0.76	0.76	0.133	0.82
0.98	0.39	0.832	0.47	0.46	0.781	0.54	0.54	0.729	0.62	0.62	0.665	0.68	0.70	0.580	0.79
1.00	0.34	0.845	0.42	0.41	0.800	0.48	0.47	0.755	0.54	0.52	0.704	0.60	0.60	0.636	0.65
1.01	0.33	0.852	0.42	0.38	0.809	0.47	0.44	0.765	0.51	0.50	0.718	0.56	0.55	0.659	0.61
1.02	0.30	0.858	0.39	0.36	0.817	0.44	0.41	0.775	0.48	0.45	0.732	0.52	0.50	0.678	0.56
1.03	0.29	0.863	0.37	0.34	0.825	0.42	0.38	0.786	0.46	0.42	0.745	0.50	0.46	0.696	0.54
1.04	0.28	0.869	0.34	0.32	0.832	0.38	0.35	0.794	0.40	0.39	0.755	0.44	0.43	0.710	0.46
1.05	0.27	0.873	0.30	0.30	0.838	0.33	0.33	0.802	0.35	0.36	0.765	0.38	0.39	0.723	0.59
1.06	0.26	0.878	0.29	0.29	0.845	0.32	0.31	0.810	0.33	0.34	0.773	0.35	0.35	0.735	0.56
1.07	0.25	0.883	0.27	0.27	0.850	0.28	0.29	0.817	0.30	0.32	0.781	0.31	0.33	0.745	0.53
1.08	0.24	0.886	0.26	0.26	0.856	0.27	0.28	0.824	0.28	0.30	0.790	0.28	0.31	0.755	0.50
1.09	0.22	0.890	0.25	0.24	0.862	0.25	0.26	0.830	0.25	0.23	0.798	0.25	0.28	0.764	0.45
1.10	0.21	0.894	0.22	0.23	0.867	0.22	0.24	0.836	0.22	0.25	0.805	0.22	0.25	0.773	0.53
1.12	0.19	0.900	0.20	0.21	0.876	0.20	0.21	0.843	0.20	0.22	0.818	0.20	0.22	0.789	0.50
1.14	0.18	0.907	0.20	0.18	0.884	0.20	0.19	0.859	0.20	0.19	0.830	0.20	0.19	0.803	0.50
1.16	0.15	0.913	0.19	0.16	0.891	0.20	0.17	0.868	0.20	0.17	0.842	0.20	0.17	0.816	0.48
1.18	0.13	0.918	0.16	0.14	0.898	0.17	0.15	0.877	0.18	0.15	0.852	0.18	0.15	0.830	0.47
1.20	0.12	0.924	0.15	0.13	0.905	0.15	0.13	0.885	0.15	0.14	0.862	0.14	0.14	0.841	0.45
1.30	0.09	0.944	0.11	0.10	0.931	0.11	0.10	0.916	0.11	0.10	0.900	0.11	0.10	0.888	0.42
1.40	0.05	0.959	0.05	0.07	0.949	0.08	0.07	0.937	0.09	0.07	0.928	0.09	0.07	0.920	0.40
1.50	0.04	0.970	0.03	0.04	0.963	0.06	0.05	0.952	0.07	0.05	0.948	0.07	0.05	0.945	0.37
1.60	0.02	0.978	0.03	0.02	0.972	0.03	0.03	0.965	0.05	0.03	0.964	0.05	0.03	0.960	0.36
1.70	0.01	0.983	0.02	0.01	0.980	0.03	0.02	0.974	0.03	0.02	0.974	0.03	0.02	0.970	0.34
1.80	0.00	0.987	0.02	0.00	0.985	0.02	0.01	0.982	0.02	0.01	0.982	0.02	0.01	0.980	0.32
1.90	0.00	0.991	0.01	0.00	0.989	0.01	0.00	0.987	0.01	0.00	0.987	0.01	0.00	0.987	0.32
2.00	0.00	0.994	0.00	0.00	0.993	0.00	0.00	0.992	0.01	0.00	0.992	0.01	0.00	0.989	0.32

† Tomada del volumen II de *Chemical Process Principles* de Hougén, O. A.; Watson, K. M., y Ragatz, R. A.; con autorización de J. Wiley and Sons. Copyright 1959.

Nota.—Por razones tipográficas se ha conservado en esta tabla la notación decimal inglesa del volumen mencionado.

Tabla 2-37 (continuación)
Factores de compresibilidad de gases y líquidos puros de $z_c = 0.27$

T_r z_c	$p_r = 0.5$			$p_r = 1.0$			$p_r = 1.5$			$p_r = 1.1$			$p_r = 1.2$		
	D_0	z		D_0	z		D_0	z		D_0	z		D_0	z	
		0.854 0.443 0.164	D_0		1.000 0.270 0.270	D_0		z	D_0		z	D_0		z	D_0
0.50	1.05	0.165	1.20	1.17	0.183	1.35	1.22	0.192	1.40	1.28	0.201	1.43	1.40	0.220	1.62
0.60	0.95	0.147	1.05	1.05	0.163	1.17	1.11	0.171	1.23	1.16	0.179	1.28	1.27	0.195	1.50
0.70	0.90	0.140	0.90	1.00	0.151	1.10	1.05	0.168	1.15	1.10	0.165	1.20	1.20	0.180	1.30
0.80	0.86	0.131	0.95	0.95	0.145	1.05	1.00	0.152	1.10	1.05	0.150	1.15	1.15	0.173	1.25
0.90	0.83	0.134	0.92	0.92	0.148	1.02	0.97	0.155	1.07	1.01	0.162	1.11	1.10	0.176	1.20
0.92	0.83	0.137	0.92	0.92	0.151	1.02	0.97	0.152	1.06	1.01	0.163	1.11	1.10	0.179	1.19
0.94	0.83	0.141	0.92	0.93	0.155	1.01	0.98	0.162	1.06	1.01	0.160	1.10	1.10	0.183	1.18
0.96	0.85	0.147	0.92	0.94	0.161	1.01	0.99	0.163	1.05	1.03	0.176	1.09	1.13	0.189	1.17
0.98	0.87	0.161	0.92	0.97	0.174	1.00	1.02	0.182	1.05	1.07	0.180	1.09	1.16	0.202	1.16
1.00	0.70	0.520	0.82	1.00	0.270	1.00	1.06	0.230	1.05	1.14	0.224	1.09	1.20	0.220	1.16
1.01	0.60	0.508	0.68	0.65	0.424	0.75	0.67	0.365	0.70	0.68	0.250	0.83	0.70	0.242	0.88
1.02	0.55	0.600	0.62	0.58	0.509	0.67	0.59	0.447	0.70	0.60	0.374	0.73	0.60	0.295	0.77
1.03	0.49	0.627	0.57	0.51	0.555	0.60	0.52	0.505	0.62	0.52	0.401	0.63	0.52	0.369	0.66
1.04	0.44	0.642	0.49	0.45	0.585	0.51	0.45	0.540	0.53	0.45	0.405	0.54	0.45	0.422	0.56
1.05	0.40	0.670	0.41	0.41	0.611	0.43	0.41	0.577	0.44	0.41	0.541	0.45	0.41	0.478	0.46
1.06	0.37	0.687	0.38	0.38	0.633	0.39	0.38	0.603	0.40	0.38	0.568	0.40	0.38	0.517	0.40
1.07	0.34	0.700	0.34	0.35	0.654	0.35	0.35	0.627	0.35	0.35	0.594	0.35	0.35	0.548	0.36
1.08	0.32	0.715	0.29	0.32	0.671	0.30	0.32	0.647	0.30	0.32	0.616	0.30	0.32	0.573	0.30
1.09	0.28	0.726	0.25	0.28	0.686	0.25	0.28	0.662	0.25	0.28	0.637	0.25	0.28	0.600	0.25
1.10	0.25	0.738	0.23	0.25	0.700	0.23	0.25	0.678	0.23	0.25	0.655	0.23	0.25	0.620	0.23
1.12	0.22	0.750	0.21	0.22	0.723	0.21	0.22	0.704	0.21	0.22	0.680	0.21	0.22	0.654	0.21
1.14	0.19	0.773	0.20	0.19	0.745	0.20	0.19	0.731	0.20	0.19	0.712	0.20	0.19	0.683	0.20
1.16	0.18	0.790	0.18	0.18	0.764	0.18	0.18	0.750	0.18	0.18	0.735	0.18	0.18	0.707	0.20
1.18	0.17	0.805	0.17	0.17	0.780	0.17	0.17	0.771	0.17	0.17	0.756	0.17	0.17	0.730	0.18
1.20	0.15	0.818	0.15	0.15	0.795	0.15	0.15	0.787	0.15	0.15	0.775	0.15	0.15	0.751	0.15
1.30	0.11	0.874	0.12	0.11	0.857	0.12	0.11	0.840	0.12	0.11	0.841	0.13	0.11	0.827	0.13
1.40	0.07	0.912	0.10	0.07	0.899	0.10	0.07	0.890	0.10	0.07	0.888	0.10	0.07	0.875	0.10
1.50	0.05	0.938	0.08	0.05	0.927	0.08	0.05	0.922	0.08	0.05	0.918	0.08	0.05	0.911	0.08
1.60	0.03	0.955	0.06	0.03	0.948	0.07	0.03	0.944	0.07	0.03	0.940	0.06	0.03	0.935	0.06
1.70	0.01	0.968	0.04	0.02	0.964	0.05	0.02	0.958	0.05	0.03	0.950	0.06	0.03	0.951	0.07
1.80	0.00	0.978	0.03	0.00	0.974	0.03	0.00	0.968	0.04	0.00	0.968	0.05	0.02	0.963	0.06
1.90	0.00	0.985	0.02	0.00	0.983	0.02	0.00	0.978	0.02	0.00	0.978	0.03	0.01	0.974	0.05
2.00	0.00	0.990	0.02	0.00	0.988	0.02	0.00	0.980	0.02	0.00	0.984	0.03	0.01	0.981	0.03

T_r	$p_r = 1.4$ z	$p_r = 1.6$ z	$p_r = 1.8$ z	$p_r = 2.0$ z	$p_r = 4.0$ z	$p_r = 6.0$ z	$p_r = 8.0$ z	$p_r = 10.0$ z	$p_r = 20.0$ z	$p_r = 30.0$ z
0.50	0.256	0.293	0.320	0.365	0.720	1.083	1.439	1.791	3.551	5.28
0.60	0.227	0.259	0.291	0.323	0.640	0.952	1.262	1.598	3.098	4.59
0.70	0.210	0.239	0.268	0.297	0.584	0.862	1.139	1.413	2.760	4.08
0.80	0.201	0.220	0.257	0.284	0.549	0.804	1.056	1.305	2.525	3.70
0.90	0.203	0.230	0.257	0.283	0.532	0.768	1.065	1.283	2.341	3.40
0.92	0.206	0.233	0.259	0.284	0.530	0.763	1.067	1.222	2.310	3.35
0.94	0.210	0.237	0.262	0.287	0.530	0.760	1.061	1.201	2.278	3.30
0.96	0.217	0.242	0.267	0.291	0.531	0.757	1.065	1.202	2.250	3.25
0.98	0.228	0.253	0.276	0.298	0.532	0.755	1.060	1.195	2.224	3.20
1.00	0.234	0.254	0.279	0.306	0.535	0.756	1.065	1.193	2.200	3.15
1.01	0.246	0.262	0.287	0.312	0.538	0.757	1.074	1.188	2.188	3.14
1.02	0.264	0.276	0.296	0.318	0.540	0.758	1.073	1.184	2.175	3.11
1.03	0.288	0.289	0.307	0.326	0.543	0.759	1.072	1.181	2.164	3.08
1.04	0.323	0.305	0.317	0.333	0.546	0.760	1.072	1.177	2.153	3.06
1.05	0.366	0.323	0.332	0.341	0.548	0.761	1.072	1.174	2.142	3.04
1.06	0.403	0.347	0.347	0.351	0.552	0.762	1.071	1.171	2.130	3.02
1.07	0.438	0.370	0.365	0.361	0.554	0.763	1.070	1.168	2.119	3.00
1.08	0.472	0.396	0.380	0.372	0.558	0.764	1.070	1.165	2.109	2.96
1.09	0.507	0.424	0.398	0.386	0.562	0.766	1.070	1.162	2.098	2.95
1.10	0.534	0.455	0.410	0.400	0.565	0.768	1.070	1.160	2.088	2.93
1.12	0.577	0.505	0.454	0.432	0.572	0.772	1.070	1.156	2.068	2.89
1.14	0.615	0.549	0.494	0.466	0.581	0.776	1.070	1.153	2.049	2.85
1.16	0.647	0.588	0.510	0.503	0.589	0.780	1.072	1.151	2.030	2.81
1.18	0.677	0.622	0.533	0.542	0.599	0.786	1.073	1.150	2.013	2.78
1.20	0.705	0.653	0.560	0.573	0.609	0.792	1.075	1.148	1.995	2.74
1.30	0.795	0.768	0.742	0.716	0.687	0.824	1.084	1.144	1.921	2.63
1.40	0.855	0.837	0.819	0.801	0.763	0.863	1.096	1.144	1.862	2.56
1.50	0.894	0.882	0.860	0.852	0.803	0.893	1.012	1.146	1.818	2.49
1.60	0.923	0.914	0.904	0.888	0.832	0.918	1.028	1.150	1.790	2.44
1.70	0.945	0.934	0.929	0.915	0.843	0.940	1.041	1.154	1.767	2.39
1.80	0.960	0.950	0.946	0.935	0.859	0.960	1.052	1.156	1.744	2.33
1.90	0.972	0.965	0.960	0.952	0.874	0.977	1.061	1.158	1.714	2.29
2.00	0.979	0.974	0.971	0.966	0.887	0.993	1.070	1.160	1.691	2.24
3.00	1.000	0.997	0.995	0.990	0.990	1.008	1.068	1.130	1.560	1.84
4.00	1.000	1.000	0.997	0.992	1.000	1.014	1.065	1.120	1.460	1.66
6.00	1.004	1.003	1.000	1.000	1.013	1.024	1.084	1.100	1.300	1.50
8.00	1.008	1.008	1.005	1.005	1.016	1.030	1.093	1.085	1.250	1.40
10.00	1.010	1.010	1.008	1.010	1.019	1.035	1.092	1.080	1.165	1.30
15.00	1.020	1.020	1.020	1.020	1.030	1.045	1.091	1.070	1.140	1.20

† Tomada del volumen II de *Chemical Process Principles* de Hougen, O. A.; Watson, K. M., y Ragatz, R. A.; con autorización de Wiley and Sons. Copyright 1959.

Nota. — Por razones tipográficas se ha conservado en esta tabla la notación decimal inglesa del volumen mencionado.

PROPIEDADES OBSERVABLES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

Tabla 2-4†
Constantes críticas de varios fluidos

	z_c	T_c , °K	p_c , atm
Acetileno.....	0,274	309	61,6
Acetona.....	0,237	509	46,6
Acido acético.....	0,200	595	57,1
Acido clorhídrico.....	0,266	325	81,5
Acido sulfhídrico.....	0,284	374	88,9
Agua.....	0,23	647	218
Amoniaco.....	0,242	406	111
Anhídrido carbónico.....	0,276	304	72,9
Anhídrido sulfúrico.....	0,262	491	83,8
Anhídrido sulfuroso.....	0,268	431	77,8
Benceno.....	0,274	562	48,6
Bromo.....	0,307	584	102
Butano normal.....	0,274	425	37,5
Ciclohexano.....	0,271	553	40,0
Cloro.....	0,276	417	76,1
Cloruro de metilo.....	0,276	416	65,9
Etano.....	0,284	306	48,2
Etanol.....	0,249	516	63,0
Eter etílico.....	0,261	467	35,6
Etileno.....	0,268	282	50,0
Helio.....	0,300	5,3	2,26
Heptano normal.....	0,260	540	27,0
Hexano normal.....	0,264	508	29,9
Hidrógeno.....	0,304	33,3	12,8
Isobutano.....	0,282	408	36,0
Isopentano.....	0,268	461	32,9
Metano.....	0,290	191	45,8
Metanol.....	0,220	513	78,5
Monóxido de carbono.....	0,294	133	34,5
Neón.....	0,307	44,5	26,9
Neopentano.....	0,268	434	31,6
Nitrógeno.....	0,291	126	33,5
Octano normal.....	0,258	569	24,6
Oxido de etileno.....	0,25	468	71,0
Oxido nítrico.....	0,25	180	64
Oxido nitroso.....	0,271	310	71,7
Oxígeno.....	0,29	155	50,1
Pentano normal.....	0,268	470	33,3
Propano.....	0,276	370	42,0
Propileno.....	0,276	365	45,6
Tolueno.....	0,27	594	41,6

† Cantidades seleccionadas de Kobe, K. A., y Lynn, Jr., R. E., *Chem. Rev.*, 52, 117 (1953).

MEZCLA DE GASES REALES: DALTON-AMAGAT Y METODO PSEUDO-CRITICO

La ley de Dalton es aún aplicable a mezclas de gases reales, con un margen de error relativamente pequeño si se trabajan con presiones dentro del rango de 0 a 50 atmósferas, por encima de este valor las desviaciones son ya notables y no pueden despreciarse.

Podemos poner que:

$$P_t = n_t Z_m \frac{RT}{V} \quad (44)$$

donde: P_t = presión total de la mezcla, n_t = N° de los moles totales en la mezcla y Z_m = factor de compresibilidad de la mezcla, globalmente considerado.

Las presiones parciales de cada gas, cuando él sólo ocupa el recipiente de la mezcla y la misma temperatura de la mezcla será:

$$P_1 = n_1 Z_1 \frac{RT}{V}, \quad P_2 = n_2 Z_2 \frac{RT}{V}, \quad P_3 = n_3 Z_3 \frac{RT}{V}, \quad \dots \quad (45)$$

y la suma de las presiones parciales deberá ser igual a la presión total

$$n_1 Z_1 \frac{RT}{V} + n_2 Z_2 \frac{RT}{V} + n_3 Z_3 \frac{RT}{V} + \dots = n_t Z_m \frac{RT}{V} \quad (46)$$

simplificando RT/V en ambos miembros, resulta:

$$n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + n_3 Z_3 + \dots = n_t Z_m \quad (47)$$

de donde:

$$Z_m = \frac{n_1}{n_t} Z_1 + \frac{n_2}{n_t} Z_2 + \frac{n_3}{n_t} Z_3 + \dots = x_1 Z_1 + x_2 Z_2 + x_3 Z_3 + \dots$$

o sea:

$$Z_m = x_1 Z_1 + x_2 Z_2 + x_3 Z_3 + \dots = \sum_i x_i Z_i \quad (48)$$

donde:

x_i = fracción molar del componente i en la mezcla
 Z_i = factor de compresibilidad del componente i calculado a la presión parcial del componente i , P_i , y a la temperatura de la mezcla.

Por otro lado, de (44) y (45) tenemos que:

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{n_1 Z_1}{n_t Z_m} = x_1 \frac{Z_1}{Z_m} \quad \text{entonces} \quad P_1 = x_1 \frac{Z_1}{Z_m} P_t$$

Generalizando, obtenemos que las presiones parciales de los componentes i de la mezcla están dados por:

$$P_i = x_i \frac{Z_i}{Z_m} P_t \quad (49)$$

De la misma manera, podemos aplicar la Ley de Amagat a la mezcla de gases reales, observando buena concordancia con los datos experimentales cuando se trabaja en rangos de presiones mayores que 300 atmósferas. Podemos poner, entonces:

$$V_t = n_t Z_m \frac{RT}{P} \quad (50)$$

donde V_t = volumen total de la mezcla

Por otro lado, los volúmenes parciales serán:

$$V_1 = n_1 Z_1 \frac{RT}{P}, \quad V_2 = n_2 Z_2 \frac{RT}{P}, \quad V_3 = n_3 Z_3 \frac{RT}{P}, \quad \text{etc.} \quad (51)$$

Su suma nos dará el volumen total, V_t :

$$n_1 Z_1 \frac{RT}{P} + n_2 Z_2 \frac{RT}{P} + n_3 Z_3 \frac{RT}{P} + \dots = n_t Z_m \frac{RT}{P} \quad (52)$$

Simplificando el factor RT/P queda:

$$n_t Z_m = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + n_3 Z_3 + \dots \quad (53)$$

y

$$Z_m = \frac{n_1}{n_t} Z_1 + \frac{n_2}{n_t} Z_2 + \frac{n_3}{n_t} Z_3 + \dots = x_1 Z_1 + x_2 Z_2 + x_3 Z_3 + \dots$$

generalizando:

$$Z_m = \sum x_i Z_i \quad (54)$$

donde x_i =fracción molar del componente i , Z_i =factor de compresibilidad del componente i obtenido a las condiciones de presión y temperatura de la mezcla.

Por otro lado, el volumen parcial del componente i será:

$$\frac{V_i'}{V_m} = \frac{n_i Z_i RT/P}{n_t Z_m RT/P} = x_i \frac{Z_i}{Z_m} \Rightarrow V_i' = x_i \frac{Z_i}{Z_m} V_t \quad (55)$$

Dado que "en los estados correspondientes" todos los gases presentan un comportamiento similar en lo que hace a las variables P_r, V_r, T_r ; sería de esperar que una mezcla de los mismos se comportara como un componente puro, si de alguna manera se puede obtener sus variables reducidas P_r, T_r, V_r . Esto plantea el problema de asignar a cada mezcla sus parámetros críticos P_c, T_c y V_c . Esto se resuelve adoptando la "regla de Kay", el que propone que los parámetros críticos de las mezclas pueden obtenerse como una combinación lineal de los parámetros críticos de los componentes de la misma, es decir:

$$T_{sc} = x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2} + x_3 T_{c3} + \dots \quad (56)$$

$$P_{sc} = x_1 P_{c1} + x_2 P_{c2} + x_3 P_{c3} + \dots \quad (57)$$

Los parámetros así definidos, T_{sc}, P_{sc} reciben el nombre "temperatura pseudocrítica" y "presión pseudocrítica" por cuanto, generalmente, son bastante diferentes de las reales constantes críticas de las mezclas determinadas experimentalmente. No obstante, su utilización para definir los parámetros pseudoreducidos P_{sr} y T_{sr} da resultados satisfactorios en los cálculos.

$$T_{sr} = \frac{T}{T_{sc}} \quad \text{y} \quad P_{sr} = \frac{P}{P_{sc}} \quad (58)$$

Podemos además definir el factor de compresibilidad crítica de la mezcla mediante la expresión:

$$Z_{cm} = x_1 Z_{c1} + x_2 Z_{c2} + x_3 Z_{c3} + \dots \quad (59)$$

En estas condiciones, con los datos de T_{sr} y P_{sr} (58) y Z_{cm} (59) podemos utilizar las tablas de factor de compresibilidad, y proceder como si nuestra mezcla de gases fuera un componente puro. Este método da resultados satisfactorios y se lo emplea en el rango de presiones entre 50 y 300 atm. en el que no funcionan Dalton y Amagat.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA Y BALANCE DE ENERGIA

Podríamos enunciar el primer principio de la termodinámica de muchas maneras, en lo formal, una de ellas es la siguiente: "aunque la energía se manifiesta de muchas maneras, la cantidad total de energía en el universo es constante, y, cuando la energía desaparece en alguna de sus formas ella aparece simultáneamente en alguna otra forma equivalente".

Esta es una ley demostrada por la experiencia, y no ha podido ser justificada con argumentos teóricos. Tampoco podemos asegurar rotundamente su validez eterna; de cualquier manera, ningún experimento realizado hasta la fecha ha demostrado que sea violada y por este motivo es generalmente aceptada.

A fin de aplicar esta ley a un proceso determinado, es conveniente dividir al universo en dos partes, "el sistema" y el "medio ambiente" (o alrededores). La parte donde transcurre el proceso será para nosotros "el sistema", todo lo demás no incluido en el sistema será para nosotros "el medio ambiente".

Dado que el sistema puede intercambiar energía, en alguna de sus formas, con el medio externo, el enunciado del primer principio debe ser aplicado al sistema y al medio ambiente conjuntamente.

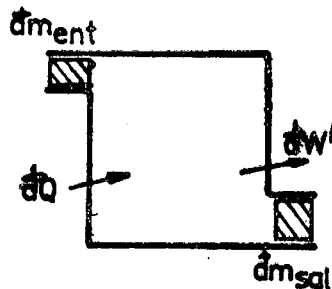
En su forma más general, y mirando el proceso desde el sistema, podemos plantear el siguiente balance global o general de energía para un sistema abierto:

$$(Energía)_{entra} - (Energía)_{sale} = (Energía)_{acumulada} \quad (1)$$

consideremos un sistema como el esquematizado en la figura que intercambia materia, calor y trabajo con el medio externo.

En este sistema ingresa una cantidad diferencial de masa, que indicaremos con dm_{ent} , en las condiciones de volumen específico, presión, energía interna específica, velocidad y altura respecto a un nivel de referencia.

$(\bar{V}, P, \bar{U}, u, Z)_{entrada}$. Simultáneamente sale de ese mismo



sistema una cantidad diferencial de material $\dot{m}_{sal}$ en las condiciones de salida ($\bar{V}, P, \bar{U}, u, Z$). Podemos decir, para generalizar que la masa entra al sistema con una energía específica ($E_{entr.}$), y sale con otra energía específica ($E_{sal.}$). Durante este proceso de transferencia de materia el sistema absorbe una cantidad de calor $\dot{Q}$ al medio externo y al mismo tiempo efectúa una cantidad de trabajo $\dot{W}'$ sobre los alrededores. La energía total acumulada por el sistema durante esta transformación infinitesimal estará dada por:

$$(\bar{E} \dot{m})_{ent.} + \dot{Q} - (\bar{E} \dot{m})_{sal} - \dot{W}' = d(\bar{E}m)_{sist} \quad (2)$$

y, en ausencia de reacción química, podemos efectuar el siguiente balance de masa:

$$(\dot{m})_{ent.} - (\dot{m})_{sal.} = dm_{sist} \quad (3)$$

Nuevamente hacemos resaltar la diferencia conceptual entre lo indicado por el símbolo "diferencial inexacta" $\dot{m}$ y el símbolo "diferencial exacta", el primero indica "la transferencia de una cantidad diferencial" que puede ser masa m , calor Q o trabajo w , y que se produce a través del contorno del sistema; en tanto que el segundo indica el cambio experimentado en una propiedad de estado del sistema (o sea la diferencia entre el valor de una propiedad en este instante ($P+dp, V+dv, T+dT$), menos el valor de dicha propiedad en un instante anterior (P, V, T). La diferencia más notable entre d y $\dot{m}$ se hace más notable cuando son integrados, ya que la integral $\int \dot{m} dt$ o $\int \dot{Q} dt$ o $\int \dot{W}' dt$ es simplemente la cantidad total de masa, calor y trabajo que está entrando o saliendo del sistema, en tanto que la integral $\int \dot{m} dt$, $\int \dot{Q} dt$ y $\int \dot{W}' dt$ nos representa el cambio ($P_2 - P_1, V_2 - V_1, T_2 - T_1$) por las variables de estado del sistema P, V y T .

Ahora bien, la energía específica del sistema puede ser discriminada en las contribuciones de la energía interna específica $\bar{U}$, la energía cinética $u^2/2gc$, y la energía potencial Zg/gc , entonces:

$$\bar{E} = \bar{U} + u^2/2gc + gZ/gc \quad (4)$$

Si bien aquí restringimos los tipos de energía que posee el sistema a las formas energía interna, energía cinética y energía potencial puede ser necesario, en otros sistemas, la incorporación de algún otro término en energía.

Consideremos ahora el trabajo $\dot{W}'$, él representa el trabajo total transferido por el sistema hacia el medio ambiente; éste puede desglosarse en dos términos: uno representa el trabajo necesario para mantener el fluido en movimiento en el sistema, y el otro representa el trabajo útil que puede extraerse de este sistema y que es capaz de "levantar un peso o mover un eje".

Veamos ahora como se origina el primero, para ello veamos que can-

tividad de trabajo se gasta para forzar la entrada al sistema de la cantidad diferencial de masa $(\delta m)_{ent}$.

La fuerza que el medio externo ejerce sobre la masa $(\delta m)_{ent}$ está dada por el producto $F_x = P.A.$, donde P es la presión externa y A es la sección del conducto de entrada. Por efecto de esta fuerza la masa δm se desplaza una distancia dx , de tal manera que el trabajo efectuado es:



$(\delta w)_{ent} = P.A.dx = P(A dx) = P dv = [(P\bar{V})\delta m]_{ent}$
 (5) donde dv es el volumen ocupado por la masa (δm) y $\bar{V}$ es el volumen específico del fluido de entrada.

De manera totalmente análoga podemos obtener el trabajo que debe efectuar el sistema para hacer salir la masa de fluido $(\delta m)_{sal}$, ésta es:

$$(\delta w)_{sal} = (p\bar{V}dm)_{sal} \quad (6)$$

Si además, el sistema es capaz de efectuar un trabajo adicional δw_{eje} "que puede levantar un peso o mover un eje", tendremos que el trabajo total efectuado por el sistema sobre los alrededores será:

$$\delta w' = \delta w_{eje} + (p\bar{V}\delta m)_{sal} - (P\bar{V}\delta m)_{ent} \quad (7)$$

El término δw_{eje} representa entonces todo tipo de trabajo recibido o eliminado del sistema mediante un vehículo diferente del fluido que entra o sale del sistema; este vehículo es, generalmente, una pieza móvil como un "eje" que atraviesa el contorno del sistema. Este trabajo es llamado comúnmente "trabajo en el eje".

Al reemplazar (7) en (2) tenemos:

$$(\bar{E}\delta m)_{ent} + \delta Q - (\bar{E}\delta m)_{sal} - \delta w_{eje} - (P\bar{V}\delta m)_{sal} + (P\bar{V}\delta m)_{ent} = d(\bar{E}m)_{sist} \quad (8)$$

o también

$$[(E + P\bar{V})\delta m]_{ent} - [(E + P\bar{V})\delta m]_{sal} + \delta Q - \delta w_{eje} = d(\bar{E}m)_{sist} \quad (9)$$

podemos ahora reemplazar la energía específica $\bar{E}$ por su expresión (4), con lo cual la (9) queda:

$$\begin{aligned} & [(\bar{U} + P\bar{V} + u^2/2g_c + gz/g_c) \dot{m}]_{ENT} - [(\bar{U} + P\bar{V} + u^2/2g_c + gz/g_c) \dot{m}]_{SAL} + \\ & + \dot{Q} - \dot{W}_{eje} = d[m(\bar{U} + u^2/2g_c + gz/g_c)]_{SIST.} \end{aligned} \quad (10)$$

esta ec. (10) nos da un balance de energía en un sistema abierto con su medio externo. Su única limitación consiste en que considera únicamente variaciones de energías interna, cinética y potencial. Puede generalizarse aún más introduciendo nuevos términos de energía, además de los considerados.

Como luego veremos, la expresión (10) se simplifica notablemente para muchos casos especiales

El término $(\bar{U} + P\bar{V})$ aparece dos veces en la ec. (10), encontrándose también frecuentemente en otro tipo de procesos. En este término aparece la energía interna específica $\bar{U}$ que es una función de estado, y el producto $P\bar{V}$ (presión x volumen específico) que son también propiedades de estado. La suma de estos dos términos será también una función de estado, y es "conveniente" llamarla con el nombre de "entalpía específica" $\bar{H}$ la que queda definida mediante la expresión:

$$\bar{H} = \bar{U} + P\bar{V} \quad (11)$$

Si a (11) se la multiplica por la masa total del sistema m , tendremos la entalpía total del mismo, o sea:

$$H = m \bar{H} = m (\bar{U} + P\bar{V}) \quad (12)$$

Obsérvese que $\bar{H}$ es una propiedad intensiva, mientras que H es una propiedad extensiva. Lo mismo podemos decir respecto de $\bar{U}$ y $\bar{V}$.

H es, entonces, una función de estado "de conveniencia" introducida porque la suma $(U + PV)$ aparece en numerosos procesos.

Al sustituir la entalpía específica $\bar{H}$ en la ecuación de balance de energía (10), resulta:

$$\begin{aligned} & [(\bar{H} + u^2/2g_c + gz/g_c) \dot{m}]_{ENT} - [(\bar{H} + u^2/2g_c + gz/g_c) \dot{m}]_{SAL} + \\ & + \dot{Q} - \dot{W}_{eje} = d[m(\bar{H} + u^2/2g_c + gz/g_c)]_{SIST.} \end{aligned} \quad (13)$$

δW_{eje} resulta ser, en esta transformación infinitesimal, la máxima cantidad de trabajo recuperable que puede obtenerse aprovechando el flujo de un fluido a través de un componente de equipo adecuado. Por ejemplo si analizamos una turbina en una central eléctrica, la máxima cantidad de trabajo de los álabes de la turbina puedan extraer del fluido en movimiento y transmitida a los generadores de electricidad será el trabajo en el eje Weje. En tanto que el trabajo total W_{total} incorpora* que está dado por la expresión $(P\bar{V})_{sal.} - (P\bar{V})_{ent.}$ A este trabajo lo llamamos "trabajo de flujo", en forma infinitesimal será:

$$\delta W_{flujo} = (P dV)_{sal.} - (P dV)_{ent.} \quad (14)$$

y el trabajo total:

$$\delta W_{total} = \delta W_{eje} + \delta W_{flujo} \quad (15)$$

De lo dicho anteriormente vemos que en los procesos de flujo el trabajo más importante a conocer es el trabajo utilizable o "trabajo en el eje Weje" y no el trabajo total W_{total} .

APLICACIONES ESPECIALES DE LA ECUACION DE BALANCE DE ENERGIA

Examinaremos aquí algunas de las simplificaciones que se pueden introducir en la ec. de balance de energía para ciertos casos especiales, pero que se presentan frecuentemente.

SISTEMAS CERRADOS

Si el contorno del sistema no permite la entrada y salida de materia estamos en el caso de un sistema cerrado. Por ejemplo, un gas encerrado en un tubo. En estas condiciones $(\delta m)_{ent} = (\delta m)_{sal} = (\delta m)_{net} = 0$ por consiguiente la ec. de energía (10) se reduce a:

$$\delta Q - \delta W = m d \left[\bar{U} + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]_{SIST.} \quad (16)$$

* además, el trabajo necesario para el ingreso y salida del fluido de la turbina y

Si además el sistema no se acelera o está en reposo y su altura no se modifica apreciablemente, podemos despreciar o se anulan los cambios de energía cinética y potencial. En estas condiciones el balance energético para el sistema cerrado se reduce a

$$\delta Q - \delta W = m d\bar{u}_{srt} = du_{srt}.$$

o

$$\delta Q - \delta W = du \quad (17)$$

Esta ec. (17) se la conoce habitualmente como el enunciado matemático del "Primer Principio" de la Termodinámica. Sin embargo, vemos que se expresa un balance de energía para un caso particular dentro de los más generales como lo son los abiertos. Esta ec. (17) sólo puede ser usada para sistemas cerrados que no experimenten aceleración ni cambien de altura apreciablemente.

SISTEMAS ABIERTOS CON FLUJO ESTACIONARIO

En general se evita operar con procesos no-estacionarios o discontinuos, debido a que, en general, son menos económicos que los procesos estacionarios o continuos. Además los procesos de flujo estacionario son de operación y mantenimiento más sencillo que los no estacionarios.

La mayoría de los procesos con flujo pueden considerarse como procesos abiertos cuando se adopta como sistema el equipo de proceso y su contenido. A los efectos del diseño, la mayor parte de los procesos de ingeniería pueden ser tratados como sistemas abiertos operando usualmente a regimen estacionario o permanente. Esto es muy conveniente ya que requiere un solo conocimiento del trabajo, el trabajo en el eje Weje, que es sencillo de calcular o medir directamente, por esta razón el método de cálculo termodinámico en base al sistema abierto de flujo estacionario es usualmente preferido. Un análisis termodinámico del proceso considerando al sistema cerrado implicará conocer como se modifican las variables a través del equipo cuando la unidad de masa del material, considerada ahora como sistema, fluye a través del mismo. Lamentablemente la evaluación por este método requiere el conocimiento de todas las propiedades del sistema en todos los puntos del proceso, datos de los que habitualmente no se dispone.

Si los datos disponibles permiten el cálculo por ambos métodos (sistema abierto estacionario y sistema cerrado), los resultados deben coincidir.

El proceso de "flujo estacionario" o de "regimen permanente" se define como aquél en el que las propiedades del sistema no cambian con el tiempo.

Es decir, examinando un punto particular del sistema o el sistema todo, sus propiedades no varían con el tiempo. Dado que la masa es una propiedad del sistema, el régimen estacionario implica la no-acumulación de masa y energía en el sistema, esto es:

$$0 = (\dot{m})_{S, \text{ENT}} = (\dot{m})_{\text{ENT}} - (\dot{m})_{S, \text{DEL}} \quad (18)$$

de donde

$$(\dot{m})_{\text{ENT}} = (\dot{m})_{S, \text{DEL}}$$

además :

$$d \left[m \left(\bar{U} + u^2/2g_c + g z/g_c \right) \right]_{S, \text{ENT}} = 0 \quad (19)$$

La ecuación (13) se reduce a:

$$\begin{aligned} & \left[\left(\bar{H} + u^2/2g_c + g z/g_c \right) \dot{m} \right]_{\text{ENT}} - \left[\left(\bar{H} + u^2/2g_c + g z/g_c \right) \dot{m} \right]_{S, \text{DEL}} + \\ & + \dot{Q} - \dot{W}_{eje} = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Si dividimos toda la expresión por $\dot{m}$ se obtiene:

$$\left(\bar{H} + u^2/2g_c + g z/g_c \right)_{\text{ENT}} - \left(\bar{H} + u^2/2g_c + g z/g_c \right)_{S, \text{DEL}} + \dot{Q}/\dot{m} - \dot{W}_{eje}/\dot{m} = 0 \quad (21)$$

ahora definimos

$$\bar{Q} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = \frac{\text{calor absorbido}}{\text{unidad de masa que fluye}} \quad (22)$$

$$\bar{W}_{eje} = \frac{\dot{W}_{eje}}{\dot{m}} = \frac{\text{trabajo en el eje liberado}}{\text{unidad de masa que fluye}} \quad (23)$$

La (21) se reduce a:

$$\Delta \bar{H} + \Delta u^2/2g_c + g \Delta z/g_c = \bar{Q} - \bar{W}_{eje} \quad (24)$$

donde:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H} &= \bar{H}_{S, \text{DEL}} - \bar{H}_{\text{ENT}} \\ \Delta u^2 &= u_{S, \text{DEL}}^2 - u_{\text{ENT}}^2 \\ \Delta z &= z_{S, \text{DEL}} - z_{\text{ENT}} \end{aligned}$$

CALORES ESPECIFICOS

Ya hemos definido los calores específicos a presión y volumen constante mediante las expresiones

$$\begin{aligned} \delta Q_p &= m c_p dT & \text{a } p &= \text{cte} \\ \text{y} \quad \delta Q_v &= m c_v dT & \text{a } V &= \text{cte} \end{aligned}$$

Para obtener estas expresiones hemos supuesto que la masa del sistema y sus energías cinética y potencial son constantes. Consideremos ahora un sistema de masa unitario que avanza según un proceso dado. Como ya hemos fijado la masa en la unidad, nuestro sistema será cerrado y el balance energético se reduce a:

$$\delta Q - \delta W = d\left(\bar{U} + \Delta u^2/2g_c + g \Delta z/g_c\right) \quad (25)$$

si, además, es constante la energía cinética y potencial, tenemos:

$$\delta Q - \delta W = d\bar{U} \quad (26)$$

Si consideramos una transformación a volumen específico constante, el trabajo $\delta W = P d\bar{V} = 0$, entonces

$$\delta Q = \delta Q_v = d\bar{U} = c_v dT \quad (27)$$

de donde $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_v = c_v \quad (28)$

con lo que obtenemos una expresión para calcular variaciones de energía interna

$$d\bar{U} = c_v dT \quad (29) \quad \text{para una masa } m \neq 1 \text{ tendremos:}$$

$$dU = m c_v dT \quad (30) \quad \text{y la variación de energía}$$

interna para una transformación finita será:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} m c_v dT \quad (31)$$

Por otro lado, si la transformación se lleva a cabo a presión constante, y la presión del sistema es la misma que la del medio externo $P_{sistema} = P_{medio}$ entonces

$$\delta W = P dv = d(Pv) = m d(P\bar{v}) \quad (32)$$

al reemplazar en la (26) queda:

$$\delta Q_P - m d(P\bar{v}) = m d\bar{U}$$

de donde:

$$dQ_P = m[d\bar{U} + d(P\bar{v})]$$

o también

$$\delta Q_P = m d(\bar{U} + P\bar{v}) = m d\bar{H} \quad (33)$$

pero sabemos que

$$\delta Q_P = m c_p dT = m d\bar{H} \Rightarrow d\bar{H} = c_p dT \quad (34)$$

y, en general:

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P = c_p$$

$$d\bar{H} = m c_p dT \quad (35)$$

y una variación finita de temperatura producirá, a presión constante, la siguiente variación de entalpía:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_1^2 m c_p dT \quad (36)$$

Para el caso concreto del gas ideal sabemos que $P\bar{v} = RT$, el que al ser reemplazado en la definición de entalpía, quedaría:

$$\bar{H} = \bar{U} + P\bar{v} = \bar{U} + RT \quad (37)$$

entonces
$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_P + R \quad (38)$$

dado que para un gas ideal $\bar{U} = U(T)$ solamente tenemos que $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_P = C_v$

entonces obtenemos la siguiente relación de (38):

$$C_p = C_v + R \quad \text{ó} \quad C_p - C_v = R. \quad (39)$$

Se puede demostrar también que para el gas ideal $\bar{H}=\bar{H}(T)$ solamente, ya que $U=U(T)$ y $P\bar{V}=RT$, entonces también vale la expresión:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P \quad (40)$$

OBTENCION DE Q, W, ΔU y ΔH EN DIFERENTES TRANSFORMACIONES CON GASES IDEALES

I. TRANSFORMACION ISOCORICA $V=\text{cte}$

Dado que $V=\text{cte}$, el trabajo $p dv=0$, entonces
 $\delta W=0$ y $d\bar{U} = \delta Q_V = C_V dT$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \text{y} \quad Q_V = \Delta U$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} (C_V + R) dT$$

$$\left. \begin{aligned} W &= 0 \\ Q_V &= \Delta U \\ \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \end{aligned} \right\}$$

II. TRANSFORMACION ISOBARICA $P=\text{cte}$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$$

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad \text{y} \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\left. \begin{aligned} W &= P(V_2 - V_1) \\ Q_P &= \Delta H \\ \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \\ \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \end{aligned} \right\}$$

III. ISOTERMICO, $T=\text{cte}$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} R \cdot T \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U = 0 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \text{ya que} \quad dT=0$$

$$Q = W$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = 0$$

$$\left. \begin{aligned} W &= RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ Q &= W \\ \Delta U &= 0 \\ \Delta H &= 0 \end{aligned} \right\}$$

IV. ADIABATICO, $Q=0$

Para una transformación adiabática, la relación entre presión P y volumen V está dada por la expresión $\alpha = P V^\gamma = \text{cte} = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ donde $\gamma = C_p/C_v$,

tenemos, entonces, que:

$$\delta W = P dV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \alpha \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{1}{1-\gamma} \frac{\alpha}{V^{\gamma-1}} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{\alpha}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (\alpha V_2^{1-\gamma} - \alpha V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2^{1-\gamma} V_2^\gamma - P_1 V_1^{1-\gamma} V_1^\gamma) = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = -W$$

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

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$Q = 0$$

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

Más adelante veremos como efectuar estos cálculos en sistemas reales.

ENTROPIA Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

La Termodinámica estudia las transformaciones de energía, y sus leyes establecen los límites dentro de los cuales se observan estas transformaciones. El primer Principio establece la convertibilidad de la energía en todos los procesos ordinarios, y no impone restricción alguna sobre la "dirección" de la transformación de energía. De todas maneras, la experiencia humana indica que existe esa restricción para la interconvertibilidad de la energía, y es el segundo Principio de la Termodinámica el encargado de señalarlo.

Aunque el primer principio no señala diferencias cualitativas algunas entre las distintas formas de energía, ya que ellas intervienen como términos aditivos con iguales unidades. El segundo principio señala la diferencia cualitativa entre dos formas de energía, el calor y el trabajo, condensando la experiencia de numerosos aportes sobre las observaciones de la interconvertibilidad de la energía.

Podemos decir que la experiencia del hombre para transformar una forma de trabajo en otra indica que puede lograrse con una eficiencia del 100%, por ejemplo conversión de trabajo eléctrico en mecánico, y viceversa. En tanto que los intentos para convertir calor en trabajo con un 100% de eficiencia han sido infructuosas, y tales eficiencias toman valores bajos (40% es aproximadamente un valor habitual). Estas experiencias indican una diferencia "intrínseca" entre trabajo y calor.

Por otra parte el intento inverso, o sea el de convertir trabajo en calor con un 100% de eficiencia, ha demostrado ser muy fácil en la práctica.

Estos hechos nos llevan a la conclusión de que el calor es una forma de energía menos versátil o más degradada que el trabajo: Dicho en otras palabras el trabajo es una forma de energía de calidad superior al calor.

Otra observación cotidiana es que el calor siempre se transfiere en los procesos naturales desde cuerpos de mayor temperatura a los de menor temperatura, y nunca ocurrirá en forma espontánea en el sentido inverso. También la experiencia nos indica que, desde el punto de vista de la conversión de calor en trabajo, la calidad de un calor está estrechamente ligada con la temperatura a la cual es transmitido; en este sentido se encuentra que cuanto mayor sea la temperatura a la cual se entrega calor, para su conversión parcial en trabajo, tanto mayor será la eficiencia de la conversión.

El (o los) enunciado/s del segundo principio deben reflejar estas restricciones a la interconvertibilidad de calor en trabajo. Dos de estos enunciados son:

- I "Ninguna máquina puede operar de tal manera que su único efecto, sobre el sistema y el medio ambiente, sea el de convertir completamente el calor absorbido en trabajo "durante un proceso cíclico".
- II "Un proceso que consista únicamente en la transferencia de calor desde una fuente fría a una caliente es imposible".

El postulado I no indica la imposibilidad de la conversión de calor en trabajo, sino que tal conversión debe ir acompañada por otros cambios en el sistema al medio externo. El postulado I fué establecido por Kelvin y nos dice que ningún ciclo de operaciones sobre un sistema es capaz de tomar calor de una fuente y convertirlo enteramente en trabajo sin transferir calor de un depósito caliente a otro frío.

El postulado II fué establecido por Clausius y nos indica que es imposible transferir calor desde una fuente calorífica de menor temperatura a otra de mayor temperatura sin realizar trabajo sobre el sistema.

FORMULACION DEL SEGUNDO PRINCIPIO

Aunque este principio puede enunciarse, en forma física, mediante alguno de los dos postulados arriba citados, nos conviene ahora expresarlo en su forma matemática concisa que nos define la entropía S :

$$ds = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad \oint ds = 0 \quad (41)$$

donde δQ_{rev} es el calor absorbido por el sistema en una transformación infinitesimal reversible, la ec. $\oint ds = 0$ implica que dS es una diferencia total exacta y que la entropía S es una función de estado.

EL BALANCE DE ENTROPIA

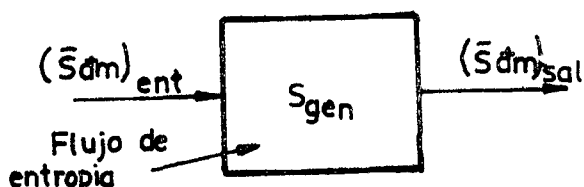
La ec. de balance de energía, muy útil en los cálculos de ingeniería, no es suficiente para analizar muchos sistemas o procesos termodinámicos. Esto se debe a que la naturaleza impone las restricciones ya nombradas para los procesos de transferencia y conversión de energía, concretamente la conversión de calor en trabajo. Tales restricciones son más imperativas que aquellas impuestas por el primer principio.

Es necesario vincular la entropía con los fenómenos macroscópicos donde intervienen el calor y el trabajo. La idea es entonces, de la misma manera que lo hicimos para la energía, plantear un balance de entropía para el sistema en estudio.

La entropía, de la misma manera que la masa y la energía, es una propiedad extensiva que puede utilizarse para caracterizar el estado de equilibrio en sistemas termodinámicos.

Para plantear una ecuación de balance de entropía supongamos un sistema abierto, como el que muestra la siguiente figura, para el que podemos plantear el siguiente balance general

$$(Entropía)_{ent.} - (Entropía)_{sal.} + (Entropía)_{gen} = (Entropía)_{acumulada} \quad (42)$$



de la misma manera que hicimos con el balance de energía, los términos de "entrada" y "salida" están asociados con la cantidad diferencial de masa $(dm)_{ent.}$ y $(dm)_{sal.}$, respectivamente. Entonces:

$$\begin{aligned} (Entropía)_{ent.} &= (\bar{S} dm)_{ent.} \\ (Entropía)_{sal.} &= (\bar{S} dm)_{sal.} \end{aligned} \quad (43)$$

donde $\bar{S}$ representa la entropía específica asociada al fluido de entrada y salida en las ec. (43).

Mediante otro mecanismo ingresa al sistema un "flujo de entropía" que no está ligado al fluido que circula por el mismo.

Dado que la entropía, a diferencia de la energía y la masa, no es una propiedad conservativa, será necesario introducir un término que dé cuenta de la generación de entropía debido a posibles irreversibilidades en el proceso. El término de acumulación representa simplemente el cambio de entropía del sistema, y lo expresaremos como $d(m\bar{S})_{sist.}$ Si reemplazamos estos términos en la ec. (42) tenemos:

$$(\bar{S} dm)_{ent.} - (\bar{S} dm)_{sal.} + \delta(\text{flujo entropía}) + \delta(\text{entropía generada}) = d(m\bar{S})_{sist.} \quad (44)$$

Veamos las características de los términos de flujo y generación de entropía en la ec. (44).

EL FLUJO DE ENTROPIA

Como ya vimos, el calor y el trabajo se refieren a flujos de energía a través de los contornos del sistema. La energía cruza el contorno del sistema en estudio en alguna de estas dos formas, pero cuando entró (o salió) del sistema ya no podemos más considerarla como calor o trabajo, sino que pasa a formar parte de la energía total del sistema o del medio ambiente.

Al formular el término de flujo en el balance de entropía es imprescindible tener en claro que: "Los términos de flujo se relacionan con lo que cruza el contorno del sistema, y no con los cambios que ocurren dentro del sistema sean estos reversibles o irreversibles".

Veremos que, en general, un sistema que aumenta su energía sin que cambie su número de partículas y a volumen constante aumenta también su entropía. Un método por el cual podría ocurrir un proceso semejante, consistiría en la absorción de calor por dicho sistema. De este modo una pequeña adición de calor δQ producirá un pequeño aumento de entropía $\underline{ds}$. O sea:

$$ds_{N,V} = K \delta Q \quad (45)$$

Obsérvese que hemos impuesto la condición de volumen y n° de partículas N constantes. Luego veremos métodos para el cálculo de $\underline{ds}$ en procesos más generales.

La ec. (45) nos vincula la absorción del calor δQ con el incremento de entropía ds de nuestro sistema, por intermedio de la constante k . Se puede lograr algún conocimiento de esta constante de proporcionalidad y del valor absoluto de la entropía si se considera lo que sucede, microscópicamente, a un sistema dado cuando ocurre adición o extracción de calor.

Consideremos que nuestro sistema está formado por una población de moléculas de agua en el estado vapor contenidas en un recipiente rígido. Mientras se encuentran en la fase gaseosa, las moléculas experimentan traslación, rotación y vibración en todo el recipiente, con escasa interacción entre ellas. Su distribución es completamente aleatoria y el fluido no posee "estructura". Al eliminar calor observamos macroscópicamente una disminución del movimiento molecular. Dado que la energía total del sistema es menor, habría menos distribuciones de energía posibles para las moléculas del sistema y, por lo tanto, a medida que se continúa extrayendo calor (enfriando), la entropía de cada estado de equilibrio sucesivo será menor.

En algún momento del proceso de enfriamiento (extracción de calor) las fuerzas de atracción molecular tipo *Vander Walls* serán suficientemente fuertes en relación con las energías cinéticas y entonces ocurrirá la condensación. El líquido obtenido aún ocurre el movimiento molecular de traslación pero mucho más restringido que en el vapor o gas. En el líquido las moléculas aún se mueven en "racimos" o "enjambres" pero siempre están afectadas fuertemente con interacciones con moléculas vecinas, lo que provoca algún grado de "orden" a corta distancia. Al continuar enfriando (extrayendo calor) el movimiento molecular se hace más lento, y la entropía continúa disminuyendo. Finalmente el sistema congelará (o solidificará).

En este estado, la posterior extracción de calor (enfriamiento) conduce a una completa pérdida de energía de traslación molecular, y resulta una estructura cristalina, en la que cada molécula ocupa una cierta posición dentro de un arreglo reticular. Las moléculas ahora poseen energía de vibración reticular y se mueven vibrando respecto a sus posiciones de equilibrio en la red cristalina. La ausencia de traslación molecular reduce notablemente el número de distribuciones energéticas posibles y, entonces, esperamos que la entropía disminuya rápidamente mientras ocurra este cambio de fase.

Al continuar el enfriamiento del sólido, las moléculas vibran en la red con amplitudes progresivamente menores, y la temperatura del hielo también disminuye. Si se extrae suficiente energía, al final las moléculas dejarán de vibrar completamente (en la realidad poseen una energía de vibración residual o energía de "punto cero") y permanecen en una posición fija en la red cristalina. Tenemos ahora un cristal perfectamente ordenado en la que no hay energías de vibración, rotación o traslación. Si despreciamos la ~~energía~~ la energía asociada a la molécula misma y la energía potencial intermolecular, el sistema tiene ahora energía cero. En esta situación tenemos una única distribución energética para el sistema que es aquella en que cada molécula posee energía cero; además, como cada molécula está en una posición fija e inmóvil, habrá una sola configuración espacial posible para el arreglo de las N moléculas. En este sistema perfectamente ordenado y con energía cero, la entropía resulta ser también cero, o sea

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (46)$$

Si la temperatura se hubiera registrado continuamente observaríamos que la condición de "entropía cero" ($S=0$) ocurre cuando $t=-273,15^{\circ}\text{C}$ o 0°K . Esta comprobación se puede llevar a cabo con todos los materiales puros, y observaríamos que se cumple la ec. (46). Por eso, podemos definir una "escala termodinámica de temperatura" que corresponde a aquel punto en el cual los materiales cristalinos puros tienen una entropía igual a cero. Esta escala de temperatura coincide con la escala de temperatura del gas ideal, y el de escala absoluta Kelvin (o Rankine).

Estas observaciones conducen a la llamada "Tercer principio de la Termodinámica", que establece "Las sustancias cristalinas perfectas poseen entropía cero en el cero absoluto de temperatura 0°K ", lo que nos proporciona una base de referencia para medir cambios de entropía.

Es evidente, de lo dicho, que la constante de proporcionalidad k que aparece en la ec. (45) está vinculada con la temperatura del sistema, y es igual a $\frac{1}{T}$, donde T es la temperatura absoluta.

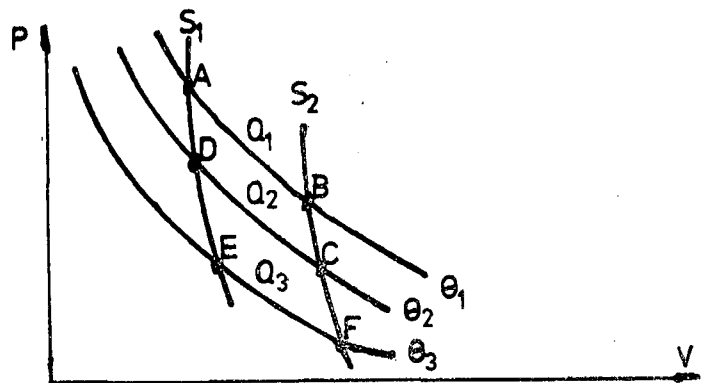
Hemos mostrado como la energía que fluye desde o hacia el sistema produce variaciones de entropía dentro del sistema que "solamente son atribuibles al flujo de calor", independientemente de si el proceso es reversible o no.

Podemos también mostrar, en el sentido más general, que la transferencia de trabajo desde o hacia el sistema no produce variación de entropía, sino que dicha transferencia se traduce en una variación en el contenido de energía interna del sistema. Esta afirmación no implica que no pueden producirse variaciones de entropía en un sistema que está efectuando trabajo, sino que tal variación de entropía no es una consecuencia directa del flujo de energía mecánica (trabajo). Así de los dos flujos de energía posibles entre un sistema y su medio externo, solamente el calor tiene asociado un flujo de entropía. Como ya vimos, el flujo de entropía está relacionado con el flujo de calor, mediante una expresión del tipo

$$dS = K \, \delta Q$$

donde K es un término positivo que aumenta cuando el contenido energético del sistema disminuye, y permanece constante durante los cambios de fase.

Se puede demostrar que $K = \frac{1}{T}$, donde T es la temperatura absoluta; para demostrarlo consideremos el siguiente diagrama P - V en el que se representa la evolución de una sustancia durante un proceso cíclico constituido por dos transformaciones isotérmicas AB y CD , y dos adiabáticas BC y DA . El sistema evoluciona comenzando desde A , y luego de cuatro etapas regresa al mismo punto A . Todas las propiedades de estado U, H y S , etc., deberán pues tomar los valores originales al terminar (cerrarse) el ciclo. Las curvas designadas con θ_1 , θ_2 y θ_3 representan isothermas de temperatura



progresivamente menor ($\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$), además S_1 y S_2 representan líneas adiabáticas que en procesos reversibles también son *isentrópicas*.

Ya vimos anteriormente que en transformaciones reversibles de sistemas cerrados, los cambios de entropía se producen por la extracción o adición de calor. En el diagrama anterior la etapa AB implica la absorción de calor por el sistema a la temperatura constante θ_1 , la etapa BC es una expansión adiabática; la etapa CD es una extracción de calor, isotérmica a la temperatura θ_2 ; y, finalmente, la etapa DA es una compresión adiabática que vuelve el sistema a su posición original A. Un ciclo constituido por estas cuatro etapas reversibles constituye el llamado "ciclo de Carnot".

Si aplicamos el primer principio a un sistema cerrado que sufre una transformación cíclica se tiene que, $\Delta U = Q - W$, pero $\Delta U = 0$, entonces $Q = W$; o sea que el trabajo neto efectuado por el sistema durante la transformación cíclica es igual al calor neto absorbido por el mismo en dicha transformación. Esto sale de efectuar la integral cíclica a la diferencial $dU = \delta Q - \delta W$

$$\oint dU = \oint (\delta Q - \delta W) = \oint \delta Q - \oint \delta W = 0$$

de donde

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad \text{pero} \quad \oint \delta Q = Q_{\text{NETO}} \quad \text{y} \quad \oint \delta W = W_{\text{NETO}}$$

de donde resulta que:

$$Q_{\text{NETO}} = W_{\text{NETO}} \quad (47)$$

pero tanto el Q_{neto} como el W_{neto} resulta de la suma de los valores y trabajos parciales en cada una de las cuatro etapas del ciclo. Entonces:

$$W_{\text{NETO}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = Q_{AB} + Q_{CD} = Q_1 + Q_2 \quad (48)$$

Si $W_{\text{neto}} > 0$, y dado que $Q_1 > 0$ y $Q_2 < 0$ deberá cumplirse que $|Q_1| > |Q_2|$ para que en (48) $W_{\text{neto}} > 0$. Este trabajo neto efectuado por el ciclo está dado por el área ABCD en el diagrama PV anterior. Si en vez de descargar calor Q_2 a la temperatura θ_2 , el ciclo descarga calor Q_3 a la temperatura θ_3 . El trabajo efectuado por ese nuevo ciclo ABFE será ahora mayor y proporcional al área ABFE; si la etapa de absorción de calor AB es la misma, resulta evidente que $|Q_3| < |Q_2|$. Puede demostrarse que en un ciclo como el anterior, el calor puesto en juego en cada etapa (sólo las isotérmicas) es una función monótona de la temperatura o sea si $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$ implica que $|Q_1| > |Q_2| > |Q_3|$.

En cualquiera de los ciclos ABCD, ABFE, CDFE, etc., las variaciones de entropía se producen solamente en las etapas de absorción y cesión de calor, que en este caso resultan ser las transformaciones isotérmicas AB, CD, FE, etc; y estas variaciones de entropía son iguales a los "flujos de entropía"

de modo que:

$$\Delta S_{\theta_1} = \int_A^B K_1 dQ_1 \quad \text{y} \quad \Delta S_{\theta_2} = \int_C^D K_2 dQ_2 \quad (49)$$

y dado que $\Delta S_{\theta_1} = \Delta S_{\theta_2} = 0$

se tiene que $\Delta S_{\theta_1} = \Delta S_{\theta_2}$ (50)

entonces:

$$\oint dS = \int_A^B K_1 dQ_1 + \int_C^D K_2 dQ_2 = 0 \quad (51)$$

Para un proceso en que se pone en juego una cantidad diferencial de calor dQ_1 , las variaciones de entropía serán dS_1 y dS_2 . Podemos poner:

$$K_1 dQ_1 + K_2 dQ_2 = 0$$

entonces:

$$\frac{dQ_1}{dQ_2} = -\frac{K_2}{K_1} \quad \text{y} \quad \frac{|dQ_1|}{|dQ_2|} = \frac{K_2}{K_1} \quad (52)$$

Pero anteriormente dijimos que los valores intercambiados son funciones monótonas de las temperaturas, entonces:

$$\frac{|dQ_1|}{|dQ_2|} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)} \quad (53)$$

entonces:

$$\frac{|dQ_1|}{f(\theta_1)} = \frac{|dQ_2|}{f(\theta_2)} \quad (54)$$

donde se extrae que:

$$K_2 = \frac{1}{f(\theta_2)} \quad \text{y} \quad K_1 = \frac{1}{f(\theta_1)}$$

Se ve entonces que K_1 y K_2 deben ser funciones de las temperaturas θ_1 y θ_2 . Definimos ahora la escala termodinámica de temperatura de tal manera que:

$$T = f(\theta) \quad (55)$$

entonces al sustituir:

$$T_1 = f(\theta_1) \quad \text{y} \quad T_2 = f(\theta_2).$$

tendremos:

$$K_1 = \frac{1}{T_1} \quad , \quad K_2 = \frac{1}{T_2} \quad (56)$$

de modo que el término entrópico será:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \quad (57)$$

en esta ecuación la temperatura T debe ser dada en la escala absoluta de temperatura ya sea Kelvin o Rankine.

Al sustituir $T=f(\theta)$ en la (54) queda:

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0 \quad (58)$$

o lo que es lo mismo para proceso cíclico general reversible:

$$\oint ds = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (59)$$

Si comparamos esta expresión (59) con $\oint \delta Q = Q$ neto vemos que el término $\frac{1}{T}$ es un factor integrante que nos transforma la diferencial inexacta δQ en una diferencial exacta ds .

Concluimos entonces que el flujo de calor desde o hacia el sistema produce un flujo de entropía dado por la siguiente ecuación:

$$\delta \text{ (flujo de entropía)} = \frac{\delta Q}{T} \quad (60)$$

Cuando la temperatura en el contorno del sistema no es uniforme, supondremos que existen elementos de área dA a la temperatura T a través de las cuales se transmite una cantidad diferencial de calor δQ , y el flujo diferencial de entropía estará dado por

$$\delta \text{ (flujo de entropía)} = \int_A \frac{\delta Q}{T} dA \quad (61)$$

donde δQ =cantidad diferencial de calor transmitido por unidad de área
 dA =elemento de área del contorno, y A =área total del contorno.

El flujo total de entropía en un proceso de transferencia de calor será dado por:

$$(\Delta S)_{\text{flujo}} = \int_{\text{proceso}} \int_A \frac{\delta Q}{T} dA \quad (62)$$

Como ya vimos, aquellas formas no térmicas de transferencia de energía entre el sistema y el medio ambiente (el trabajo) no tienen asociado un flujo de entropía (excepto la transferencia de masa). Sin embargo, pueden ocurrir fenómenos de "disipación" dentro del sistema, y, en el momento que éste intercambie trabajo con el medio ambiente, estos fenómenos de disipación se ponen de manifiesto, llevando asociados un término de "generación de entropía". Este término de "generación de entropía" tiene un origen cualitativamente diferente al que consideramos aquí como "flujo de entropía".

GENERACION DE ENTROPIA Y TRABAJO PERDIDO

Puesto que el trabajo y el calor son definidos como energía en tránsito a través del contorno del sistema, los flujos energéticos que ocurren totalmente dentro del sistema no se consideran como calor o trabajo. Estos flujos internos de energía debido a gradientes internos de temperatura, presión, potencial químico, etc. traen agregado una permanente disminución en la cantidad de trabajo que puede producir ese sistema. El hecho de que estos flujos internos se producen cuando existen potenciales energéticos diferentes dentro del sistema (temperatura, presión, potencial químico no uniformes), implica que el proceso se está llevando a cabo en condiciones de irreversibilidad, y es necesario incorporar el término de "generación de entropía" para tener en cuenta estos fenómenos de disipación (fricción, turbulencia, roce, etc.).

Por otro lado resulta obvio que si el sistema evoluciona reversiblemente no habrá, dentro del sistema, gradientes de potenciales energéticos que generen un flujo interno de energía, con lo que el término de "generación de entropía" será cero en la ec. de balance (44). Vemos entonces que la entropía generada será entonces mayor o igual que cero $[(\Delta S)_{\text{generada}} \geq 0]$, será mayor en las transformaciones irreversibles e igual a cero en las reversibles.

Podemos hacer un resumen parcial diciendo que el término de "entropía generada" aparece siempre que algún potencial energético sufre una disminución sin que se produzca trabajo (o todo el trabajo posible), o sin que se produzca

un aumento equivalente en otro potencial energético.

Veamos un ejemplo ilustrativo consistente en la expansión libre adiabática de un material compresible. El resultado neto de este proceso, que es irreversible, fué el de reducir uno de los potenciales energéticos del sistema (su presión) sin efectuar el trabajo que teóricamente se podría extraer de él. El efecto neto de esta expansión libre adiabática fué la de terminar con la misma cantidad de gas a la misma energía total ($Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0 \rightarrow U=\text{cte}$), pero a una presión más baja. Puesto que la presión es un potencial energético que provoca un flujo de energía que puede aprovecharse para producir un trabajo, es obvio que a una presión inferior el gas es menos capaz de convertir su energía en trabajo que cuando estaba a su presión original. Esta pérdida en la "capacidad de producir trabajo" se la denomina corrientemente "trabajo perdido", y se lo define como el trabajo no realizado debido a los efectos de disipación o irreversibilidades.

Cuando un cambio irreversible dentro de un sistema conduce a una disminución de un potencial energético (presión, temperatura, μ , etc.) sin transferir tanta energía como sea posible al medio externo, resultan siempre en una pérdida de trabajo y la generación de entropía.

La fricción es otro proceso irreversible, o de disipación, en que se reduce la capacidad de un sistema para entregar trabajo al medio externo. Este está ilustrado en la siguiente figura. Aquí el sistema está constituido por el con-



Gas+Cilindro+Pistón

En las condiciones de la figura, el gas ejerce una fuerza sobre la cabeza del émbolo $F_{\text{gas}}=P_{\text{gas}} \cdot A$, si tomamos $A=1$, será $F=P$. En ausencia de roce esta fuerza se transfiere totalmente al medio ambiente y es capaz de un trabajo que será el máximo posible. La presencia del rozamiento entre la pared del cilindro y el émbolo disminuye la fuerza neta transmitible al medio externo, y, entonces, disminuye la cantidad de trabajo que puede ser producido por debajo del máximo. Esto equivale a decir que la presión del gas P_{gas} y la presión del medio externo P_{res} no difieren en un infinitésimo ($P_{\text{gas}}-P_{\text{res}}/dp$) que esta condición de reversibilidad (y también la de obtención de trabajo máximo) para la transformación, sino que difieren en un valor finito.

Podemos considerar que la fuerza de rozamiento de origen a una "presión de fricción" ($P_{\text{fric.}} = \frac{F_{\text{fric.}}}{A}$), que actúa oponiéndose al movimiento del pistón. Suponiendo que el pistón no experimenta aceleración (no

hay fuerza resultante), las fuerzas que actúan sobre el pistón en la dirección de su movimiento debe estar compensada a ambos lados del mismo.

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{res.}} + P_{\text{fric.}} \quad (63)$$

Para que se produzca la expansión debe cumplirse que $P_{\text{gas}} - (P_{\text{res.}} + P_{\text{fric.}}) = dp > 0$. Para un dado valor de la presión del gas, un aumento en las fuerzas de fricción o rozamiento, $P_{\text{fric.}}$, implica mediante (63) una disminución en $P_{\text{res.}}$, que es la fuerza utilizable transmitida al medio externo. Ello hace que el trabajo real efectuado sobre el medio externo no sea menor.

El máximo trabajo transmisible al medio externo se obtiene cuando $P_{\text{gas}} = P_{\text{res.}}$, y está dado por

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{máx}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{gas}} dV \quad (64)$$

En tanto que el trabajo real transmitido al medio externo estará dado por:

$$W_{\text{real}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{res}} dV \quad (65)$$

y el trabajo que no se efectúa sobre el medio externo debido a la presencia del roce (o fricción) será:

$$W_{\text{perdido}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{fric}} dV \quad (66)$$

Este trabajo perdido se degrada a energía térmica por el rozamiento entre el émbolo y la superficie del cilindro. Dado que el proceso es adiabático, esta energía es absorbida por el gas causando un aumento de su entropía. Si bien esta energía es de origen térmico no puede ser considerada como calor dado que no atraviesa el contorno del sistema. De todas maneras, es energía de tipo térmico que se transmite en el interior del sistema, y por lo tanto, al no ser transmitida al exterior como trabajo, se reduce la cantidad de trabajo que puede ser extraído de la expansión. Esta energía es equivalente a la cantidad de trabajo que no se lleva a cabo, o "trabajo perdido".

A los efectos del estudio podemos considerar que el sistema puede ser elegido de dos formas diferentes:

- I El sistema está constituido por el gas únicamente, en cuyo caso el émbolo y las paredes del cilindro forman parte del medio externo. En estas condiciones la energía térmica originada por la fricción del pistón con el cilindro es transmitida bajo la forma de "calor" desde el exterior hacia el sistema, dando origen a un "flujo de entropía" en el mismo sentido.
- II El sistema está constituido por el Gas+Pistón+ Cilindro, tal como se

tomó en la discusión anterior, en cuyo caso la energía térmica originada en la fricción (irreversibilidad) se transmite internamente, y entonces la variación de entropía es atribuible enteramente al término "generación de entropía" debido a las irreversibilidades internas del sistema.

En el caso I, el aumento de entropía estará dado por la expresión:

$$\Delta S_{\text{gas}} = \int \frac{dQ}{T} \quad (67)$$

donde dQ es el calor absorbido por el gas a causa de la fricción en el exterior del sistema, pistón y cilindro. Como ya vimos, este calor es igual a la energía mecánica disipada

$$dQ = P_{\text{FRIC}} dV. \quad (68)$$

reemplazando en (68) tengo:

$$\Delta S_{\text{gas}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_{\text{FRIC}} \cdot dV}{T_{\text{SIST.}}} \quad (69)$$

En el caso II no hay un flujo de calor dQ , pero el gas debe experimentar el mismo incremento de entropía. En este caso el sistema produjo menos trabajo que el máximo posible, con una cantidad dada por:

$$\begin{aligned} dW_{\text{PERD}} &= dW_{\text{REV}} - dW_{\text{REAL}} = (P_{\text{GAS}} - P_{\text{RES}}) dV = \\ &= P_{\text{FRIC}} dV \end{aligned} \quad (70)$$

entonces

$$W_{\text{PERDIDO}} = \int_{V_1}^{V_2} (P_{\text{GAS}} - P_{\text{RES}}) dV = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{FRIC}} dV. \quad (71)$$

y dado que la variación de entropía debe ser la misma que en el caso I, al comparar (70) con (69) resulta que:

$$\Delta S_{\text{gas}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_{\text{FRIC}} \cdot dV}{T_{\text{SIST.}}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dW_{\text{PERD}}}{T_{\text{SIST.}}} \quad (72)$$

y, entonces, generalizamos diciendo que la variación de entropía asociada a una irreversibilidad interna (o "generación de entropía"), durante un proceso diferencial, estará dada por:

$$d(\text{entropía})_{\text{gen}} = \frac{dW_{\text{perd.}}}{T_{\text{amb.}}} \quad (73)$$

Si las irreversibilidades están distribuidas en el volumen del sistema y la temperatura varía dentro del mismo, la generación de entropía debe ser evaluada integrando $\frac{dW_{\text{perd.}}}{T}$ dV sobre todo el volumen del sistema y a lo largo de la trayectoria seguida por el proceso. O sea:

$$(\Delta S)_{\text{gen}} = \int_{\text{proceso}} \int_{\text{volumen}} \frac{dW_{\text{perd.}}}{T} dV \quad (74)$$

donde $W_{\text{perd.}}$ = trabajo perdido por unidad de volumen del sistema.

En general, estas contribuciones a la entropía en sistemas reales son muy difíciles de estimar, y entonces se opta por aproximar la situación real a la reversible en la que $dW_{\text{perd.}} = 0$. O sea que el procedimiento consiste en comparar el funcionamiento del dispositivo o máquina en las condiciones reales con aquellas de reversibilidad. Ese apartamiento se mide por medio de una relación que exprese el rendimiento o factor de eficacia del dispositivo funcionando en condiciones reales respecto de las condiciones reversibles.

Para el caso de aquellos equipos que reciben trabajo del medio ambiente (bombas, compresores), el rendimiento se define como:

$$\eta = \frac{W_{\text{rev}}}{W_{\text{real}}} \times 100 \quad (75)$$

Para el caso de aquellos equipos que suministran trabajo al medio externo (turbinas, etc.) estará definido por:

$$\eta = \frac{W_{\text{real}}}{W_{\text{rev}}} \times 100 \quad (76)$$

El Balance de entropía puede ahora formularse especificando los términos de flujo y generación de entropía:

$$(\dot{ds})_{\text{flujo}} = \int \frac{dQ}{T} dA \quad (77)$$

superficie.

$$(\dot{ds})_{\text{gen}} = \int \frac{dW_{\text{perd}}}{T} dV \quad (78)$$

VOLUMEN.

y la expresión para el balance entrópico completo será:

$$\begin{aligned} (\dot{S} \dot{m})_{\text{ENT}} - (\dot{S} \dot{m})_{\text{SAL}} + \int \frac{dQ}{T} dA + \int \frac{dW_{\text{perd}}}{T} dV = \\ = d(m\dot{S})_{\text{SIST}} \end{aligned} \quad (79)$$

Si la temperatura es uniforme, ya sea en la superficie del contorno como en el volumen del sistema, la ec. (79) se reduce a:

$$(\dot{S} \dot{m})_{\text{ENT}} - (\dot{S} \dot{m})_{\text{SAL}} + \frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{W}_{\text{perd}}}{T} = d(m\dot{S})_{\text{SIST}} \quad (80)$$

Esta expresión puede aplicarse a cualquier sistema, de la misma manera que el balance de energía.

En la ec. (80) denotamos con: $\dot{m}$: los flujos de masa (siempre > 0)
 $d(m\dot{S})_{\text{sist.}}$ = variación de entropía del sistema en un intervalo diferencial de tiempo. $\dot{Q}$ = flujo de calor hacia o desde el sistema. $\dot{W}_{\text{perd.}}$ = disipación de energía (siempre > 0) originada en las irreversibilidades del proceso.

La temperatura en el término $\frac{\dot{Q}}{T}$ es la temperatura del sistema en el punto del contorno donde se verifica la transferencia de calor $\dot{Q}$. Análogamente, la temperatura en el término $(\dot{W}_{\text{perd.}}/T)$ es la temperatura en aquel punto del sistema donde se verifica la irreversibilidad.

En los sistemas isotérmicos, la aplicación del balance de energía se simplifica notablemente, en tanto que en los sistemas no isotérmicos es necesario integrar los términos $(\dot{Q}/T)$ y $(\dot{W}_{\text{perd.}}/T)$ sobre todo el sistema donde se verifican $\dot{Q}$ y $\dot{W}_{\text{perd.}}$. Debemos recalcar también que $(\dot{S})_{\text{ent.}}$ y

$\bar{s}$ sal. son las entropías específicas de las corrientes de fluido en el punto del sistema donde ellas atraviesan el contorno del mismo.

Según el problema que se nos plantee podremos o no simplificar la ec. de balance (80). Veamos algunos casos de importancia.

SISTEMAS CERRADOS

En un sistema cerrado $(\dot{m})_{ENT} = (\dot{m})_{SAL} = (dm)_{SIST} = 0$

y el balance de entropía se reduce a.

$$(m d\bar{s})_{SIST} = \frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{W}_{PERD}}{T} \quad (81)$$

si el sistema está llevando a cabo una transformación reversible $\dot{W}_{PERD}=0$, entonces

$$(d\bar{s})_{SIST} = (m d\bar{s})_{SIST} = \frac{\dot{Q}_{REV}}{T} \quad (82)$$

Es evidente, de (82) y (81), que si ambas transformaciones, la reversible y la irreversible, se efectúan entre los mismos puntos final e inicial; y dado que la entropía es una función de estado, deberá cumplirse que:

$$(d\bar{s})_{SIST} = (d\bar{s})_{reversible} = (d\bar{s})_{irreversible} = \left(\frac{\dot{Q}_{REV}}{T} \right) = \left(\frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{W}_{PERD}}{T} \right)_{irrev} \quad (83)$$

con lo que llegamos a la expresión general:

$$d\bar{s} \geq \frac{dQ}{T} \quad (84)$$

en la que el signo igual (=) vale para las transformaciones reversibles, y el signo mayor (>) vale para las irreversibles.

SISTEMAS ABIERTOS EN RÉGIMEN ESTACIONARIO

Cuando un sistema abierto opera en régimen estacionario se cumple que:

$$d(m\bar{S})_{SIST} = 0 \quad (85)$$

entonces

$$(\dot{m})_{ENT} = (\dot{m})_{SAL} \quad (86)$$

de modo que el balance de entropía se reduce a:

$$(\bar{S}_{ENT} - \bar{S}_{SAL}) \dot{m} + \frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{W}_{PERD}}{T} = 0 \quad (87)$$

Si la transformación es adiabática irreversible ($\dot{Q}=0$)

$$(\bar{S}_{ENT} - \bar{S}_{SAL}) \dot{m} + \frac{\dot{W}_{PERD}}{T} = 0 \quad (88)$$

si es adiabático reversible ($\dot{Q}=0$, $\dot{W}_{PERD}=0$).

$$(\bar{S}_{ENT} - \bar{S}_{SAL}) \dot{m} = 0 \implies \bar{S}_{ENT} = \bar{S}_{SAL} \quad (89)$$

si es una transformación n-adiabática irreversible

$$(\bar{S}_{ENT} - \bar{S}_{SAL}) \dot{m} + \frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{W}_{PERD}}{T} = 0$$

si es una transformación no-adiabática reversible ($\dot{W}_{PERD}=0$)

$$(\bar{S}_{ENT} - \bar{S}_{SAL}) \dot{m} + \frac{\dot{Q}_{REV}}{T} = 0 \quad (90)$$

CRITERIOS DE EQUILIBRIO O ESTABILIDAD

La primera ley de la Termodinámica formulada de la forma:

$$dU = \dot{Q} - \dot{W} \quad (91)$$

resulta ser válida para todo proceso, sea éste reversible o no. Al reemplazar en (91) la ec. (84) $\delta Q \leq TdS$, y considerando que el tipo de trabajo efectuado es solamente mecánico $\delta W = pdV$, resultará:

$$dU \leq Tds - PdV \quad (92)$$

que es una forma combinada de la primer y segunda ley de la Termodinámica. En (92) la igualdad rige para las transformaciones que se llevan a cabo reversiblemente ya que $\delta Q_{rev} = TdS$.

Ahora bien, en la naturaleza todos los procesos que ocurren espontáneamente, o sea, aquellos que "termodinámicamente" son posibles, transcurren irreversiblemente. Si bien el hombre mejora constantemente las máquinas para aprovechar mejor la energía disponible, y trata siempre de aumentar la eficiencia de las mismas tratando de acercarse a las condiciones de reversibilidad, esto no ha sido logrado ni se logrará, ni es deseable lograrlo, ya que las transformaciones reversibles se llevan a cabo con tiempos infinitamente largos.

Con esto queremos expresar que todos los fenómenos naturales ocurren irreversiblemente (o espontáneamente) hacia el equilibrio: De la ec. (92) podemos entonces obtener un criterio de espontaneidad. Para ello supongamos que el único tipo de trabajo que puede efectuar nuestro sistema durante la transformación irreversible es el mecánico. Si al sistema entonces lo definimos aislado, esto es, que la energía interna y el volumen se mantienen constantes, resulta de (92) que:

$$[ds]_{u,v} \geq 0 \quad (93)$$

esta (93) constituye una de las formas condensadas del llamado criterio de equilibrio o estabilidad. Señala que cuando la energía interna y el volumen se mantienen constantes, la entropía crece durante la realización de un proceso espontáneo, llegando a un valor máximo cuando llegó el estado final de equilibrio.

Puede deducirse de (92) otro criterio de equilibrio cuando las condiciones impuestas al sistema son las de volumen constante y no degradación de la energía, es decir, de entropía constante.

$$[dU \leq 0]_{s,v} \quad (94)$$

La energía interna, en esta situación, tiende a disminuir durante un proceso irreversible (o espontáneo), alcanzando un valor mínimo constante cuando llegó a la posición de equilibrio.

Por la definición de entalpía $H=U+PV$, entonces $dH=dU+pdv+vdP$, si ahora combinamos con (92) tendremos:

$$dH \leq Tds + vdp \quad (95)$$

de donde

$$[dH \leq 0]_{s,p} \quad (96)$$

o sea que, bajo las condiciones de entropía y presión constante, una transformación espontánea sigue también la tendencia de buscar un mínimo, análogamente a lo que ocurre con la energía interna en la ec. (94).

Podemos demostrar fácilmente que, si además de trabajo mecánico pdv , se efectúa algún otro tipo de trabajo adicional dW_a , las expresiones (93), (94) y (96) deben ser reemplazadas por:

$$[ds \geq \frac{dW_a}{T}]_{U,v} \quad (97)$$

$$[dU \leq -dW_a]_{s,v} \quad (98)$$

$$[dH \leq -dW_a]_{s,p} \quad (99)$$

En la práctica, las condiciones de presión y volumen constante que exigen las ec. (93)(94) y (96) son fáciles de obtener, no así las de energía interna y entropía constantes que esas mismas ecuaciones exigen. Es entonces necesario definir u obtener criterios adicionales de estabilidad o equilibrio en término de parámetros observables y medibles. Para ello definimos dos nuevas funciones de estado. Una de ellas fué propuesta por Helmholtz, y la simbolizamos con A.

$$(100) A=U-TS$$

en ésta, el término TS viene a darnos aquella parte de la energía interna U que no es aprovechable para su conversión en trabajo útil. De allí que

la diferencia $U-TS$ se la denomina "energía libre", nombre que recibe la función A . Para poder diferenciarla de la otra función de estado que luego definiremos se le agrega el nombre de su descubridor Helmholtz; su nombre es, entonces, "energía libre de Helmholtz", o también "función trabajo" ya no da el trabajo total extraíble de un sistema.

La otra función de estado fué propuesta por Gibbs y es:

$$G = H - TS \quad (101)$$

y habitualmente se la llama "entalpía libre".

La diferencia^{ción} de (100) queda: $dA = dU - TdS - SdT$, si en ella reemplazamos

$$dU = TdS - PdV - dw_a$$

resulta

$$dA \leq -SdT - PdV - dw_a \quad (102)$$

de donde surgen dos alternativas en los procesos que llevan a cabo a temperatura y volumen constante

$$\begin{aligned} [dA \leq 0]_{T,V} & \text{ si } dw_a = 0 && \text{sólo trabajo mecánico} \\ [dA \leq -dw_a]_{T,V} & \text{ todo tipo de trabajo diferente del mecánico} \end{aligned}$$

(103)

Una operación similar con la (101) nos quedará:

$$dG = -SdT + VdP - dw_a \quad (104)$$

la que bajo las restricciones de P y temperatura constantes, bastante frecuentes en la práctica se obtiene:

$$\begin{aligned} [dG \leq 0]_{T,P} & \text{ ausencia de trabajo adicional} \\ [dG \leq -dw_a]_{P,T} & \text{ todo tipo de trabajo adicional} \end{aligned}$$

(105)

Si consideramos solamente trabajo mecánico, las expresiones anteriores pueden resumirse de la siguiente manera, cuando los procesos son reversibles:

$$dU = TdS - PdV \quad (106)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (107)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (108)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (109)$$

y dado que dU , dH , dA y dG son diferenciales totales exactas deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\text{de (106)} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (110)$$

$$\text{de (107)} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (111)$$

$$\text{de (108)} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (112)$$

$$\text{de (109)} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (113)$$

expresiones que reciben el nombre de "relaciones de Maxwell".

EVALUACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

Para el cálculo de cambios en las funciones de estado es necesario conocer la ec. de estado correspondiente, ya sea para el caso real como ideal. Los métodos de trabajo son esencialmente de dos tipos:

- I — Analítico, cuando se dispone de las ecuaciones de estado adecuadas.
- II — Gráfico, cuando se dispone de suficiente información experimental.

Hay casos en que se puede combinar ambos métodos; y de hecho una de las formas más generalizadas de cálculo, la basada en el uso de la ec. de estado de factor de compresibilidad $P\bar{V}=ZRT$, es un ejemplo característico. A continuación daremos los desarrollos matemáticos y su aplicación.

CALORES ESPECIFICOS DE SUSTANCIAS REALES A CUALQUIER PRESION

En general sabemos que la entalpía H es una función de la presión P y temperatura T [$\bar{H}=\bar{H}(P, T)$] para cualquier sistema real. Entonces, por la definición de calor específico a presión constante $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ vemos que C_P es también una función de la P y la T . Es necesario, entonces conocer como dependen los calores específicos con la temperatura y la presión. La información para sólidos y líquidos suele tabularse tal cual se mide experimentalmente ya que al ser estados de la materia muy poco compresibles, la influencia de la presión es muy pequeña, y en general despreciable. En el caso de los gases la situación es diferente, ya que el efecto de la presión sobre C_P es considerable. En la literatura sobre el tema se dan valores de C_P o C_V como una función de la temperatura solamente, ya que son datos evaluados por extrapolación a "presión cero", o sea, cuando el comportamiento del gas real corresponde al del gas perfecto o ideal.

Es conveniente, entonces, ver la manera de lograr efectuar las correcciones que se deben a variaciones de presión sobre los valores de C_P (o C_V). Para ello partimos de la definición:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (1)$$

si C_P es función de P y T tendremos:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]_P \quad (2)$$

pero de la ec. $dH = Tds + Vdp$ obtengo que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + V \quad (3)$$

observemos que $(\partial H/\partial P)_T$ derivada que aparece en (2) está expresada en (3) en términos de la T, V, P y S . Dado que la S no es una propiedad medible debemos eliminar s de esta expresión, para ello hacemos uso de la 4ta. relación de Maxwell que proviene de la ec. $dG = -SdT + VdP$, y es $(\partial s/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$

la que al ser reemplazada en (3) queda:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

esta es una expresión satisfactoria ya que $(\partial H/\partial P)_T$ queda expresada en función de los parámetros medibles P, V y T . Ahora efectuamos sobre (4) la operación indicada en (2):

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \right]_P = - \cancel{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P + \cancel{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (5)$$

de donde:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (6)$$

El cálculo de C_P a cualquier presión se efectúa integrando convenientemente la (6). Reordenando (6), tengo:

$$dC_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP \quad (7)$$

entonces:

$$C_P - C_P^* = \int_{C_P^*}^{C_P} dC_P = - \int_0^P T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP \quad (8)$$

sabemos que cuando $P \rightarrow 0$ tenemos, en el caso de gases reales, la zona en

que se comportan como gases perfectos; de ahí los límites de integración $\int_{C_p}^{C_p}$. Esta integral (8) nos muestra entonces en forma cuantitativa la desviación de la idealidad de los valores específicos.

Esta integral (8) puede ser evaluada, como ya dijimos, analíticamente si disponemos de la ec. de estado adecuada que nos permita la obtención del integrando $T(\partial^2 V / \partial T^2)_P$. Si se dispone de datos experimentales de P, V y T puede ser evaluada gráficamente la diferencia $C_p - C_p^*$.

En ocasiones, la transformación en que estamos interesados transcurre a volumen constante, en estas circunstancias, queremos expresar mediante una expresión similar a la (8) como se puede evaluar C_v a diferentes valores del volumen, o sea, encontrar la dependencia de C_v con el volumen. Para ello sabemos que

$$dU = Tds - pdv \quad (9)$$

entonces:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P \quad (10)$$

Pero a partir de la tercera relación de Maxwell obtenida de $dA = SdT - pdv$

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

que al ser reemplazada en (10) nos dá:

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{v}} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{v}} - P \quad (11)$$

Nosotros estamos interesados en obtener una expresión para la siguiente derivada:

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_v}{\partial \bar{v}} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial \bar{v}} \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{v}} \right)_T \right]_{\bar{v}} \quad (12)$$

efectuando sobre (11) la operación indicada en (12), obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_v}{\partial \bar{v}} \right)_T = \cancel{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v - \cancel{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{\bar{v}} \quad (13)$$

y, entonces

$$d\bar{C}_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V d\bar{V} \quad (14)$$

Su integración:

$$\bar{C}_V - \bar{C}_V^\wedge = \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V d\bar{V} \quad (15)$$

Que puede ser evaluada por los mismos métodos que la (8).

A menudo se desea conocer la diferencia $C_p - C_v$, para ello observemos que de la expresión $d\bar{U} = Td\bar{S} - P d\bar{V}$ se obtiene que

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T} \right)_V \quad (16)$$

pero, como veremos luego

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_P}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP$$

con lo que

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

al reemplazar en (16) queda:

$$\bar{C}_V = T \left[\frac{\bar{C}_P}{T} - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] = \bar{C}_P - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (17)$$

entonces

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (18)$$

Entonces la diferencia $C_p - C_v$ puede obtenerse a la presión P y volumen V deseados si se encuentra la ec. de estado adecuada para resolver el segundo miembro de la ec. (18). Más adelante veremos como ello puede efectuarse.

LA ENERGIA INTERNA U EN UN SISTEMA REAL

Con las relaciones de Maxwell estamos en condiciones de establecer expresiones totalmente generales, aplicables a cualquier estado de agregación de la materia, para el cálculo de variaciones de energía interna U , entalpía H , entalpía libre G , entropía S y energía libre A . Tales variaciones pueden expresarse como funciones únicas de parámetros medibles como P, V, T, C_v y C_p . Comenzaremos nuestro desarrollo encontrando una expresión para dU como función del volumen y la temperatura.

Para ello partimos de la expresión:

$$d\bar{U} = T d\bar{S} - P d\bar{V} \quad (19)$$

y también de la diferencial exacta de la función $U = U(T, v)$ que es:

$$d\bar{U} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T d\bar{V} \quad (20)$$

Ya hemos demostrado que $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v = \bar{C}_v$

entonces la (20) queda:

$$d\bar{U} = \bar{C}_v dT + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T d\bar{V} \quad (21)$$

debemos ahora encontrar $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T$, esta sale de (19) de la manera siguiente:

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T = T \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}} \right)_T - P. \quad (22)$$

y $\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}} \right)_T$ lo obtenemos de la tercera relación de Maxwell que sale de

$$d\bar{A} = -\bar{S} dT - P d\bar{V}$$

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

reemplazando en (22) queda:

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \quad (23)$$

reemplazando (23) en (21), ésta queda:

$$d\bar{U} = \bar{C}_V dT + \left[T \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial T} \right)_V - \bar{P} \right] d\bar{V} \quad (24)$$

ésta es la expresión que buscábamos, ya que dV queda expresado en función de los parámetros medibles C_V , P , T y V . La integración de (24) me permite calcular variaciones de energía interna $\Delta \bar{U}$ para ello debo disponer de una ecuación de estado adecuada y los datos de $\bar{C}_V$ o, en su defecto, los datos de $\bar{C}_V$ y datos experimentales de P , V y T .

LA ENTALPIA EN UN SISTEMA REAL

De la misma manera que para la energía interna deseamos obtener expresiones generales que me permitan obtener cambios de entalpía H en cualquier sistema real. Para ello tomamos a H como función de P y T , de la forma

$$\bar{H} = H(T, P).$$

su diferencial exacta será:

$$d\bar{H} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T dP. \quad (25)$$

pero ya sabemos que

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P = \bar{C}_P$$

entonces:

$$d\bar{H} = \bar{C}_P dT + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T dP. \quad (26)$$

Debemos ahora encontrar una expresión para $(\partial \bar{H} / \partial P)_T$ para ello recurrimos a la expresión $d\bar{H} = T d\bar{S} + \bar{V} dP$ de donde se deduce que:

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_T + \bar{V} \quad (27)$$

Por otra parte, de $d\bar{G} = -\bar{S} dT + \bar{V} dP$

tengo que $\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P$, si se reemplaza en (27) queda:

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = \bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \quad (28)$$

Al reemplazar (28) en (26) queda:

$$d\bar{H} = C_P dT + \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (29)$$

que es la expresión que nos permite el cálculo de variaciones de entalpía ΔH , con sólo integrarla, para ello previamente debe evaluarse adecuadamente el segundo miembro mediante una ec. de estado, o mediante datos experimentales de P, V y T . Vemos entonces que cualquier variación de ΔH queda expresada como una función de $\bar{C}_P$, T , $\bar{V}$ y P , todos los parámetros medibles.

EVALUACION DE VARIACIONES DE ENTROPIA

Centraremos ahora nuestra atención en el desarrollo de expresiones para las variaciones de entropía en término de los parámetros $\bar{C}_P, \bar{C}_V, T, \bar{V}$ y P . Una vez obtenidas estas expresiones, podremos calcular variaciones de $\bar{G}$ y $\bar{A}$ en función de las correspondientes variaciones de $\bar{H}$, $\bar{U}$ y $\bar{S}$.

Tomemos primeramente la función

$$\bar{S} = S(T, V). \quad (30)$$

por consiguiente:

$$d\bar{S} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial V} \right)_T dV \quad (31)$$

de la expresión $d\bar{A} = -\bar{S}dT - P dV$ se obtiene la 3ra. relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (32)$$

por otra parte tengo de $d\bar{U} = Td\bar{S} - PdV$ que $(\partial \bar{U} / \partial T)_V = T(\partial \bar{S} / \partial T)_V = \bar{C}_V$

entonces

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T} \right)_V = \frac{\bar{C}_V}{T} \quad (33)$$

reemplazando (32) y (33) en (31) queda:

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (34)$$

que es la expresión buscada para obtener variaciones de entropía a partir de los parámetros medibles $\bar{C}_p, T, \bar{V}$ y P .

Otra forma alternativa y también útil resulta de poner $\bar{S} = S(T, P)$ con lo que:

$$d\bar{S} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_T dP \quad (35)$$

de la expresión $d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$ se obtiene la 4ta. relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P \quad (36)$$

en tanto que de $d\bar{H} = Td\bar{S} + \bar{V}dP$ se tiene $\bar{C}_P = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P$.

de donde

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P = \frac{\bar{C}_P}{T} \quad (37)$$

reemplazando (37) y (36) en (35) se tiene

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_P}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P dP \quad (38)$$

que es la ec. buscada para el cálculo de ΔS como función de los parámetros medibles $\bar{C}_P, P, T$ y $\bar{V}$.

EL COEFICIENTE JOULE-THOMPSON

Puede demostrarse, mediante la ec. de balance de energía en sistemas de flujo permanente, que un fluido sometido a un proceso de estrangulación adiabática en régimen permanente, con variaciones despreciables en su energía cinética y potencial, experimenta un proceso isentálpico (de entalpía constante). Muy a menudo este proceso de estrangulación isentálpico es usado para reducir la temperatura del fluido como parte de un proceso de refrigeración. Por ello, es deseable conocer el grado de reducción de temperatura que puede producirse durante la expansión. Una medida cuantitativa de este cambio de temperatura se expresa mediante el "coeficiente de Joule-Thompson" μ que se define mediante la relación:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (39)$$

este coeficiente puede ser expresado en función de $\bar{C}_P, P, \bar{V}$ y T de la siguiente manera:

$$d\bar{H} = \bar{C}_P dT + \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (40)$$

como el proceso es isentálpico $d\bar{H} = 0$, en consecuencia:

$$0 = (\bar{C}_P dT)_H + \left\{ \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \right\}_H \quad (41)$$

$$y \quad (\bar{C}_P dT)_H = - \left\{ \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \right\}_H \quad (42)$$

$$\text{despejando} \quad \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\bar{H}} = \frac{T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial T^2} \right)_P - \bar{V}}{\bar{C}_P} \quad (43)$$

Para el caso de un proceso en un sistema cerrado y a energía interna constante, se puede deducir una expresión similar, "el coeficiente de Eucken, γ ".

$$\gamma = \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}} \right)_{\bar{U}} = - \frac{T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial T^2} \right)_P - \bar{V}}{\bar{C}_V} \quad (44)$$

CALCULO DE VARIACIONES DE $\bar{U}$, $\bar{H}$ y $\bar{S}$ EN SISTEMAS CON GASES IDEALES

Dado que para la integración de las expresiones (8), (15), (18), (24), (29), (34) y (38) es necesario utilizar una ec. de estado adecuada; y dado que la ec. de estado más sencilla es la de los gases perfectos $PV=RT$, haremos primero los cálculos de las variaciones con sistemas de gases ideales. Comencemos con la (8), en ella:

$$\rightarrow \quad \bar{C}_P - \bar{C}_P^* = - \int_0^P T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (8)$$

$$\text{pero } \bar{V} = \frac{RT}{P}$$

$$\text{de donde } \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial T^2} \right)_P = 0.$$

$$\text{de donde resulta que para un gas ideal } \bar{C}_P - \bar{C}_P^* = 0$$

y como no podía ser de otro modo $\bar{C}_P = \bar{C}_P^*$ ya que el calor específico a presión constante es, para un gas ideal, sólo función de la temperatura.

$\rightarrow$ De la misma manera se deduce de (15) que para el gas ideal

$$\bar{C}_V - \bar{C}_V^* = \int_0^V T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV = 0$$

de donde $\bar{C}_v = \bar{C}_v^*$ y es sólo dependiente de la temperatura T .

→ De la (18) $\bar{C}_p - \bar{C}_v = T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

tomando $\bar{V} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$

igualmente $P = \frac{RT}{\bar{V}} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{\bar{V}}$

entonces $\bar{C}_p - \bar{C}_v = T \cdot \frac{R}{P} \cdot \frac{R}{\bar{V}} = \frac{T}{P\bar{V}} \cdot R^2 = \frac{1}{R} R^2 = R$.

o sea que para el gas perfecto $\bar{C}_p^* - \bar{C}_v^* = R$. (45)

entonces si $\left. \begin{aligned} \bar{C}_p^* &= a + bT + cT^2 + \dots \\ \text{y } \bar{C}_v^* &= a' + b'T + c'T^2 + \dots \end{aligned} \right\}$ (46)

resulta de (45) que $\bar{C}_p^* - \bar{C}_v^* = (a - a') + (b - b')T + (c - c')T^2 + \dots = R$

de donde se deduce que $a - a' = R$, $b - b' = 0$, $c - c' = 0$, etc.

→ de la (24) $d\bar{U} = \bar{C}_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] d\bar{V}$

podemos, con ayuda de la ec. de estado $P\bar{V} = RT$, obtener:

$P = \frac{RT}{\bar{V}} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{\bar{V}}$ y $T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \cdot \frac{R}{\bar{V}} - P = P - P = 0$
de donde $d\bar{U} = \bar{C}_v^* dT$

entonces

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} d\bar{U} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_v^* dT$ (47)

→ de la ec. (29) $d\bar{H} = \bar{C}_p dT + \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP$

podemos obtener con ayuda de $P\bar{V} = RT$

$\bar{V} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$ y $\left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] = \bar{V} - \frac{T \cdot R}{P} = \bar{V} - \bar{V} = 0$

de donde deducimos que:

y $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} d\bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p^* dT$ (48)

→ de la ec. (34) $d\bar{S} = \frac{\bar{C}_v}{T} dT + \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial T} \right)_V d\bar{V}$ y con ayuda de la ec. de estado $P\bar{V} = RT$ se obtiene:

$P = \frac{RT}{\bar{V}} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{\bar{V}}$, entonces

$$d\bar{S} = \frac{C_V^*}{T} dT + R \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} \quad (49)$$

$$\Delta\bar{S} = \int_{\bar{S}_1}^{\bar{S}_2} d\bar{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V^*}{T} dT + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (50)$$

si C_V^* es independiente de la temperatura, resulta

$$\Delta\bar{S} = C_V^* \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (51)$$

→ de la ec. (38) $d\bar{S} = \frac{C_P^*}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P dT$.
y con ayuda de la ec. de estado $P\bar{V} = RT$ se obtiene

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}, \text{ entonces}$$

$$d\bar{S} = \frac{C_P^*}{T} dT - R \frac{dP}{P} \quad (52)$$

y

$$\Delta\bar{S} = \int_{\bar{S}_1}^{\bar{S}_2} d\bar{S} = \int_{P_1}^{P_2} \frac{C_P^*}{T} dT - R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \quad (53)$$

si C_P^* es independiente de la temperatura, resulta:

$$\Delta\bar{S} = C_P^* \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (54)$$

→ en tanto que el coeficiente de Joule-Thompson $\mu = \frac{T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P - \bar{V}}{C_P}$

queda para el gas ideal : $\bar{V} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$.

entonces $T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P - \bar{V} = \frac{T \cdot R}{P} - \bar{V} = \bar{V} - \bar{V} = 0$

entonces $\mu = 0$. (55)

o sea que la expansión libre adiabática de un gas ideal no conduce a una variación en la temperatura del gas.

→ De igual manera se puede demostrar que el coeficiente de Eucken ξ es igual a cero para un sistema constituido por un gas ideal y que sufre un proceso de aumento de volumen a energía interna constante.

$$\xi = 0 \quad (56)$$

CALCULO DE $\bar{U}$, $\bar{H}$ Y $\bar{S}$ EN SISTEMAS FORMADOS POR GASES REALES

Según veremos, para el cálculo de $\Delta \bar{U}$, $\Delta \bar{H}$ y $\Delta \bar{S}$ en procesos ^{con gases} reales deberán tenerse en cuenta aquellos términos que para el caso de sistemas de gases ideales se anulaban. Estos términos son responsables de muchas de las dificultades que se encuentra en los cálculos con gases reales.

Las ec. diferenciales de $d\bar{U}$, $d\bar{H}$ y $d\bar{S}$ para cualquier gas (ideal o real) ya fueron encontradas, y son:

$$d\bar{U} = \bar{c}_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] d\bar{v} \quad (24)$$

$$d\bar{H} = \bar{c}_p dT + \left[\bar{v} - T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (29)$$

$$d\bar{S} = \frac{\bar{c}_p}{T} dT + \left(- \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p dp \quad (38)$$

Las simplificaciones que resultan de la ec. de estado del gas ideal frecuentemente no son válidas para los gases reales. En estos los términos dp y $d\bar{v}$ rara vez se anularán en las expresiones de $d\bar{H}$ y $d\bar{U}$, o serán fáciles de evaluar en la ec. de $d\bar{S}$. En segundo lugar, $\bar{c}_p$ y $\bar{c}_v$ son funciones de T y P o $\bar{v}$ en los gases reales, de modo que aún la evaluación de la integral $\int \bar{c}_p dT$ es complicada. En tercer lugar, usualmente no conocemos el camino exacto (esto es, la relación P - T o V - T) a lo largo del cual se desarrolla el proceso, de modo que no podremos evaluar las integrales que se plantearán en (24) (29) y (38) para poder obtener $\Delta \bar{U}$, $\Delta \bar{H}$ y $\Delta \bar{S}$, aún cuando se conozcan las derivadas que en esas ec. se plantean.

Por este motivo desarrollaremos un método alternativo que aprovecha el hecho de que $\bar{U}$, $\bar{H}$ y $\bar{S}$ son funciones de estado. Si es así, las variaciones de estas propiedades dependen sólo del estado final e inicial. Esto se debe a que la integral de una diferencial total exacta, como $d\bar{U}$, $d\bar{H}$ y $d\bar{S}$, toma uno y sólo un valor entre dos estados dados (final e inicial) y es independiente del camino de integración. En consecuencia, si elegimos un camino que nos facilite el cálculo, con la condición de que éste una los puntos final e inicial de la transformación, las variaciones de $\Delta \bar{U}$, $\Delta \bar{H}$ y $\Delta \bar{S}$ serán las mismas que experimentó el sistema en su evolución.

Por otra parte, la variación de una función de estado a lo largo de una trayectoria dada, puede calcularse sumando las variaciones de dicha propiedad (o función de estado) en las distintas etapas parciales que componen la trayectoria. Es decir, si tenemos una trayectoria entre un punto final 4 e inicial 1, y conozco $\Delta H_{1 \rightarrow 2} = H_2 - H_1$, $\Delta H_{2 \rightarrow 3} = H_3 - H_2$ y $\Delta H_{3 \rightarrow 4} = H_4 - H_3$, el $\Delta H_{1 \rightarrow 4}$ buscado será la suma

$$\Delta H_{1 \rightarrow 4} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} + \Delta H_{2 \rightarrow 3} + \Delta H_{3 \rightarrow 4}$$

Por lo tanto, si deseamos evaluar la variación de una propiedad $(\Delta \bar{U}, \Delta \bar{H}, \Delta \bar{S}, \Delta \bar{H}_G \text{ o } \Delta \bar{A})$ a lo largo de algún camino arbitrario, podemos descomponer este recorrido en una serie de trayectos más cortos, a lo largo de los cuales puede ser evaluada la variación de la propiedad deseada. Luego, sumando estas variaciones parciales de la propiedad se obtiene la variación total buscada.

Puesto que en general se encuentran tabulados los valores de C_p^* y C_v^* a presiones muy bajas, donde el comportamiento del gas real es prácticamente igual al de un gas ideal; es conveniente elegir los caminos de integración de manera tal que las variaciones de temperatura ocurran a presiones muy próximas a cero ($p \rightarrow 0$), puesto que en esas condiciones podemos hacer uso de los valores tabulados de C_p^* y C_v^* . Así, si quisiéramos evaluar $\Delta \bar{H}$ o $\Delta \bar{S}$ entre los puntos 1 y 2 de un diagrama P-T como el siguiente, usaríamos un recorrido como el que se muestra:

Este $\Delta \bar{H}_{12}$ viene dado por:

$$\Delta \bar{H}_{12} = \bar{H}_{22} - \bar{H}_{11} \quad (57)$$

donde $\bar{H}_{22}$ nos representa la entalpía en el punto 2; el doble subíndice se introduce para indicar que en esas condiciones la entalpía depende de dos variables P y T.

De igual manera con H_2^* y H_1^* indicaremos las entalpías que tendría esa sustancia pura si se comportara como un gas ideal en esas condiciones de P y T.

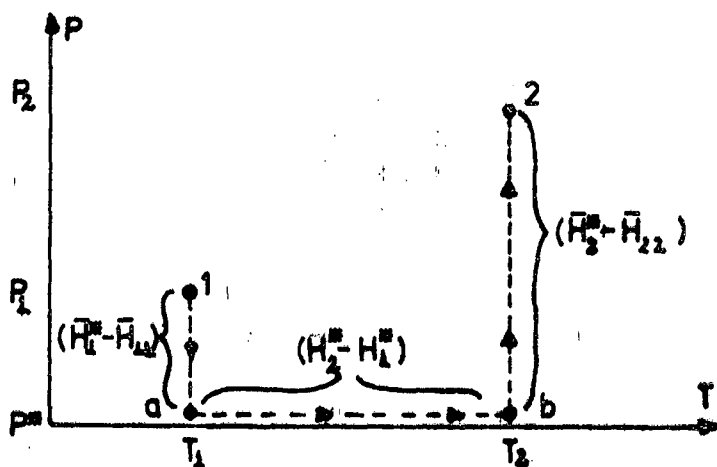
Dado que gas real presenta comportamiento ideal a presiones muy bajas ($p \rightarrow 0$), entonces H_2^* y H_1^* nos representan las entalpías en las condiciones del punto 2 y 1 pero a presiones muy bajas. Lo indicamos con un sólo subíndice para mostrar que en esas condiciones $(0, T_1)$ y $(0, T_2)$

H_1^* y H_2^* dependen solamente de la temperatura.

A (57) podemos modificarla sumándole y restándole $(H_2^* - H_1^*)$ y quedará:

$$\Delta \bar{H}_{12} = (\bar{H}_{22} - \bar{H}_{11}) + (\bar{H}_2^* - \bar{H}_1^*) - (\bar{H}_2^* - \bar{H}_1^*) = (\bar{H}_1^* - \bar{H}_{11}) - (\bar{H}_2^* - \bar{H}_{22}) + (\bar{H}_2^* - \bar{H}_1^*) \quad (58)$$

donde :



$(H_1^* - H_1)$ nos representa las diferencias de entalpía entre el gas ideal y el gas real en las condiciones (P_1, T_1) del punto 1.

$(H_2^* - H_2)$ Lo mismo, pero en las condiciones (P_2, T_2) del punto 2.

y $(H_2^* - H_1^*)$ nos representa la variación de entalpía que experimentaría el gas ideal al pasar de 1 (P_1, T_1) a 2 (P_2, T_2) .

En el diagrama de la figura anterior $(H_1^* - H_1)$, nos representa la variación de entalpía en la etapa 1 $\rightarrow$ a, $(H_2^* - H_1^*)$ en la etapa a $\rightarrow$ b y $-(H_2^* - H_1^*)$ en la etapa b $\rightarrow$ 2.

El cálculo de $(H_2^* - H_1^*)$ es muy sencillo ya que:

$$(\bar{H}_2^* - \bar{H}_1^*) = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_P dT. \quad (59)$$

En tanto que el cálculo $(\bar{H}_1^* - \bar{H}_1)$ y $(\bar{H}_2^* - \bar{H}_2)$ debemos efectuarlo. Observemos que estas variaciones de entalpía ocurren a T_1 constante (etapa 1 $\rightarrow$ a) y a T_2 constante (etapa b $\rightarrow$ 2), o sea que se originan únicamente cuando la presión pasa de P_1 a cero ($P_1 \rightarrow 0$) (etapa 1 $\rightarrow$ a) y de cero a P_2 ($P_2 \rightarrow 0$) (etapa b $\rightarrow$ 2).

Por su cálculo debemos resolver la siguiente integral:

$$(H^* - H) = \int_0^P \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (60)$$

Ahora bien, para evitar tener que resolver la integral (60) cada vez que queremos efectuar un cálculo de variación de entalpía para un gas real, buscaremos de resolverla con una ec. de estado adecuada, la de factor de compresibilidad $PV = ZRT$, y tabular o graficar los valores de esta integral en función de las presiones reducidas y temperaturas reducidas. Para ello consideremos la diferencial dH de la siguiente manera:

$$d\bar{H} = \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (61)$$

de la ec. de estado $P\bar{V} = ZRT$ tengo que $\bar{V} = Z \cdot \frac{RT}{P}$ entonces:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = R \cdot T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P + \frac{Z R}{P} \quad (62)$$

entonces

$$\begin{aligned} \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] &= \left[\frac{ZRT}{P} - \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P - \frac{ZRT}{P} \right] = \\ &= -R \frac{T^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (63)$$

Si (63) se lleva a (61) queda:

$$dH = - \frac{R T^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P dP. \quad (64)$$

Como ya vimos el factor de compresibilidad Z es una función de Z_c , P_r y T_r $Z = f(Z_c, P_r, T_r)$ y que disponíamos de tablas en las que se daban valores de Z para $Z_c = 0,27$ y diferentes valores de P_r y T_r . Para que estas tablas de Z puedan ser utilizadas en la solución de (64) esta debe ser puesta en función de los parámetros reducidos P_r y T_r . Para ello sabemos que:

$$P = P_c P_r \Rightarrow dP = P_c dP_r. \quad (65)$$

y

$$T = T_c T_r \Rightarrow dT = T_c dT_r. \quad (66)$$

Si reemplazamos (65) y (66) en (64) tendremos:

$$dH = - \frac{R T_c^2 T_r^2}{P_c P_r T_c} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} dP_r = - \frac{R T_c T_r^2}{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} dP_r. \quad (67)$$

entonces:

$$\frac{dH}{T_c} = - \frac{R T_r^2}{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} dP_r. \quad (68)$$

Luego

$$\frac{(H^* - H)}{T_c} = - \int_0^{P_r} R \frac{T_r^2}{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} dP_r. \quad (69)$$

La resolución de (69) se lleva a cabo gráficamente mediante los datos de Z que se tienen tabulados en función de P_r y T_r para $Z_c = 0,27$. Para ello procedemos de la siguiente manera:

1. Graficamos los valores de Z en función de la temperatura reducida T_r , para cada una de las presiones reducidas P_r .
2. Determinamos, a cada T_r , los valores de las pendientes $(\partial Z / \partial T_r)_{P_r}$ en cada una de las isobaras de $P_r = \text{cte}$.
3. Graficamos $-R T_r^2 / P_r (\partial Z / \partial T_r)_{P_r}$ vs P_r . El área subtendida entre $P_r = 0$ y P_r me dará la variación de entalpía $(H^* - H) / T_c$ buscada.
4. Estos resultados de $(H^* - H) / T_c$ son nuevamente tabulados (o graficados) en función de la presión reducida P_r y temperatura reducida T_r .

Disponemos, entonces, de un conjunto de valores de $(H^* - H)/T_c$ tabulados. Si deseamos utilizarlos en los cálculos debemos proceder como sigue. Tomemos el ejemplo del diagrama anterior:

$$\Delta H_{21} = H_{22} - H_{11} = (H_{11}^* - H_{11}) - (H_{22}^* - H_{22}) + (H_{22}^* - H_{11}^*)$$

$$\text{Ahora } (H_{11}^* - H_{11}) = \left(\frac{H_{11}^* - H_{11}}{T_c} \right) \cdot T_c$$

donde $(H_{11}^* - H_{11})/T_c$ puede obtenerse de tablas. Para ello obtenemos los parámetros reducidos en el punto 1 $T_{r1} = \frac{T_1}{T_c}$ y $P_{r1} = \frac{P_1}{P_c}$ con T_{r1} y P_{r1} entramos en las "Tablas de discrepancias" y obtenemos el valor buscado $(H_{11}^* - H_{11})/T_c$.

Exactamente lo mismo hacemos para el punto 2, o sea $T_{r2} = \frac{T_2}{T_c}$ y $P_{r2} = \frac{P_2}{P_c}$ con estos datos de T_{r2} y P_{r2} entramos en las "Tablas de discrepancias" y obtenemos

$$(H_{22}^* - H_{22})/T_c$$

$$\text{Por otra parte, ya sabemos que } (H_{22}^* - H_{11}^*) = \int_{T_1}^{T_2} c_p^* dT$$

Entonces, la variación de entalpía buscada será:

$$\Delta H_{21} = H_{22} - H_{11} = \left(\frac{H_{11}^* - H_{11}}{T_c} \right) T_c - \left(\frac{H_{22}^* - H_{22}}{T_c} \right) T_c + \int_{T_1}^{T_2} c_p^* dT \quad (70)$$

Puede ocurrir que el Z_c de la sustancia de trabajo sea muy diferente de 0,27 en cuyo caso los valores de $\left(\frac{H^* - H}{T_c} \right)$ tomados de la "Tabla de discrepancias" debe ser corregido mediante la expresión:

$$\left[\left(\frac{H^* - H}{T_c} \right) \right]_{Z_c \neq 0,27} = \left[\left(\frac{H^* - H}{T_c} \right) \right]_{Z_c = 0,27} + D (Z_c - 0,27) \quad (71)$$

donde:

$$D = D_a \text{ si } Z_c > 0,27 \text{ y } D = D_b \text{ si } Z_c < 0,27$$

La ventaja de la ec. (70), sobre cualquier otra obtenida con otras ecuaciones de estado para gases reales, consiste en que los cambios de estado quedan incluidos en la misma. Además, el calor específico a usar, c_p^* será siempre el del gas en condiciones de idealidad.

Los cálculos de cambios de entropía ΔS pueden llevarse a cabo mediante un procedimiento similar al mostrado en el cálculo de variaciones de entalpía ΔH . Para ejemplificarlo tomemos la misma transformación 1 $\rightarrow$ 2 mostrada en la figura anterior. Nosotros queremos obtener una expresión que nos permita el cálculo de la variación de entropía $\Delta \bar{S}_{21} = \bar{S}_{22} - \bar{S}_{11}$ donde el punto 2 está en las condiciones de (P_2, T_2) y el punto 1 a (P_1, T_1) , entonces:

$$\Delta \bar{S}_{21} = \bar{S}_{22} - \bar{S}_{11} \quad (72)$$

Tabla 5-1†

Magnitudes de $(H^* - H)/T_c$ para fluidos reales de $z_c = 0,27$

T_c gas líquido	$P_r = 0.01$			$P_r = 0.05$			$P_r = 0.10$			$P_r = 0.20$			$P_r = 0.30$		
	D_0	$\frac{H^* - H}{T_c}$		D_0	$\frac{H^* - H}{T_c}$		D_0	$\frac{H^* - H}{T_c}$		D_0	$\frac{H^* - H}{T_c}$		D_0	$\frac{H^* - H}{T_c}$	
		0.59 0.04 13.80			0.690 0.22 12.67			0.740 0.430 12.08			0.804 0.430 11.28			0.847 1.15 10.79	
0.50	-1.2	14.81	-1.0	-50.0	14.81	-180.0	-51.0	14.81	-180.0	-52.0	14.82	-180.0	-52.0	14.82	-180.5
0.60	-0.9	0.047	-1.0	-4.0	0.23	-150.0	-44.0	0.30	-150.0	-45.0	0.37	-150.0	-45.0	0.40	-150.0
0.70	-0.4	0.038	-1.0	-2.2	0.19	-1.2	-4.0	0.33	-121.0	-39.0	0.51	-94.0	-41.0	0.54	-121.0
0.80	-0.3	0.030	-1.0	-1.5	0.15	-2.0	-2.0	0.30	-2.5	-4.0	0.64	-5.0	-6.0	0.74	-93.0
0.90	-0.2	0.028	-1.0	-1.0	0.14	-1.8	-1.7	0.28	-3.8	-4.0	0.60	-0.0	-4.0	0.94	-8.0
1.00	-0.2	0.027	-1.0	-0.8	0.135	-1.2	-1.7	0.27	-2.5	-3.7	0.57	-6.5	-5.9	0.89	-8.0
1.10	-0.1	0.025	-1.0	-0.7	0.125	-1.1	-1.5	0.25	-2.0	-3.5	0.54	-5.0	-4.5	0.84	-7.5
1.20	-0.1	0.024	-1.0	-0.7	0.12	-1.1	-1.5	0.24	-2.0	-3.3	0.51	-5.0	-4.0	0.79	-7.5
1.30	-0.1	0.023	-1.0	-0.7	0.115	-1.0	-1.5	0.23	-2.0	-3.0	0.48	-4.5	-3.0	0.74	-7.5
1.40	-0.1	0.022	-1.0	-0.7	0.11	-1.0	-1.5	0.22	-2.0	-2.8	0.47	-4.4	-4.0	0.71	-7.0
1.50	-0.1	0.021	-1.0	-0.7	0.105	-1.0	-1.5	0.21	-2.0	-2.5	0.45	-4.2	-4.0	0.69	-6.5
1.60	-0.1	0.020	-1.0	-0.7	0.10	-1.0	-1.5	0.20	-2.0	-2.5	0.44	-4.0	-3.7	0.66	-6.5
1.70	-0.1	0.020	-1.0	-0.7	0.10	-1.0	-1.5	0.20	-2.0	-2.5	0.43	-3.9	-3.5	0.64	-6.0
1.80	-0.1	0.019	-1.0	-0.7	0.095	-1.0	-1.4	0.19	-2.0	-2.2	0.41	-3.8	-3.3	0.62	-6.0
1.90	-0.1	0.018	-1.0	-0.6	0.09	-1.0	-1.3	0.18	-2.0	-2.0	0.40	-3.7	-3.2	0.60	-6.0
2.00	-0.1	0.018	-1.0	-0.6	0.085	-1.0	-1.3	0.18	-2.0	-1.8	0.39	-3.6	-3.0	0.58	-5.5
2.10	-0.1	0.018	-1.0	-0.6	0.08	-1.0	-1.2	0.18	-2.0	-1.5	0.38	-3.5	-2.8	0.56	-5.5
2.20	-0.1	0.017	-1.0	-0.5	0.085	-1.0	-1.1	0.17	-2.0	-1.2	0.37	-3.2	-2.6	0.55	-5.5
2.30	-0.1	0.016	-1.0	-0.5	0.08	-1.0	-1.0	0.16	-2.0	-1.0	0.36	-3.0	-2.5	0.53	-5.0
2.40	-0.1	0.016	-1.0	-0.5	0.08	-1.0	-0.8	0.16	-2.0	-0.9	0.34	-3.0	-2.4	0.50	-5.0
2.50	-0.1	0.015	-1.0	-0.4	0.075	-1.0	-0.8	0.15	-2.0	-0.8	0.32	-3.0	-2.2	0.48	-5.0
2.60	-0.1	0.014	-1.0	-0.4	0.07	-1.0	-0.8	0.14	-2.0	-0.8	0.30	-3.0	-2.0	0.45	-5.0
2.70	-0.1	0.013	-1.0	-0.4	0.067	-1.0	-0.7	0.135	-2.0	-0.7	0.29	-3.0	-1.9	0.42	-5.0
2.80	-0.1	0.013	-1.0	-0.3	0.065	-1.0	-0.7	0.13	-2.0	-0.7	0.27	-3.0	-1.8	0.40	-5.0
2.90	-0.0	0.011	-1.0	-0.3	0.065	-1.0	-0.6	0.11	-1.5	-0.6	0.21	-2.2	-1.7	0.32	-4.5
3.00	-0.0	0.010	-1.0	-0.3	0.05	-1.0	-0.6	0.10	-1.0	-0.6	0.17	-2.0	-1.3	0.26	-4.0
3.10	-0.0	0.008	-1.0	-0.2	0.04	-1.0	-0.5	0.08	-1.0	-0.6	0.14	-1.0	-0.9	0.21	-4.0
3.20	-0.0	0.007	-1.0	-0.1	0.035	-1.0	-0.3	0.07	-1.0	-0.6	0.12	-1.0	-0.8	0.19	-4.0
3.30	-0.0	0.006	-1.0	0.0	0.03	-1.0	-0.1	0.06	-1.0	-0.2	0.10	-1.0	-0.3	0.16	-4.0
3.40	-0.0	0.005	-1.0	0.0	0.025	-1.0	0.0	0.05	-1.0	0.0	0.08	-1.0	0.0	0.14	-4.0
3.50	-0.0	0.004	-1.0	0.0	0.02	-1.0	0.0	0.04	-1.0	0.0	0.07	-1.0	0.0	0.12	-4.0
3.60	-0.0	0.003	-1.0	0.0	0.015	-1.0	0.0	0.03	-1.0	0.0	0.05	-1.0	0.0	0.10	-4.0

† Tomada del volumen II de *Chemical Process Principles* de Hougen, Watson y Ragatz, con autorización de J. Wiley and Sons. Copyright 1959.

Nota.— Por razones tipográficas se ha conservado en estas tablas la notación decimal inglesa del volumen mencionado.

Tabla 5-1† (continuación)
Magnitudes de $(H^* - H)/T_c$ para fluidos reales de $z_c = 0,27$

T_r gas líquido	$p_r = 0.40$			$p_r = 0.50$			$p_r = 0.60$			$p_r = 0.70$			$p_r = 0.80$		
	D_0	0.879 1.52 10.34	D_0	D_0	0.909 1.61 10.60	D_0	D_0	0.949 2.25 10.93	D_0	D_0	0.989 2.74 11.25	D_0	D_0	1.027 3.24 11.57	D_0
		$\frac{H^* - H}{T_c}$			$\frac{H^* - H}{T_c}$			$\frac{H^* - H}{T_c}$			$\frac{H^* - H}{T_c}$			$\frac{H^* - H}{T_c}$	
0.50		14.82	-131.5		14.82	-183.0		14.82	-185.0		14.82	-187.0		14.82	-189.0
0.60	-52.0	13.77	-150.0	-53.0	13.77	-150.0	-53.0	13.77	-150.0	-53.0	13.77	-151.0	-55.0	13.77	-152.0
0.70	-48.0	12.55	-121.0	-48.0	12.55	-121.0	-48.0	12.55	-121.0	-48.0	12.55	-120.0	-50.0	12.55	-119.0
0.80	-42.0	11.38	-92.0	-43.0	11.38	-91.0	-43.0	11.38	-89.0	-44.0	11.38	-87.0	-46.0	11.38	-85.0
0.90	-0.0	0.43	-11.0	-0.0	0.90	-69.0	-36.0	0.90	-61.0	-38.0	0.90	-60.0	-38.0	0.91	-56.0
0.92	-7.6	1.36	-11.0	-11.0	1.78	-12.6	-32.0	0.92	-63.0	-35.0	0.92	-55.0	-36.0	0.92	-51.0
0.94	-6.0	1.25	-11.0	-9.0	1.64	-11.0	-14.0	2.12	-12.5	-31.0	0.13	-56.0	-34.0	0.14	-49.0
0.96	-6.0	1.16	-10.0	-7.0	1.52	-11.0	-11.0	1.94	-13.0	-16.0	2.56	-19.0	-30.0	8.56	-49.0
0.98	-5.0	1.08	-10.0	-6.0	1.41	-11.0	-8.0	1.80	-13.0	-12.0	2.30	-17.0	-17.0	2.08	-10.0
1.00	-4.0	1.00	-9.0	-5.0	1.32	-11.0	-7.0	1.66	-13.0	-9.0	2.08	-15.0	-12.0	2.03	-17.0
1.01	-4.0	0.96	-8.5	-5.0	1.28	-11.0	-6.5	1.60	-13.0	-8.5	2.00	-15.0	-11.0	2.40	-17.0
1.02	-4.0	0.93	-8.5	-5.0	1.24	-10.5	-6.0	1.54	-12.5	-8.0	1.92	-14.5	-10.0	2.38	-16.5
1.03	-4.0	0.91	-8.5	-5.0	1.20	-10.5	-5.5	1.49	-12.5	-7.5	1.84	-14.5	-9.0	2.28	-16.5
1.04	-4.0	0.88	-8.0	-5.0	1.10	-10.0	-5.0	1.44	-12.0	-7.0	1.77	-14.5	-8.0	2.10	-16.0
1.05	-4.0	0.85	-8.0	-4.5	1.12	-10.0	-5.0	1.40	-12.0	-6.5	1.71	-14.0	-7.5	2.10	-16.0
1.06	-3.5	0.82	-8.0	-4.0	1.09	-10.0	-4.5	1.36	-12.0	-6.0	1.65	-14.0	-7.0	2.03	-16.0
1.07	-3.5	0.80	-7.5	-4.0	1.06	-9.5	-4.5	1.31	-11.5	-5.5	1.60	-13.5	-6.5	1.95	-15.5
1.08	-3.5	0.78	-7.5	-3.5	1.02	-9.5	-4.5	1.28	-11.5	-5.0	1.54	-13.5	-6.0	1.89	-15.5
1.09	-3.0	0.76	-7.5	-3.0	1.00	-9.0	-4.0	1.24	-11.0	-4.5	1.49	-13.0	-5.5	1.82	-15.0
1.10	-3.0	0.74	-7.0	-3.0	0.97	-9.0	-4.0	1.20	-11.0	-4.0	1.45	-13.0	-5.0	1.76	-15.0
1.12	-2.5	0.70	-6.5	-3.0	0.92	-8.5	-3.5	1.14	-10.5	-4.0	1.37	-12.5	-4.5	1.66	-14.0
1.14	-2.5	0.66	-6.5	-3.0	0.87	-8.5	-3.5	1.08	-10.5	-4.0	1.30	-12.0	-4.5	1.56	-13.0
1.16	-2.0	0.62	-6.5	-2.5	0.82	-8.5	-3.0	1.02	-10.0	-3.5	1.24	-11.5	-4.0	1.48	-12.0
1.18	-2.0	0.59	-6.0	-2.5	0.78	-8.5	-3.0	0.98	-9.5	-3.0	1.18	-11.0	-3.5	1.40	-11.0
1.20	-1.5	0.56	-6.0	-2.0	0.75	-8.0	-2.5	0.93	-9.0	-3.0	1.13	-10.0	-3.5	1.33	-10.0
1.30	-1.5	0.42	-5.0	-2.0	0.60	-7.0	-2.0	0.73	-8.0	-2.5	0.82	-9.0	-3.0	1.06	-7.5
1.40	-1.0	0.34	-4.0	-1.5	0.48	-5.0	-1.5	0.59	-5.0	-2.0	0.74	-5.0	-2.5	0.85	-6.0
1.50	-1.0	0.28	-3.0	-1.2	0.38	-4.0	-1.4	0.48	-4.0	-1.8	0.60	-4.0	-1.8	0.70	-4.0
1.60	-0.8	0.24	-2.0	-0.9	0.32	-3.0	-1.1	0.40	-3.0	-1.3	0.50	-3.0	-1.4	0.58	-3.0
1.70	-0.6	0.21	-2.0	-0.6	0.28	-2.0	-0.8	0.35	-2.0	-1.0	0.42	-2.0	-1.0	0.49	-2.0
1.80	-0.1	0.18	-1.0	-0.1	0.24	-1.0	-0.3	0.30	-1.0	-0.3	0.36	-1.0	-0.4	0.41	-1.0
1.90	0.0	0.15	-1.0	0.0	0.21	-1.0	0.0	0.25	-1.0	0.0	0.32	-1.0	-0.1	0.36	-1.0
2.00	0.0	0.13	-1.0	0.0	0.17	-1.0	0.0	0.22	-1.0	0.0	0.28	-1.0	0.0	0.32	-1.0

T_r gas líquido	$p_r = 0.90$			$p_r = 1.00$			$p_r = 1.05$			$p_r = 1.10$			$p_r = 1.20$		
	D_0	0.984 4.02 7.64	D_0	D_0	1.000 5.60 8.80	D_0	D_0	D_0	D_0	D_0	D_0	D_0	D_0	D_0	D_0
		$\frac{H^* - H}{T_c}$			$\frac{H^* - H}{T_c}$										
0.50		14.81	-101.0		14.81	-102.0		14.80	-102.0		14.80	-102.5		14.80	-103.0
0.60	-52.0	13.77	-154.0	-52.0	13.77	-155.0	-52.0	13.77	-155.0	-51.0	13.77	-155.0	-50.0	13.76	-155.0
0.70	-50.0	12.56	-117.0	-49.0	12.56	-114.0	-49.0	12.56	-111.5	-48.0	12.55	-110.0	-47.0	12.54	-105.0
0.80	-46.0	11.40	-82.0	-45.0	11.40	-78.0	-45.0	11.40	-72.0	-44.0	11.40	-72.0	-43.0	11.40	-66.0
0.90	-38.0	9.92	-62.0	-37.0	9.94	-50.0	-36.0	9.96	-49.0	-36.0	9.98	-48.0	-34.0	10.03	-47.0
0.92	-36.0	9.55	-47.0	-35.0	9.60	-45.0	-34.0	9.61	-44.0	-34.0	9.63	-44.0	-31.0	9.68	-44.0
0.94	-34.0	9.16	-44.0	-33.0	9.19	-41.0	-32.0	9.21	-40.0	-31.0	9.24	-40.0	-28.0	9.29	-40.0
0.96	-31.0	8.60	-42.0	-29.0	8.67	-37.0	-28.0	8.70	-36.0	-27.0	8.74	-36.0	-24.0	8.84	-36.0
0.98	-28.0	7.84	-39.0	-26.0	7.90	-33.0	-25.0	8.02	-32.5	-24.0	8.14	-33.5	-21.0	8.38	-35.0
1.00	-18.0	3.28	-20.0	-20.0	5.80	-25.0	-20.0	6.68	-27.0	-20.0	7.16	-30.0	-18.0	7.68	-32.0
1.01	-14.0	3.08	-20.0	-17.0	4.28	-24.5	-17.5	5.47	-26.5	-17.5	6.08	-29.0	-16.0	7.12	-30.0
1.02	-12.0	2.92	-20.0	-14.0	3.68	-24.0	-15.0	4.73	-26.0	-15.0	5.60	-27.5	-14.0	6.40	-29.0
1.03	-11.0	2.80	-20.5	-12.5	3.56	-23.0	-13.0	4.08	-25.0	-13.0	4.80	-26.0	-12.5	5.48	-28.0
1.04	-10.0	2.68	-20.0	-11.0	3.31	-22.0	-11.0	3.70	-23.5	-11.5	4.10	-24.5	-11.0	4.48	-26.0
1.05	-9.0	2.56	-20.0	-	3.10	-21.0	-9.5	3.41	-22.0	-9.0	3.73	-23.0	-9.5	4.30	-24.0
1.06	-8.0	2.46	-19.5	-8.0	2.93	-20.0	-8.0	3.20	-21.5	-8.0	3.47	-22.5	-8.0	3.92	-23.0
1.07	-7.5	2.36	-19.0	-7.5	2.70	-19.5	-7.5	3.02	-21.0	-7.5	3.26	-22.0	-7.5	3.64	-22.5
1.08	-7.0	2.28	-18.5	-7.0	2.66	-19.0	-7.0	2.87	-20.5	-7.0	3.08	-21.0	-7.0	3.43	-22.0
1.09	-6.5	2.10	-18.0	-6.5	2.52	-18.5	-6.5	2.72	-20.0	-6.5	2.92	-20.0	-6.5	3.26	-21.0
1.10	-6.0	2.11	-17.0	-6.0	2.42	-18.0	-6.0	2.60	-19.0	-6.0	2.79	-19.0	-6.0	3.12	-20.0
1.12	-5.0	1.97	-16.0	-5.0	2.24	-16.5	-5.5	2.40	-17.0	-5.5	2.56	-18.0	-5.5	2.88	-18.0
1.14	-4.5	1.85	-14.0	-4.5	2.09	-14.0	-5.0	2.24	-14.5	-5.0	2.38	-16.0	-5.0	2.68	-16.0
1.16	-4.0	1.74	-12.0	-4.0	1.97	-12.5	-4.5	2.10	-13.0	-4.5	2.24	-14.0	-4.5	2.50	-14.0
1.18	-3.5	1.65	-11.0	-3.5	1.87	-11.5	-4.0	1.99	-12.0	-4.0	2.12	-12.5	-4.0	2.37	-12.5
1.20	-3.5	1.58	-10.5	-3.5	1.78	-11.0	-3.5	1.90	-11.0	-3.5	2.02	-11.0	-3.5	2.25	-11.0
1.30	-3.0	1.21	-8.0	-3.0	1.40	-8.0	-3.0	1.49	-8.0	-3.0	1.58	-5.0	-3.0	1.74	-8.0
1.40	-2.5	0.97	-5.0	-2.5	1.13	-5.0	-2.5	1.21	-5.0	-2.5	1.28	-5.0	-2.5	1.43	-5.0
1.50	-1.0	0.78	-4.5	-2.0	0.91	-4.5	-2.0	0.98	-4.5	-2.0	1.04	-4.5	-2.0	1.17	-5.0
1.60	-1.4	0.64	-3.0	-1.5	0.74	-3.0	-1.5	0.79	-3.0	-1.5	0.84	-3.0	-1.5	0.96	-3.0
1.70	-1.1	0.68	-2.0	-1.2	0.63	-2.0	-1.2	0.66	-2.0	-1.2	0.70	-2.0	-1.2	0.80	-2.0
1.80	-0.5	0.48	-1.0	-0.5	0.54	0.0	-0.5	0.57	0.0	-0.5	0.60	0.0	-0.5	0.68	0.0
1.90	-0.1	0.43	-1.0	-0.1	0.48	0.0	-0.1	0.51	0.0	-0.1	0.54	0.0	-0.1	0.58	0.0
2.00	0.0	0.39	-1.0	0.0	0.43	0.0	0.0	0.46	0.0	0.0	0.48	0.0	0.0	0.52	0.0

† Tomada del volumen II de *Chemical Process Principles* de Hougen, Watson y Ragatz, con autorización de J. Wiley and Sons. Copyright 1959.

Nota.—Por razones tipográficas se ha conservado en estas tablas la notación decimal inglesa del volumen mencionado.

Tabla 5-14 (continuación)
Magnitudes de $(H^* - H)/T_c$ para fluidos reales de $z_c = 0.27$

P_r	$P_r = 1.40$	$P_r = 1.60$	$P_r = 1.80$	$P_r = 2.0$	$P_r = 4.0$	$P_r = 6.0$	$P_r = 8.0$	$P_r = 10.0$	$P_r = 20.0$	$P_r = 30.0$
	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$	$\frac{H^* - H}{T_c}$
0.50	14.80	14.80	14.80	14.80	14.73	14.64	14.52	14.40	13.57	12.57
0.60	13.76	13.75	13.75	13.72	13.48	13.30	13.14	12.96	11.90	10.83
0.70	12.53	12.52	12.52	12.49	12.22	12.03	11.87	11.67	10.36	9.04
0.80	11.40	11.39	11.39	11.33	11.21	11.02	10.82	10.57	9.34	8.00
0.90	10.12	10.10	10.10	10.02	10.25	10.14	10.02	9.83	8.74	7.58
0.92	9.40	9.31	9.31	9.24	10.04	9.97	9.85	9.63	8.62	7.57
0.94	8.48	8.38	8.38	8.28	9.80	9.70	9.58	9.32	8.41	7.37
0.96	8.02	7.92	7.92	7.84	9.60	9.49	9.36	9.17	8.33	7.31
0.98	8.64	8.78	8.06	8.03	9.40	9.30	9.17	8.92	8.24	7.10
1.00	8.16	8.22	8.35	8.63	9.08	9.17	9.12	9.02	8.00	6.94
1.01	7.83	8.00	8.34	8.48	8.04	8.06	8.02	7.94	7.84	6.84
1.02	7.45	7.80	8.11	8.37	8.60	8.65	8.61	8.52	7.82	6.70
1.03	6.89	7.47	7.83	8.01	8.66	8.83	8.80	8.70	7.71	6.60
1.04	6.58	7.10	7.52	7.77	8.51	8.71	8.69	8.60	7.60	6.50
1.05	5.56	6.65	7.18	7.48	8.37	8.60	8.58	8.48	7.51	6.40
1.06	5.12	6.21	6.81	7.18	8.20	8.45	8.45	8.30	7.40	6.30
1.07	4.70	5.84	6.30	6.81	8.03	8.30	8.31	8.22	7.20	6.20
1.08	4.40	5.18	5.61	6.44	7.87	8.10	8.18	8.14	7.20	6.11
1.09	4.11	4.88	5.62	6.00	7.70	8.02	8.04	8.00	7.06	6.01
1.10	3.88	4.63	5.22	5.72	7.53	7.88	7.91	7.80	6.94	5.82
1.12	3.51	4.18	4.72	5.18	7.30	7.66	7.70	7.66	6.74	5.74
1.14	3.23	3.86	4.40	4.80	7.00	7.44	7.50	7.45	6.56	5.56
1.16	3.01	3.56	4.04	4.59	6.74	7.22	7.30	7.23	6.36	5.37
1.18	2.83	3.36	3.82	4.34	6.49	7.00	7.10	7.03	6.18	5.19
1.20	2.68	3.12	3.50	4.00	6.24	6.78	6.89	6.86	6.00	5.00
1.30	2.09	2.42	2.68	3.03	5.18	5.82	5.98	5.98	5.18	4.18
1.40	1.65	1.91	2.10	2.38	4.26	4.94	5.10	5.18	4.44	3.45
1.50	1.35	1.58	1.80	1.93	3.50	4.17	4.36	4.48	3.78	2.90
1.60	1.13	1.32	1.48	1.63	2.91	3.50	3.78	3.90	3.25	2.23
1.70	0.98	1.10	1.26	1.39	2.45	3.08	3.32	3.44	2.80	1.80
1.80	0.79	0.95	1.07	1.18	2.11	2.71	2.97	3.07	2.45	1.49
1.90	0.69	0.82	0.92	1.03	1.81	2.45	2.71	2.79	2.18	1.14
2.00	0.60	0.70	0.79	0.88	1.76	2.28	2.54	2.62	1.98	0.94
3.00	0.34	0.27	0.30	0.32	0.53	0.65	0.67	0.63	-0.23	-1.73
4.00			0.05	0.11	0.28	0.36	0.28	0.14	-0.23	-1.48
6.00			0.01	0.02	0.00	0.14	0.05	0.04	-0.14	-0.48
8.00			0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	-0.07	-0.21
10.00			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-0.00
15.00			0.03	0.03	0.00	0.13	0.16	0.17	+0.14	+0.07

† Tomada del volumen II de *Chemical Process Principles* de Hougden, Watson y Ragatz, con autorización de J. Wiley and Sons. Copyright 1959.
Nota. - Por razones tipográficas se ha conservado en estas tablas la notación decimal inglesa del volumen mencionado.

Si a (72) ~~sumamos~~ y ~~restamos~~ el término $(\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{11}^*)$ quedará:

$$\Delta \bar{S}_{21} = (\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{11}) + (\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{11}^*) - (\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{11}^*) \quad (73)$$

reordenando queda:

$$\Delta \bar{S}_{21} = (\bar{S}_{11}^* - \bar{S}_{11}) - (\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{22}) + (\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{11}^*) \quad (73')$$

donde

$(\bar{S}_{11}^* - \bar{S}_{11})$ representa la discrepancia de entropía entre el gas ideal y el gas real en las condiciones $(P_1; T_1)$ del punto 1.

$(\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{22})$ representa lo mismo para las condiciones del punto 2, o sea (P_2, T_2) .
 $(\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{11}^*)$ es la variación de entropía que experimentaría el gas ideal al pasar del punto 1 (P_1, T_1) al punto 2 (P_2, T_2) .

Los dobles subíndices en la expresión (73) indican, como ya sabemos, que la entropía del gas ideal y los gases reales depende de la presión y la temperatura. El término $(\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{11}^*)$ es sencillo de calcular, y como sabemos es:

$$(\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{11}^*) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P^*}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} R \ln p \quad (74)$$

nuestro problema es ahora poder evaluar los términos $(\bar{S}_{11}^* - \bar{S}_{11})$ y $(\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{22})$ mediante un procedimiento que les otorgue validez, de tal manera que la expresión (73) pueda ser utilizada en todo tipo de cálculos con gases reales.

Por otro lado observemos que los términos $(\bar{S}_{11}^* - \bar{S}_{11})$ y $(\bar{S}_{22}^* - \bar{S}_{22})$ son las discrepancias de entropía entre el gas ideal y el gas real en los mismos estados P_1 y T_2 , esas diferencias tendrán su origen en los términos de atracción o repulsión molecular los que a su vez ocasionan que la presión ejercida por el gas real sea mayor o menor que la del gas ideal. Por este motivo estos términos quedan por las presiones.

Para un gas real la variación infinitesimal de entropía dS , a temperatura constante, viene dada por:

$$d\bar{S} = - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP. \quad (75)$$

mientras que para un gas ideal es:

$$dS^* = - R \frac{dP}{P} \quad (76)$$

la diferencia $d\bar{s}^* - d\bar{s}$ será:

$$d\bar{s}^* - d\bar{s} = d(\bar{s}^* - \bar{s}) = -R \frac{dP}{P} + \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P dT \quad (77)$$

Para hallar ahora la diferencia $(\bar{s}^* - \bar{s})$ debemos buscar una ec. de estado adecuada para obtener $\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P$ para luego integrar la (77). Esa ec. de estado es la de factor de compresibilidad $P \cdot \bar{v} = ZRT$. Entonces:

$$\bar{v} = \frac{ZRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P = \frac{ZR}{P} + \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (78)$$

reemplazando en (77)

$$\begin{aligned} d(\bar{s}^* - \bar{s}) &= -R \frac{dP}{P} + Z \frac{R dP}{P} + \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P dT \\ &= R(Z-1) \frac{dP}{P} + \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P dT \end{aligned} \quad (79)$$

Para expresar (79) en términos de parámetros reducidos, hacemos:

$$P = P_c P_r \Rightarrow dP = P_c dP_r \quad (80)$$

$$T = T_c T_r \Rightarrow dT = T_c dT_r \quad (81)$$

reemplazando en (79) queda:

$$d(\bar{s}^* - \bar{s})_{T_r} = R(Z-1) \frac{dP_r}{P_r} + R T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \quad (82)$$

La integración de (82) entre 0 y P_r conduce a:

$$(\bar{s}^* - \bar{s})_{P_r, T_r} = \int_0^{P_r} R \frac{(Z-1)}{P_r} dP_r + R T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \quad (83)$$

Por otra parte observemos que la segunda integral (83) cumple con la siguiente igualdad:

$$R T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} = \frac{1}{T_r} \left(\frac{H^* - H}{T_c} \right)_{T_r} \quad (84)$$

con lo que (83) queda:

$$(\bar{s}^* - \bar{s})_{P_r, T_r} = \left[\int_0^{P_r} \frac{R(Z-1)}{P_r} dP_r + \frac{1}{T_r} \left(\frac{H^* - H}{T_c} \right) \right]_{T_r} \quad (85)$$

Tabla 5-4†
Magnitudes de $S^* - S$ para fluidos reales de $z_c = 0.27$

T_c en líquido	$P_r = 0.01$			$P_r = 0.05$			$P_r = 0.10$			$P_r = 0.20$			$P_r = 0.30$		
	D_1	$S^* - S$		D_1	$S^* - S$		D_1	$S^* - S$		D_1	$S^* - S$		D_1	$S^* - S$	
		D_2	D_3		D_2	D_3		D_2	D_3		D_2	D_3		D_2	D_3
T_c															
0.50	-1.4	21.94	-210.0	-40.0	21.27	-210.0	-40.0	20.51	-210.0	-39.0	19.18	-210.0	-37.0	18.41	-210.0
0.60	-0.9	0.083	-0.3	-5.4	19.44	-183.0	-5.4	18.59	-183.0	-3.0	17.26	-183.0	-6.1	16.49	-183.0
0.70	-0.6	0.057	-0.4	-2.6	0.28	-1.1	-2.1	17.01	-148.0	-2.3	15.69	-148.0	-4.7	14.92	-147.0
0.80	-0.4	0.040	-0.5	-1.2	0.20	-1.2	-1.1	0.40	-4.0	-2.1	13.87	-108.0	-3.0	13.10	-105.0
0.90	-0.4	0.028	-0.3	-1.2	0.14	-1.1	-1.1	0.28	-3.0	-2.0	10.55	-5.2	-7.0	0.83	-8.0
1.00	-0.2	0.026	-0.2	-1.1	0.13	-1.1	-1.1	0.26	-2.8	-1.9	0.50	-5.0	-6.1	0.77	-7.6
1.10	-0.2	0.024	-0.2	-0.9	0.12	-1.1	-1.1	0.24	-2.3	-1.7	0.47	-4.6	-5.3	0.72	-7.0
1.20	-0.2	0.022	-0.2	-0.8	0.11	-1.1	-1.1	0.22	-2.2	-1.6	0.44	-4.4	-4.7	0.66	-6.6
1.30	-0.2	0.021	-0.2	-0.7	0.105	-1.1	-1.1	0.21	-2.1	-1.5	0.40	-4.0	-4.1	0.61	-6.2
1.40	-0.2	0.019	-0.2	-0.7	0.095	-1.1	-1.1	0.19	-1.9	-1.4	0.37	-3.8	-3.4	0.56	-5.6
1.50	-0.1	0.018	-0.2	-0.7	0.09	-1.1	-1.1	0.18	-1.8	-1.3	0.35	-3.5	-3.5	0.53	-5.3
1.60	-0.1	0.017	-0.2	-0.7	0.085	-1.1	-1.1	0.17	-1.7	-1.2	0.33	-3.3	-3.1	0.51	-5.1
1.70	-0.1	0.016	-0.2	-0.7	0.08	-1.1	-1.1	0.16	-1.6	-1.1	0.32	-3.2	-3.0	0.48	-4.8
1.80	-0.1	0.015	-0.2	-0.6	0.075	-1.1	-1.1	0.15	-1.5	-1.0	0.30	-3.0	-2.8	0.46	-4.6
1.90	-0.1	0.014	-0.2	-0.6	0.07	-1.0	-1.0	0.14	-1.4	-1.0	0.29	-2.9	-2.6	0.44	-4.4
2.00	-0.1	0.014	-0.2	-0.5	0.07	-1.0	-1.0	0.14	-1.4	-0.9	0.28	-2.8	-2.4	0.42	-4.2
2.10	-0.1	0.014	-0.2	-0.4	0.07	-1.0	-1.0	0.14	-1.4	-0.8	0.27	-2.7	-2.2	0.40	-4.0
2.20	-0.1	0.013	-0.2	-0.3	0.065	-1.0	-1.0	0.13	-1.3	-0.8	0.26	-2.6	-2.1	0.38	-3.8
2.30	-0.1	0.012	-0.2	-0.3	0.06	-1.0	-1.0	0.12	-1.2	-0.7	0.25	-2.5	-1.9	0.36	-3.6
2.40	-0.1	0.012	-0.2	-0.3	0.05	-0.9	-0.9	0.12	-1.2	-0.6	0.24	-2.4	-1.8	0.33	-3.3
2.50	-0.1	0.011	-0.2	-0.2	0.055	-0.9	-0.9	0.11	-1.1	-0.5	0.22	-2.2	-1.7	0.31	-3.1
2.60	-0.1	0.010	-0.2	-0.2	0.05	-0.8	-0.8	0.10	-1.0	-0.4	0.22	-2.2	-1.5	0.29	-2.9
2.70	-0.1	0.010	-0.2	-0.2	0.05	-0.8	-0.8	0.10	-1.0	-0.3	0.20	-2.0	-1.4	0.27	-2.7
2.80	0.0	0.009	-0.2	-0.2	0.045	-0.8	-0.8	0.09	-1.0	-0.2	0.19	-1.9	-1.3	0.25	-2.5
2.90	0.0	0.007	-0.2	-0.2	0.04	-0.8	-0.8	0.09	-1.0	-0.1	0.173	-1.73	-1.2	0.23	-2.3
3.00	0.0	0.006	-0.2	-0.1	0.035	-0.7	-0.7	0.08	-0.9	0.0	0.161	-1.61	-1.0	0.21	-2.1
3.10	0.0	0.005	-0.1	-0.1	0.032	-0.6	-0.6	0.07	-0.8	0.0	0.149	-1.49	-0.8	0.182	-1.82
3.20	0.0	0.004	-0.1	-0.1	0.029	-0.5	-0.5	0.06	-0.7	0.0	0.137	-1.37	-0.6	0.169	-1.69
3.30	0.0	0.003	-0.1	-0.1	0.027	-0.4	-0.4	0.05	-0.6	0.0	0.125	-1.25	-0.5	0.155	-1.55
3.40	0.0	0.002	-0.1	-0.1	0.024	-0.3	-0.3	0.04	-0.5	0.0	0.113	-1.13	-0.4	0.143	-1.43
3.50	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.021	-0.2	-0.2	0.03	-0.4	0.0	0.101	-1.01	-0.3	0.131	-1.31
3.60	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.018	-0.1	-0.1	0.02	-0.3	0.0	0.089	-0.89	-0.2	0.119	-1.19
3.70	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.016	-0.1	-0.1	0.01	-0.2	0.0	0.077	-0.77	-0.1	0.107	-1.07
3.80	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.014	-0.1	-0.1	0.01	-0.2	0.0	0.065	-0.65	0.0	0.095	-0.95
3.90	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.012	-0.1	-0.1	0.01	-0.2	0.0	0.053	-0.53	0.0	0.083	-0.83
4.00	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.010	-0.1	-0.1	0.01	-0.2	0.0	0.041	-0.41	0.0	0.071	-0.71
4.10	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.008	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.029	-0.29	0.0	0.059	-0.59
4.20	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.006	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.017	-0.17	0.0	0.047	-0.47
4.30	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.004	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.005	-0.05	0.0	0.035	-0.35
4.40	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.002	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.003	-0.03	0.0	0.023	-0.23
4.50	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.001	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.001	-0.01	0.0	0.011	-0.11
4.60	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.001	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.001	-0.01	0.0	0.009	-0.09
4.70	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.001	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.001	-0.01	0.0	0.007	-0.07
4.80	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.001	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.001	-0.01	0.0	0.005	-0.05
4.90	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.001	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.001	-0.01	0.0	0.003	-0.03
5.00	0.0	0.001	-0.1	-0.1	0.001	-0.1	-0.1	0.00	-0.1	0.0	0.001	-0.01	0.0	0.001	-0.01

† Tomada del volumen II de *Chemical Process Principles* de Hougen, Watson, Ragatz, con autorización de J. Wiley and Sons. Copyright 1959.

Nota. - Por razones tipográficas se ha conservado en estas tablas la notación decimal inglesa del volumen mencionado.

T_n gas líquido	$T_r = 0.50$			$T_r = 1.00$			$T_r = 1.05$			$T_r = 1.10$			$T_r = 1.20$		
	D_b	D_a		D_b	$s^* - s$	D_a	D_b	$s^* - s$	D_a	D_b	$s^* - s$	D_a	D_b	$s^* - s$	D_a
		$s^* - s$	$s^* - s$												
0.00	10.42	210.0	16.21	210.0	10.15	210.0	16.21	210.0	10.03	210.0	15.95	210.0	15.95	210.0	15.95
0.01	10.43	189.0	14.33	189.0	14.26	183.0	14.33	183.0	14.10	183.0	14.02	183.0	14.02	183.0	14.02
0.02	10.44	178.0	12.47	178.0	12.69	173.0	12.47	173.0	12.80	173.0	12.40	173.0	12.40	173.0	12.40
0.03	10.45	167.0	10.62	167.0	10.89	163.0	10.62	163.0	10.53	163.0	10.38	163.0	10.38	163.0	10.38
0.04	10.46	156.0	8.78	156.0	9.19	149.0	8.78	149.0	9.14	149.0	9.05	149.0	9.05	149.0	9.05
0.05	10.47	145.0	6.93	145.0	8.83	141.0	6.93	141.0	8.78	141.0	8.63	141.0	8.63	141.0	8.63
0.06	10.48	134.0	5.09	134.0	8.40	130.0	5.09	130.0	8.35	130.0	8.27	130.0	8.27	130.0	8.27
0.07	10.49	123.0	3.25	123.0	7.98	125.0	3.25	125.0	7.88	125.0	7.79	125.0	7.79	125.0	7.79
0.08	10.50	112.0	1.41	112.0	7.56	121.0	1.41	121.0	7.50	121.0	7.40	121.0	7.40	121.0	7.40
0.09	10.51	101.0	-0.43	101.0	7.14	117.0	-0.43	117.0	7.00	117.0	6.96	117.0	6.96	117.0	6.96
0.10	10.52	90.0	-2.27	90.0	6.72	113.0	-2.27	113.0	6.58	113.0	6.54	113.0	6.54	113.0	6.54
0.11	10.53	79.0	-4.11	79.0	6.30	109.0	-4.11	109.0	6.14	109.0	6.10	109.0	6.10	109.0	6.10
0.12	10.54	68.0	-5.95	68.0	5.88	105.0	-5.95	105.0	5.72	105.0	5.68	105.0	5.68	105.0	5.68
0.13	10.55	57.0	-7.79	57.0	5.46	101.0	-7.79	101.0	5.30	101.0	5.26	101.0	5.26	101.0	5.26
0.14	10.56	46.0	-9.63	46.0	5.04	97.0	-9.63	97.0	4.88	97.0	4.84	97.0	4.84	97.0	4.84
0.15	10.57	35.0	-11.47	35.0	4.62	93.0	-11.47	93.0	4.46	93.0	4.42	93.0	4.42	93.0	4.42
0.16	10.58	24.0	-13.31	24.0	4.20	89.0	-13.31	89.0	4.10	89.0	4.06	89.0	4.06	89.0	4.06
0.17	10.59	13.0	-15.15	13.0	3.78	85.0	-15.15	85.0	3.72	85.0	3.68	85.0	3.68	85.0	3.68
0.18	10.60	2.0	-16.99	2.0	3.36	81.0	-16.99	81.0	3.30	81.0	3.26	81.0	3.26	81.0	3.26
0.19	10.61	-9.0	-18.83	-9.0	2.94	77.0	-18.83	77.0	2.94	77.0	2.90	77.0	2.90	77.0	2.90
0.20	10.62	-20.0	-20.67	-20.0	2.52	73.0	-20.67	73.0	2.52	73.0	2.48	73.0	2.48	73.0	2.48
0.21	10.63	-31.0	-22.51	-31.0	2.10	69.0	-22.51	69.0	2.10	69.0	2.06	69.0	2.06	69.0	2.06
0.22	10.64	-42.0	-24.35	-42.0	1.68	65.0	-24.35	65.0	1.68	65.0	1.64	65.0	1.64	65.0	1.64
0.23	10.65	-53.0	-26.19	-53.0	1.26	61.0	-26.19	61.0	1.26	61.0	1.22	61.0	1.22	61.0	1.22
0.24	10.66	-64.0	-28.03	-64.0	0.84	57.0	-28.03	57.0	0.84	57.0	0.80	57.0	0.80	57.0	0.80
0.25	10.67	-75.0	-29.87	-75.0	0.42	53.0	-29.87	53.0	0.42	53.0	0.38	53.0	0.38	53.0	0.38
0.26	10.68	-86.0	-31.71	-86.0	0.00	49.0	-31.71	49.0	0.00	49.0	0.00	49.0	0.00	49.0	0.00
0.27	10.69	-97.0	-33.55	-97.0	-0.42	45.0	-33.55	45.0	-0.42	45.0	-0.46	45.0	-0.46	45.0	-0.46
0.28	10.70	-108.0	-35.39	-108.0	-0.84	41.0	-35.39	41.0	-0.84	41.0	-0.88	41.0	-0.88	41.0	-0.88
0.29	10.71	-119.0	-37.23	-119.0	-1.26	37.0	-37.23	37.0	-1.26	37.0	-1.30	37.0	-1.30	37.0	-1.30
0.30	10.72	-130.0	-39.07	-130.0	-1.68	33.0	-39.07	33.0	-1.68	33.0	-1.72	33.0	-1.72	33.0	-1.72
0.31	10.73	-141.0	-40.91	-141.0	-2.10	29.0	-40.91	29.0	-2.10	29.0	-2.14	29.0	-2.14	29.0	-2.14
0.32	10.74	-152.0	-42.75	-152.0	-2.52	25.0	-42.75	25.0	-2.52	25.0	-2.56	25.0	-2.56	25.0	-2.56
0.33	10.75	-163.0	-44.59	-163.0	-2.94	21.0	-44.59	21.0	-2.94	21.0	-2.98	21.0	-2.98	21.0	-2.98
0.34	10.76	-174.0	-46.43	-174.0	-3.36	17.0	-46.43	17.0	-3.36	17.0	-3.40	17.0	-3.40	17.0	-3.40
0.35	10.77	-185.0	-48.27	-185.0	-3.78	13.0	-48.27	13.0	-3.78	13.0	-3.82	13.0	-3.82	13.0	-3.82
0.36	10.78	-196.0	-50.11	-196.0	-4.20	9.0	-50.11	9.0	-4.20	9.0	-4.24	9.0	-4.24	9.0	-4.24
0.37	10.79	-207.0	-51.95	-207.0	-4.62	5.0	-51.95	5.0	-4.62	5.0	-4.66	5.0	-4.66	5.0	-4.66
0.38	10.80	-218.0	-53.79	-218.0	-5.04	1.0	-53.79	1.0	-5.04	1.0	-5.08	1.0	-5.08	1.0	-5.08
0.39	10.81	-229.0	-55.63	-229.0	-5.46	-3.0	-55.63	-3.0	-5.46	-3.0	-5.50	-3.0	-5.50	-3.0	-5.50
0.40	10.82	-240.0	-57.47	-240.0	-5.88	-7.0	-57.47	-7.0	-5.88	-7.0	-5.92	-7.0	-5.92	-7.0	-5.92
0.41	10.83	-251.0	-59.31	-251.0	-6.30	-11.0	-59.31	-11.0	-6.30	-11.0	-6.34	-11.0	-6.34	-11.0	-6.34
0.42	10.84	-262.0	-61.15	-262.0	-6.72	-15.0	-61.15	-15.0	-6.72	-15.0	-6.76	-15.0	-6.76	-15.0	-6.76
0.43	10.85	-273.0	-62.99	-273.0	-7.14	-19.0	-62.99	-19.0	-7.14	-19.0	-7.18	-19.0	-7.18	-19.0	-7.18
0.44	10.86	-284.0	-64.83	-284.0	-7.56	-23.0	-64.83	-23.0	-7.56	-23.0	-7.60	-23.0	-7.60	-23.0	-7.60
0.45	10.87	-295.0	-66.67	-295.0	-7.98	-27.0	-66.67	-27.0	-7.98	-27.0	-8.02	-27.0	-8.02	-27.0	-8.02
0.46	10.88	-306.0	-68.51	-306.0	-8.40	-31.0	-68.51	-31.0	-8.40	-31.0	-8.44	-31.0	-8.44	-31.0	-8.44
0.47	10.89	-317.0	-70.35	-317.0	-8.83	-35.0	-70.35	-35.0	-8.83	-35.0	-8.87	-35.0	-8.87	-35.0	-8.87
0.48	10.90	-328.0	-72.19	-328.0	-9.25	-39.0	-72.19	-39.0	-9.25	-39.0	-9.29	-39.0	-9.29	-39.0	-9.29
0.49	10.91	-339.0	-74.03	-339.0	-9.67	-43.0	-74.03	-43.0	-9.67	-43.0	-9.71	-43.0	-9.71	-43.0	-9.71
0.50	10.92	-350.0	-75.87	-350.0	-10.09	-47.0	-75.87	-47.0	-10.09	-47.0	-10.13	-47.0	-10.13	-47.0	-10.13
0.51	10.93	-361.0	-77.71	-361.0	-10.51	-51.0	-77.71	-51.0	-10.51	-51.0	-10.55	-51.0	-10.55	-51.0	-10.55
0.52	10.94	-372.0	-79.55	-372.0	-10.93	-55.0	-79.55	-55.0	-10.93	-55.0	-10.97	-55.0	-10.97	-55.0	-10.97
0.53	10.95	-383.0	-81.39	-383.0	-11.35	-59.0	-81.39	-59.0	-11.35	-59.0	-11.39	-59.0	-11.39	-59.0	-11.39
0.54	10.96	-394.0	-83.23	-394.0	-11.77	-63.0	-83.23	-63.0	-11.77	-63.0	-11.81	-63.0	-11.81	-63.0	-11.81
0.55	10.97	-405.0	-85.07	-405.0	-12.19	-67.0	-85.07	-67.0	-12.19	-67.0	-12.23	-67.0	-12.23	-67.0	-12.23
0.56	10.98	-416.0	-86.91	-416.0	-12.61	-71.0	-86.91	-71.0	-12.61	-71.0	-12.65	-71.0	-12.65	-71.0	-12.65
0.57	10.99	-427.0	-88.75	-427.0	-13.03	-75.0	-88.75	-75.0	-13.03	-75.0	-13.07	-75.0	-13.07	-75.0	-13.07
0.58	11.00	-438.0	-90.59	-438.0	-13.45	-79.0	-90.59	-79.0	-13.45	-79.0	-13.49	-79.0	-13.49	-79.0	-13.49
0.59	11.01	-449.0	-92.43	-449.0	-13.87	-83.0	-92.43	-83.0	-13.87	-83.0	-13.91	-83.0	-13.91	-83.0	-13.91
0.60	11.02	-460.0	-94.27	-460.0	-14.29	-87.0	-94.27	-87.0	-14.29	-87.0	-14.33	-87.0	-14.33	-87.0	-14.33
0.61	11.03	-471.0	-96.11	-471.0	-14.71	-91.0	-96.11	-91.0	-14.71	-91.0	-14.75	-91.0	-14.75	-91.0	-14.75
0.62	11.04	-482.0	-97.95	-482.0	-15.13	-95.0	-97.95	-95.0	-15.13	-95.0	-15.17	-95.0	-15.17	-95.0	-15.17
0.63	11.05	-493.0	-99.79	-493.0	-15.55	-99.0	-99.79	-99.0	-15.55	-99.0	-15.59	-99.0	-15.59	-99.0	-15.59
0.64	11.06	-504.0	-101.63	-504.0	-15.97	-103.0	-101.63	-103.0	-15.97	-103.0	-16.01	-103.0	-16.01	-103.0	-16.01
0.65	11.07	-515.0	-103.47	-515.0	-16.39	-107.0	-103.47	-107.0	-16.39	-107.0	-16.43	-107.0	-16.43	-107.0	-16.43
0.66	11.08	-526.0	-105.31	-526.0	-16.81	-111.0	-105.31	-111.0	-16.81	-111.0	-16.85	-111.0	-16.85	-111.0	-16.85
0.67	11.09	-537.0	-107.15	-537.0	-17.23	-115.0	-107.15	-115.0	-17.23	-115.0	-17.27	-115.0	-17.27	-115.0	-17.27
0.68	11.10	-548.0	-108.99	-548.0	-17.65	-119.0	-108.99	-119.0	-17.65	-119.0	-17.69	-119.0	-17.69	-119.0	-17.69
0.69	11.11	-559.0	-110.83	-559.0	-18.07	-123.0	-110.83	-123.0	-18.07	-123.0	-18.11	-123.0	-18.11	-123.0	-18.11
0.70	11.12	-570.0	-112.67	-570.0	-18.49	-127.0	-112.67	-127.0	-18.49	-127.0	-18.53	-127.0	-18.53	-127.0	-18.53
0.71	11.13	-581.0	-114.51	-581.0	-18.91	-131.0	-114.51	-131.0	-18.91	-131.0	-18.95	-131.0	-18.95	-131.0	-18.95
0.72	11.14	-592.0	-116.35	-592.0	-19.33	-135.0	-116.35	-135.0	-19.33	-135.0	-19.37	-135.0	-19.37	-135.0	-19.37
0.73	11.15	-603.0	-118.19	-603.0	-19.75	-139.0	-118.19	-139.0	-19.75	-139.0	-19.79	-139.0	-19.79	-139.0	-19.79
0.74	11.16	-614.0	-120.03	-614.0	-20.17	-143.0	-120.03	-143.0	-20.17	-143.0	-20.21	-143.0	-20.21	-143.0	-20.21
0.75	11.17	-625.0	-121.87	-625.0	-20.59	-147.0	-121.87	-147.0	-20.59	-147.0	-20.63	-147.0	-20.63	-147.0	-20.63
0.76	11.18	-636.0	-123.71	-636.0	-21.01	-151.0	-123.71	-151.0	-21.01	-151.0	-21.05	-151.0	-21.05	-151.0	-21.05
0.77	11.19	-													

* Tomada del volumen II de *Chemical Process Principles* de Hougén, Watson y Ragatz, con autorización de J. Wiley and Sons. Copyright 1959.

Nota.— Por razones tipográficas se ha conservado en estas tablas la notación decimal inglesa del volumen mencionado.

Tabla 5.4† (continuación)
Magnitudes de $S^* - S$ para fluidos reales de $z_c = 0.27$

	$P_r = 1.0$	$P_r = 1.60$	$P_r = 1.80$	$P_r = 2.00$	$P_r = 4.0$	$P_r = 6.0$	$P_r = 8.0$	$P_r = 10.0$	$P_r = 20.0$	$P_r = 30.0$
T_r	$S^* - S$	$S^* - S$	$S^* - S$	$S^* - S$	$S^* - S$	$S^* - S$	$S^* - S$	$S^* - S$	$S^* - S$	$S^* - S$
0.50	15.71	15.53	15.85	15.92	14.43	14.17	14.05	14.00	14.60	15.66
0.60	13.76	13.56	13.93	13.95	13.02	12.75	12.65	12.63	13.19	14.22
0.70	12.18	11.95	12.32	12.33	11.45	11.18	11.08	11.07	11.63	12.66
0.80	10.37	10.13	10.49	10.51	9.85	9.59	9.49	9.47	9.94	10.97
0.90	8.51	8.28	8.67	8.68	7.89	7.65	7.55	7.53	7.97	8.99
0.92	8.36	8.13	8.40	8.40	7.61	7.37	7.27	7.25	7.69	8.71
0.94	8.21	8.00	8.05	8.05	7.21	6.97	6.87	6.85	7.29	8.31
0.96	7.78	7.71	7.70	7.70	6.87	6.63	6.53	6.51	6.95	7.97
0.98	7.33	7.27	7.27	7.25	6.42	6.18	6.08	6.06	6.50	7.52
1.00	6.82	6.84	6.85	6.84	6.00	5.76	5.66	5.64	6.08	7.11
1.01	6.72	6.74	6.75	6.74	5.90	5.66	5.56	5.54	5.98	6.99
1.02	6.60	6.62	6.63	6.62	5.79	5.55	5.45	5.43	5.87	6.87
1.03	6.48	6.49	6.50	6.49	5.68	5.44	5.34	5.32	5.76	6.75
1.04	6.36	6.37	6.38	6.37	5.58	5.34	5.24	5.22	5.66	6.63
1.05	6.24	6.25	6.26	6.25	5.48	5.24	5.14	5.12	5.56	6.51
1.06	6.12	6.13	6.14	6.13	5.38	5.14	5.04	5.02	5.46	6.39
1.07	6.00	6.01	6.02	6.01	5.28	5.04	4.94	4.92	5.36	6.27
1.08	5.88	5.89	5.90	5.89	5.18	4.94	4.84	4.82	5.26	6.15
1.09	5.76	5.77	5.78	5.77	5.08	4.84	4.74	4.72	5.16	6.03
1.10	5.64	5.65	5.66	5.65	4.98	4.74	4.64	4.62	5.06	5.91
1.12	5.44	5.45	5.46	5.45	4.78	4.54	4.44	4.42	4.86	5.69
1.14	5.20	5.21	5.22	5.21	4.54	4.30	4.20	4.18	4.62	5.47
1.16	5.00	5.01	5.02	5.01	4.30	4.06	3.96	3.94	4.38	5.25
1.18	4.80	4.81	4.82	4.81	4.06	3.82	3.72	3.70	4.14	5.03
1.20	4.60	4.61	4.62	4.61	3.82	3.58	3.48	3.46	3.90	4.81
1.30	4.12	4.13	4.14	4.13	3.34	3.10	3.00	2.98	3.42	4.32
1.40	3.64	3.65	3.66	3.65	2.86	2.62	2.52	2.50	2.94	3.84
1.50	3.16	3.17	3.18	3.17	2.38	2.14	2.04	2.02	2.46	3.36
1.60	2.68	2.69	2.70	2.69	1.90	1.66	1.56	1.54	1.98	2.88
1.70	2.20	2.21	2.22	2.21	1.42	1.18	1.08	1.06	1.50	2.40
1.80	1.72	1.73	1.74	1.73	1.08	0.84	0.74	0.72	1.16	1.92
1.90	1.24	1.25	1.26	1.25	0.84	0.60	0.50	0.48	0.92	1.44
2.00	0.76	0.77	0.78	0.77	0.60	0.36	0.26	0.24	0.64	0.96
3.00	0.08	0.09	0.10	0.09	0.15	0.01	0.01	0.00	0.31	0.40
4.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.32
5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.24
10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.10
15.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

† Tomada del volumen II de *Chemical Process Principles* de Hougen, Watson, Ragatz, con autorización de J. Wiley and Sons. Copyright 1959.

Nota.—Por razones tipográficas se ha conservado en estas tablas la notación decimal inglesa del volumen mencionado.

La evaluación de (85) se lleva a cabo de la siguiente manera.

1. Representación gráfica de $\left(\frac{Z-1}{Pr}\right)$ vs. Pr y la evaluación gráfica debajo de la curva, entre cero y Pr . El resultado obtenido se multiplica por R .
2. El valor de $(H^* - H)/T_c$ leído en la "Tabla de discrepancias de entalpía", a la misma temperatura y presión reducidas que interesan para las discrepancias de entropía se divide por Tr . A la cantidad así obtenida se le suma la obtenida en 1.
3. Los resultados obtenidos en 2 sirven para construir una tabla de "discrepancias de entropía" en función de Pr y Tr en la cual se pueden obtener los valores de $(S_i^* - S_{i,1})$ para valores Pr y Tr prefijados en el problema concreto que queremos resolver.

Como los datos de Z utilizados en el paso 1 son los correspondientes a la tabla con $Z_c=0,27$, su empleo dará valores de discrepancias $(S^* - S)$ válidos para sustancias con $Z_c=0,27$ o muy próximo. Para sustancias con $Z_c \neq 0,27$ las discrepancias deben ser corregidas mediante la expresión:

$$(S^* - S)_{Z_c \neq 0,27} = (S^* - S)_{Z_c = 0,27} + D(Z_c - 0,27) \quad (86)$$

donde: $D = D_a$ si: $Z_c > 0,27$; y $D = D_b$ si: $Z_c < 0,27$.

En estas condiciones podemos calcular cambios de entropía en sistemas de gases reales empleando el método de las "discrepancias", para obtenerlas debemos obtener para las condiciones fijadas en el problema los valores de los parámetros reducidos Pr y Tr , con los cuales se entra en tablas, y luego corregir los valores de $(S^* - S)$ leídos para el caso que nuestra sustancia tenga $Z_c \neq 0,27$.

El cálculo de cambios de energía interna ΔU en sistemas formados por gases reales puede llevarse a cabo mediante un procedimiento similar a los anteriores. Pero resulta más simple si aprovechamos lo visto cuando tratamos los cambios de entalpía. En efecto, sabemos por la definición de entalpía, que:

$$\bar{U} = \bar{H} - P\bar{V} \quad (87)$$

$$\text{entonces } \Delta \bar{U} = \bar{U}_{22} - \bar{U}_{11} = \bar{H}_{22} - \bar{H}_{11} - (P_2 \bar{V}_2 - P_1 \bar{V}_1) \quad (88)$$

$$\begin{aligned} \text{Luego } \Delta \bar{U} &= \bar{U}_{22} - \bar{U}_{11} = (\bar{H}_{22} - \bar{H}_{11}) - (Z_2 R T_2 - Z_1 R T_1) \\ \Delta \bar{U} &= (\bar{H}_{22} - \bar{H}_{11}) - R(Z_2 T_2 - Z_1 T_1). \end{aligned} \quad (89)$$

$$\text{donde: } (\bar{H}_{22} - \bar{H}_{11}) = \left(\frac{H_1^* - H_{1,1}}{T_c}\right) T_c - \left(\frac{H_2^* - H_{2,2}}{T_c}\right) T_c + \int_{T_1}^{T_2} C_p^* dT. \quad (90)$$

Combinando (89) y (90) podemos obtener los cambios de energía interna $\Delta \bar{U}$. Este procedimiento tiene el inconveniente de que tenemos que utilizar dos tablas para la obtención de $\Delta \bar{U}$; una para obtener $(\bar{H}_{22} - \bar{H}_{11})$ y otra para calcular el término $R(\bar{Z}_2 - \bar{Z}_1)$.

Es conveniente poder construir una tabla de "discrepancias de energía interna" en las que pueda también obtenerse valores de $(\bar{U}^* - \bar{U})$ en función de los parámetros reducidos Pr y Tr . Veamos como podemos construir esa tabla; para un gas real vale la expresión:

$$\bar{U} = \bar{H} - \bar{Z} R T \quad (91)$$

en tanto que para el gas ideal tenemos

$$\bar{U}^* = \bar{H}^* - R T. \quad (92)$$

la diferencia (92) menos (91) nos dá:

$$(\bar{U}^* - \bar{U}) = (\bar{H}^* - \bar{H}) - (1 - \bar{Z}) R T. \quad (93)$$

dividiendo (93) por T_c nos queda:

$$\left(\frac{\bar{U}^* - \bar{U}}{T_c} \right)_{Tr} = \left(\frac{\bar{H}^* - \bar{H}}{T_c} \right)_{Tr} - (1 - \bar{Z}) R T_r. \quad (94)$$

Podemos entonces mediante la expresión (94) construirnos una tabla de "discrepancias de energía interna". Para ello leemos de las tablas de discrepancias de entalpía los valores $(\bar{H}^* - \bar{H})/T_c$ a diferentes valores de Tr y Pr . Por otro lado se determina con la tabla de factores de compresibilidad el término $(1 - \bar{Z}) R T_r$ a las mismas condiciones de Pr y Tr . Efectuando luego la operación indicada en (94) obtenemos el cociente $(\bar{U}^* - \bar{U})/T_c$ que se lo tabula en función de los parámetros reducidos Pr y Tr . Su empleo en los cálculos se basa en lo siguiente:

$$\Delta \bar{U} = \bar{U}_{22} - \bar{U}_{11} = (\bar{U}_{22} - \bar{U}_{11}) + (\bar{U}_2^* - \bar{U}_1^*) - (\bar{U}_2^* - \bar{U}_1^*) \quad (95)$$

reordenando

$$\Delta \bar{U} = \left(\frac{\bar{U}_1^* - \bar{U}_{11}}{T_c} \right) T_c - \left(\frac{\bar{U}_2^* - \bar{U}_{22}}{T_c} \right) T_c + (\bar{U}_2^* - \bar{U}_1^*) \quad (96)$$

pero

$$(\bar{U}_2^* - \bar{U}_1^*) = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_V^* dT. \quad (97)$$

con lo que (96) queda:

$$\Delta \bar{U} = \left(\frac{\bar{U}_1^* - U_{11}}{T_c} \right) T_c - \left(\frac{\bar{U}_2^* - U_{22}}{T_c} \right) T_c + \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_V^* dT \quad (98)$$

Los términos $(\bar{U}_1^* - U_{11})/T_c$ y $(\bar{U}_2^* - U_{22})/T_c$ se obtienen de las tablas de "discrepancias de energía interna" en las condiciones P_r y T_r del problema. Por otro lado la integral $\int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_V^* dT$ puede efectuarse ya que en la literatura aparecen como datos. Es necesario hacer notar que cuando $z_c \neq 0,27$ los valores de $(\bar{U}^* - \bar{U})/T_c$ leídos deben ser corregidos mediante la expresión:

$$\left(\frac{\bar{U}^* - \bar{U}}{T_c} \right)_{z_c \neq 0,27} = \left(\frac{\bar{U}^* - \bar{U}}{T_c} \right)_{z_c = 0,27} + D (z_c - 0,27) \quad (99)$$

donde

$$D = D_a \text{ si } z_c > 0,27; \text{ y } D = D_b \text{ si } z_c < 0,27.$$

ALGUNAS PROPIEDADES DE LIQUIDOS Y SOLIDOS PUROS

Nos referiremos en forma conjunta de sólidos y líquidos como "fases condensadas". Este nombre hace resaltar la alta densidad de estas dos fases comparadas con la baja densidad de los gases. Esta diferencia es una de las más notables entre gases y sólidos o líquidos. El volumen molar es muy grande para gases y muy pequeño para líquidos y sólidos. A PTN (presión y temperatura normales) un mol de gas ocupa 22400 cm³/mol, en tanto que los sólidos y los líquidos ocupan entre 10 y 100 cm³/mol. En estas condiciones el volumen molar de un gas es de 500 a 1000 veces mayor que el de un líquido o un sólido.

Si la razón del volumen del gas con el volumen del líquido es de 1000 veces, entonces la razón de distancias entre las moléculas del gas comparadas con las del líquido es la raíz cúbica de este valor, o sea ~ 10 . En promedio, las moléculas del gas están diez veces más separadas entre sí que las del líquido. La distancia entre las moléculas del líquido es del orden de su diámetro molecular; en consecuencia las moléculas del gas estarán separadas, en promedio, por una distancia de diez veces su diámetro. A este gran espaciamiento entre las moléculas de gas, en comparación con las del líquido, debe su gran diferencia de comportamiento. Ello se explica sencillamente debido a que las fuerzas intermoleculares, fuerzas de Van der Waals, actúan a pequeñas distancias. El efecto de estas fuerzas disminuye rápidamente al aumentar la distancia entre las moléculas, y desaparece prácticamente a distancias de 4 a 5 veces el diámetro nuclear. Si medimos las fuerzas en base a la magnitud del término de la ec. de Van der Waals a/v^2 entonces al aumentar el volumen en un factor 1000, debido al paso de líquido a vapor, el término a/v^2 disminuye en 10⁶. Inversamente, en el líquido el efecto de las fuerzas de Van der Waals es un millón de veces mayor que en el gas.

En los gases, el volumen ocupado por las moléculas es insignificante comparado con el volumen total, en consecuencia, el efecto de las fuerzas intermoleculares es usualmente despreciable. En estas condiciones puede describirse el comportamiento del gas mediante la ley del gas perfecto $PV=RT$. Podemos ahora formularnos la siguiente pregunta ¿Es posible hallar una ecuación de estado para sólidos o para líquidos que tenga la misma generalidad que la ley del gas ideal? De acuerdo a lo expuesto la respuesta es, lamentablemente, negativa. Las distancias entre las moléculas de líquidos y sólidos son tan pequeñas, y el efecto de las fuerzas intermoleculares es proporcionalmente tan grande, que las propiedades de las fases condensadas dependen muy fuertemente de que tipo de fuerzas actúan entre moléculas. Por consiguiente, debemos esperar que la ec. de estado sea diferente para cada sólido o líquido. Si la fuerza que actúa entre las moléculas fuera particularmente sencilla, y tuviera la misma expresión para todas las moléculas, se podría esperar que la ley de los estados correspondientes tuviera tal validez universal. En la realidad, las fuerzas intermoleculares no obedecen una ley elemental con precisión de modo que debe esperarse también que la ley de los estados correspondientes también carezca de generalidad. De todas maneras, existe una aproximación conveniente, para muchas situaciones prácticas.

LOS COEFICIENTES DE EXPANSION TERMICA Y DE COMPRESIBILIDAD

La dependencia del volumen de un sólido o líquido con la temperatura, a presión constante, puede expresarse mediante la ec.

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad (100)$$

donde

t = temperatura en °C

V_0 = volumen del sólido o líquido a 0°C

α = coeficiente de expansión térmica

Esta ec. es formalmente la misma que la de Gay=Lussac, que relaciona el volumen de un gas con la temperatura. La diferencia importante ^{reside} en que el valor de α es aproximadamente el mismo para todos los gases, mientras que los líquidos y sólidos tienen su propio valor particular. Cualquier sustancia pura tiene un valor de α diferente en la fase sólida y en la líquida. Por otra parte, en rangos estrechos de temperatura α puede suponerse constante. Si el rango de temperaturas de trabajo es amplio es necesario emplear ecuaciones del tipo:

$$V = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots) \quad (101)$$

donde a y b son constantes. Para gases y sólidos α es siempre positivo en tanto que para líquidos α es generalmente positivo. Hay líquidos, como el agua, para los cuales α es negativo en el rango pequeño de temperatura, ello ocurre entre 0 y 4°C, en este pequeño intervalo el volumen específico se reduce al aumentar la temperatura.

En la ec. (100) V_0 es una función de la presión. Se ha encontrado experimentalmente que la relación entre volumen y presión está dada por:

$$V_0 = V_0^c \left[1 + \beta (p-1) \right] \quad (102)$$

donde:

V_0^c es el volumen a 0°C bajo 1 atm de presión

p es la presión en atmósferas

β es el "coeficiente de compresibilidad", el que es una constante para cada sustancia particular en rangos de presión bastante amplios.

El valor de β es diferente para cada sustancia y para las fases líquida y sólida de la misma.

De acuerdo a los criterios de estabilidad mecánica de un sistema puede demostrarse que para todas las sustancias β debe ser positivo. Por otra parte la ec. (102) nos indica que el volumen del líquido o sólido disminuye linealmente con el aumento de la presión. Esta observación está en abierto contraste con el comportamiento observado para los gases, en los cuales el volumen es inversamente proporcional a la presión. Además, los valores de β para sólidos y líquidos son muy pequeños, del orden de 10^{-6} a 10^{-5} atm^{-1} . Si tomamos $\beta = 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ entonces para una presión de 2 atm el volumen de la fase condensada será $V = V_0^c (1 - 10^{-5})$ lo que nos indica que al pasar de 1 a 2 atm la disminución porcentual de volumen será $\frac{V_0^c - V}{V_0^c} \times 100 = 0,001\%$ en tanto que si un gas se sometiese al mismo cambio de presión el volumen se hubiera reducido a la mitad (50%).

Vemos, entonces, que los cambios de volumen en los sólidos y líquidos son despreciables al ser sometidos a cambios moderados de presión. Ello permite, en primera aproximación, considerarlos como "incompresibles", o sea $\beta = 0$.

A los coeficientes α y β podemos definirlos mediante las ecuaciones generales:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{y} \quad \beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (103)$$

Según las ecuaciones (103) α nos indicará el aumento relativo de volumen $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ por unidad de aumento de temperatura a presión constante. Análogamente, β nos dará la disminución relativa de volumen por unidad de aumento de presión a temperatura constante.

Si el incremento de temperatura es pequeño, la definición general de α nos dá como resultado la ec. (100). Para demostrarlo vemos que de (103) tenemos:

$$\frac{dv}{v} = \alpha dt. \quad (104)$$

integrando queda:

$$\int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = \int_0^t \alpha dt \Rightarrow \ln \frac{v}{v_0} = \alpha \cdot t.$$

entonces:

$$v = v_0 e^{\alpha t} \quad (105)$$

Si $\alpha t \ll 1$ podemos hacer un desarrollo en serie para obtener $v = v_0 (1 + \alpha t)$. Combinando las ec. (100) y (102) podemos obtener la ec. de estado para una sustancia en particular válida solamente en la fase considerada:

$$v = v_0 (1 + \alpha t) [1 - \beta (p - 1)] \quad (106)$$

Para emplear esta ec. en cualquier sólido o líquido particular deben conocerse los valores de α y β correspondientes. En la siguiente Tabla damos algunos valores para α y β de algunos sólidos y líquidos más comunes.

SOLIDOS						
COEFICIENTES	Cobre	Grafito	Platino	Cuarzo	Plata	NaCl
$\alpha \times 10^4, ^\circ C^{-1}$	0,492	0,24	0,265	0,15	0,583	1,21
$\beta \times 10^6, atm^{-1}$	0,78	3,0	0,38	2,8	1,0	4,2

LIQUIDOS						
COEFICIENTES	<chem>C6H6</chem>	<chem>CCl4</chem>	<chem>C2H5OH</chem>	<chem>CH3OH</chem>	<chem>H2O</chem>	Hg
$\alpha \times 10^4, ^\circ C^{-1}$	12,4	12,4	11,2	12,0	2,07	1,81
$\beta \times 10^6, atm^{-1}$	94	103	110	120	45,3	3,85

OTRAS PROPIEDADES DE LOS LIQUIDOS

La viscosidad o, más precisamente, el coeficiente de viscosidad de un líquido, mide la resistencia al flujo bajo la acción de una fuerza. Debido a que las moléculas del líquido están muy unidas entre sí, un líquido es mucho más viscoso que un gas. Ambas, la poca separación molecular y las fuerzas intermoleculares, contribuyen a que el líquido presente resistencia a fluir.

Una molécula en el seno de un líquido es atraída por sus vecinas uniformemente y durante intervalos de tiempo relativamente grandes no experimenta una fuerza desequilibrante en ninguna dirección particular. Una molécula en la capa superficial de un líquido es atraída por sus vecinas, pero como sólo tiene vecinas debajo de ella, es atraída hacia el seno del líquido. Como las moléculas de la superficie están interaccionando con las moléculas laterales, no tienen una energía tan baja como las que se encuentran en el interior. Para poder desplazar una molécula que está en el interior hacia la superficie se necesita energía adicional. Por otra parte, dado que la incorporación de una nueva molécula en la superficie contribuye a aumentar el área de dicha superficie, se concluye que debe suministrarse energía para aumentar el área de una superficie líquida. La energía requerida para aumentar el área en 1 cm^2 se denomina "tensión superficial" del líquido.

CALCULO DE $\Delta \bar{U}$, $\Delta \bar{H}$ Y $\Delta \bar{S}$ EN LIQUIDOS Y SOLIDOS

Para efectuar, en la forma más general posible, el cálculo de variaciones de energía interna $\Delta \bar{U}$, de entalpía $\Delta \bar{H}$, y de entropía $\Delta \bar{S}$, en líquidos y sólidos debemos recurrir al uso de las expresiones más generales siguientes:

$$d\bar{U} = \bar{C}_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] d\bar{v} \quad (24)$$

$$d\bar{H} = \bar{C}_p dT + \left[\bar{v} - T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (29)$$

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_v}{T} dT + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T} \right)_v d\bar{v} \quad (34)$$

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_P dP \quad (38)$$

→ En el cálculo de $\Delta \bar{U}$ debemos utilizar la ec. (24), para ello debemos obtener una expresión $\bar{C}_v$ y para la derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$. Con respecto a $\bar{C}_v$, se conocen expresiones del tipo $\bar{C}_v = a + bT + cT^2$ medidas en general a la presión atmosférica. En tanto que $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ será obtenido de la siguiente manera:

Si $\bar{V} = V(T, P)$, tendremos:

$$d\bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_V = C = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

de donde se deduce que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \frac{(\partial \bar{V} / \partial T)_P}{(\partial \bar{V} / \partial P)_T} \quad (107)$$

Si ponemos (107) en función de los coeficientes α y β conocidos, ésta quedará:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha \bar{V}}{\beta \bar{V}} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (108)$$

reemplazando en (24) tendremos:

$$d\bar{U} = \bar{C}_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] d\bar{V} = \bar{C}_V dT + \left[T \frac{\alpha}{\beta} - P\right] d\bar{V} \quad (109)$$

Suponiendo que α y β son constantes y que $\bar{C}_V$ está dada por la expresión ya mencionada, podemos integrar (104) para obtener el $\Delta \bar{U}$ buscado.

De todas maneras, la realidad muestra que los valores de α y β son muy bajos, y por lo tanto las variaciones de volumen también lo son; ello hace que la contribución del segundo término del segundo miembro sea despreciable, con lo que la (108) se reduce a:

$$\Delta \bar{U} = \int \bar{C}_V dT \quad (109')$$

→ Para el cálculo de $\Delta \bar{H}$ proceder de una manera similar combinando la expresión (29) con la (103) para obtener:

$$d\bar{H} = \bar{C}_P dT + [\bar{V} - T\beta \bar{V}] dP \quad (110)$$

Dado que el segundo término tampoco varía apreciablemente con la presión puede ser despreciado, quedando:

$$d\bar{H} = \int \bar{C}_P dT \approx \int \bar{C}_V dT = d\bar{U} \quad (111)$$

La (111) se justifica plenamente cuando se trabaja con valores de presión relativamente pequeños (< 1000 atm), rango en que, al no modificarse apreciablemente el volumen con la temperatura y la presión puede, mediante la ec. (18) llegarse a que $\bar{C}_P = \bar{C}_V$ para sólidos y líquidos.

→ Para el cálculo de ΔS podemos emplear las expresiones (34) o (38). La (34) juntamente con la (103) conduce a:

$$dS = \frac{\bar{C}_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\beta} dv. \quad (112)$$

que puede simplificarse, por los argumentos ya vistos, a:

$$\Delta S = \int \frac{\bar{C}_V}{T} dT \quad (113)$$

en tanto que la (38) con la (103) conduce a:

$$dS = \frac{\bar{C}_P}{T} dT - \alpha v dp. \quad (114)$$

que puede simplificarse a:

$$\Delta S = \int \frac{\bar{C}_P}{T} dT \approx \int \frac{\bar{C}_V}{T} dT. \quad (115)$$

TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Consideremos la transformación de un sólido a presión constante desde el cero absoluto hasta alguna temperatura T inferior a su temperatura de fusión.

$$\text{SOLIDO } (0^\circ\text{K}, p) \rightarrow \text{SOLIDO } (T, p).$$

Según la ec. (115) la variación de entropía es:

$$\Delta S = S(T) - S_0 = \int_0^T \frac{\bar{C}_P}{T} dT. \quad (116)$$

o también

$$S(T) = S_0 + \int_0^T \frac{\bar{C}_P}{T} dT. \quad (117)$$

Dado que la entropía aumenta con la temperatura la integral será siempre positivo. En consecuencia, el menor valor posible para la entropía S_0 lo tiene a 0°K ; a temperatura T mayores la entropía $S(T) > S_0$. M. Plank sugirió que S_0 es cero para cualquier sustancia pura, perfectamente cristalina. Esta es la tercera Ley de la Termodinámica: "La entropía de una sustancia pura, perfectamente cristalina, es cero en el cero absoluto de temperatura".

La ec. (117) se reduce a:

$$S(T) = \int_0^T \frac{\bar{C}_P}{T} dT. \quad (118)$$

$S(T)$ es entonces la entropía absoluta, o simplemente entropía del sólido a la temperatura T .

Como un cambio en el estado físico (vaporización, fusión) implica también un aumento de entropía, debe incluirse esta contribución cuando se desea la entropía de un líquido o de un gas. Para un líquido será:

$$S(T) = \int_0^{T_f} \frac{C_p^{\circ}(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{\circ}(l)}{T} dT \quad (119)$$

y para un gas será:

$$S(T) = \int_0^{T_f} \frac{C_p^{\circ}(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p^{\circ}(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^T \frac{C_p^{\circ}(g)}{T} dT \quad (120)$$

De la misma manera, si el sólido experimenta alguna transición de fase hacia otra forma alotrópica, también debe incluirse un término que incluye la variación de entropía en esa transición. ($\Delta H_{\text{tr}}/T_{\text{tr}}$) Para el cálculo de las variaciones de entropía con la ec. (119) o (120) deben medirse cuidadosamente los calores específicos de la sustancia en sus diferentes estados físicos. Tales mediciones deben efectuarse desde 0°K hasta la temperatura T . Deben también medirse los calores de transición y las temperaturas de transición. Estas mediciones pueden realizarse calorimétricamente.

Si bien se han efectuado algunas medidas de calores específicos de sólidos en las cercanías del "cerb absoluto" (algunas centésimas de grado por encima de 0°K), esta no es la manera de proceder corrientemente. Habitualmente los datos experimentales de C_p se obtienen desde 10-15°K para arriba, y entre 0-15°K se utiliza la "ley cúbica" de Debye, esta es:

$$C_p \cong C_v = aT^3 \quad (121)$$

donde

a = constante para cada sustancia

T = temperatura absoluta

A estas temperaturas $C_p \cong C_v$ de manera que la ley de Debye se utiliza para evaluar la integral de C_p/T entre 0°K y la menor temperatura medida (10-15°K) la constante a se calcula con los datos experimentales de C_p y T medidos a la menor temperatura $a = \frac{C_p}{T^3}$. Para evaluar la entropía de un sólido puro a 25°C, por ejemplo, debemos representar los datos disponibles de C_p/T en función de T . El área encerrada por esa curva entre 0 y 298°K nos da la entropía absoluta de dicha sustancia a 25°C.

La tercera ley de la termodinámica no tiene la generalidad que caracteriza a las otras leyes, ya que sólo se aplica a las sustancias puras cristalinas. A pesar de esta restricción, su aplicación es considerable. Las causas de las excepciones a esta ley se podrán entender mejor mediante un enfoque estadístico de la termodinámica.

FUGACIDADES Y COEFICIENTES DE FUGACIDAD.

De la ec. $d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$ se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad (122)$$

o' $[d\bar{G} = \bar{V}dP]_T$

Para un fluido que obedece la ec. de estado del gas ideal se tiene que entonces:

$$\left[d\bar{G} = RT \frac{dP}{P}\right]_T \quad (123) \quad [d\bar{G} = RT d \ln P]_T$$

Esta expresión (123) no es válida para los fluidos que no obedecen la ec. de estado del gas ideal. Sin embargo, su forma es muy útil y podemos, por lo tanto, definir una cantidad que llamaremos "fugacidad", de modo tal que la forma de la ec. (123) sea aún válida para los gases reales. Definimos entonces la fugacidad mediante la expresión:

$$(d\bar{G})_T = \bar{V}dP = RT d \ln f \quad \text{a } T = \text{cte.} \quad (124)$$

Dado que (124) define la fugacidad mediante una diferencial, la f puede estar afectada por una constante, y aún cumplir con (124). El valor de esa constante se determina imponiendo que:

$$f \rightarrow P \quad \text{cuando } P \rightarrow 0 \quad (125)$$

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \quad \text{cuando } P \rightarrow 0$$

Las ec. (124) y (125) fijan totalmente la función =fugacidad. Debemos decir además que sus unidades son las de presión, o sea atmósferas u otra equivalente. El coeficiente de fugacidad, γ , se define como:

$$\gamma = \frac{f}{P} \quad (126)$$

Este coeficiente de fugacidad puede expresarse en función del comportamiento P-V-T de un fluido, de la siguiente manera: Comencemos con (122):

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \bar{V} = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T \quad (127) \quad RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \bar{V}$$

Si de (127) restamos $RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T$ de ambos miembros de la ec. (127) quedará:

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T - RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T = \bar{V} - \frac{RT}{P}$$

o sea $RT \left(\frac{\partial \ln(f/P)}{\partial P} \right)_T = \bar{V} - \frac{RT}{P}$ (128)

pero $\phi = f/P$ entonces

$$\left[RT \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P} \right) \right]_T = \bar{V} - \frac{RT}{P} \quad (129)$$

Si ahora integramos a temperatura constante, desde $p=0$ hasta la presión de interés P tendremos

$$RT \int_{P=0}^P d \ln \phi = \int_{P=0}^P \left(\bar{V} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (130)$$

O sea $RT \left[(\ln \phi)_P - (\ln \phi)_{P=0} \right] = \int_{P=0}^P \left(\bar{V} - \frac{RT}{P} \right) dP$ (131)

pero ya sabemos que la definición de fugacidad $\phi=1$ cuando $p=0$, entonces

$$RT \ln \phi = \int_{P=0}^P \left(\bar{V} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (132)$$

o también

$$\ln \phi = \int_{P=0}^P \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (133)$$

Si el fluido en estudio obedece la ec. de estado del gas ideal $RT=P\bar{V}$ entonces $\frac{1}{P} = \bar{V}/RT$. de modo que el segundo miembro de la ec. (133) se anula, lo que implica que $\phi=1$, independientemente de los valores de p o T . Por lo tanto la fugacidad de un gas ideal es igual a su presión. En la ec (133) puede introducirse cualquier ec. de estado en que V esté dada como función de P, T . Es más conveniente poner P en función de V y T , por ello la (133) puede modificarse de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial \bar{V}} \right)_T = \frac{\partial}{\partial \bar{V}} \left(\frac{P\bar{V}}{RT} - \frac{P}{RT} \right) \quad (134)$$

entonces:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{V}} \ln \frac{P\bar{V}}{RT} = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{V}} \right)_T + \frac{1}{\bar{V}} \quad (135)$$

pero:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{V}} \right)_T = \frac{\partial}{\partial \bar{V}} \left(\ln \frac{P\bar{V}}{RT} \right) - \frac{1}{\bar{V}} \quad (136)$$

Restando (136) de (134) se obtiene la expresión deseada:

$$\frac{\partial}{\partial V} (\ln f/P) = \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} + \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left(\frac{P\bar{V}}{RT} - \ln \frac{P\bar{V}}{RT} \right) \quad (137)$$

Si se integra (137) desde $\bar{V}=\infty$ hasta $\bar{V}$, notando que en el límite de $\bar{V} \rightarrow \infty$ se tiene $f/P = 1$ y $\frac{P\bar{V}}{RT} = 1$, se obtiene:

$$\ln f/P = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV + \frac{P\bar{V}}{RT} - 1 - \ln \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (138)$$

La (138) puede resolverse con cualquier ec. de estado en que $P=P(V,T)$, la única restricción en la aplicación de (138) la introduce el rango de validez de la ec. de estado empleada en su solución. Con ecuaciones de estado tales como las de Benedict-Webb-Rubin, que representan tanto la región líquida como la vapor, la expresión (138) puede ser usada para fugacidades del líquido y el vapor.

COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

Si tomamos la ec. de estado $P\bar{V}=ZRT$ para resolver (133) tendremos:
 $\frac{\bar{V}}{RT} = \frac{Z}{P}$ al reemplazar en (133)

$$\ln \gamma = \int_0^P (Z-1) \frac{dPr}{Pr} \quad \begin{aligned} P &= P_c Pr \\ dP &= P_c dPr. \end{aligned} \quad (139)$$

basta entonces representar $(Z-1)/P_c$ en función de Pr y evaluar el área encerrada por la curva y el eje Pr para conocer $\ln \gamma$ y entonces $\gamma = f/P$. los datos de Z utilizados en estos cálculos son los reunidos en las tablas de factores de compresibilidad ya conocida, y que se construyó en base a $Z_c = 0,27$. Por este motivo los valores de γ que se obtengan mediante estos valores de Z serán válidos para sustancias con $Z_c = 0,27$. Para sustancias con $Z_c \neq 0,27$ tendremos que efectuar una corrección dada por la siguiente ec.

$$\left(\frac{f}{P} \right)_{Z_c \neq 0,27} = \left(\frac{f}{P} \right)_{Z_c = 0,27} 10^{D(Z_c - 0,27)} \quad (140)$$

donde $D = D_a$ si $Z_c > 0,27$. y $D = D_b$ si $Z_c < 0,27$.

Los valores de $\left(\frac{f}{P} \right) = \gamma$ obtenidos mediante (139) se tabulan en función

de los parámetros reducidos T_r y P_r .

Dado que las presiones y las temperaturas en los equilibrios entre fases son las mismas, y además debe cumplirse que las energías libres G de ambas fases sean las mismas; debemos esperar que las fugacidades de los líquidos y vapores en equilibrio sean iguales $[f(g) = f(l)]_T$ y los mismos entre sólidos y líquidos $[h(s) = h(l)]_T$.

EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

Hasta ahora nos hemos preocupado por calcular propiedades termodinámicas y variaciones de propiedades en sistemas que no experimentan cambios de fase. Podemos ahora preguntarnos ¿Cómo debemos actuar cuando se condensa un gas? ¿Cuáles son las condiciones para que un vapor se licue reversiblemente? para contestarlas debemos establecer las condiciones de equilibrio entre fases.

Debemos tener siempre presente que siempre se habla de un equilibrio, de un cuerpo o sistema, con respecto a restricciones (o condiciones) impuestas sobre el cuerpo o sistema. Así, debemos tener cuidado en especificar claramente las restricciones que deseamos imponer sobre el cuerpo.

Las restricciones que serán comunes a todas las consideraciones de equilibrios de fase y químico que consideremos serán:

- 1) La ausencia de barreras a la transferencia de energía térmica entre el sistema y su ambiente.
- 2) La ausencia de barreras a la transferencia de energía mecánica entre el sistema y el medio ambiente debido a un cambio de volumen.

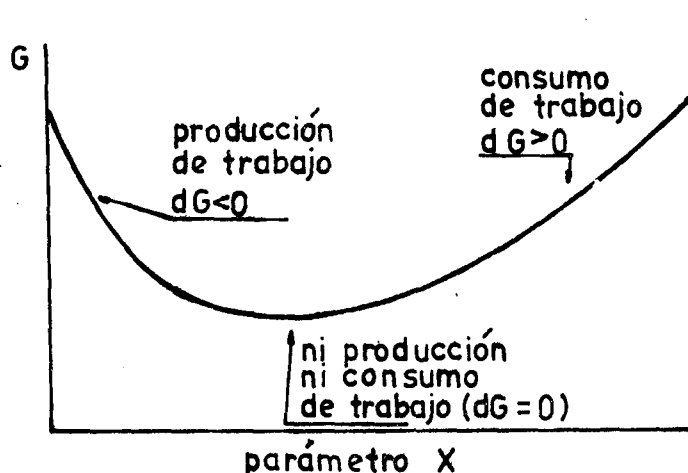
Excepto cuando consideremos específicamente el equilibrio de reacciones químicas, impondremos una restricción adicional.

- 3) No pueden ocurrir reacciones químicas entre las especies químicas presentes.

Si se altera cualquiera de estas restricciones, o si se imponen otras adicionales, será especificado oportunamente.

Es evidente que las restricciones 1) y 2) requieren que la temperatura y la presión del sistema sean iguales a las del ambiente y no haya gradientes de temperatura y presión dentro del sistema.

De los criterios de equilibrio ya vistos sabemos que si $[dG < 0]$ el sistema entrega trabajo, si $[dG > 0]$ debemos efectuar un trabajo sobre el sistema para que el proceso continúe, en tanto que si $[dG = 0]$ indica que no hay ni producción ni consumo de trabajo. Si representamos la función G en función de un parámetro de la transformación X obtendremos:



Consideremos ahora que sucede si permitimos que el proceso ocurra en forma espontánea. Mientras el sistema esté a la izquierda del mínimo de la curva G - X , el proceso se desarrollará con una disminución de G dado que el trabajo es positivo para ese proceso. Cuando se alcanza el mínimo de la curva el proceso no puede proseguir, ya que sólo puede haber una variación ulterior si el ambiente suministra trabajo al sistema. Nuestra suposición de espontaneidad implica que el ambiente no puede suministrarlo; por ello debe cesar el cambio. En forma similar, el proceso no puede proseguir en la dirección inversa, debido a que ello también correspondería a aumentar G . Análogamente, si el sistema partió de algún punto a la derecha del mínimo de la fig. anterior, sólo podrá moverse hacia la izquierda hasta alcanzar el punto mínimo, si el mismo ha de proceder espontáneamente. Una vez que el sistema alcanzó las condiciones del punto mínimo, el cambio no podrá continuar en ninguna dirección, y el sistema permanecerá en ese estado indefinidamente, a menos que tales condiciones sean modificadas externamente.

El sistema está en equilibrio en este punto, sujeto a las restricciones que le hemos impuesto. Concluimos así que, "a temperatura y presión fijas, la energía libre de Gibbs del sistema es mínima en el equilibrio". Apliquemos ésto al caso de equilibrio de fases de sustancias puras. Si llamamos I y II las fases presentes en el sistema, tendremos que la energía libre G del sistema será:

$$G = G^I M^I + G^{II} M^{II} \quad (141)$$

Si ahora transferimos una pequeña masa de material de una fase a la otra

tendremos que la variación total de energía libre, a presión y temperatura constante, será

$$dG = G^I dM^I + G^{II} dM^{II} \quad (142)$$

el balance de masa para esta transformación será:

$$dM = dM^I = -dM^{II} \quad (143)$$

entonces:

$$dG = (G^I - G^{II}) dM \quad (144)$$

Si el proceso de transferencia de material se lleva a cabo a P y T constantes, el equilibrio entre las fases corresponde cuando no es posible obtener más trabajo por la transferencia de masa entre las fases. Por lo tanto $[dG = 0]_{P,T}$ con lo que (144) se reduce a:

$$G^I - G^{II} = 0 \quad \text{ó} \quad G^I = G^{II} \quad (145)$$

Podemos decir que el equilibrio entre las fases I y II se caracteriza por ser $P^I = P^{II}$, $T^I = T^{II}$ y $G^I = G^{II}$. Esto tiene validez general

$$P^I = P^{II}; \quad T^I = T^{II}; \quad G^I = G^{II} \quad (146)$$

Hemos visto que el cambio de fase puede ser realizado a temperatura y presión constantes sin variación de la energía libre de Gibbs. Si medimos el calor asociado con un cambio de fase, podemos calcular $\Delta \bar{H}$, y dado que $\Delta \bar{G} = 0$; $\Delta \bar{S} = \Delta \bar{H}/T$. Si además medimos la variación de volumen asociada con el cambio de fase, encontramos que

$$\Delta \bar{U} = \Delta \bar{H} - \Delta(P\bar{V}) = \Delta \bar{H} - P\Delta \bar{V}$$

y dado que $\Delta \bar{G} = 0$; $\Delta \bar{A} = \Delta \bar{G} - \Delta(P\bar{V}) = \Delta \bar{G} - P\Delta \bar{V}$.

En resumen, en un cuerpo o sustancia pura, el conocimiento de las variaciones de volumen y entalpía asociadas con un cambio de fase, a temperatura y presión conocidas es suficiente para calcular la variación de todas las propiedades termodinámicas en el cambio de estado.

EVALUACION DE LA FUGACIDAD DE LAS FASES SOLIDAS Y LIQUIDAS

Veremos ahora como de la condición de equilibrio entre fases nos permite calcular las fugacidades de las fases líquidas y sólidas.

Si integramos la expresión $dG = RT d(\ln f)$.

tendremos

$$RT \ln \frac{f^I}{f^II} = \bar{G}^II - \bar{G}^I \quad (147)$$

donde G^I y G^{II} : energías libres de las fases I y II
 f^I y f^{II} : fugacidades de las fases I y II en equilibrio

En el estado de equilibrio $G^I - G^{II} = 0$ entonces de (147) resulta:

$$f^I = f^{II} \quad (148)$$

Esta ec. nos indica la posibilidad de calcular la fugacidad de las fases sólidas o líquidas puras, siempre y cuando se pueda calcular la fugacidad del vapor en equilibrio con ellas.

Dado que ya conocemos el método para calcular fugacidades en el estado gaseoso partiendo de datos de presión P, temperatura T y Z_c , podemos obtener las fugacidades del líquido en equilibrio con su vapor midiendo la presión de vapor y la temperatura. Con estos datos de P y T se obtiene $f(v)$ que es igual a la del líquido $f(l)$ ($f(v) = f(l)$). Lo mismo puede hacerse cuando el sólido se sublima obteniéndose $f(s) = f(v)$.

LA ECUACION DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Como ya vimos $d\bar{G} = -\bar{S} dT + \bar{V} dP$ para un solo componente puro, de donde resulta que:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \quad (149)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad (150)$$

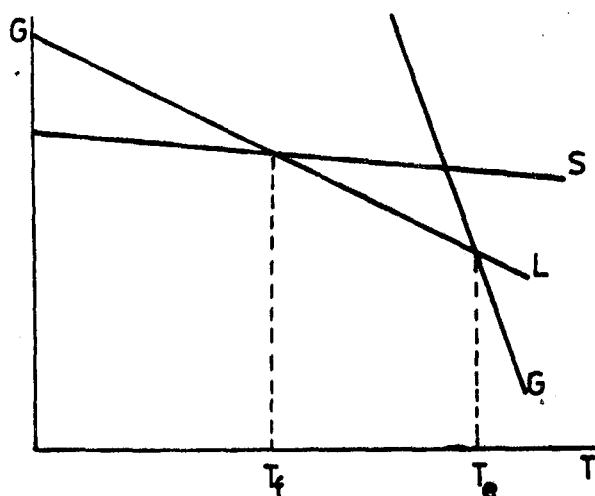
Veremos ahora criterios de estabilidad de una sustancia pura. Para ello sabemos que de acuerdo a la tercera ley de la Termodinámica, la entropía de cada sustancia pura es siempre positiva. Este hecho combinado con (149) muestra que la derivada $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P$ es siempre negativa. O sea $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P < 0$

Para las tres fases de una sustancia pura se cumple que:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}(sól)}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}(sól) ; \left(\frac{\partial \bar{G}(l)}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}(l) ; \left(\frac{\partial \bar{G}(g)}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}(g) \quad (151)$$

A cualquier temperatura se cumple que $\bar{S}(g) > \bar{S}(l) > \bar{S}(sól)$

De donde decimos que las curvas $\bar{G}$ vs T tendrán una pendiente negativa muy grande para el gas, intermedia para el líquido, y menor para el sólido; tal como se muestra en la siguiente figura:



Las condiciones termodinámicas del equilibrio entre fases a presión constante se deducen fácilmente de la fig. siguiente. Se ve que el estado sólido y el líquido coexisten en equilibrio cuando $\bar{G}(sól) = \bar{G}(l)$, esto es en el punto de intersección de las curvas S y L. La temperatura correspondiente es la de fusión T_f . Análogamente, el estado líquido y el gaseoso coexisten en equilibrio a la temperatura T_e , el punto de intersección de las curvas L y G, en donde $\bar{G}(l) = \bar{G}(g)$.

El eje de las temperaturas queda dividido en tres intervalos. Por debajo de T_f el sólido tiene la energía libre molar menor. Entre T_f y T_e el líquido tiene la energía libre menor. Por encima de T_e el gas tiene la energía libre menor. "La fase con energía libre específica menor será la más estable". Si la fase líquida estuviese presente por debajo de T_f , éste espontáneamente congelaría para formar el sólido ya que de esa manera la energía libre del sistema disminuye. A una temperatura mayor que T_f la situación es inversa, como $\bar{G}(sól) > \bar{G}(l)$ el sólido funde espontáneamente disminuyendo la energía libre del sistema.

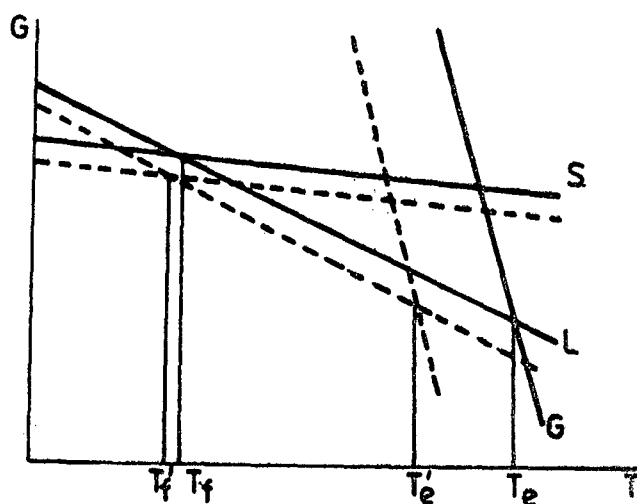
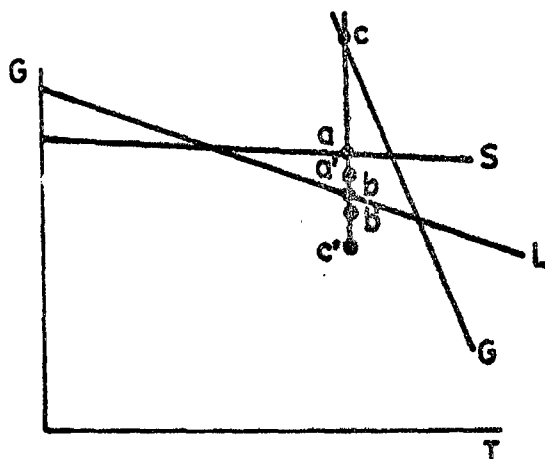
Vemos entonces que la secuencia de fases que se encuentra cuando se calienta un sólido a presión constante es una consecuencia de los valores sucesivos que toma la entropía.

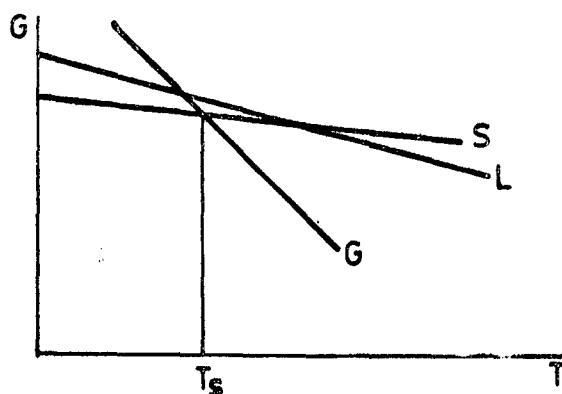
Veremos ahora de que manera dependen las curvas G vs T con la presión. Esto se puede estudiar empleando la ec. $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \bar{V}$ o $[dG = \bar{V}dp]_T$

Si disminuye la presión, dp es negativo, $\bar{V}$ es positivo; por lo tanto, dG es negativo y la energía libre disminuye proporcionalmente al volumen de la fase. Como los volúmenes molares del líquido y el sólido son muy pequeños, G disminuye muy poco; G cambiará de a hasta a' para el sólido, y b hasta b' para el líquido, como se muestra en la fig. El volumen del gas es aproximadamente 1000 veces mayor que el del sólido o el del líquido; por eso G del gas disminuye considerablemente; de

c hasta c' . Las curvas a presiones menores serán líneas continuas paralelas a las originales, y estas se muestran en la fig. que sigue, para el caso que $\bar{V}_{(Liq)} > \bar{V}_{(sól)}$.

Esta fig. muestra como se han desplazado ambas temperaturas de equilibrio (puntos de intersección T_e y T_f). El desplazamiento en la temperatura de fusión es pequeño, en tanto que el desplazamiento en la temperatura de ebullición es relativamente grande. A presiones muy bajas, el intervalo de inestabilidad de un líquido disminuye apreciablemente (de $(T_e - T_f)$ a $T_e - T_f'$). Si la presión se reduce suficientemente, la temperatura de ebullición del líquido puede incluso caer por debajo de la fusión del sólido, como se ve en la siguiente figura.





En este caso no hay intervalo de temperatura en la que el líquido sea estable, y entonces el sólido "sublima", es decir, pasa directamente a vapor. A la temperatura T_s , el sólido y el vapor coexisten en equilibrio. La temperatura T_s , se llama "temperatura de sublimación" del sólido y es bastante dependiente de la temperatura.

El que un material dado sublima o no en vez de fundirse, depende completamente de sus propiedades particulares.

De la condición de equilibrio de dos fases α y β de una sustancia pura

$$\bar{G}^{\alpha}(T, P) = \bar{G}^{\beta}(T, P) \quad (152)$$

Si conociéramos las formas analíticas de $\bar{G}^{\alpha}$ y $\bar{G}^{\beta}$ sería posible resolver la ec. (152), para

$$T = f(P). \quad (153)$$

$$P = g(T) \quad (154)$$

la (153) expresa el hecho, ya ilustrado, de que la temperatura de equilibrio depende de la presión.

Aún cuando no sea posible conocer $\bar{G}^{\alpha}$ o $\bar{G}^{\beta}$ podemos obtener una

expresión para la derivada de la temperatura con respecto a la presión por los distintos equilibrios posibles.

Consideremos las fases α y β en equilibrio, en esas condiciones de P y T podemos poner, de acuerdo a (152) que:

$$G_{\alpha}(P,T) = G_{\beta}(P,T).$$

Si la presión cambia a $p+dp$, la temperatura cambiará a $T+dT$. y la G pasará de $G+dG$ para ambas fases. Entonces:

$$\bar{G}_{\alpha}(T,P) + d\bar{G}_{\alpha} = \bar{G}_{\beta}(T,P) + d\bar{G}_{\beta} \quad (155)$$

que se reduce a:

$$d\bar{G}_{\alpha} = d\bar{G}_{\beta}. \quad (156)$$

pero

$$d\bar{G}_{\alpha} = -\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dP$$

$$\text{y } d\bar{G}_{\beta} = -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dP. \quad (157)$$

entonces:

$$-\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dP = -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dP. \quad (158)$$

reordenando:

$$(\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha})dT = (\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha})dP. \quad (159)$$

si la transformación se lleva a cabo en el sentido, tendremos

$$\Delta\bar{S} = \bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha} \quad \text{y} \quad \Delta\bar{V} = \bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}$$

con lo que la (159) se reduce a:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta\bar{S}} \quad \text{ó} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} \quad (160)$$

Estas ec. (160) se las conoce como ec. de Clapeyron. Esta ec. es fundamental para el análisis del equilibrio entre dos fases en sustancias puras. Observemos que el primer miembro es una derivada ordinaria, y no una derivada parcial. Esta ec. expresa la dependencia cuantitativa de la temperatura de equilibrio con la presión, o viceversa.

→ En el equilibrio sólido-líquido tenemos:

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}_{\text{liq}} - \bar{S}_{\text{sol}} = \Delta \bar{S}_{\text{fusion}}$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_{\text{liq}} - \bar{V}_{\text{sol}} = \Delta \bar{V}_{\text{fusion}}$$

A la temperatura de equilibrio, la transformación es reversible; entonces

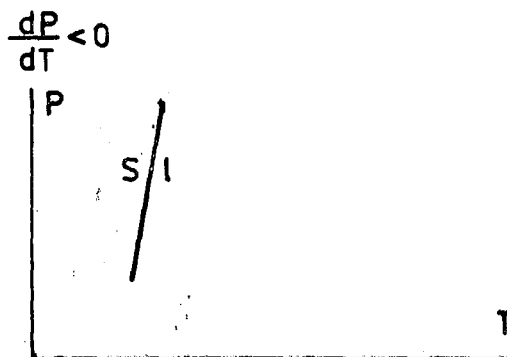
dado que $\Delta \bar{H}_{\text{fus}} > 0$ será $\Delta \bar{S}_{\text{fus}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$
para todas las sustancias.

La (160) queda entonces:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fus}}}{T \Delta \bar{V}} \quad (161)$$

dado que $\Delta \bar{H}_{\text{fus}} > 0$ y $T > 0$ el signo de $\frac{dP}{dT}$ estará dado por el signo de $\Delta \bar{V}$.
Para la gran mayoría de las sustancias puras $\Delta \bar{V} = \bar{V}_{\text{liq}} - \bar{V}_{\text{sol}} > 0$
pero en algunas pocas entre ellas el agua $\Delta \bar{V} < 0$ y entonces $\frac{dP}{dT} < 0$.

La línea de la siguiente fig. nos representa el lugar geométrico de todos los puntos (P,T) para los cuales el sólido S y el líquido l pueden coexistir en equilibrio. Los puntos que están a la izquierda de la línea corresponden a temperaturas menores que la de fusión; esos puntos son las condiciones (P,T), bajo las cuales el sólido es estable. Los puntos inmediatos a la derecha, corresponden a temperaturas por encima de la de fusión; por ello, estos puntos son las condiciones (P,T) bajo las cuales el líquido es estable.



→ En el equilibrio gas-líquido tenemos:

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}_{\text{gas}} - \bar{S}_{\text{liq}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{T} > 0 \quad \text{PARA TODAS LAS SUSTANCIAS}$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{liq}} > 0 \quad \text{PARA TODAS LAS SUSTANCIAS}$$

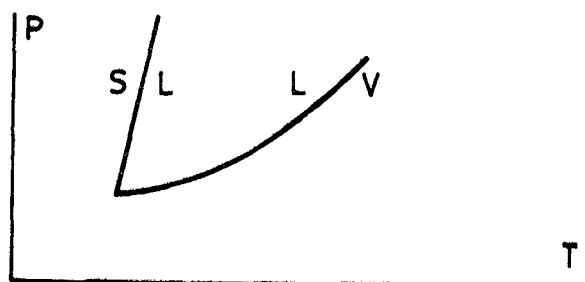
Reemplazando en (150) tendremos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{T \Delta \bar{V}} \quad (162)$$

Como $\Delta \bar{H}_{vap} > 0$ y $\Delta \bar{V} > 0$ tendremos que en todas las sustancias $(dp/dT) > 0$ la pendiente (dp/dT) será menor en curva de equilibrio líquido-vapor dado que el $\Delta \bar{V}$ para este equilibrio es mayor que en el sólido-líquido. Además no será, como en el sólido-líquido, una recta ya que $\Delta \bar{V}$ variará apreciablemente con la temperatura (o la presión).

En la siguiente fig. tenemos representado las curvas de equilibrio s-l y l-v

La curva L-V es el lugar geométrico de todos los puntos (P,T) donde el líquido y su vapor coexisten en equilibrio. Los puntos inmediatos a la izquierda de L-V están por debajo de la temperatura de ebullición, y por ello, son condiciones donde el líquido es estable. Las condiciones de la derecha de L-V son aquellas en que el vapor es estable.



La curva s-l se corta en un punto en que el sólido-líquido y vapor están en equilibrio. En este punto se cumple que:

$$\bar{G}_{sol}(T,P) = \bar{G}_{liq}(T,P) = \bar{G}_{vap}(T,P) \quad (163)$$

La temperatura y presión de este punto toman valores definidos, denominados "punto triple de presión, P_t " y "punto triple de temperatura, T_t ".

La curva l-v se extiende desde la temperatura del punto triple hasta la temperatura crítica de la sustancia particular; para $T > T_c$ no es posible el equilibrio líquido-vapor.

→ En el equilibrio sólido-vapor tenemos:

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}_{vap} - \bar{S}_{sol} > 0 \quad \text{PARA TODAS LAS SUSTANCIAS}$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_{vap} - \bar{V}_{sol} > 0 \quad \text{PARA TODAS LAS SUSTANCIAS}$$

además

$$\Delta \bar{S}_{sublim} = \frac{\Delta \bar{H}_{sub}}{T}$$

reemplazando en (160), tendremos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{sub}}{T \Delta \bar{V}} > 0 \quad (164)$$

Dado que el punto triple

$$\Delta \bar{H}_{sub} = \Delta \bar{H}_{fus} + \Delta \bar{H}_{vap}$$

es evidente de (164) que la curva s-v

que se muestran en la fig.

tiene mayor pendiente que

la curva l-v, pues $\Delta \bar{V}$ es

casi el mismo para ambas

transformaciones. Los pun

tos sobre la línea s-v son

los puntos (P,T) en los cua

les coexisten en equilibrio

sólido y vapor. A la derecha

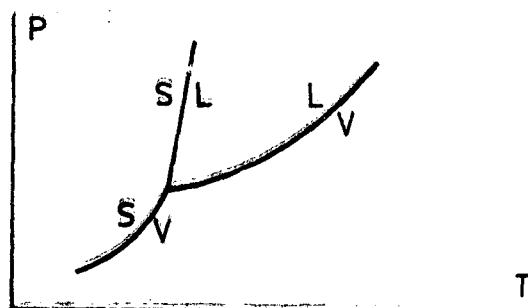
de la curva s-v, los puntos

(P,T) están a una temperatura

mayor que la de sublimación, y por lo tanto, son condiciones en que es

estable el vapor. Los puntos (P,T) a la izquierda de s-v, están por debajo

de la temperatura de sublimación, por lo tanto, son condiciones en que es estable el sólido.



Un análisis de la siguiente

fig. señala las temperaturas

de fusión y ebullición (a pres

sión constante) indicada por

la línea de puntos horizontal)

de la sustancia como intersec

ciones de la línea horizontal

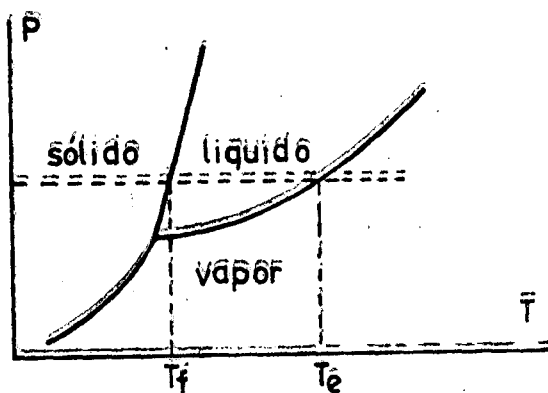
con las curvas s-l y l-v.

Ilustraciones como éstas se

las denomina "diagrama de

fase" o "diagrama de equili

brio".



El diagrama de fase muestra

de inmediato las propiedades de la sustancia; temperatura de fusión, de

ebullición, punto triple, temperatura y presión crítica. Cada punto en el

diagrama de fases representa un estado del sistema; dado que establece

valores de P y T.

La integración de la ec. de Clapeyron presenta dos casos bien diferenciados según el tipo de equilibrio que se considere: I) entre fases condensadas sól-liq. y II) Entre una fase condensada y vapor (liq-vapor; sól-vapor).

→ En el equilibrio I) sólido-líquido tenemos que:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T_f \Delta \bar{V}} \quad \text{entonces} \quad \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_{f1}}^{T_{f2}} \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T_f \cdot \Delta \bar{V}} dT.$$

Donde T_{f2} = Temp de fusión a P_2 .
 T_{f1} = " " " " P_1 .

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta \bar{V}} \ln \frac{T_{f2}}{T_{f1}} \quad (165)$$

Dado que $T_{f2} - T_{f1}$ es muy pequeño, como puede apreciarse en las figs. anteriores, podemos hacer la siguiente aproximación de (165):

$$\ln \frac{T_{f2}}{T_{f1}} = \ln \left(\frac{T_{f1} + T_{f2} - T_{f1}}{T_{f1}} \right) = \ln \left(1 + \frac{T_{f2} - T_{f1}}{T_{f1}} \right) \approx \frac{T_{f2} - T_{f1}}{T_{f1}} = \frac{\Delta T}{T_{f1}}$$

reemplazando en (165) tendremos:

$$\Delta P = \frac{\Delta H_f}{\Delta V_f} \frac{\Delta T}{T_{f1}} \quad (166)$$

donde ΔT es el aumento en la temperatura de fusión debido al aumento en la presión ΔP .

→ Para el equilibrio entre una fase condensada y su vapor, tenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{V}} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_v - \bar{V}_c)} \quad (167)$$

donde $\Delta \bar{H}$ representa el calor de vaporización o el de sublimación, según el caso, $\bar{V}_v$ el volumen molar del vapor y $\bar{V}_c$ el volumen molar de la fase condensada. Para simplificar la (167) podemos hacer tres suposiciones:

- I) ΔH es constante en un rango relativamente amplio de temperaturas.
- II) Dado que $\bar{V}_v \gg \bar{V}_c$ podemos aproximar $\bar{V}_v - \bar{V}_c \approx \bar{V}_v$
- III) Que el vapor cumple con la ley del gas perfecto $\bar{V}_v = \frac{RT}{P}$

Al reemplazar en (167) tendremos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} P; \quad \text{ó} \quad \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \text{ó} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (168)$$

La (168) relaciona la presión de vapor del líquido (sólido) con el calor de vaporización (sublimación) y la temperatura. En la práctica se trabaja con

su forma integrada de dos maneras.

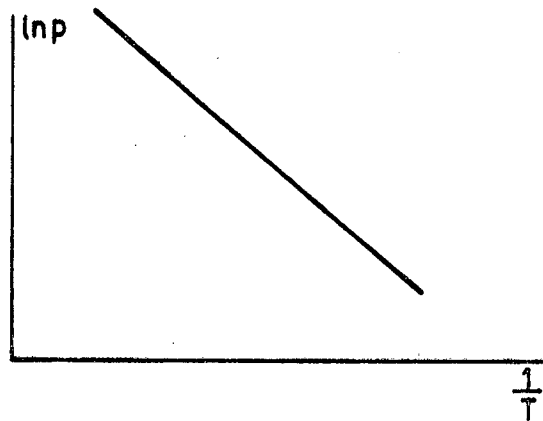
$$\text{Integración definida: } \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (169)$$

$$\text{Integración indefinida: } \ln P = C - \frac{\Delta H}{RT} \quad (170)$$

La forma indefinida (170) es utilizada cuando se disponen de datos de presión de vapor y temperatura obteniéndose de gráficos del siguiente tipo.

El calor de vaporización (sublimación) puede ser obtenido de la pendiente de la recta obtenida.

La suposición de que el ΔH es constante no es válida ya que el mismo disminuye al aumentar la temperatura, y se anula al llegar al punto crítico.



SISTEMAS HOMOGENEOS MULTICOMPONENTES

Hasta aquí hemos considerado la aplicación de las relaciones termodinámicas al caso de sistemas con composición química uniforme y hemos considerado el equilibrio entre dos o más fases distintas de un material puro. De todas maneras, al mezclar dos o más sustancias cambiando así la composición, nuestras relaciones actuales son inadecuadas para describir la variación de las propiedades del sistema en función de la composición.

Trataremos, aquí, de extender nuestras relaciones termodinámicas de manera que podamos describir sistemas de dos o más componentes químicos de composición variable. Para ello debemos desarrollar algunos conceptos nuevos:

PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

Hemos visto que la energía interna total, U , para un sistema constituido por una fase de un componente puro es una función de dos variables de estado y del tamaño del sistema (o número de moles n). Por ejemplo:

$$U = U(P, T, n).$$

entonces

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{n, T} dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{P, T} dm. \quad (1)$$

Para un sistema constituido por una sola fase y c componentes tendremos:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i \quad (2)$$

El subíndice n_i de los dos primeros términos indica que todas las composiciones son mantenidas inalteradas; el subíndice n_j en el tercer término denota que las cantidades de todas las especies, excepto el i -ésimo componente, son mantenidas fijas.

Podemos identificar la magnitud

$$\hat{U} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (3)$$

Como la energía interna parcial. Donde en (2) la magnitud $\bar{U} dn_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i$ representa la variación que causa en la energía interna del sistema la varia-

ción dn_i en el número de moles del componente i , mientras son mantenidas constantes la temperatura, presión y las cantidades de todos los otros componentes. Las energías internas molares parciales, $\hat{U}_i$, de los componentes en la mezcla dependerán de la presión, la temperatura y la composición del sistema, pero son independientes del tamaño total de éste (la masa). Para identificar una propiedad molar parcial le pondremos el signo superior $\hat{U}_i$.

Debemos prestar atención a las condiciones impuestas sobre la derivación para obtener una propiedad parcial. "Una magnitud molar parcial siempre se obtiene por derivación de una propiedad extensiva con respecto al n° de moles de uno de los componentes, y manteniendo consistentes la presión, la temperatura y el n° de moles de todos los otros componentes.

Supongamos ahora que a un sistema con e componentes, n números de moles y energía Interna U , se le adiciona dn moles de mezcla adicional de igual composición. Si se permite que el volumen del sistema aumente proporcionalmente, este proceso se lleva a cabo a presión y temperatura constante. La variación de energía interna experimentada por el sistema será:

$$dU = \sum_{i=1}^e \hat{U}_i dn_i \quad (4)$$

Puesto que U es una propiedad extensiva y no hemos cambiado la temperatura, la presión o los n° de moles relativos, sino sólo el tamaño total del sistema, el aumento en la energía interna debe ser proporcional al cambio en el tamaño del sistema total

$$dU = \frac{U}{n} dn \quad (5)$$

el aumento en cada uno de los n° de moles es proporcional a las cantidades relativas de los componentes originales presentes.

$$dm_i = \frac{m_i}{n} dn_i \quad (6)$$

sustituyendo las ec. (6) y (5) en la (4) quedará:

$$\left[U = \sum_{i=1}^e \hat{U}_i m_i \right]_{P,T} \quad (7)$$

Esta expresión indica que la energía interna total es igual a la suma ponderada de las energías internas molares parciales. Este resultado explica también el empleo del adjetivo "parcial".

Podemos obtener resultados similares con todas las otras propiedades extensivas de la mezcla y sus correspondientes propiedades molares parciales. Por ejemplo:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}_{m_i, P} \right) dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}_{m_i, P} \right) dT + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial H}{\partial m_i}_{m_i, P, T} \right) dm_i$$

donde

$$\hat{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial m_i} \right)_{P, T, m_j} \text{ y } [H = \sum_{i=1}^c \hat{H}_i m_i]_{P, T} \quad (8)$$

Para S, A, V y G se obtienen resultados exactamente equivalentes. Más aún, las relaciones ya conocidas

$$\begin{aligned} H &= U + P \cdot V \\ A &= U - TS \\ G &= H - TS \end{aligned} \quad (9)$$

pueden ser derivadas con respecto a n_i , a temperatura, presión y n_j constantes para obtener las correspondientes propiedades molares parciales.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{U} + P \hat{V} \\ \hat{A} &= \hat{U} - T \hat{S} \\ \hat{G} &= \hat{H} - T \hat{S} \end{aligned} \quad (10)$$

Frecuentemente nos referiremos a la variación de la propiedad extensiva "volumen" durante un proceso de mezcla. El volumen total de los componentes puros antes de la mezcla es:

$$V = \sum_{i=1}^c \bar{V}_i m_i \quad (11)$$

Por consiguiente, la variación del volumen durante el proceso de mezcla es:

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{\text{mezcla}} - V_{\text{componentes}} \\ &= \sum_{i=1}^c \hat{V}_i m_i - \sum_{i=1}^c \bar{V}_i m_i \\ &= \sum_{i=1}^c m_i (\hat{V}_i - \bar{V}_i) \end{aligned} \quad (12)$$

para todas las propiedades extensivas Y podemos generalizar el planteo diciendo que para un compuesto puro vale:

$$Y(P, T, m) = m \bar{Y}(P, T) \quad (13)$$

En un proceso de mezcla el valor de la propiedad $\bar{Y}$ de la mezcla viene dado por:

$$\left[y = \sum_{i=1}^c m_i \bar{y}_i + \Delta y \right]_{P,T} \quad (14)$$

donde

y = prop. de la mezcla

m_i = n° de moles del componente i en la mezcla

$\bar{y}_i$ = propiedad y por mol para el componente i puro

Δy = variación de la propiedad y durante la mezcla

Por otra parte podemos poner

$$y = \sum_{i=1}^c m_i \hat{y}_i \quad (15)$$

donde

y = prop. de la mezcla

m_i = n° de moles del componente i

$\hat{y}_i$ = prop. molar parcial para el componente i en la mezcla

De (15) y (14) obtenemos que

$$\Delta y = \sum_{i=1}^c m_i (\hat{y}_i - \bar{y}_i) \quad (16)$$

ENERGIA LIBRE MOLAR PARCIAL $\hat{G}$: EL POTENCIAL QUIMICO

La energía libre molar parcial $\hat{G}$ es una de las propiedades molares parciales particularmente útil para evaluar la conducta de las mezclas. Veremos más tarde que juega un papel muy importante en los criterios de equilibrio y, por lo tanto, conviene examinar detenidamente la conexión matemática entre ésta y las otras propiedades termodinámicas de las mezclas. Ya vimos que:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, m_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_i} dT + \sum_{i=1}^c \hat{G}_i dm_i \quad (17)$$

pero

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, m_i} = V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_i} = -S. \quad (18)$$

entonces

$$dG = V dP - S dT + \sum_{i=1}^c \hat{G}_i dm_i \quad (19)$$

pero por la propiedad de ser dG una diferencial exacta, debe cumplirse que

$$\left(\frac{\partial \hat{G}_i}{\partial p}\right)_{T, m_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p, T, m_j} = \hat{V}_i \quad (20)$$

pero

$$\left(\frac{\partial \hat{G}_i}{\partial T}\right)_{p, m_i} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, m_j} = -\hat{S}_i \quad (21)$$

Aún más útil que la última es la derivada del cociente $\hat{G}_i/T$ con respecto a la temperatura. Haciendo uso de (21) encontramos que

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial (\hat{G}_i/T)}{\partial T}\right]_{p, m} &= -\frac{\hat{G}_i}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \hat{G}_i}{\partial T}\right)_{p, m} \\ &= -\frac{1}{T^2} (\hat{H}_i - T \hat{S}_i) + \frac{1}{T} (-\hat{S}_i) \\ &= -\frac{\hat{H}_i}{T^2} \end{aligned} \quad (22)$$

Es evidente ~~que~~ de (22) y (20) que la entalpía molar parcial $\hat{H}_i$ y el volumen molar parcial $\hat{V}_i$, juegan importantes papeles como portadores de información sobre la dependencia de $\hat{G}_i$ con la presión y la temperatura.

Ya demostramos que la energía libre de una mezcla G está relacionada con las energías libres molares parciales mediante

$$G = \sum_{i=1}^c \hat{G}_i n_i \quad (23)$$

Cualquier cambio en G estará dado por

$$dG = \sum_{i=1}^c \hat{G}_i dn_i + \sum_{i=1}^c n_i d\hat{G}_i \quad (24)$$

De la comparación de (24) con (19) resulta que

$$\sum_{i=1}^c n_i d\hat{G}_i = V dp - S dT. \quad (25)$$

Y que, a presión y temperatura constante, deberá ser:

$$\left(\sum_{i=1}^c n_i d\hat{G}_i = 0\right)_{p, T}. \quad (26)$$

este resultado, conocido como la "ec. de Gibbs-Duhem", será frecuentemente usado. Luego, podemos repetir el mismo procedimiento con las ec.

$$H = \sum_{i=1}^c \hat{H}_i d n_i ; S = \sum_{i=1}^c \hat{S}_i d n_i , A = \sum_{i=1}^c \hat{A}_i d n_i \text{ y } U = \sum_{i=1}^c \hat{U}_i d n_i$$

y obtendríamos que para cualquier cambio a presión y temperatura constante deberá cumplirse que :

$$\left[\sum_{i=1}^c d \hat{H}_i n_i = 0 \right]_{P,T} , \left[\sum_{i=1}^c d \hat{S}_i n_i = 0 \right]_{P,T} , \left[\sum_{i=1}^c d \hat{A}_i n_i = 0 \right]_{P,T} \text{ y } \left[\sum_{i=1}^c d \hat{U}_i n_i = 0 \right]_{P,T}$$

En muchas aplicaciones, la energía libre molar parcial G_i es conocida como "potencial químico", y se lo escribirá con el símbolo μ_i . Podemos escribir, pues

$$\mu_i = \hat{G}_i \quad (27)$$

y todas las ec. anteriores donde apareció G_i podemos reemplazarlo por μ_i ; En la literatura habitual son usados ambos símbolos.

En algunos casos es más conveniente utilizar el símbolo μ_i , como se verá en lo que sigue. Si recordamos que la energía interna U y la energía libre de Gibbs están relacionadas por la ec.

$$U = G + TS - PV. \quad (28)$$

resulta que teniendo en cuenta (19) se obtiene

$$dU = -P dV + T dS + \sum_i \mu_i d n_i \quad (29)$$

Pero por otra parte $U = U(S, V, n_i)$. por lo tanto

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} d n_i \quad (30)$$

Comparando (30) con (29) tendremos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = -P , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = T. \quad (31)$$

Con lo que la (30) queda:

$$dU = -Pdv + Tds + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i \quad (32)$$

dato que (32) y (29) son válidas para cualquier cambio de composición deberá cumplirse que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (33)$$

empleando argumentos similares para A y H obtenemos

$$dH = vdp + Tds + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (34)$$

$$dA = -Pdv - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (35)$$

donde

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A_i}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} \quad (36)$$

Debemos ahora hacer dos observaciones. La primera de ellas se refiere al cuidado con que debemos distinguir las siguientes derivadas parciales.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j}$$

La primera es la entalpía molar parcial $\hat{H}_i$, en tanto que la segunda es el potencial químico. Las dos no son iguales como se ve en la siguiente ec.

$$\mu_i = \hat{G}_i = \hat{H}_i - T\hat{S}_i \quad (37)$$

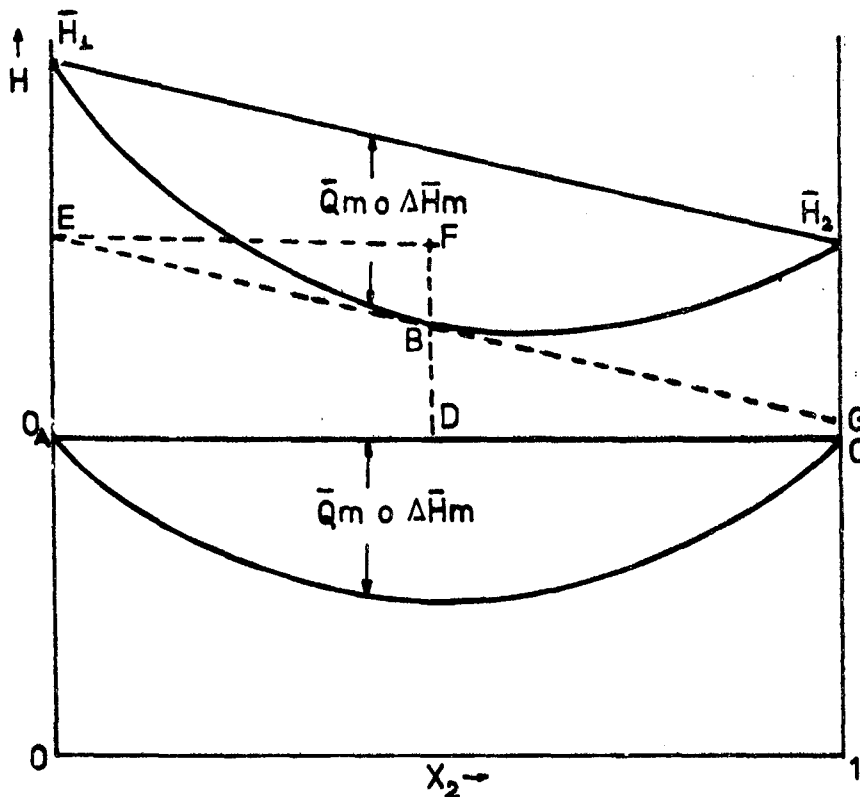
La segunda observación está relacionada con significado del "potencial químico". Este fué introducido en la literatura sobre termodinámica debido a que μ_i ($\hat{G}_i$) es una medida del potencial de energía química de un componente. Así, en la ec. (32) se podrá decir que la presión es un potencial que determina el cambio de energía interna asociado con un cambio de volumen, y la temperatura es un potencial que determina el cambio de energía interna asociado con un cambio de entropía. En forma análoga, μ_i ($\hat{G}_i$) es un potencial que determina el cambio de energía interna asociada con un cambio de composición.

DIAGRAMA ENTALPIA-CONCENTRACION

Veremos de relacionar la teoría con las aplicaciones. Para ello consideremos el proceso de mezcla de dos componentes, y veremos los datos necesarios para analizarlos. Para ello usaremos como ejemplo el diagrama entalpía-concentración. Sin embargo, la discusión, y los resultados de ella, son aplicables en general a otros diagramas "Propiedad-composición" específicos que pueden ser construídos.

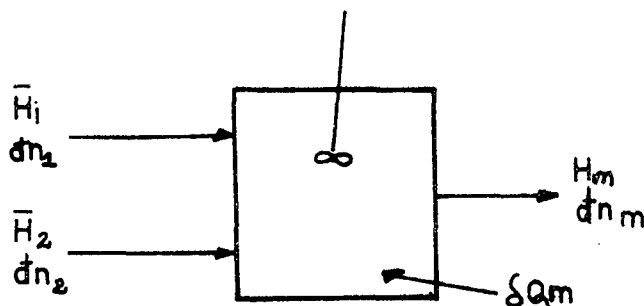
Este diagrama es muy útil para el ingeniero interesado en procesos de mezcla o de fraccionamiento. Un ejemplo del mismo es el diagrama $H-x$ para el sistema $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ que se representa en la fig. adjunta. Los estados de referencia ($H=0$) han sido elegidos cuando ambos componentes están como líquidos saturados a su temperatura de fusión (-77°C para NH_3 y 0°C para el H_2O). Debemos hacer notar que tal elección es arbitraria y que podrían elegirse otras sin limitar para nada la validez del razonamiento.

Los datos para construir diagramas de entalpía-concentración son obtenidos generalmente empleando procedimientos calorimétricos. Supongamos por ejemplo que mezclamos NH_3 y H_2O en un calorímetro de flujo en el cual la presión se mantiene constante, y se suministra o extrae calor de manera que la temperatura de la mezcla sea igual a la temperatura inicial de los componentes puros. Este calor Q_m , es llamado "calor de mezcla" y varía con la composición de la manera mostrada en la curva inferior de la siguiente fig.



Este valor Q_m está dado por unidad de masa de la mezcla. Los valores negativos de Q_m indican liberación de calor durante el proceso de mezclado o sea es exotérmico. Para relacionar el calor de mezcla con la entalpía de la mezcla, que está representada en la fig. adjunta (diagrama H-x), aplicamos el balance energético al sistema abierto en régimen estacionario al mezclador de la siguiente figura. Se obtiene

$$\bar{H}_1 \bar{d}n_1 + \bar{H}_2 \bar{d}n_2 - H_m \bar{d}n_m + \bar{d}Q_m = 0 \quad (38)$$



El subíndice m se utiliza para identificar las propiedades de la mezcla. Por otra parte, de acuerdo a la ec. $\Delta H_m = \sum_{i=1}^n n_i (\bar{H}_i - \hat{H}_i)$ se tiene:

$$\Delta \bar{H}_m = \bar{H}_m - x_1 \bar{H}_1 - x_2 \bar{H}_2 = \frac{\bar{d}Q_m}{\bar{d}n} = \bar{Q}_m \quad (39)$$

por consiguiente, el calor medido en el calorímetro es igual a la variación de entalpía durante el proceso de mezcla. En realidad $\Delta \bar{H}_m$ se llama frecuentemente "calor de mezcla". Para obtener la curva superior en la fig. de arriba, o las curvas mostradas en la fig. adjunta ($\bar{H}_m - x$), necesitamos seleccionar estados de referencia para los componentes puros de modo de poder determinar sus entalpías H_1 y H_2 , a la temperatura de la mezcla. La entalpía de la mezcla se obtiene luego reordenando la ec. (39).

$$\bar{H}_m = \bar{Q}_m + x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2 \quad (40)$$

EVALUACION GRAFICA DE PROPIEDADES PARCIALES

Es posible calcular las entalpías molares parciales de ambos componentes $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$, empleando cualquiera de las curvas mostradas en la fig. anterior. Para ilustrar el procedimiento, reescribimos la ec. $H_m = \sum \hat{H}_i n_i$ para un mol de mezcla de la manera:

$$\bar{H}_{mez} = x_1 \hat{H}_1 + x_2 \hat{H}_2 \quad (41)$$

Puesto que tenemos dos incógnitas, $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$, necesitamos otra ec. Esta puede ser obtenida tomando la derivada de (41) con respecto a la fracción molar, digamos x_2

$$\frac{d\bar{H}_m}{dx_2} = \frac{dx_1}{dx_2} \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + x_1 \frac{d\hat{H}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\hat{H}_2}{dx_2} \quad (42)$$

dado que en una mezcla binaria $x_1 = 1 - x_2$ se tiene $dx_1/dx_2 = -1$. Además, podemos eliminar los dos últimos términos aplicando la ec. de Gibbs-Duhem para la entalpía

$$x_1 (d\hat{H}_1)_{P,T} + x_2 (d\hat{H}_2)_{P,T} = 0. \quad (43)$$

combinando (43) y (42) obtenemos:

$$\frac{d\bar{H}_m}{dx_2} = -\hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (44)$$

Podemos ahora determinar $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ resolviendo simultáneamente las ec. (44) y (41). De esta manera tendremos:

$$\hat{H}_1 = \bar{H}_m - x_2 \frac{d\bar{H}_m}{dx_2} \quad (45)$$

Podemos emplear una técnica gráfica para la solución, como sigue. Si construimos la tangente EBG a la curva $\bar{H}_m$ vs x_2 en la composición marcada D, y reemplazamos las magnitudes que figuran en la ec. (45) por segmentos lineales, notando que AD=EF y AE=DF, encontramos que:

$$\hat{H}_1 = DB - AD \left(\frac{-BF}{EF} \right) = DB - BF = DF = AE. \quad (46)$$

$$\text{de igual manera } \hat{H}_2 = CG \quad (47)$$

Es decir que, los valores de las entalpías molares parciales son dados por las intersecciones de la tangente a la curva $\bar{H}_m$ -composición en el punto de composición deseada, con los ejes de ordenadas correspondientes a los componentes puros.

Si hubiéramos preferido trabajar directamente con la curva de calor de mezcla en función de la composición habríamos encontrado que la tangente a la curva ΔH_m intersecta a los ejes correspondientes a los componentes puros en $\hat{H}_1 - \bar{H}_1$ y $\hat{H}_2 - \bar{H}_2$. Por consiguiente, debemos determinar las entalpías de los componentes puros $\bar{H}_1$ y $\bar{H}_2$ antes de que podamos asignar valores a $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$.

Se podría usar un procedimiento similar para obtener volúmenes molares parciales a partir de datos sobre el cambio de volumen durante el proceso de mezcla. El procedimiento gráfico puede ser utilizado solamente con mezclas binarias, pero el análisis precedente puede ser aplicado a mezclas con cualquier número de componentes, siempre que se disponga de suficientes datos para evaluar las derivadas necesarias de la entalpía de las mezclas. También puede aplicarse, como veremos, para el cálculo de energías libres molares parciales $G_i(\phi, \mu_i)$.

FUGACIDAD

Aunque podríamos usar un método similar al discutido antes para $\hat{V}_i$ y $\hat{H}_i$ en la determinación de la energía libre molar parcial $\bar{G}_i(\phi, \mu_i)$, este es un método complicado y requerirá disponer de datos sobre la variación de entropía durante la mezcla, así como también del calor de mezcla. Según veremos, es posible eludir esta dificultad haciendo uso del concepto de fugacidad introducido anteriormente. Definiremos ahora a la fugacidad como una propiedad termodinámica intensiva que, en condiciones isotérmicas, está relacionada con cambios diferenciales en la energía libre de Gibbs mediante la expresión $[dG = RT d \ln f]_T$. La fugacidad de un componente gaseoso puro, denotada por $f(P, T)$, debe satisfacer el siguiente par de ec.

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \bar{V} \quad (48)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f(P, T)}{P} = 1.$$

ec. que nos definen a la fugacidad.

La fugacidad es una propiedad artificial, en el sentido de que no es mensurable directamente, pero lo mismo puede decirse de H , G , A , etc. Todas estas propiedades son introducidas por conveniencia y son justificadas desde el momento que nos ayudan a expresar ciertas relaciones termodinámicas. En el caso de mezclas introduciremos otra propiedad de este tipo, la fugacidad parcial del componente i . Será denominada $\bar{f}_i(P, T)$ y se define por el par de ec.

$$RT \left(\frac{\partial \ln \bar{f}_i}{\partial P} \right)_{T, n} = \bar{V}_i \quad (49)$$

$$y \quad \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\bar{f}_i(P, T)}{f_i(P, T)} = 1$$

donde y_i es la fracción molar del i en la mezcla. Nótese que la fugacidad parcial es una propiedad intensiva y que, en consecuencia, no es una "propiedad parcial" en el mismo sentido discutido anteriormente para las propiedades extensivas. Antes bien, según veremos, es más parecida a una presión parcial.

La conveniencia de esta propiedad para describir la conducta de mezclas será discutida en secciones posteriores, pero resumiremos el comportamiento de la fugacidad parcial con cambios de presión y temperatura a composición constante.

Las ec. de definición (48) y (49) dan la dependencia de las fugacidades respecto a la presión a temperatura y composición constantes. La dependencia de la fugacidad respecto a la temperatura puede ser determinada como sigue:

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T \quad (50)$$

y

$$RT \left(\frac{\partial \ln \bar{f}_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_T \quad (51)$$

Estas ec. pueden ser integradas, a temperatura constante, en el intervalo de presiones P^* a P , donde el asterisco denota un estado de referencia a una presión suficientemente baja como para que $f^*=P^*$ y $\bar{f}_i^*=y_i P^*$ (el empleo del asterisco tiene un significado muy similar al de su uso con los valores específicos, donde $\bar{C}_P^*$ era el calor específico a una presión suficientemente baja para que el gas pudiera ser considerado ideal). Los resultados de integrar (50) y (51) entre esos límites son:

$$\ln \frac{f}{P^*} = \frac{\bar{G} - \bar{G}^*}{RT} \quad (52)$$

y

$$\ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^*}{RT} \quad (53)$$

Estas ec. pueden a su vez ser derivadas respecto de la temperatura, a presión y composición constante, para obtener la dependencia de las fugacidades respecto de la temperatura. Al efectuar la derivación notamos que, sin pérdida de generalidad, podemos considerar a P^* como independiente de la temperatura. Los resultados son:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G} - \bar{G}^*}{RT} \right)_P = - \frac{\bar{H} - \bar{H}^*}{RT^2} \quad (54)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hat{G}_i - \hat{G}_i^*}{RT} \right)_{P, y} = - \frac{\hat{H}_i - \hat{H}_i^*}{RT^2} \quad (55)$$

Estas ec. nos muestran el motivo por el cual la fugacidad constituye un "sustituto" tan útil de la energía libre de Gibbs. Las ec. (52) y (53) pueden ser usadas para calcular diferencias en $\bar{G} - \bar{G}^*$ o $\hat{G}_i - \hat{G}_i^*$ a temperatura y composición constantes, en función de cambios en la fugacidad o fugacidad parcial. Las ec. (54) y (55) pueden ser integradas para expresar diferencias de $\bar{G} - \bar{G}^*$ o $\hat{G}_i - \hat{G}_i^*$ a presión y composición constantes, en función de cambios en la fugacidad o fugacidad parcial a las condiciones apropiadas de temperatura y composición. (Debe notarse que estas ec. permiten evaluar la variación de $\bar{G}$ o $\hat{G}$ entre dos estados, no los valores absolutos de esas magnitudes).

Ya hemos visto el tratamiento de fugacidad para componentes puros, con ello disponemos de suficientes medios para evaluar directamente las variaciones $(\Delta \bar{G})_T$ o $(\Delta \hat{G})_P$

EVALUACION GRAFICA DE FUGACIDADES PARCIALES

Según hemos visto, tenemos las siguientes ec. para el cálculo de fugacidades en componentes puros:

$$\ln \frac{f^*}{P^*} = \int_{P^*}^P \frac{\bar{V}}{RT} dP \quad (56)$$

y para un componente de la mezcla homogénea

$$\ln \frac{f_i}{y_i P^*} = \int_{P^*}^P \frac{\hat{V}_i}{RT} dP \quad (57)$$

si a (56) y (57) les restamos:

$$\ln \frac{P}{P^*} = \int_{P^*}^P \left(\frac{1}{P} \right) dP \quad (58)$$

tendremos, para el componente puro

$$\ln \frac{f}{P} = \int_{P^*}^P \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (59)$$

y para el componente en la mezcla

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \int_{P^*}^P \left(\frac{\hat{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (60)$$

Ya hemos considerado anteriormente de que manera puede evaluarse la (59). La integración de (60) podrá llevarse a cabo si disponemos de una ec. de estado para la mezcla que nos den el volumen molar parcial de $\hat{V}_i$ en función de P y T , o sea $[\hat{V}_i = f(P, T)]_{mez}$.

Más sencillo que la solución analítica resulta la solución gráfica si disponemos de valores experimentales de volúmenes molares parciales $\hat{V}_i$ en el intervalo de temperatura, presión y composición que sean de interés. La integración de (60) puede, entonces, llevarse a cabo en forma analítica o gráfica dependiendo de los datos $\hat{V}_i - P$. Los valores así calculados de $\hat{f}_i$ pueden ser usados para calcular variaciones de $\hat{G}_i$ entre dos presiones especificadas, mediante la integración de (51)

$$\int_{\hat{f}_{i,1}}^{\hat{f}_{i,2}} \frac{d\hat{f}_i}{\hat{f}_i} = \int_{\hat{G}_{i,1}}^{\hat{G}_{i,2}} \frac{d\hat{G}_i}{\hat{G}_i} = (\hat{G}_{i,2} - \hat{G}_{i,1})_{T,Y} = (\mu_{i,2} - \mu_{i,1})_{T,Y} \quad (61)$$

SOLUCIONES IDEALES: LA REGLA DE LEWIS-RANDALL

Se asigna al término "solución ideal" un significado específico. Estas soluciones constituyen una clase de mezclas cuyas propiedades pueden ser deducidas conociendo las propiedades de sus componentes puros y la composición de la mezcla. "Definimos una solución ideal como una que obedece la regla de Lewis y Randall".

$$\hat{f}_i = y_i f_i \quad (62)$$

Como antes, f_i es la fugacidad del componente puro en la misma fase y a la misma temperatura y presión de la mezcla. Por lo tanto, las fugacidades parciales de las mezclas que obedecen la regla de Lewis y Randall pueden ser evaluadas usando el mismo procedimiento ya desarrollado por las fugacidades de componentes puros, si se conoce la composición de la mezcla. Puesto que la mezcla de vapores o gases a presiones moderadas o bajas obedecen típicamente la regla de Lewis y Randall, normalmente se utiliza la ec. (62) para el cálculo de fugacidades parciales en tales sistemas. La evaluación de $\hat{f}_i$ en soluciones líquidas y sólidas que no obedecen la (62) es considerablemente difícil y frecuentemente se efectúa en forma indirecta, determinando fugacidades parciales en una fase vapor en equilibrio.

De la ec. (62) obtenemos que:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P} \right)_{T,Y} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T \text{ y } \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T} \right)_{P,Y} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P \quad (63)$$

La sustitución de las ec. (62) y (63) en las (48)(49)(50)(51)(52)(53)(54) y (55) nos indica la siguiente conducta de las soluciones ideales:

$$\begin{aligned}
 \hat{V}_i - \bar{V}_i &= 0 \\
 \hat{H}_i - \bar{H}_i &= \hat{H}_i^* - \bar{H}_i^* \\
 \hat{G}_i - \bar{G}_i &= \hat{G}_i^* - \bar{G}_i^* \\
 \hat{S}_i - \bar{S}_i &= \hat{S}_i^* - \bar{S}_i^*
 \end{aligned} \tag{64}$$

El volumen molar parcial de un componente en una solución ideal es, por lo tanto, igual a su volumen específico a la misma temperatura y presión. Por consiguiente no hay variación de volumen al mezclar los componentes de una solución ideal.

$$\Delta V_m = \sum_{i=1}^c m_i (\hat{V}_i - \bar{V}_i) \tag{65}$$

La diferencia entre los valores molares parciales y los específicos de las entalpías, entropías y energías libres de Gibbs es, según muestran las ec., independiente de la presión, ya que la diferencia es la misma, tanto en el estado de referencia (lado derecho) como en el que corresponde a la presión problema (lado izquierdo).

El examen de la conducta de las soluciones ideales en el estado de referencia P^* permite una ulterior simplificación de estas expresiones, P^* puede ser arbitrariamente pequeña y todos los gases exhiben conducta de gas ideal a presiones suficientemente pequeñas. En consecuencia, veremos a continuación el desarrollo de esta clase especial de soluciones ideales, las mezclas gaseosas ideales.

LA MEZCLA GASEOSA IDEAL

Una mezcla cuyos componentes son gases ideales y que se comporte como un gas ideal tendrá un volumen total dado por

$$V = n \frac{RT}{P} = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{P} \tag{66}$$

Los volúmenes parciales serán

$$\hat{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \frac{RT}{P} = \bar{V}_i \tag{67}$$

donde $\bar{V}_i$ es el volumen específico del componente i puro a la misma temperatura y presión. Si sustituimos (67) en

$$\ln \frac{f}{P} = \int_{P^*}^P \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \text{TENDREMOS } f = P. \tag{68}$$

y en

$$\ln \frac{\hat{f}}{Y P} = \int_{P^*}^P \left(\frac{\hat{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \text{ tendremos } \hat{f} = Y P \quad (69)$$

Por otra parte, al no existir fuerzas de interacción molecular entre las diferentes componentes de la mezcla gaseosa, nos permite concluir que no debería haber ningún efecto térmico en la mezcla isotérmica de gases ideales. Por consiguiente, la energía interna de tales mezclas debe ser igual a la suma de las energías internas de los componentes ideales si el proceso de mezcla isotérmico. Así, la energía interna molar parcial debe ser igual a la energía interna específica, a la misma temperatura y presión.

$$\hat{U}_i = \bar{U}_i \quad (70)$$

puesto que esa mezcla ideal $\hat{V}_i = \bar{V}_i$

concluimos que $\hat{H}_i = \hat{U}_i + P \hat{V}_i = \bar{U}_i + P \bar{V}_i = \bar{H}_i$

$$\hat{H}_i = \bar{H}_i \quad (71)$$

y entonces, durante la mezcla no cambian la energía interna ni la entalpía. Sin embargo, el proceso de mezcla de dos gases para formar una mezcla gaseosa ideal es un proceso irreversible, ya que la separación de la mezcla en los componentes puros no ocurrirá nunca espontáneamente. Por consiguiente, cabe esperar un aumento de entropía como resultado de la mezcla. Para calcular esta variación de entropía, recordemos primero que una de las características de una mezcla de gases ideales consiste en que cada componente de esa mezcla se comporte como si ocupara el mismo volumen total, pero a la presión parcial del componente. Así, pues, el proceso de mezcla es idéntico a aquel en el cual cantidades dadas de sólidos cristalinos puros son mezclados, a temperatura y presión constantes para formar un cristal mixto cuyo volumen es igual a la suma de los volúmenes de los cristales originales. En la mezcla, tanto de gases ideales como de cristales ideales, la variación de entropía durante la mezcla es debido al n° adicional de distribuciones, o disposiciones de partículas, que surgen de los elementos de volumen adicionales disponibles para las moléculas individuales. La variación de entropía durante el proceso de mezcla viene dado por:

$$\Delta S_m = -R \left[\sum_{i=1}^c n_i \ln \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^c n_i} \right) \right] = \sum_{i=1}^c n_i (\hat{S}_i - \bar{S}_i) \quad (72)$$

o también

$$\sum_{i=1}^c n_i (\hat{S}_i - \bar{S}_i) = -R \left[\sum_{i=1}^c n_i \ln n_i + \sum_{i=1}^c n_i \ln \sum_{i=1}^c n_i \right] \quad (73)$$

diferenciando respecto de n_K, a, n_j, p, T constantes, se obtiene:

$$(\hat{S}_K - \bar{S}_K) + \sum_{i=1}^c n_i d\bar{S}_i = -R \left[\ln n_K + \frac{n_K}{n_K} - \sum_{i=1}^c \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^c n_i} \right) - \ln \sum_{i=1}^c n_i \right] \quad (74)$$

Eliminando el segundo término del primer miembro por medio de la ec. de Gibbs-Duhem y luego simplificamos obteniendo:

$$(\hat{S}_K - \bar{S}_K) = -R \ln \frac{n_K}{\sum_{i=1}^c n_i} \quad (75)$$

pero $n_K / \sum_{i=1}^c n_i = y_K$
la fracción molar del componente K
Entonces

$$(\hat{S}_K - \bar{S}_K) = -R \ln y_K \quad (76)$$

Podemos resumir ahora la conducta de las mezclas de gases ideales, utilizando el asterisco para recordar que todos los estados de referencia anteriores fueron especificados a presiones suficientemente bajas para asegurar conducta de gas ideal.

$$\begin{aligned} \hat{V}_i^* - \bar{V}_i^* &= 0 \\ \hat{U}_i^* - \bar{U}_i^* &= 0 \\ \hat{H}_i^* - \bar{H}_i^* &= 0 \\ \hat{S}_i^* - \bar{S}_i^* &= -R \ln y_i \\ \hat{G}_i^* - \bar{G}_i^* &= (\hat{H}_i^* - \bar{H}_i^*) - T(\hat{S}_i^* - \bar{S}_i^*) = RT \ln y_i \\ \hat{A}_i^* - \bar{A}_i^* &= (\hat{U}_i^* - \bar{U}_i^*) - T(\hat{S}_i^* - \bar{S}_i^*) = RT \ln y_i \end{aligned} \quad (76')$$

Vemos entonces, que las propiedades de la mezcla gaseosa ideal puede ser descripta completamente si se conocen las propiedades de cada componente puro.

SOLUCIONES DE GASES REALES, LIQUIDOS Y SOLIDOS

El tratamiento precedente de mezclas gaseosas ideales ha proporcionado las relaciones con las cuales se puede simplificar la (64). Podemos ahora generalizar las (76) "para todas las soluciones ideales" (líquidas; sólidas y gaseosas).

$$\hat{V}_i = \bar{V}_i \quad \Rightarrow \quad \Delta \bar{V}_m = 0 \quad (77)$$

$$\hat{U}_i = \bar{U}_i \quad \Rightarrow \quad \Delta \bar{U}_m = 0 \quad (78)$$

$$\hat{H}_i = \bar{H}_i \quad \Rightarrow \quad \Delta \bar{H}_m = 0 \quad (79)$$

$$\hat{S}_i = \bar{S}_i - R \ln y_i \quad \Rightarrow \quad \Delta \bar{S}_m = -R \sum_{i=1}^c y_i \ln y_i \quad (80)$$

$$\hat{G}_i = \bar{G}_i + RT \ln y_i \quad \Rightarrow \quad \Delta \bar{G}_m = RT \sum_{i=1}^c y_i \ln y_i \quad (81)$$

$$\hat{A}_i = \bar{A}_i + RT \ln y_i \quad \Rightarrow \quad \Delta \bar{A}_m = RT \sum_{i=1}^c y_i \ln y_i \quad (82)$$

Aunque estos resultados fueron obtenidos para una mezcla de gases ideales, debemos hacer notar que los componentes de una solución ideal puede ser gases que no obedecen la ec. de estado del gas ideal - o aún componentes líquidos y sólidos - siempre que su mezcla obedezca la regla de Lewis y Randall. En resumen, una mezcla gaseosa ideal siempre se comportará como una solución ideal, pero un sistema no necesita obedecer la ley del gas ideal para comportarse como una solución ideal.

La conducta de solución ideal es exhibida generalmente por sistemas gaseosos, en especial cuando ninguno de los componentes está cerca de su punto crítico. Este tipo de comportamiento (ideal) es la superposición más simple que se puede hacer si no se dispone de información sobre la conducta real de la mezcla, pero frecuentemente da resultados pobres en el caso de mezclas de líquidos o sólidos, debido a los efectos de fuerzas intermoleculares en las fases condensadas.

Los resultados obtenidos para una solución ideal pueden usarse para modificar las relaciones de fugacidad para cualquier mezcla (sólida, líquida o gaseosa) debido a que, en el límite, el estado de referencia (*) se convierte en la mezcla gaseosa ideal. Por consiguiente si relacionamos la fugacidad del componente puro, f_i , con la fugacidad parcial, $\hat{f}_i$, eliminando P^* entre las ec. (52) y (53)

$$\ln \frac{f_i}{P^*} = \frac{\bar{G}_i - G_i^*}{RT} \quad (52)$$

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \frac{\hat{G}_i - \hat{G}_i^*}{RT} \quad (53)$$

el resultado será:

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = (\hat{G}_i - \bar{G}_i) - (\hat{G}_i^* - \bar{G}_i^*) \quad (83)$$

pero

$$(\hat{G}_i^* - \bar{G}_i^*) = RT \ln \gamma_i \quad (84)$$

entonces:

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = (\hat{G}_i - \bar{G}_i) \quad (85)$$

también podemos combinar (48) y (49) para dar:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}}{\partial P} \right)_{T, \gamma} = \frac{1}{RT} (\hat{V}_i - \bar{V}_i) \quad (86)$$

y combinando (54) y (55) y recordando que $\hat{H}_i^* = \bar{H}_i^*$ se llega a que:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i / f_i}{\partial T} \right)_{P, \gamma} = - \frac{1}{RT^2} (\hat{H}_i - \bar{H}_i) \quad (87)$$

Estas tres ec. (85), (86) y (87) son aplicables a cualquier mezcla.

ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

En vista de que muchas mezclas reales no son soluciones ideales, necesitamos algunos medios adicionales para tratarlas para facilitar cálculos posteriores, resulta útil introducir dos nuevas variables termodinámicas, la actividad a_i y el coeficiente de actividad, γ_i ; la actividad de un componente i se define como:

$$a_i = \hat{f}_i / f_i^\circ \quad (88)$$

donde f_i° es la fugacidad del componente i en su estado normal (o de referencia), identificado por el superíndice $^\circ$. El coeficiente actividad se define como

$$\gamma_i^\circ = \frac{a_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ} \quad (89)$$

o, también

$$\hat{f}_i = \gamma_i^\circ x_i f_i^\circ \quad (90)$$

donde x_i es la fracción molar de líquidos o sólidos puros. "La actividad y el coeficiente de actividad siempre serán cantidades positivas cuyos valores dependerán del estado normal especificado". Se usan diversos estados

normales, pero siempre deben estar a la misma temperatura que la mezcla.

El estado normal más común y útil es el "componente puro (gas, líquido o sólido) a la misma temperatura, presión y fase que la mezcla"

Tendremos entonces la actividad

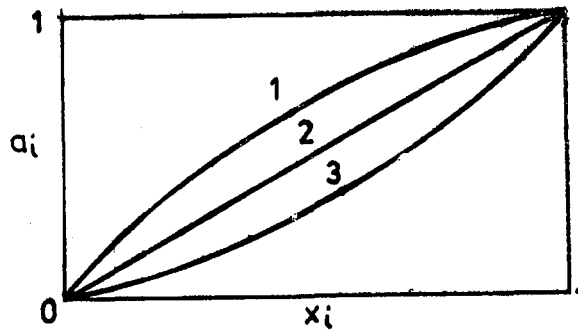
$$a_i = \frac{\hat{p}_i}{f_i^0} = \frac{\hat{p}_i}{f_i} \quad (91)$$

y el coeficiente de actividad

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{\hat{p}_i}{x_i f_i} \quad (92)$$

Así para una solución ideal y este estado de referencia tendremos: $a_i = x_i$ y $\gamma_i = 1$. La desviación de γ_i respecto de la unidad proporciona entonces una medida de la no idealidad de la mezcla, como se ve en la fig. siguiente.

Debemos notar que aún cuando la mezcla no fuera ideal, γ_i tiende a la unidad en el límite, a medida que la mezcla se convierte en i puro.



curvas con $f_i^0 = f_i$ $\left. \begin{array}{l} 1: \gamma_i > 1 \\ 2: \gamma_i = 1 \\ 3: \gamma_i < 1 \end{array} \right\} \text{ para todas las composic.}$

II. Un estado normal para gases que se usa frecuentemente es el "componente puro a la presión de una atmósfera y a la temperatura de la mezcla"

Para esta elección de estado normal, la actividad será:

$$a_i = \frac{\hat{p}_i}{f_i^0} = \frac{\hat{p}_i}{(f/p) \cdot 1 \text{ atm}} \quad (93)$$

donde $f_i^0 = (f/p) \cdot 1 \text{ atm}$.

Dado que los valores del coeficiente de fugacidad (f/p) son generalmente iguales a la unidad a la presión de 1 atm, este estado normal presenta la ventaja que $f_i^0 = 1 \text{ atm}$ y $a_i = \hat{p}_i \cdot 1 \text{ atm}^{-1}$. En este caso, la conducta de la solución ideal de gases ideales será:

$$a_i = P_i \cdot 1 \text{ atm}^{-1} \quad (94)$$

donde p_i es la presión parcial del componente i en la mezcla gaseosa (expresada en atmósferas para mantener unidades coherentes). Cuando el estado normal se elige como el componente puro a 1 atmósfera, el coeficiente de actividad se convierte en:

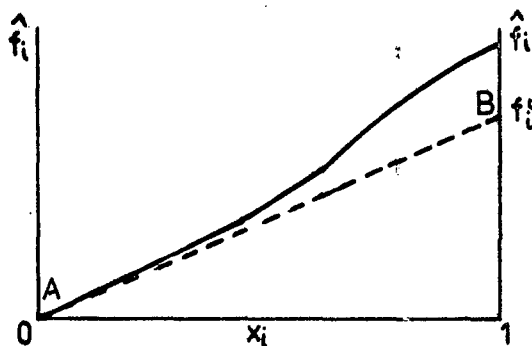
$$\gamma_i^0 = \frac{a_i}{x_i} = \frac{\hat{p}_i}{x_i} \cdot 1 \text{ atm}^{-1} \quad (95)$$

que para la solución ideal se reduce ($\hat{p}_i = x_i p_i$) a:

$$\gamma_i^0 = \frac{x_i p_i}{x_i} \cdot 1 \text{ atm}^{-1} = p_i \cdot 1 \text{ atm}^{-1} = \left(\frac{f}{p}\right) P \text{ atm}^{-1} \quad (96)$$

donde P representa la presión total de la mezcla (en atmósferas) y (f/p) se evalúa para el componente i a la temperatura y presión de la solución.

III. Otro estado normal utilizado cuando alguno de los componentes de la solución es un sólido o gas a la temperatura y presión de la solución (por ejemplo, soluciones de dióxido de carbono o de hidróxido de sodio), es el que se basa en el componente de una solución infinitamente diluida a la temperatura de la mezcla. El significado de esta elección se entiende con ayuda del siguiente gráfico, en el que se representa la fugacidad parcial de un componente de la mezcla en función de su concentración. Si se usa la pendiente límite de la curva cuando $x_i \rightarrow 0$ para dibujar la recta AB desde el origen ($x_i = 0; \hat{p}_i = 0$) hasta el punto B ($x_i = 1$) en que se define una fugacidad hipotética $\hat{p}_i^0$ que se utiliza como estado normal.

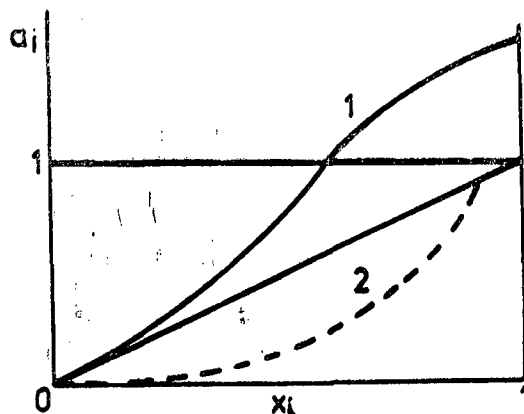


Un gráfico de a_i en función de x_i puede obtenerse dividiendo cada valor de $\hat{p}_i$ a lo largo de la curva, por $\hat{p}_i^0$, y redibujando el cociente $a_i = \hat{p}_i / \hat{p}_i^0$ así obtenido en función de la concentración. Se obtiene así el siguiente diagrama de a_i vs x_i .

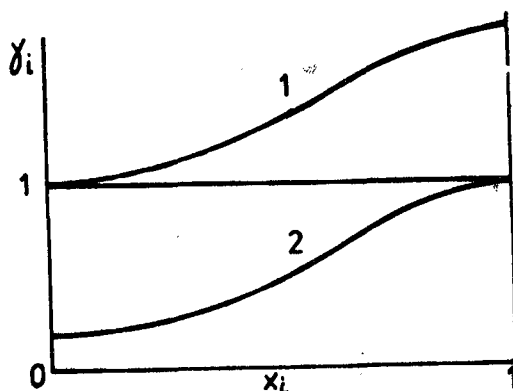
Esta elección de estado normal es particularmente ventajosa cuando estamos interesados en sistemas en que intervienen solutos con bajas concentraciones debido a que en la región de dilución se tiene $a_i = x_i$.

En muchos sistemas metalúrgicos y electroquímicos intervienen bajas concentraciones de soluto en aleaciones y, por lo tanto, este estado normal se usa a menudo. Según se muestra en la siguiente figura, a altas concen-

traciones del componente 1 la actividad puede asumir valores superiores a la unidad, como resultado del estado normal escogido.



En la fig. siguiente (de abajo) se muestra la variación de γ_i° con la concentración, para el sistema ilustrado en la fig. anterior. Nótese que γ_i° tiene un valor igual a la unidad en la región de dilución infinita, y aumenta cuando x_i aumenta.



En las 2 figuras anteriores las curvas indentificadas con el número 2 muestra a_i vs x_i y γ_i vs x_i para el caso de que el estado normal utilizado fuera el componente i puro a la temperatura, presión y fase de la mezcla. Los valores de actividad estarán entonces entre 0 y 1, y, entonces, $\gamma_i < 1$.

IV. Encontramos ocasionalmente otros estados de referencia, tales como el componente puro a la temperatura de la mezcla, pero a una presión baja p^* , o el caso de dilución infinita en que se sustituye la fracción molar x_i por la molalidad m_i .

"Dado que los valores de la actividad y del coeficiente de actividad de un componente dependen del estado de referencia elegido, debemos estar siempre alerta para verificar o dilucidar el estado normal o de referencia que ha de ser asociado con cada uno de los componentes de una mezcla". En sistemas gaseosos se usan generalmente los estados de referencia I y II, en tanto que en líquidos y sólidos el más común es el I, aunque el III y el IV también se usan.

DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD CON LA TEMPERATURA Y COMPOSICION

De la integración de la expresión $d\hat{G}_i = RT d \ln f_i$, que es válida a temperatura constante resulta

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = RT \ln(\gamma_i x_i) = \hat{G}_i - \bar{G}_i \quad (97)$$

de aquí entonces de escoger, el estado normal a la temperatura de la mezcla. Derivando con respecto a la presión y a la temperatura, obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i / f_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\hat{V}_i - \bar{V}_i}{RT} \quad (98)$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i / f_i}{\partial T} \right)_{P, x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x} = - \frac{\hat{H}_i - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (99)$$

expresiones que nos indican como depende el coeficiente de actividad γ_i con respecto a la presión y a la temperatura.

La dependencia del coeficiente de actividad γ_i con respecto a la composición puede obtenerse a partir de la ec. de Gibbs-Duhem.

$$\sum_{i=1}^c x_i (d\hat{G}_i)_{P, T} = 0 \quad (100)$$

pero

$$(d\hat{G}_i)_{P, T} = RT(d \ln \hat{f}_i)_{P, T} \quad (101)$$

entonces

$$RT \sum_{i=1}^c x_i (d \ln \hat{f}_i) = 0 \quad (102)$$

o también

$$\sum_{i=1}^c x_i d(\ln \hat{f}_i) = 0 \quad (102')$$

esta expresión relaciona las fugacidades parciales de los componentes en una solución a P y T constantes con la composición. La integración de (102) para el caso de un sistema binario AB, entre dos composiciones 1 y 2 cualesquiera, será:

$$\ln \hat{f}_{A2} - \ln \hat{f}_{A1} = - \int_1^2 \frac{x_B}{x_A} d \ln \hat{f}_B \quad (103)$$

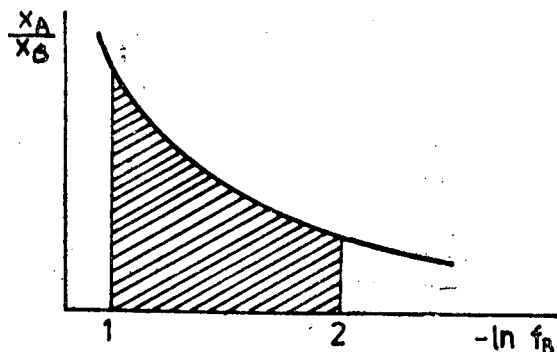
en la mayoría de los casos se conoce $\hat{p}_B$ a distintas composiciones específicas dadas, por ello, frecuentemente, la integración se efectúa gráficamente de la siguiente manera:

Si en la ec. (102) reemplazamos

$$f_i = a_i f_i^o,$$

teniendo en cuenta que f_i^o es constante a P y T constantes, tendremos

$$\sum_{i=1}^c x_i d \ln a_i = 0 \quad (104)$$



también podemos poner

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i^o f_i^o \quad (105)$$

lo que da

$$\sum_{i=1}^c [x_i (d \ln \gamma_i^o)_{P,T} + x_i d \ln x_i] = 0 \quad (106)$$

aquí hemos puesto que $d \ln f_i^o = 0$ ya que $[f_i^o = \text{cte.}]_{P,T}$

Además $d \ln x_i = dx_i/x_i$
de modo que el término

$$\sum_{i=1}^c x_i d \ln x_i = \sum_{i=1}^c x_i \frac{dx_i}{x_i} = \sum_{i=1}^c dx_i = 0 \quad (107)$$

con lo que la (106) se reduce a:

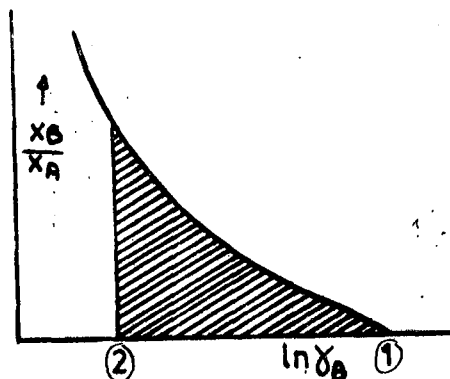
$$\sum_{i=1}^c x_i d \ln \gamma_i^o = 0 \quad (108)$$

que es la forma más usada de la ec. de Gibbs-Duhem. Esta ec. (108) puede integrarse para el caso de una mezcla binaria entre las composiciones 1 y 2, dando

$$\ln \gamma_{A2}^o - \ln \gamma_{A1}^o = - \int_1^2 \frac{x_B}{x_A} d \ln \gamma_B^o \quad (109)$$

que habitualmente se lleva a cabo gráficamente como se muestra en la siguiente fig. Dado que cuando $x_B \rightarrow 0$, γ_B tiende a una constante finita, entonces si se elige integrar entre A puro ($x_B=0$; $\gamma_B=\text{cte}$) composición 1, y otra composición cualquiera 2, la (109) se convierte en:

$$\ln \gamma_{A2}^o = - \int_1^2 \frac{x_B}{x_A} d \ln \gamma_B^o = - (\text{Area sombreada en la fig})$$



PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE MEZCLAS EN SISTEMAS LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Las desviaciones del comportamiento ideal de las soluciones líquidas y sólidas pueden estimarse expresando el coeficiente de actividad en función de la composición. La evaluación de estos coeficientes sin recurrir a datos experimentales es, en general difícil y sujeto a error.

El punto de partida para el desarrollo de expresiones, ya sea empíricas o teóricas para los coeficientes de actividad, son las propiedades en exceso de las mezclas. Una vez que las propiedades en exceso de la solución se conocen en función de la composición, es relativamente fácil el determinar los coeficientes de actividad, también como funciones de la composición. En lo que sigue definiremos las propiedades en exceso de las mezclas y mostraremos su significado en la descripción de no idealidades. Luego, discutiremos tres categorías de teorías de soluciones que podrían usarse para hacer predicciones con datos de mezcla limitados, o aún en ausencia de datos. De estas teorías, se concede mayor atención a la teoría de las soluciones regulares, la que, según veremos representa una ligera relajación de las reglas de mezcla de la solución ideal. La teoría de la solución regular permite, sin embargo, modelar sistemas en las cuales hay interacciones moleculares que conducen a entalpías no nulas. Empero, el modelo resultante es bastante restrictivo y debe ser considerado sólo como un refinamiento de primer orden del modelo de solución ideal.

PROPIEDADES EN EXCESO

Definimos una cantidad en exceso como la cantidad por la cual difiere el cambio real de una propiedad extensiva durante el proceso de mezcla, del cambio que ocurriría si la solución fuera ideal. Así, tomando como ejemplo

la energía libre total de Gibbs, escribimos

$$G_{mez} = \sum_{i=1}^c n_i \hat{G}_i$$

$$G_{componentes} = \sum_{i=1}^c n_i \bar{G}_i$$

$$\Delta G_m^I = \sum_{i=1}^c n_i (\hat{G}_i - \bar{G}_i) = \sum_{i=1}^c n_i (RT \ln x_i) \quad (110)$$

donde el superíndice I indica conducta ideal de la mezcla. La Energía libre de Gibbs en exceso, se define como:

$$\Delta G^E = \Delta G_m - \Delta G_m^I \quad (111)$$

$$\Delta G^E = G_m - (G_{componentes} + \Delta G_m^I) = \sum_{i=1}^c n_i (\hat{G}_i - \bar{G}_i - RT \ln x_i) \quad (112)$$

Las propiedades de exceso para las otras propiedades extensivas se definen tal como para la energía libre de Gibbs

$$\Delta H^E = \Delta H_m - \Delta H_m^I = \Delta H_m \quad (113)$$

$$\Delta V^E = \Delta V_m - \Delta V_m^I = \Delta V_m \quad (114)$$

$$\Delta U^E = \Delta U_m - \Delta U_m^I = \Delta U_m \quad (115)$$

$$\Delta S^E = \Delta S_m - \Delta S_m^I = \Delta S_m + R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (116)$$

$$\Delta A^E = \Delta A_m - \Delta A_m^I = \Delta A_m - R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (117)$$

Las propiedades en exceso están relacionadas del mismo modo que se relacionan las propiedades totales

$$\Delta H^E = \Delta U^E + P \Delta V^E \quad (118)$$

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T \Delta S^E \quad (119)$$

$$\Delta A^E = \Delta U^E - T \Delta S^E \quad (120)$$

la ec. (112) puede ser relacionada con el coeficiente de actividad (tomando como estado de referencia a los componentes puros a la presión y temperatura del sistema), sustituyendo en (112)

$$\hat{G}_i - \bar{G}_i = RT \ln \delta_i x_i = RT \ln a_i \quad (121)$$

$$\Delta G^E = \sum_{i=1}^c n_i (RT \ln \gamma_i x_i - RT \ln x_i) = \sum_{i=1}^c n_i RT \ln \gamma_i \quad (122)$$

entonces

$$\Delta G^E = \sum_{i=1}^c n_i (RT \ln \gamma_i) \quad (122')$$

para 1 mol de solución será

$$\overline{\Delta G^E} = \sum_{i=1}^c x_i RT \ln \gamma_i \quad (123)$$

la derivada de (122) con respecto al número de moles de las especies, j , n_j a T, P y n_k constantes, da la propiedad parcial de exceso, $\hat{G}_j^E$, según se muestra en las ec. siguientes:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_K} = \sum_{i=1}^c RT \ln \gamma_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_K} + \sum_{i=1}^c n_i RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_K} \quad (124)$$

ésta puede simplificarse ya que $\left(\frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right) = 0$ para todo $i \neq j$,

entonces:

$$\sum_{i=1}^c n_i RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_K} = RT n \sum_{i=1}^c x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_K} = 0 \quad (125)$$

en virtud de la ec. de Gibbs-Duhem $\sum_{i=1}^c x_i d \ln \gamma_i = 0$, entonces se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_K} = \hat{G}_j^E = RT \ln \gamma_j \quad (126)$$

la que indica que conociendo la energía libre en exceso, ΔG^E , de una mezcla en función de la composición, se pueden determinar los coeficientes de actividad de todos los componentes. Si hubiéramos usado un estado de referencia diferente al del componente puro j , habríamos obtenido el siguiente resultado:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_K} = RT \ln \gamma_j^0 + RT \ln \frac{f_i^0}{f_i} = RT \ln \left(\gamma_j^0 \frac{f_i^0}{f_i} \right) \quad (127)$$

dado que la relación f_i^0/f_i es una constante, independiente de la composición, encontramos que el nuevo coeficiente de actividad difiere del anterior en el factor f_i^0/f_i .

La ec. (123) puede también escribirse:

$$\frac{\Delta \bar{G}^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i \quad (128)$$

Esta es una ec. muy útil como punto de partida para el desarrollo de expresiones usadas para correlacionar y predecir, coeficientes de actividad y función de la composición.

Podemos determinar algunas de las características que debe satisfacer cualquier relación funcional entre la energía libre de Gibbs en exceso y la composición. Si usamos como estado normal al componente puro a la presión y temperatura del sistema, tendremos, que en una solución que existe en todo el intervalo de composición, debe tener $\gamma_i \rightarrow 1$ a medida que $x_i \rightarrow 1$. Dado que si $x_i \rightarrow 1$ todas las otras composiciones tienden a cero, se ve que la (128) predice que $\Delta \bar{G}^E = 0$ para los componentes puros, que es precisamente lo que se esperaba de acuerdo a nuestra definición de propiedad en exceso. Observemos así que cualquier relación funcional entre $\Delta \bar{G}^E/RT$ y la composición debe reducirse a cero en el límite de cualquier componente puro. Esto es :

$$\frac{\Delta \bar{G}^E}{RT} = \phi(x_1, x_2, \dots, x_c, \dots, x_c) \quad (129)$$

donde

$$\frac{\Delta \bar{G}^E}{RT} = 0 \quad \text{para todo } x_i = 1 \quad (130)$$

Aunque en el desarrollo que sigue consideramos solamente sistemas binarios, las técnicas son igualmente aplicables a sistemas con mayor nº de componentes, aunque las dificultades algebraicas crecen.

La relación funcional más sencilla para un sistema binario que satisface la condición (129) y (130) es:

$$\frac{\Delta \bar{G}^E}{RT} = x_1 x_2 A \quad (131)$$

donde A es un parámetro ajustable.

Esta sencilla expresión exhibe simetría en la energía libre de Gibbs en torno a la composición $x_1 = x_2 = 0,5$, y puede tener valores positivos o negativos según el signo del parámetro A. Los sistemas que muestran valores positivos de $\Delta \bar{G}^E$ son llamados "desviadores positivos" de la conducta de la solución ideal, los coeficientes de actividad en tales sistemas son mayores que la unidad (para estados normales de componentes puros). Los sistemas con valores negativos de $\Delta \bar{G}^E$ son denominados "desviadores negativos" y sus coeficientes de actividad toman valores entre 0 y 1.

Es posible proponer otras ec. empíricas más complicadas que la (131) como las de Redlich y Kister, Wohl, Margules, Van Laer, etc. que nos permiten calcular coeficientes de actividad con muy pocos datos experimentales. Su análisis está fuera del alcance del presente curso.

SOLUCIONES REGULARES

Podemos pensar en una solución binaria ideal, en el sentido de Lewis y Randall, como una en la cual las moléculas de A y B interactúan en la misma forma cuando ocurren en pares A-B que cuando estén de a pares A-A y B-B. En tales mezclas, la energía libre de Gibbs en exceso ΔG^E es, por supuesto, nula. Por ello se piensa que cuando la energía libre de Gibbs en exceso es diferente de cero se debe a que las interacciones entre las moléculas A-B en la mezcla son muy diferentes que las interacciones entre las moléculas A-A y B-B en los componentes puros. Podemos, además, pensar que estas interacciones son atribuibles a fuerzas intermoleculares de naturaleza física o química. Entre las teorías basadas en interacciones físicas entre las moléculas están la teoría de la solución regular, y la teoría de la solución atérmica. Entre aquellas basadas en la interacción química están la teoría de la asociación y la teoría de la solvatación. Aquí sólo discutiremos la teoría de la solución regular.

Para nuestros propósitos, supondremos que una solución regular binaria es una solución que satisface las siguientes condiciones:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \bar{S}^E &= 0 \\ \Delta \bar{G}^E &= \Delta \bar{H}_m = x_A x_B W \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{definición de} \\ \text{solución} \\ \text{regular} \end{array} \quad (132)$$

donde W es un parámetro relacionado con la interacción molecular de moléculas disímiles en la solución. En vista de que muchos sistemas exhiben conducta tal que $\Delta \bar{H}_m \neq 0$ este modelo es útil a menudo en sistemas que claramente no tienen una conducta de solución ideal, pero que, sin embargo no experimentan fuerzas de atracción o repulsión suficientemente fuertes como para que la suposición $\Delta \bar{S}^E = 0$ no sea una aproximación razonable. En general, es más probable que esto sea válido en mezclas cuyas moléculas, aunque químicamente diferentes, sean de tamaño similar.

En el caso de n moles de una solución binaria que exhibe conducta de solución regular, las propiedades de mezcla pueden ser expresadas como sigue:

$$\Delta S_m = -Rn(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (133)$$

$$\Delta H_m = n x_A x_B W = (n_A + n_B) x_A x_B W \quad (134)$$

$$\Delta G_m = (n_A + n_B) x_A x_B W + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (135)$$

De acuerdo a la ec.

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_k} = \Delta \hat{G}_j^E = RT \ln \gamma_j$$

podemos poner

$$\ln \gamma_A = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B}$$

pero para una solución regular, ΔG^E será:

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T \Delta S^E = (n_A + n_B) x_A x_B W \quad (136)$$

y al derivar respecto de n_A , a , T , P y n_B constantes, tendremos:

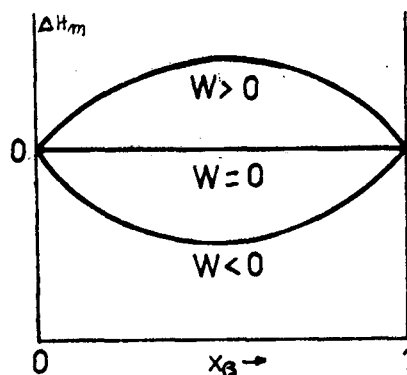
$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} = \left(\frac{\partial [n_A n_B W / (n_A + n_B)]}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} = \frac{n_B^2 W}{(n_A + n_B)^2} = x_B^2 W \quad (137)$$

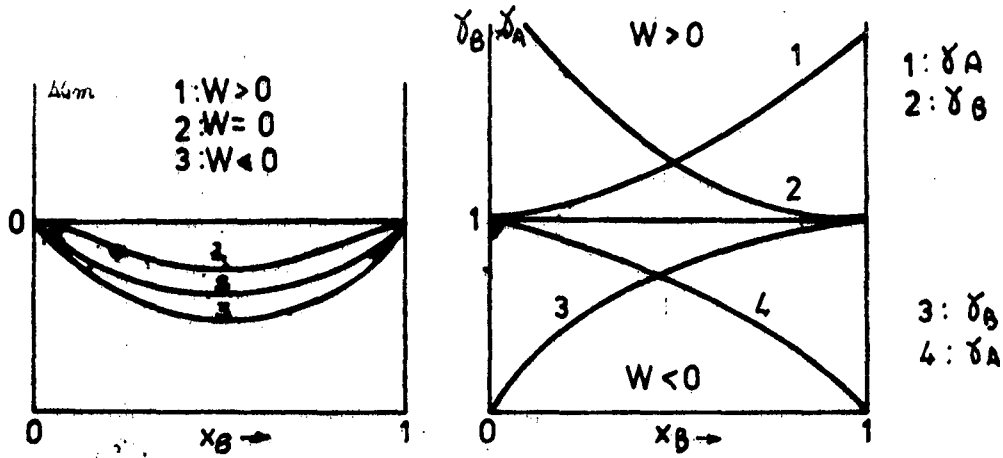
y entonces

$$\ln \gamma_A = - \frac{x_B^2 W}{RT} \quad (138)$$

$$\ln \gamma_B = - \frac{x_A^2 W}{RT} \quad (139)$$

Las ec. (134), (135), (138) y (139) pueden utilizarse para calcular ΔH_m , ΔG_m , γ_A y γ_B si se conoce el parámetro de interacción W . Generalmente W se obtiene, ya sea de datos de calor de mezcla o de la determinación de γ_A o γ_B a una temperatura dada. Si se permite que W asuma valores positivos y negativos, el modelo de solución regular puede aplicarse a sistemas que exhiben desviaciones positivas y negativas, respecto de la solución ideal. Se ve que el caso especial para el cual $W=0$ se reduce el modelo de solución ideal. El modelo de solución regular predice conducta simétrica para ΔH_m , ΔG_m y los coeficientes de actividad, según mostramos en las siguientes figuras.





Debemos hacer notar que a mayor ^{valor} absoluto de la energía de interacción W corresponde una mayor probabilidad de que ΔS^E sea diferente de cero. A medida que W aumenta en dirección positiva, lo que indica una repulsión entre los componentes A y B, y como consecuencia aumenta la tendencia hacia la inmiscibilidad. A medida que W se hace más negativa, las fuerzas de atracción entre A y B se hacen mayores que las fuerzas entre A-A puro y B-B puro, lo que puede conducir a la formación de compuestos en el sistema. Esto volveremos a verlo cuando tratemos equilibrios de fase.

EQUILIBRIO FISICO EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Hasta aquí hemos tratado con los criterios de equilibrio en sistemas homogéneos. En aquellos casos en que el sistema en estudio esté formado por varias fases, la aplicación de los criterios estudiados implica el cumplimiento de ciertas condiciones por parte de las fases en contacto.

Consideremos inicialmente a cada una de las fases como totalmente aisladas y en equilibrio interno, entonces, a cada una de ellas podremos aplicarle las conclusiones obtenidas para sistemas homogéneos, ya que cada fase lo es separadamente.

Luego, al poner las distintas fases en contacto físico se originan distintos procesos que llevan al sistema heterogéneo al equilibrio. Las relaciones termodinámicas que caracterizan ese equilibrio es el propósito de nuestro estudio.

A continuación haremos algunas hipótesis que tienden a simplificar el estudio de los sistemas heterogéneos:

- Las interfases son deformables, conductoras del calor y permeables a todo componente. O sea que está permitida la transferencia de trabajo, calor y masa desde una fase a otra.
- El sistema heterogéneo es considerado, en su conjunto, como aislado.
- Toda propiedad extensiva del sistema es igual a la suma de las contribuciones de cada fase. Se descartan las contribuciones de las interfases. Esto es cierto en la medida que las interfases sean muy pequeñas en relación a las fases que lo separan.

La hipótesis b) permite aplicar el siguiente criterio de equilibrio

$$[dV : 0]_{S, V, n_i} \quad (1)$$

con el subíndice j indicaremos las diferentes fases de nuestro sistema. En virtud de las hipótesis b) y c) podemos escribir las siguientes ec.

$$U = \sum_j U^j \quad j = \alpha, \beta, \gamma, \dots \quad (2)$$

$$S = \sum_j S^j \quad " \quad (3)$$

$$V = \sum_j V^j \quad " \quad (4)$$

$$n_i = \sum_j n_i^j \quad " \quad (5)$$

La constancia de las cantidades anotadas (sistema aislado, b)) permite que al diferenciar cada una de las expresiones anteriores, se obtenga:

$$ds = \sum_j ds^j = 0$$

$$dv = \sum_j dv^j = 0$$

$$dn_i = \sum_{j=1} dn_i^j = 0$$

$$\left[dV = \sum_j dV^j = 0 \right] \quad (9)$$

Como cada fase es un sistema abierto homogéneo (hipótesis a)), podemos aplicar a cada fase la expresión ya conocida

$$dU^j = T^j ds^j - P^j dV^j + \sum_i \mu_i^j dn_i^j \quad (10)$$

combinando (10) con (9), (6) y (7) se tiene:

$$\left[dU^j = \sum_j dU^j = \sum_j (T^j ds^j - P^j dV^j + \sum_{i=1}^c \mu_i^j dn_i^j) = 0 \right]_{s, v, n_i} \quad (11)$$

Veamos ahora que relación deberá presentarse entre las variables intensivas $(\bar{e}, \bar{v}, \mu, T, P)$ dentro de cada fase, para ello usaremos las expresiones (6), (7) y (8) despejando de ellas la propiedad de la fase requerida, sea ésta la fase α .

$$ds = \sum_j ds^j = ds^\alpha + ds^\beta + ds^\delta + \dots = 0$$

$$-ds^\alpha = ds^\beta + ds^\delta + \dots = \sum_{j \neq \alpha} ds^j$$

entonces

$$-ds^\alpha = \sum_{j \neq \alpha} ds^j \quad (12)$$

de igual manera puede obtenerse:

$$-dV^\alpha = \sum_{j \neq \alpha} dV^j \quad (13)$$

$$-dn_i^\alpha = \sum_{j \neq \alpha} dn_i^j \quad (14)$$

lo que nos permite plantear para la fase α la siguiente expresión para la energía interna

$$dU^\alpha = T^\alpha ds^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$= -T^\alpha \sum_{j \neq \alpha} ds^j + P^\alpha \sum_{j \neq \alpha} dV^j - \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha \sum_{j \neq \alpha} dn_i^j$$

$$= \sum_{j \neq \alpha} \left[-T^\alpha ds^j + P^\alpha dV^j - \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^j \right] \quad (15)$$

La expresión (11) puede también escribirse como:

$$\left[(T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + (T^\beta dS^\beta - P^\beta dV^\beta + \sum_{i=1}^c \mu_i^\beta dn_i^\beta) + \dots \right]_{S,V,n_i} = 0 \quad (16)$$

$$= \left[(T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + \sum_{j \neq \alpha} (T^j dS^j - P^j dV^j + \sum_{i=1}^c \mu_i^j dn_i^j) \right]_{S,V,n_i} = 0$$

Si en esta reemplazamos la (15) tendremos:

$$\left[\sum_{j \neq \alpha} (-T^\alpha dS^j + P^\alpha dV^j - \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^j) + \sum_{j \neq \alpha} (T^j dS^j - P^j dV^j + \sum_{i=1}^c \mu_i^j dn_i^j) \right]_{S,V,n_i} = 0$$

$$= \left[\sum_{j \neq \alpha} (T^j - T^\alpha) dS^j - (P^j - P^\alpha) dV^j + \sum_{i=1}^c (\mu_i^j - \mu_i^\alpha) dn_i^j \right]_{S,V,n_i} = 0 \quad (17)$$

Las variaciones de dS^j , dV^j y dn_i^j son todas independientes entre sí. Esta independencia significa que sus magnitudes pueden ofrecer combinaciones variadísimas, pero que la igualdad con cero debe mantenerse siempre. La conclusión evidente es, entonces, que los coeficientes o factores que multiplican a esas variaciones sean siempre nulos, lo que se puede escribir en la forma:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^j = \dots \quad (18)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^j = \dots \quad (19)$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^j = \dots \quad (20_1)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^j = \dots \quad (20_2)$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^j = \dots \quad (20_i)$$

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^j = \dots \quad (20_c)$$

Vemos entonces que en un sistema heterogéneo en equilibrio la temperatura y la presión de cada fase tienen que ser las mismas, y además, el potencial químico de cada componente debe mantenerse constante a través de cada fase. Lo contrario significaría, respectivamente, procesos irreversibles de transferencia de calor, trabajo y difusión de masa, ya que están permitidos por la hipótesis a). En el equilibrio estas transferencias se producen, pero con igual magnitud en ambos sentidos, no habiendo entonces un cambio neto como el que se esperaría si hubiera un gradiente de temperatura, presión o potenciales químicos.

Si introducimos las conclusiones (18), (19) y (20_{i-c}) en la ec. (11) nos queda:

$$\left[dU = T \sum_j dS^j - P \sum_j dV^j + \sum_{i=1}^c \mu_i \sum_j dn_i^j = 0 \right]_{S, V, n_i} \quad (21)$$

si a su vez reemplazamos

tendremos: $dS = \sum_j dS^j$, $dV = \sum_j dV^j$ y $dn_i = \sum_j dn_i^j$

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (22)$$

REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

En cualquier sistema que comprenda varias fases en equilibrio existe un n° limitado de variables intensivas que pueden variar libremente sin que cambie el n° de fases o de componentes presentes. El n° de propiedades intensivas que pueden modificarse sin cambiar el n° de componentes en cada fase o el N° de fases lo denominaremos "grados de libertad" del sistema. En el apartado anterior hemos visto las condiciones bajo las cuales las distintas fases que forman un sistema heterogéneo se hallan en equilibrio. Tales conclusiones son válidas en la medida que las hipótesis a), b) y c) sean válidas, y el n° de fases invariable.

El n° de grados de libertad L que tendrá un sistema, en lo que a variables intensivas se refiere, puede obtenerse contabilizando el n° de ecuaciones (18)(19) y (20_{i-c}) que deben cumplirse, a las que llamaremos "restricciones". Sea c el n° total de componentes y F el n° de fases, el n° total de ec. (restricciones) será:

(F-1) correspondiente a la temperatura (18)

(F-1) correspondiente a la presión (19)

c (F-1) correspondiente al potencial químico (20_{i-c})

lo que nos da

$$(F-1) + (F-1) + C(F-1) = (C+2)(F-1) \quad (23)$$

La temperatura y la presión son determinables experimentalmente. En tanto que el potencial químico, además de depender de la P y T, dependen de la composición a través de la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$

Pasta entonces, a los efectos prácticos, con determinar la composición de cada fase para completar la definición del sistema. Ello requiere conocer (c-1) concentraciones de los c componentes por fase, ya que (c-1) es el n° de variables de concentración realmente independientes por fase; como tenemos F fases nos da un total de F(c-1) variables de concentración, las que sumadas

a las F temperaturas y F presiones conducen a

$$F(C+1) + F + F = F(C+1) \quad (24)$$

$F(C+1)$ es entonces el n° de variables intensivas necesarias para definir el sistema si todas ellas fueran independientes. En realidad, entre ellas se establecen relaciones (18)(19) y (20) que hacen que el n° necesario se restrinja. Así, el n° de variables realmente independientes resultará al restar a la (24) (n° total de variables) la (23) (n° total de relaciones, restricciones o variables no independientes); esta diferencia nos dará los grados de libertad del sistema:

$$L = F(C+1) - (C+2)(F-1) = C+2 - F \quad (25)$$

La deducción de la regla de las fases para sistemas con reacciones químicas competidoras sigue exactamente la misma lógica que la de los sistemas no reaccionantes, excepto en que tenemos una expresión de equilibrio adicional, que relaciona las actividades (o composiciones, o potenciales químicos). Entonces, si tenemos N reacciones químicas competidoras independientes, la regla de las fases se transforma en:

$$L = C + 2 - F - N$$

donde N = N° de ec. de reacciones químicas independientes.

De la condición de igualdad de los potenciales químicos (20_{1-c})

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots \quad (20)$$

la que puede ponerse como

$$\left(\mu_{i0} + RT \ln \frac{\hat{p}_i^\alpha}{p_i^0} \right) = \left(\mu_{i0} + RT \ln \frac{\hat{p}_i^\beta}{p_i^0} \right) = \dots \quad (26)$$

pero μ_{i0}, p_i^0, T, p son las mismas para cada fase presente, con lo que obtenemos:

$$\hat{p}_i^\alpha = \hat{p}_i^\beta = \hat{p}_i^\gamma = \dots \quad (27)$$

es decir que la fugacidad parcial de cada componente en todas las fases debe ser igual, la ec. (27) puede también escribirse en términos de actividades de la manera

$$a_i^\alpha \hat{p}_{i0}^\alpha = a_i^\beta \hat{p}_{i0}^\beta = a_i^\gamma \hat{p}_{i0}^\gamma = \dots \quad (28)$$

donde los P_i^0 no son necesariamente iguales, ya que las fugacidades de referencia en cada fase pueden ser diferentes.

La relativa facilidad con que pueden obtenerse las fugacidades en fase vapor combinada con el resultado de la ec. (27), proporciona un método práctico para determinar las fugacidades de las mezclas de fases condensadas. Se recordará que la fugacidad parcial de un componente puede ser expresada como

$$\hat{P}_i = x_i \gamma_i^o P_i^o$$

donde γ_i^o es el coeficiente de actividad, el que generalmente puede suponerse igual a la unidad para gases (si se adopta como estado normal el gas puro a la temperatura y presión del sistema). Sin embargo γ_i^o no es la unidad en líquidos y sólidos. Para el caso de un equilibrio líquido-vapor (tomando como estados normales los componentes puros a la T y P del sistema, de modo que $P_{i,0} = P_i$) dá:

$$\gamma_i^v \gamma_i^o P_i^o = x_i^L \gamma_i^L P_i^L \quad (29)$$

en vista de que $\gamma_i^o = 1$ para gases, y de que γ_i^v y P_i^v pueden determinarse fácilmente, la ec. (29) es útil para evaluar, ya sea x_i^L o γ_i^L , siempre que uno sea conocido.

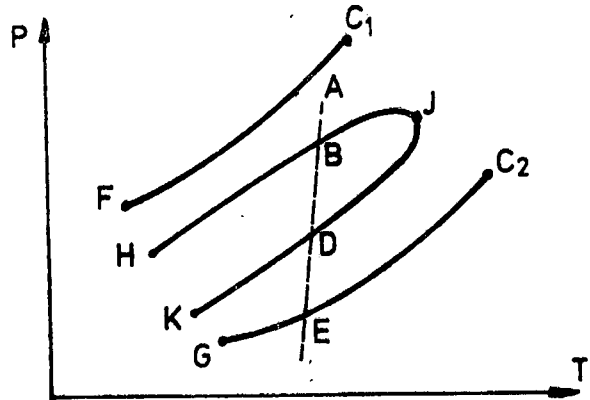
Debemos mencionar en relación con P_i^L (la fugacidad del líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla), que frecuentemente dá buen resultado el aproximar P_i^L por la fugacidad del líquido puro a su presión de vapor a la temperatura del sistema, ya que la fugacidad de las fases condensadas no varía mucho cuando se comprime más allá de la presión de saturación. O sea

$$P_i^L(P_T) = P_i^{L, \text{sat.}}(T) = P_i^{v, \text{sat.}}(T) \quad (30)$$

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Antes de comenzar con la descripción cuantitativa del equilibrio líquido-vapor examinemos algunos gráficos que nos ayudarán en nuestra comprensión cualitativa del tema. No es práctico pretender mostrar todos los datos de equilibrio (aún para una solución binaria) en un sólo diagrama, ya que requeriría un gráfico multidimensional. En el caso de una mezcla binaria mantendremos un parámetro constante. Por ejemplo, podríamos mantener la composición constante en el vapor y el líquido y estudiar la conducta presión-temperatura del punto de rocío o del punto de burbujeo, respectivamente. El resultado aparecería como la línea HBJOK en la siguiente figura. Una compresión isotérmica, comenzando con el vapor en E, pasa por el punto de

roco D, y el punto de burbujeo B, y termina con líquido comprimido A. Las curvas de presión de vapor de los componentes puros FC_1 y GC_2 que terminan en los puntos críticos C_1 y C_2 , se muestran con fines comparativos.



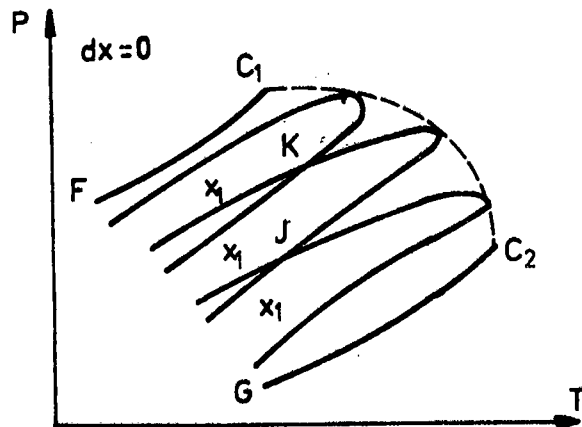
El equilibrio líquido vapor en el caso de los componentes puros viene representado por puntos en las líneas FC_1 y GC_2 , en tanto que el equilibrio líquido-vapor en la mezcla viene representada por la región comprendida por la línea de rocío KDJ y la línea de burbuja HBJ, que se juntan en el punto J. Para cada composición de la mezcla nos dará una nueva envolvente HBJDK, diferente a la anterior, desplazada hacia el componente 1 o 2 según sea su composición.

La representación completa para varias composiciones nos daría diagramas como el siguiente. Aquí mostramos curvas de equilibrio líquido-vapor para tres composiciones x_1' , x_1'' y x_1''' diferentes, así como también las correspondientes a los componentes puros

FC_1 y GC_2

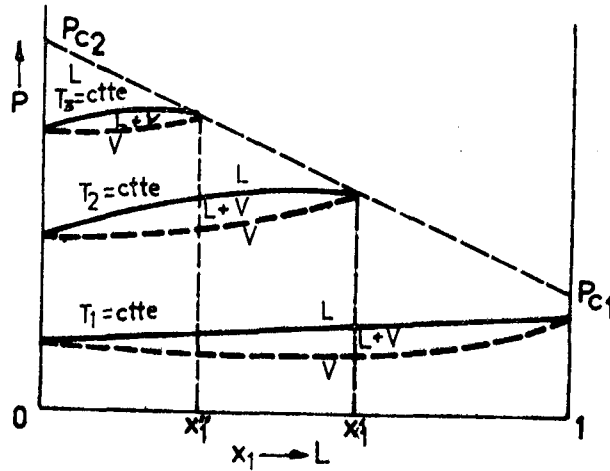
La envolvente a trazos une los puntos críticos de todas las mezclas con los de los componentes puros

C_1 y C_2 . Aquí observamos las diferencias más notables entre componentes puros y mezclas en las zonas críticas:



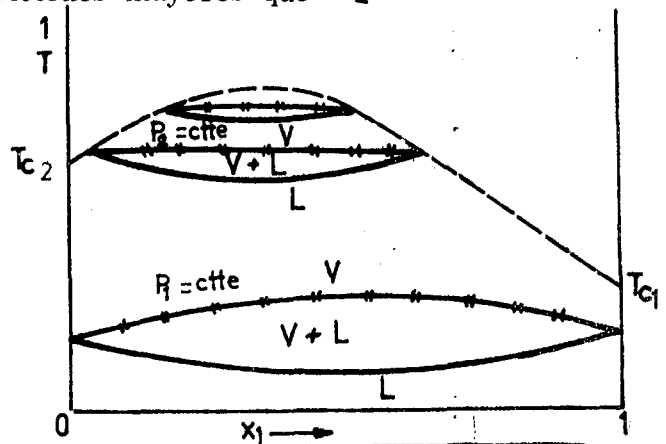
- a) En una sustancia pura la máxima temperatura y presión de coexistencia líquido vapor son, respectivamente, la temp. crítica T_c y la presión crítica P_c .
- a') Esto no ocurre en las mezclas donde, como se muestra en la gráfica anterior, las temperaturas y presiones críticas pueden ser menores que las temperaturas y presiones máximas de equilibrio líquido vapor.

En este diagrama los puntos K y J muestran puntos donde la composición del vapor x_1' es igual a la del líquido x_1'' y $x_1''' = x_1'''$ respectivamente. La siguiente figura muestra lo que ocurre en el equilibrio líquido-vapor en la zona crítica, para diferentes temperaturas elevadas, siendo T_1 la más baja. Las presiones críticas de ambos componentes puros se marcan en ordenadas con P_{c1} y P_{c2} . La curva de trazos que las une, resulta de unir las composiciones extremas para las cuales todavía existe un sistema bifásico.

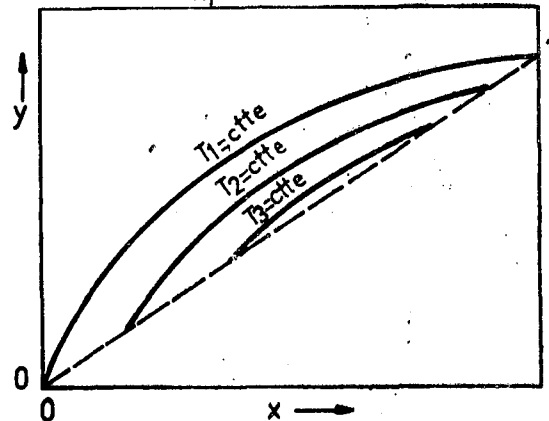


En caso de la temperatura $T_2 = cte$ resulta imposible la existencia del equilibrio líquido-vapor para composiciones mayores que x_1

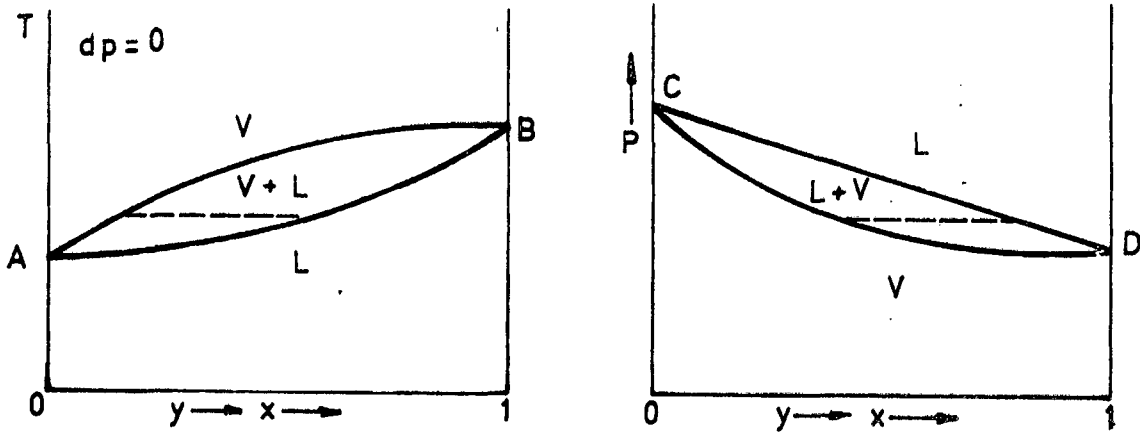
El siguiente gráfico muestra lo mismo pero representando temperatura en función de la composición $T-x$ pero a diferentes presiones donde P_1 es la menor.



Un diagrama $y-x$ para el caso de equilibrio líquido-vapor en las proximidades de los puntos críticos sería como el mostrado en la siguiente fig. y =composición de la fase vapor y x =composición de la fase líquida en equilibrio.

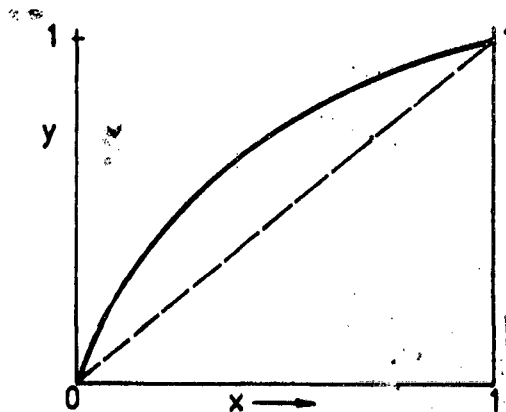


En la práctica estos equilibrios se estudian normalmente en condiciones de presión y temperatura bastante por debajo de las críticas. En esas condiciones es cómodo trabajar con diagramas $T-y$; $T-x$ o $P-y$; $P-x$ como los que mostramos seguidamente.



Los puntos A, B, C y D representan la conducta de los componentes puros, las líneas horizontales, entre las líneas de equilibrio de vapor y líquido, conectan composiciones de vapor y líquido en equilibrio para valores fijos de presión y temperatura.

A partir de estos diagramas podría construirse otro donde se muestre la composición del vapor y en función de la composición del líquido x a presión (o temperatura) constante. La línea de trazos muestra la recta $y=x$, en tanto que la línea continua corresponde a una de las posibilidades en que $y > x$.



Trataremos ahora cuantitativamente varias clases de mezclas que son útiles en muchos problemas prácticos, cuales son: 1) soluciones ideales a baja presión; 2) líquidos ideales a baja presión y 3) mezclas de hidrocarburos. Los procedimientos desarrollados aquí deberían servir de guía en el tratamiento de otro tipo de sistemas.

A presiones inferiores a 10 atmósferas es razonable suponer que los gases forman soluciones ideales aunque los componentes puedan no ser gases ideales en esas condiciones de trabajo. Con esa suposición, nuestro criterio de equilibrio

$$\hat{p}_i^L = \hat{p}_i^V$$

(31)

se convierte en:

$$\gamma_i^L x_i f_i^L = \gamma_i f_i^V \quad (32)$$

donde el estado normal se escoge como el componente puro a la presión y temperatura del sistema, en sus fases respectivas.

Además, a menudo la presión es suficientemente baja como para que podamos igualar presiones y fugacidades, y así obtenemos:

$$\gamma_i^L x_i P_i^0 = \gamma_i P \quad (33)$$

En la práctica, la conducta de cualquier solución puede ser representada por esta ec., asignándole a γ_i^L el valor requerido. Si, no obstante, no se cumplen las suposiciones de que las presiones sean iguales a las fugacidades, podemos incluir en γ_i^L los coeficientes de fugacidad $V_i^L = \frac{f_i^L}{P_i^L}$ y $V_i^V = \frac{f_i^V}{P}$ con lo que la expr. (33) mantiene su validez.

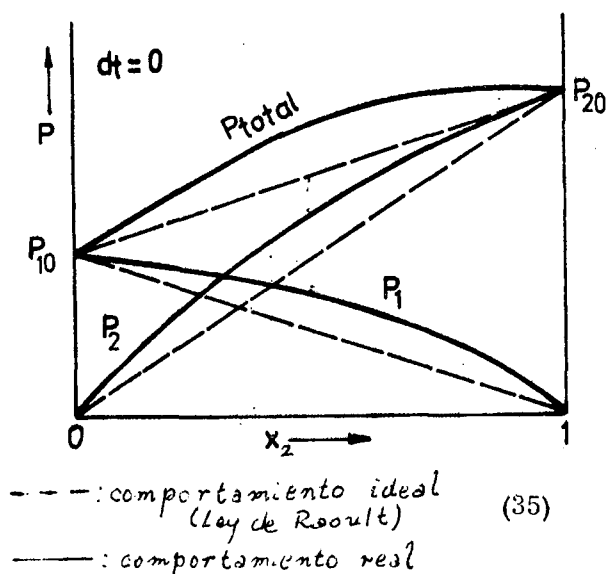
Si, además, suponemos que el líquido es una solución ideal, la ec. (33) se reduce a la "ley de Raoult".

$$x_i P_i^0 = \gamma_i P = P_i \quad (34)$$

Esta es la regla cuantitativa más sencilla para el equilibrio de fases, pero es fiable sólo en un número limitado de mezclas reales. Sin embargo, como se muestra en la fig., proporciona un patrón adecuado, con referencia al cual se puede comparar el comportamiento real de los equilibrios líquido-vapor en sistemas reales. Tenemos, entonces, que:

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= x_1 P_{10} \\ P_2 &= x_2 P_{20} \end{aligned} \right\} \text{por Raoult}$$

$$\text{y la } P_{\text{total}} = P_1 + P_2 = x_1 P_{10} + x_2 P_{20} \quad (36)$$



(35) y (36) son las ec. de las rectas punteadas trazadas en este diagrama. Se observa que el sistema real (trazo lleno) presenta una desviación positiva con

respecto al comportamiento ideal (línea de trazos). Ello indica que los coeficientes de actividad γ_i son mayores que la unidad, o sea que la actividad $a_i = \gamma_i x_i$ es mayor que la concentración. Otra regla lineal frecuentemente utilizada para soluciones no ideales es la "Ley de Henry", que usualmente se escribe como:

$$x_i H_i = p_i = \gamma_i P \quad (37)$$

donde H_i es la constante de Henry para el componente i .

Aunque la ley de Raoult y la de Henry no son generalmente aplicables en todo el intervalo de composiciones se las usa frecuentemente para describir soluciones no ideales diluidas. En particular, la ley de Henry se utiliza para describir el soluto, en tanto que la de Raoult se aplica al solvente. Aunque las ec. (37) y (34) son válidas en el límite de dilución infinita, el intervalo de concentración en que son aplicables puede ser pequeño.

En vista de nuestro tratamiento de estados de referencia o normales realizado anteriormente, es pertinente hacer aquí una pausa en la discusión para preguntarnos ¿qué estados de referencia se adoptan comúnmente cuando se usa la ley de Henry? La expresión general que podemos plantear es la siguiente:

$$\gamma_i^{ov} x_i f_i^{ov} = \gamma_i^{ov} \gamma_i^l f_i^{ov} \quad (38)$$

El estado normal para el vapor es el usual, esto es, gas puro a temperatura y presión de la mezcla. De esta elección, si el gas es ideal, resulta:

$$\gamma_i^{ov} \gamma_i^l f_i^{ov} = \gamma_i^l P = p_i \quad (39)$$

Como estado de referencia para el líquido podemos elegir el I ("componente puro a la misma temperatura, presión y fase que la mezcla") o II ("el soluto a dilución infinita a la temperatura y presión de la mezcla")

Con la I y la premisa de que $f_i^{ov} = P_i^o$ obtenemos

$$x_i \gamma_i^{ov} f_i^{ov} = x_i \gamma_i^{ov} P_i^o = p_i = x_i H_i \quad (40)$$

con lo que $H_i = \gamma_i^{ov} P_i^o$

Vemos que con esta elección de estado normal, la ley de Henry implica un coeficiente de actividad constante, aunque no necesariamente igual a la unidad. Se reduce a la ley de Raoult si el coeficiente de actividad es igual a la unidad.

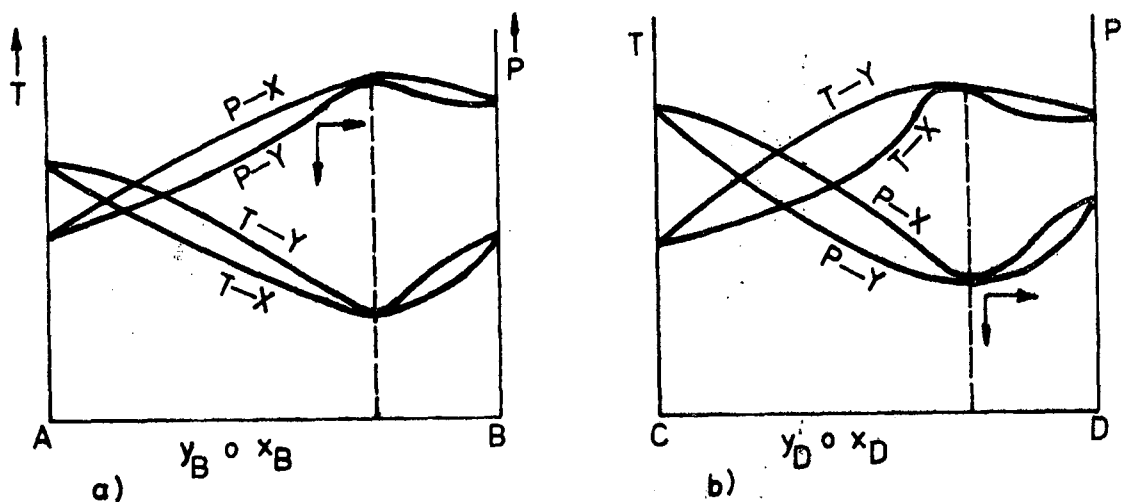
Para el estado normal de dilución infinita tenemos:

$$\gamma_i^{\infty} f_i^{\infty} = H_i \quad (41)$$

Si recordamos nuestro requerimiento de que el coeficiente de actividad tiende a la unidad en el estado de referencia o normal, y notando que el coeficiente de la ley de Henry III se determina experimentalmente con datos en el límite de dilución infinita, concluimos que $\gamma_i^{\infty} = 1$ y que $H_i = P_i^{\infty}$ para el estado normal de dilución infinita. Normalmente consideramos la ley de Henry como aplicable en cualquier intervalo de concentración en que la fugacidad parcial pueda ser predicha por extrapolación lineal de la conducta de solución diluida. La pendiente de la curva de fugacidad parcial-concentración, en el diagrama de dilución, es igual a III o fi. Más allá de este intervalo γ_i^{∞} diferirá de la unidad y dejará de ser aplicable la ley de Henry.

CONDUCTA AZEOTROPICA

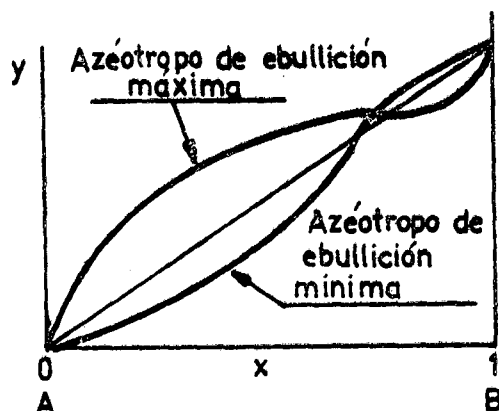
En las figs. siguientes se ilustra la conducta de T y P en función de la composición en una clase especial de sistemas denominados azeotropos.



En el sistema a) se observa que la presión pasa por un máximo para una composición intermedia, en tanto que la temperatura pasa por un mínimo para esa misma composición. Este tipo de azeotropo se denomina "azeotropo de ebullición mínima", y veremos que nuestras desviaciones positivas respecto del comportamiento ideal de la solución.

En la fig. b) el comportamiento del sistema es el opuesto al mostrado en la fig. a); en éste la presión de vapor de la solución ($\alpha T = c p_c$) pasa por un mínimo en la misma composición que la curva $T-x$ (o de punto de ebullición pasa por un máximo). Este tipo de sistema es llamado azeótropo de ebullición máxima. Tal sistema presenta desviaciones negativas respecto a la conducta de la solución ideal.

Los dos tipos de conducta azeotrópica tienen la característica común de que la composición del líquido y vapor en equilibrio en cada tipo de sistema es idéntica en el azeótropo. La fig. ilustra la conducta característica en un gráfico $y-x$ a temperatura constante. La conducta de ebullición con mínimo se encuentra considerablemente más a menudo que la de ebullición máxima. Tal conducta se debe a las fuerzas intermoleculares de repulsión que hacen que cada componente se comporte casi como si fuera puro y no parte de una mezcla. Sin embargo, tales fuerzas de repulsión no son tan grandes como para causar la formación de dos fases líquidas separadas.



Un azeótropo se comporta en forma muy parecida a la de un componente puro en que su transición de la fase líquida a la fase vapor (o viceversa) ocurre a presión y temperaturas constantes y sin variación en la composición de ninguna de las fases durante el cambio de estado (líquido-vapor). Según veremos, hay alguna similitud entre la conducta de un azeótropo y la de una mezcla eutéctica en ese aspecto (los eutécticos son los análogos sólido-líquido de los azeótropos).

En sistemas en los cuales se conoce la composición del azeótropo a temperatura y presión dadas, es sencillo evaluar los coeficientes de actividad en la composición azeotrópica; La ec. $y_A \delta_A^v f_A^v = x_A \delta_A^l f_A^l$ puede ser aplicada a cada componente A y B. Si el estado normal para cada fase se especifica como el componente puro a la presión y temperatura del azeótropo, entonces:

$$x_A \delta_A^l f_A^l = y_A \delta_A^v f_A^v \quad (42)$$

$$x_B \delta_B^l f_B^l = y_B \delta_B^v f_B^v$$

puesto que $x_A = y_A$ y $x_B = y_B$ en la composición azeotrópica, y es razonable suponer $\delta_A^v = \delta_B^v = 1$ entonces δ_A^l y δ_B^l pueden expresarse como:

$$\delta_A^l = \frac{f_A^v}{f_A^l} \quad (43)$$

$$\delta_B^l = \frac{f_B^v}{f_B^l}$$

Utilizando las cartas de coeficientes de fugacidad para evaluar las fugacidades de los líquidos y vapores puros a la presión y temperatura del azeótropo (con la suposición de que la presión de vapor de cada componente no es afectada por la presión total del sistema). En estas condiciones las (43) quedan

$$\gamma_A^L = \frac{(f/p)_{A,T} P}{(f/p)_{A,T} P_{0A}} \quad ; \quad \gamma_B^L = \frac{(f/p)_{B,T} P}{(f/p)_{B,T} P_{0B}} \quad (44)$$

Si los coeficientes de fugacidad del líquido y del vapor puros son aproximadamente iguales, es posible una mayor simplificación, la que conduce a:

$$\gamma_A^L = \frac{P}{P_{0A}} \quad ; \quad \gamma_B^L = \frac{P}{P_{0B}} \quad (45)$$

Como las presiones de vapor P_{0A} y P_{0B} son funciones de la temperatura, el conocimiento de sólo la temperatura y la presión a las cuales se presenta el azeótropo es suficiente para evaluar γ_A^L y γ_B^L . Si además conocemos la composición del azeótropo, se puede usar la información (45) para evaluar constantes empíricas de las ec. de Van Laar y Mergulles (u otras correlaciones) para obtener una estimación de la dependencia de γ con respecto de la concentración a valores dados de presión y temperatura. Puesto que γ no depende pronunciadamente con la presión, tal expresión proporcionará también una buena aproximación para evaluar la conducta de la fase líquida a otras presiones.

Ejemplos: El sistema formado por hierro+cromo en solución a 1600°C en equilibrio con su vapor cumple con la ley de Raoult. O sea $\gamma_{Fe}^L = \gamma_{Fe}^V = 1$ y $\gamma_{Cr}^L = \gamma_{Cr}^V = 1$ entonces

$$a_{Fe} = x_{Fe}$$

$$a_{Cr} = x_{Cr}$$

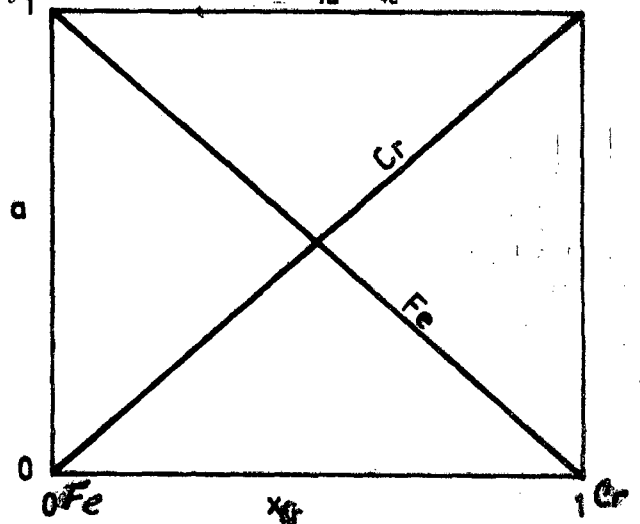
En este caso se cumple entonces que

$$P_{Fe} = x_{Fe} P_{0Fe}$$

$$P_{Cr} = x_{Cr} P_{0Cr}$$

y

$$P = P_{Fe} + P_{Cr} = x_{Fe} P_{0Fe} + x_{Cr} P_{0Cr}$$



El sistema Fe+Ni, en cambio, dan lugar a soluciones con desviación negativa

de la ley de Raoult. La actividad del Ni en la solución fué determinada en función de su composición. Nosotros queremos ahora determinar la actividad del otro componente (el Fe) en función de la composición, para ello haremos uso de la ec. de Gibbs-Duhem, para ello sabemos que

$$\sum_{i=1}^n x_i d(\ln x_i) = 0 \quad (46)$$

para el presente caso de una solución binaria (Fe-Ni) tendremos

$$x_{Fe} d \ln a_{Fe} + x_{Ni} d \ln a_{Ni} = 0 \quad (47)$$

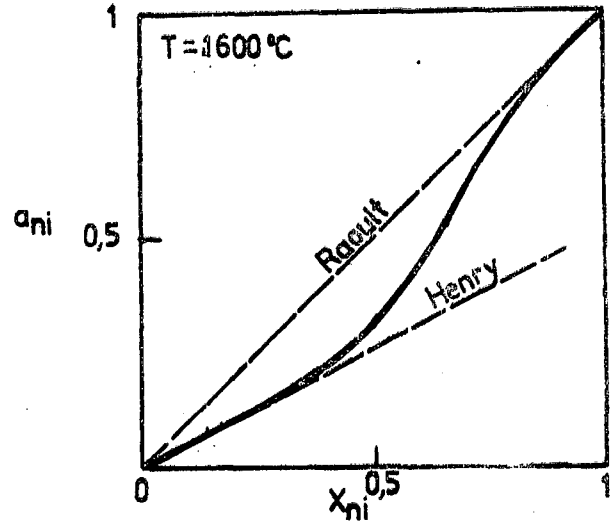
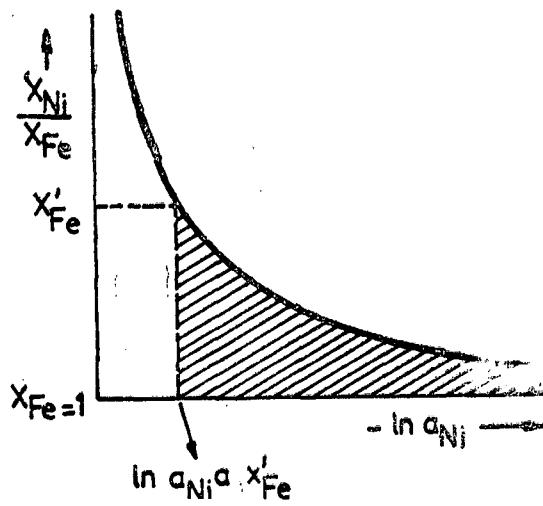
entonces

$$d \ln a_{Fe} = - \frac{x_{Ni}}{x_{Fe}} d \ln a_{Ni} \quad (47)$$

dado que la variación de a_{Ni} con su composición x_{Ni} es conocida (véase la fig.), luego por integración de la ec. (47) se obtiene $\ln a_{Fe}$ para la composición x_{Fe} deseada. Entonces:

$$\ln a_{Fe} \Big|_{x_{Fe}} = - \int_{\ln x_{Ni}(x_{Fe}=1)}^{\ln x_{Ni}(x_{Fe}=x'_{Fe})} \left(\frac{x_{Ni}}{x_{Fe}} \right) d \ln a_{Ni} \quad (48)$$

Como usualmente no se conoce una expresión analítica de a_{Ni} como función de su composición x_{Ni} la (48) se resuelve gráficamente. Para ello representamos el cociente (x_{Ni} / x_{Fe}) en función de $-\ln a_{Ni}$ lo que nos dá una curva como la siguiente. El valor de $\ln a_{Fe}$ para $x_{Fe} = x'_{Fe}$ está dado por el área sombreada bajo la curva.



Debemos tener en cuenta dos puntos importantes de este gráfico.

- I) Cuando $x_{Ni} \rightarrow 1$; $a_{Ni} \rightarrow 1$; $\ln a_{Ni} \rightarrow 0$ y $x_{Ni}/x_{Fe} \rightarrow \infty$
entonces la curva muestra su tendencia a ∞ cuando $x_{Ni} \rightarrow 1$.
- II) Cuando $x_{Ni} \rightarrow 0$; $a_{Ni} \rightarrow 0$; $\ln a_{Ni} \rightarrow -\infty$ y
y entonces la curva tiende a $-\infty$ cuando $x_{Ni} \rightarrow 0$.

Esto ofrece un inconveniente en los cálculos. La tendencia a $-\infty$ cuando $x_{Ni} \rightarrow 0$ puede superarse si trabajamos con los coeficientes de actividad en la ec. de Gibbs-Duhem, en esta mezcla binaria. Para ello sabemos que

$$x_{Ni} + x_{Fe} = 1$$

entonces

$$dx_{Ni} + dx_{Fe} = 0 \quad (49)$$

entonces

$$x_{Fe} \frac{dx_{Fe}}{x_{Fe}} + x_{Ni} \frac{dx_{Ni}}{x_{Ni}} = 0$$

$$x_{Fe} d \ln x_{Fe} + x_{Ni} d \ln x_{Ni} = 0 \quad (50)$$

restando (50) de (47) tendremos

$$x_{Fe} d \ln \gamma_{Fe} + x_{Ni} d \ln \gamma_{Ni} = 0 \quad (51)$$

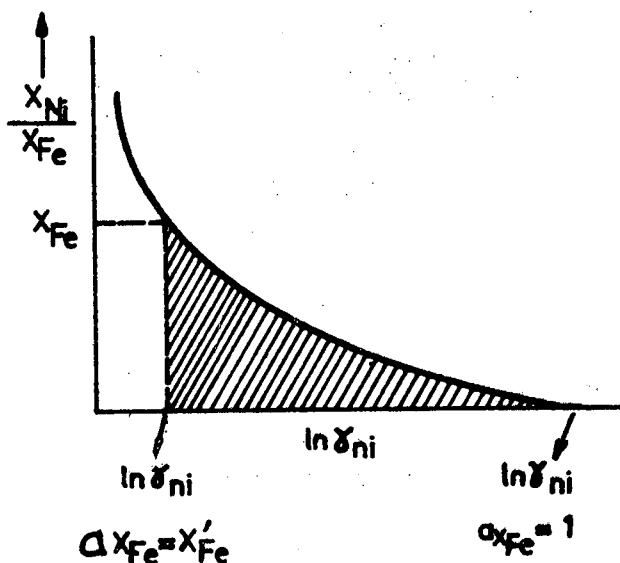
o también

$$d \ln \gamma_{Fe} = - \frac{x_{Ni}}{x_{Fe}} d \ln \gamma_{Ni} \quad (52)$$

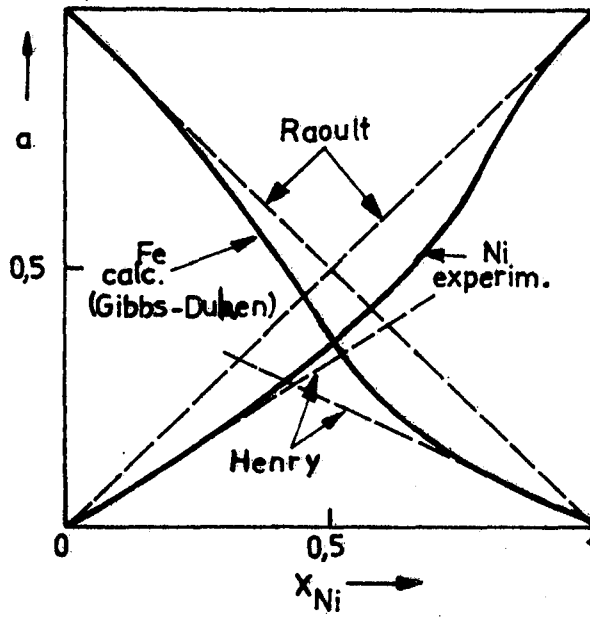
donde $\gamma_{Fe} = a_{Fe}/x_{Fe}$ y $\gamma_{Ni} = a_{Ni}/x_{Ni}$. Dado que la variación de γ_{Ni} con la composición es conocida, puede integrarse la (52) para obtener:

$$\ln \gamma_{Fe} \Big|_{x'_{Fe}}^{x_{Fe}} = - \int_{\ln \gamma_{Ni}(x_{Fe}=1)}^{\ln \gamma_{Ni}(x_{Fe}=x'_{Fe})} \left(\frac{x_{Ni}}{x_{Fe}} \right) d \ln \gamma_{Ni} \quad (53)$$

La siguiente figura ilustra la integración gráfica de (53). $\ln \gamma_{Fe}$ para la composición x'_{Fe} estará dada por el área sombreada. De esta manera podemos calcular la actividad del Fe en función de su composición, conociendo únicamente la composición y actividad para el Ni.



El resultado podemos representarlo mediante la siguiente figura. Este método de cálculo tiene validez general y puede ser empleado en otras soluciones binarias.



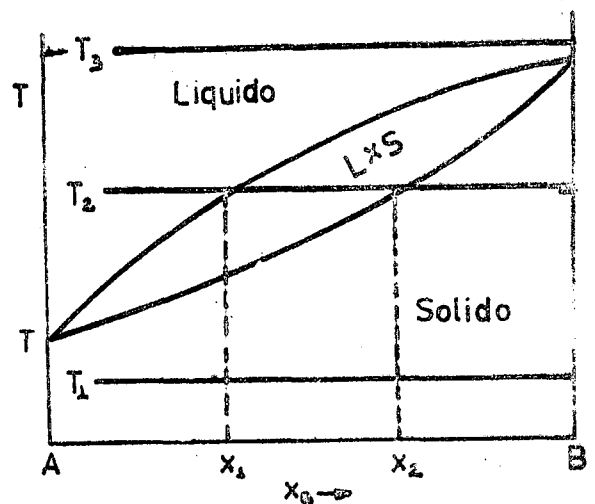
EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DISTINTOS AL LÍQUIDO-VAPOR

Este tipo de equilibrios tales como el sólido-vapor, líquido-sólido, etc. pueden ser estudiados utilizando los mismos criterios de equilibrio de fases discutido antes. O sea que tenemos:

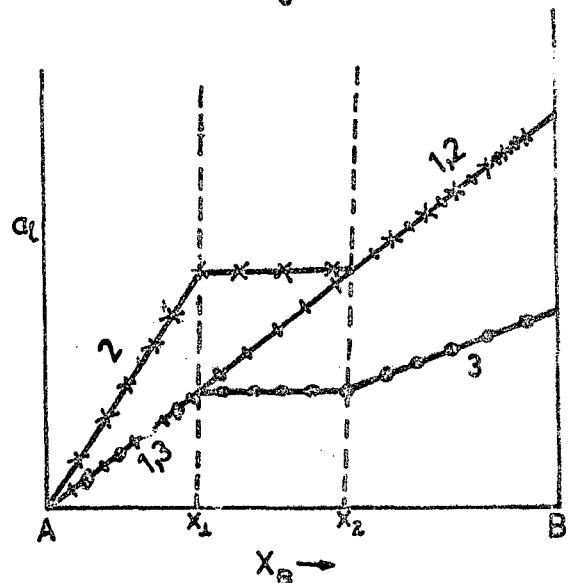
$$\hat{p}_i^L = \hat{p}_i^S, \quad \hat{p}_i^V = \hat{p}_i^S \quad \text{o} \quad \hat{p}_{i1}^L = \hat{p}_{i2}^L \quad (54)$$

la conducta de las fases en sistemas del tipo líquido-sólido se presentan normalmente en un diagrama $T-x$ muy parecido al descrito antes para los sistemas líquido-vapor. En tanto que los sistemas líquido vapor muestran una fuerte dependencia con la presión, no es cierto lo mismo en las regiones sólido-líquido del diagrama de fases.

Así, en la siguiente fig. que ilustra un sistema en el cual ambos componentes son solubles en todo el intervalo de composición de ambas fases, es una adecuada representación de la conducta de las fases en un gran intervalo de presiones.



En la segunda fig. (de abajo) se muestra un gráfico de actividad del componente B, a las tres temperaturas indicadas. En cada temperatura se usan los estados normales convencionales y se supone que la conducta está de acuerdo con la teoría de la solución ideal. A la temperatura T_2 , donde B existe en las fases sólidas y líquidas, las curvas 2 y 3 están basadas en los estados normales de sólido y líquido puros, respectivamente.



A menudo ocurren desviaciones de la idealidad, muy

frecuentes en equilibrios entre las fases condensadas, y las curvas pueden ajustarse fácilmente para tener en cuenta desviaciones positivas o negativas.

Dado que el sólido puro y el líquido puro no están mutuamente en equilibrio a ninguna de las tres temperaturas, las fugacidades del componente puro, sólido o líquido, serán diferentes. Así pues las actividades mostradas en el gráfico anterior en las curvas 2 y 3 son diferentes. El cociente de las actividades de las curvas 2 y 3 es constante e igual al cociente de las fugacidades del componente puro líquido y sólido. O sea:

$$\frac{(a_B)_2}{(a_B)_3} = \frac{(\hat{f}_B / \hat{f}_{OB}^s)}{(\hat{f}_B / \hat{f}_{OB}^L)} = \frac{\hat{f}_{OB}^L}{\hat{f}_{OB}^s} > 1 \quad (55)$$

Aunque las fases sólida y líquida puras (sea A o B puros) no estén en equilibrio a T_2 , la mezcla líquida a la composición x_1 está en equilibrio con la mezcla en x_2 . Por lo tanto:

$$\left(\frac{\hat{f}_B^L}{\hat{f}_B} \right)_{x_1} = \left(\frac{\hat{f}_B^s}{\hat{f}_B} \right)_{x_2} \quad (56)$$

y la actividad de la especie B es constante a través de la región $x_1 < x_B < x_2$, para cualquier elección específica del estado normal. La conducta del componente A es similar a la descrita para B.

La variación de la energía libre de Gibbs entre B líquido puro y B sólido puro a T_2 (donde B debe necesariamente considerarse como líquido sobreenfriado a T_2) se obtiene de:

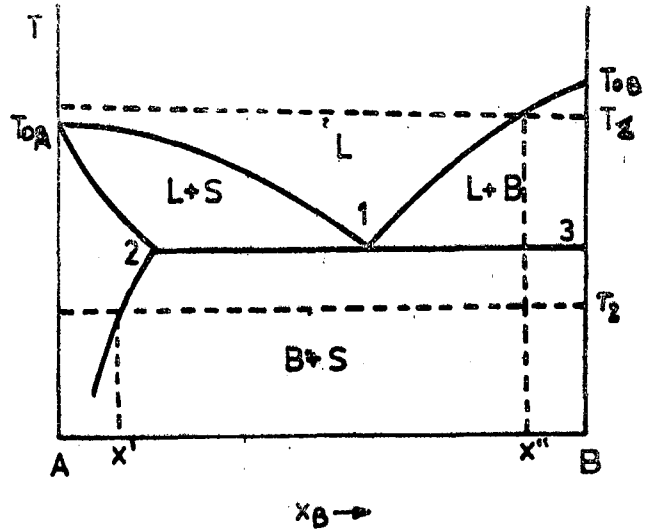
$$\bar{G}_B^s - \bar{G}_B^L = RT \ln \frac{\hat{f}_{OB}^s}{\hat{f}_{OB}^L} \quad (57)$$

si sustituimos (55) en (57) tendremos:

$$\bar{G}_B^s - \bar{G}_B^L = RT \ln \frac{(a_B)_3}{(a_B)_2} < 0 \quad (58)$$

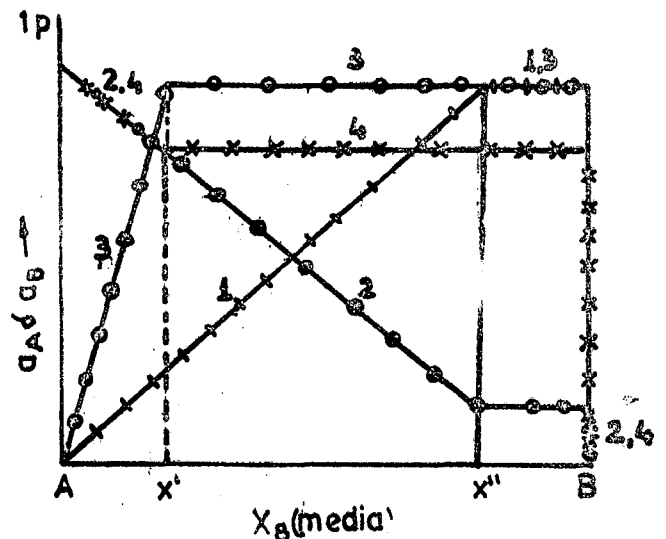
Los sistemas sólido-líquido exhiben una amplia variedad de conductas distintas a la sencilla mostrada en la fig. anterior. El sistema eutéctico, mostrado en la siguiente fig. es análogo a la conducta ageotrópica, en que la transición de fase se efectúa a temperatura constante cuando la mezcla está a

la temperatura eutéctica. Tiene la clara diferencia de que el sólido consiste realmente de dos fases de composiciones 2 y 3, las proporciones tales que la composición media es la dada por el punto 1.



Esta naturaleza bifásica del eutéctico solidificado puede ser observado sólo mediante el examen microscópico. Nótese que el sólido A disuelve algo de B en la fase sólida, en tanto que A es totalmente insoluble en B sólido. Los 2 componentes aparecen como mutuamente solubles en la fase líquida.

Las actividades de las especies A y B como funciones de la composición anterior, se ilustra en el diagrama de actividades siguiente para las temperaturas T_1 y T_2 . Debe notarse en este diagrama que a la temperatura T_1 la actividad permanece constante desde x'' hasta B puro, donde la solución líquida está en equilibrio con B sólido puro. A T_2 la actividad permanece constante entre x' y x'' , donde la solución sólida está en equilibrio con B sólido puro.



curva 1: a_B a T_1 , estado normal B sólido puro + + + +
 " 2: a_B a T_2 , " " A líquido puro - - - -
 " 3: a_B a T_1 , " " B sólido puro - - - -
 " 4: a_B a T_2 , " " A sólido puro x x x x

ENERGÍA LIBRE Y ACTIVIDAD

La variación de energía libre durante el mezclado de los componentes A y B para formar 1 mol de solución está dado por:

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (59)$$

donde ΔG^M es la diferencia entre la energía libre de 1 mol de solución homogénea y la energía libre de los correspondientes números de moles de los componentes puros a la misma temperatura y presión que la mezcla. Si la solución es ideal, es decir $x_i = a_i$, luego la curva de la energía libre de mezcla ΔG^M será dada por

$$\Delta G^{M, ideal} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (60)$$

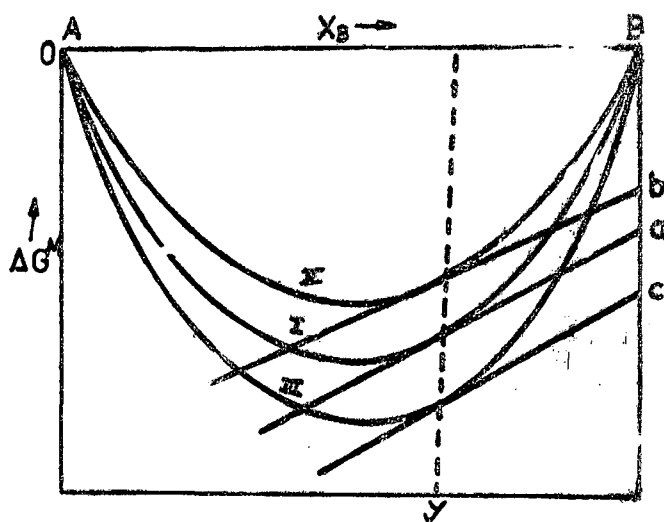
y tiene la forma característica, a la temperatura T, mostrada en la curva I de la siguiente figura. Dado que $\Delta H^{M, id} = 0$, luego

$$\Delta G^{M, id} = -T \Delta S^{M, id}$$

Debe notarse que la forma de la curva de $\Delta G^{M, id}$ vs la composición depende solamente de la temperatura. Si la solución muestra una pequeña desviación del comportamiento ideal de las mezclas, esto es $\gamma_i > 1$ y $a_i > x_i$ luego, a la temperatura T, la curva de la energía libre de mezclado sería como la II de la fig. Por otra parte, si la solución presenta una pequeña desviación negativa, esto es, $\gamma_i < 1$ y $a_i < x_i$ luego, a la temperatura T, la curva de energía libre será como la mostrada en III de la fig. anterior. Como ya se vió, la tangente a estas curvas de

ΔG^M vs. x

para cualquier composición, corte a los ejes $x_B = 1$ y $x_A = 1$ en $\Delta \hat{G}_B^M$ y $\Delta \hat{G}_A^M$ respectivamente, pero como $\Delta \hat{G}_i^M = RT \ln a_i$, encontramos una correspondencia entre ΔG^M vs. x y la curva de actividad vs composición.



En la fig. anterior, a la composición x , la tangente a las curvas I, II y III intersectan al eje $x_B = 1$ en a , b y c respectivamente. Luego:

$$\begin{aligned} |B_b = \Delta \hat{G}_B^M = RT \ln a_B(\text{en II})| &< |B_a = \Delta \hat{G}_B^M = RT \ln x_B| < \\ |B_c = \Delta \hat{G}_B^M = RT \ln a_B(\text{en III})| & \end{aligned} \quad (61)$$

de lo que resulta:

$$\gamma_B(\text{en II}) > 1 > \gamma_B(\text{en III}) \quad (62)$$

Si variamos la composición, las diferentes tangentes generan valores de a_i que representados en función de x_i dan la siguiente gráfica. Cuando $x_i \rightarrow 0$; $a_i \rightarrow 0$ entonces la recta tangente corta el eje $\Delta \hat{G}^M$ en $\Delta \hat{G}_i^M =$

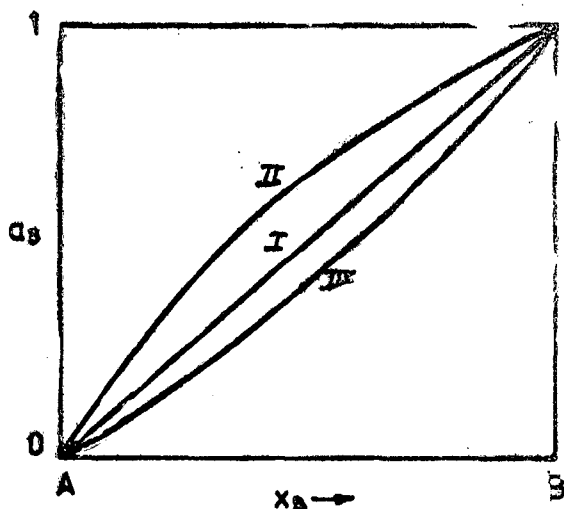
$$RT \ln a_i = a_B = -\infty$$

lo que indica que todas las curvas de $\Delta \hat{G}^M$ vs composición dan lugar a rectas tangentes verticales en sus extremos

$$(x_B = 0, x_A = 1)$$

y

$$(x_B = 1, x_A = 0)$$



ENERGIA LIBRE EN LAS SOLUCIONES REGULARES

Si en la fig. anterior las curvas II y III representan soluciones regulares, luego la desviación de $\Delta \hat{G}^M$ respecto de $\Delta \hat{G}^M_{ideal}$ se debe solamente a un calor de mezcla diferente de cero, y la diferencia entre las dos curvas

$$\Delta \hat{G}^M_{id} - \Delta \hat{G}^M = -G^E = -RT \alpha x_A x_B = -\Delta H^M \quad (63)$$

De la curva II, se tiene que $|\Delta G^M| < |\Delta G^{M, \text{ideal}}|$ entonces ΔH^M es una cantidad positiva ($\alpha > 0$). De igual modo para la curva III, $|\Delta G^M| > |\Delta G^{M, \text{ideal}}|$ entonces $\Delta H^M < 0$ ($\alpha < 0$). Es interesante considerar el efecto del incremento de los valores de α sobre la forma de las curvas de ΔG^M vs X .

En la siguiente fig.

la curva I represen

ta

$$-\Delta S^{M, \text{id}} = (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Esta curva repre-

senta también

$$\Delta G^{M, \text{id}}/RT$$

Se calcularon tam-

bién las curvas de

$$\Delta H^M/RT = \alpha X_A X_B$$

para valores de

$\alpha = 0; 0,5; 1,0; 1,5;$

$2,0; 2,5$ y $3,0;$

y los correspon-

dientes valores

de $\Delta G^M/RT$

fueron represen-

tados sumándole

al valor de

$$\Delta G^{M, \text{id}}/RT$$

el correspondien-

te de $\Delta H^M/RT$

Se ve que, cuando

α aumenta en mag-

nitud, la forma

de la curva de

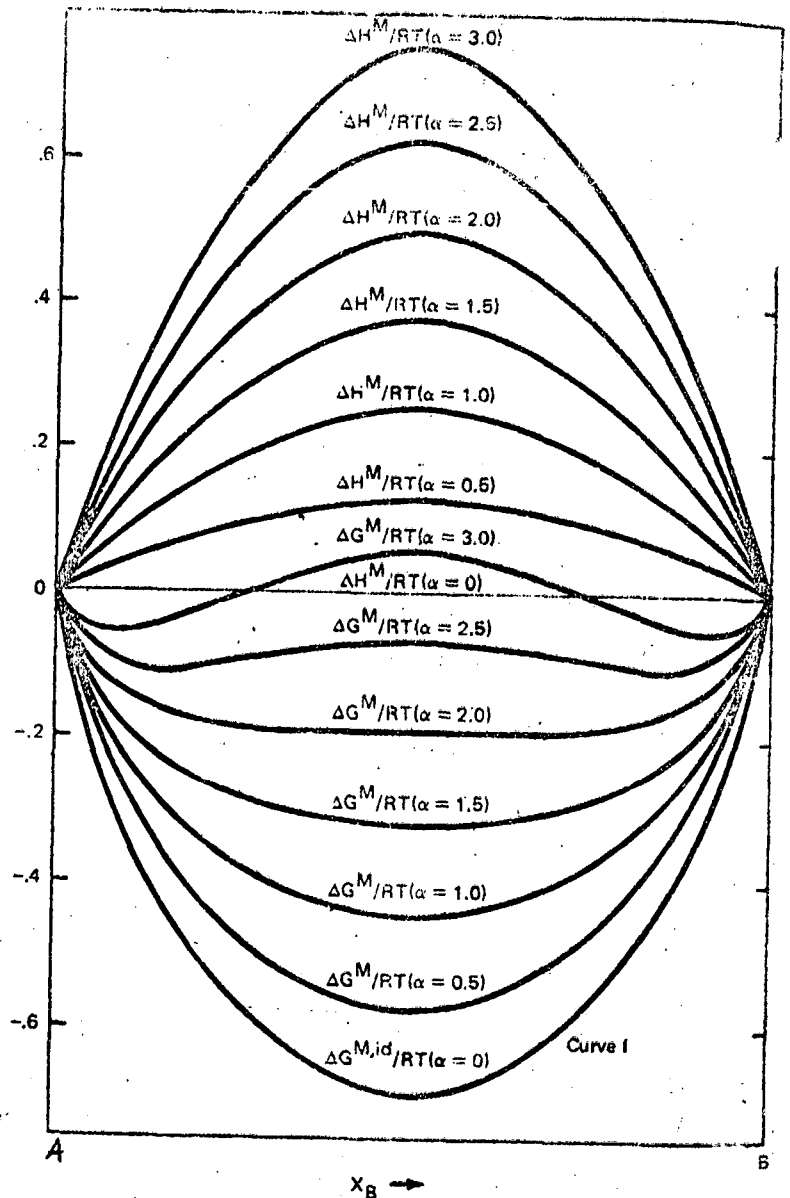
$\Delta G^M/RT$

cambia continua-

mente desde $\alpha = 0$

a $\alpha = 3,0$.

Antes de conti-
nuar con el aná-
lisis de esta
fig. examinemos
el significado
de la forma de
las curvas de ΔG^M
vs. composición.

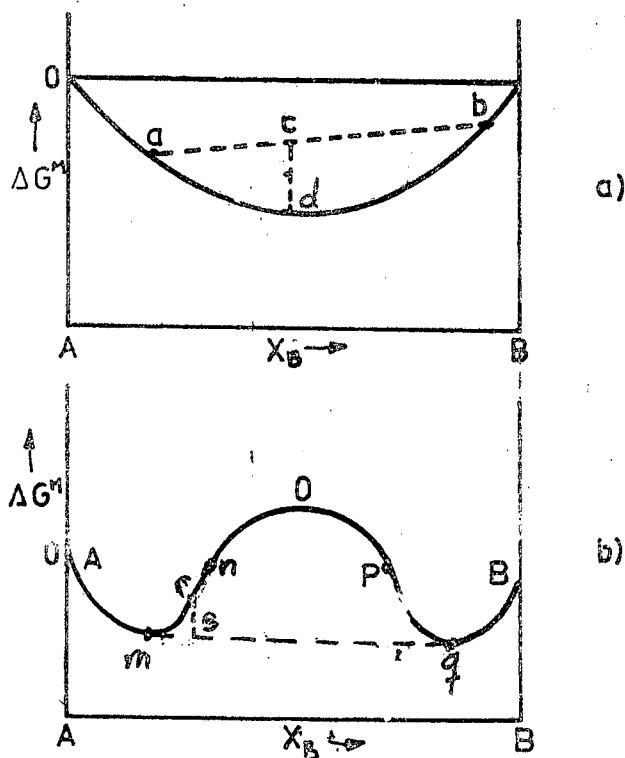


En la fig. que sigue, la curva de la fig. a) es para todas las composiciones convexa "hacia abajo". Entonces, la configuración más estable de A y B, mezclados en cualquier proporción, será la solución homogénea que en su formación minimizó la energía libre del sistema

a la temperatura y presión fijadas.

Consideremos ahora dos soluciones a y b, en la fig. a).

Antes del mezclado de estas dos soluciones la energía libre del sistema, respecto de A y B puros, caerá sobre la recta de unión de a y b (el punto exacto depende de las masas relativas de las soluciones a y b), sea éste el punto c. Cuando se mezclan las dos soluciones, se forma una sola solución homogénea, y entonces, la energía libre del sistema disminuirá de c hasta d, en d el sistema adquirió la mínima energía libre, a la P, T y x dada.



Consideremos ahora la fig. b) en la que se reproduce la curva de $\Delta G^M / RT$ para $\alpha = 3$. Esta curva es "convexa hacia abajo" entre n y P. Entre n y P cualquier solución homogénea tendrá una energía libre mayor que la que tendría un sistema de dos soluciones separadas. La energía libre de un sistema entre m y q se minimiza cuando se forman dos soluciones separadas, (2 fases) de composición m y q, con lo cual la energía libre disminuye de r hasta s. Para la existencia del equilibrio entre estas dos fases, a la presión P_y la temperatura T, es necesario que:

$$\hat{G}_A(\text{en } m) = \hat{G}_A(\text{en } q) \quad (64.a)$$

$$y \quad \hat{G}_B(\text{en } \underline{m}) = \hat{G}_B(\text{en } \underline{q}) \quad (64.b)$$

Si de (64.a) restamos G_A^P (estado de referencia A puro a P y T del sistema) tendremos

$$(\hat{G}_A - G_A^P)_m = RT \ln a_A(\text{en } \underline{m}) = (\hat{G}_A - G_A^P)_q = RT \ln a_A(\text{en } \underline{q}) \quad (65)$$

O sea

$$a_A(\text{en } \underline{m}) = a_A(\text{en } \underline{q}) \quad (66)$$

Similarmente podemos poner para B:

$$a_B(\text{en } \underline{m}) = a_B(\text{en } \underline{q}) \quad (67)$$

Las ec. (66) y (67) son los criterios de coexistencia de dos fases en equilibrio, cada una de ellas consiste de una solución homogénea, a T y P constantes. Dado que $\Delta \hat{G}_A^m(\text{en } \underline{m}) = \Delta \hat{G}_A^m(\text{en } \underline{q})$ y $\Delta \hat{G}_B^m(\text{en } \underline{m}) = \Delta \hat{G}_B^m(\text{en } \underline{q})$ se ve entonces que la tangente a la curva en el punto $\underline{m}$ es también la tangente. Esta doble tangente define la posición de los puntos $\underline{m}$ y $\underline{q}$ donde la energía libre de la mezcla es mínima.

El sistema A — B representado en la fig. b), es tal que a la temperatura T, el valor de α es suficientemente positivo como para provocar una tendencia al agrupamiento de átomos semejantes suficientemente grande como para provocar la separación de fases. Si B es inicialmente agregado a A, se forma una solución homogénea de B en A (fase I), hasta que en $x_B = m$ se llega a la saturación de B en A. Una posterior adición de B al sistema provoca la aparición de la fase II de composición $\underline{q}$ (que es B saturado de A). Posteriores agregados de B incrementan la relación de fase II a fase I, hasta que la composición global del sistema es la del punto $\underline{q}$, en cuyo caso desaparece la fase I. Entre el punto $\underline{q}$ y $\underline{B}$ tenemos una solución homogénea de A en B. La curva $\underline{m}\underline{n}$ representa la energía libre de la fase I donde A está sobresaturado de B, $\underline{q}\underline{P}$ representa la energía libre de la fase II donde B está sobresaturado con A. La línea $\underline{A}\underline{m}\underline{q}\underline{B}$ representa el estado de equilibrio del sistema, y representa un corte (P y T constantes) de un diagrama G-T-P-x.

CRITERIOS DE ESTABILIDAD DE FASES EN SISTEMAS REGULARES

Para un dado valor de T , es evidente que habrá un valor crítico de α por debajo del cual es estable la solución homogénea en todo el rango de concentración; por encima de este

α crítico habrá separación de fases. La fig. siguiente ilustra el criterio utilizado para la determinación de este valor crítico de α (α_c). Las partes a), b) y c) de esta fig. muestran las variaciones de ΔG^M , $\partial \Delta G^M / \partial x_B$, $\partial^2 \Delta G^M / \partial x_B^2$ y $\partial^3 \Delta G^M / \partial x_B^3$ con la composición para $\alpha < \alpha_c$, $\alpha = \alpha_c$ y $\alpha > \alpha_c$ respectivamente. El valor α_c será aquél que simultáneamente haga cero las derivadas segunda y tercera, ($\partial^2 \Delta G^M / \partial x_B^2$, $\partial^3 \Delta G^M / \partial x_B^3$) para aquella composición en que la separación de fases es inminente. Para una solución regular:

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT\alpha x_A x_B \quad (68)$$

$$\frac{\partial \Delta G^M}{\partial x_B} = RT \left[\ln \frac{x_B}{x_A} + \alpha (x_A - x_B) \right] \quad (69)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_B^2} = RT \left[\frac{1}{x_A} + \frac{1}{x_B} - 2\alpha \right] \quad (70)$$

$$\frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial x_B^3} = RT \left[\frac{1}{x_A^2} - \frac{1}{x_B^2} \right] \quad (71)$$

pero $\frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial x_B^3} = 0$

cuando $x_A = x_B = 0,5$

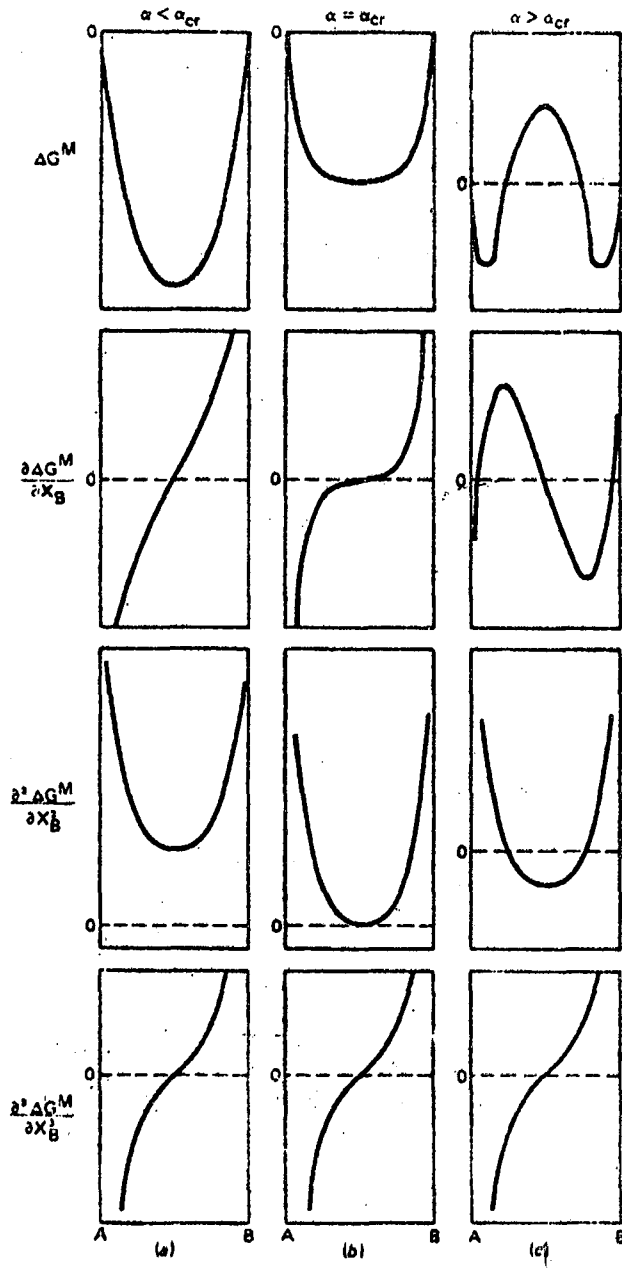
entonces $\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_B^2} = 0$

cuando $\alpha = \alpha_c = 2$

vemos entonces que habrá separación de fases cuando $\alpha = 2$. De las siguientes ec. $RT \ln \gamma_A = \alpha_A x_A^2$ y $RT \ln \gamma_B = \alpha_B x_B^2$ resulta que α es inversamente proporcional a la temperatura; entonces, cualquier sistema regular que tenga un valor de mezcla positivo tendrá una temperatura crítica, T_c , por debajo de la cual $\alpha < 2$, y por encima de T_c $\alpha > 2$. Esta temperatura crítica está dada por:

$$T_c = \frac{\Omega}{2R} \quad (72)$$

donde $\Omega = \alpha RT$.



La siguiente fig. a) representa la variación con la temperatura del diagrama

ΔG^M vs composición para una solución regular que tiene un calor de mezcla positivo ($\Omega = +4000 \text{ cal/mol}$)

En este sistema

$$T_c = \frac{4000}{2R} = 1000^\circ\text{K}$$

La fig. b) muestra el diagrama de fases para este sistema, en ella la curva de miscibilidad que une la región de dos fases corresponde a los puntos definidos por la recta doble tangente de la fig. a). La fig. c) muestra la variación, con la temperatura, de las curvas de actividad vs composición para el componente B. A la T_c esta curva exhibe una inflexión horizontal para $x_B = 0,5$,

como se deduce

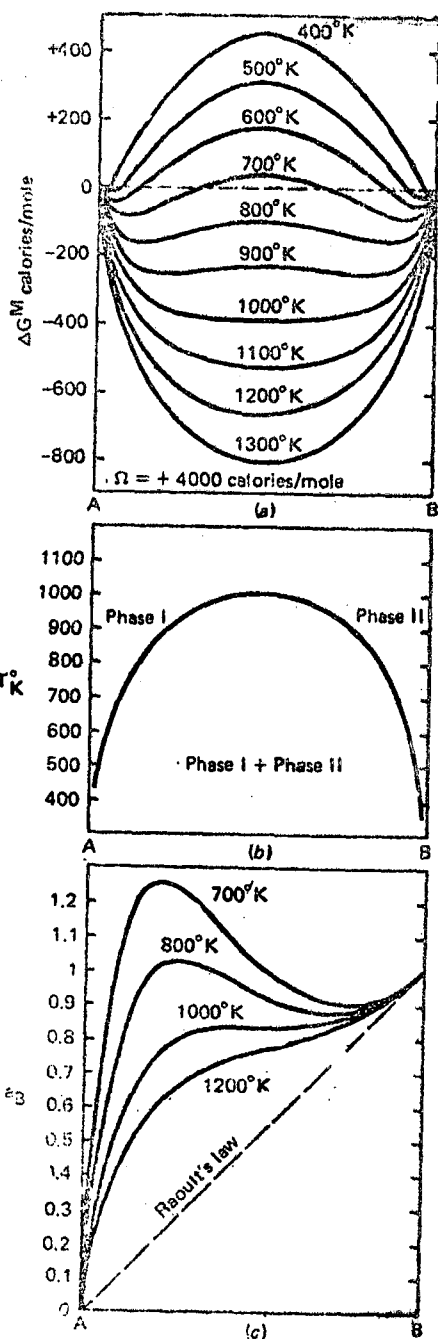
$$\begin{aligned}\Delta \hat{G}_B^M &= \Delta G^M + x_A \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial x_B} \right) = \\ &= RT \ln a_B\end{aligned}$$

entonces

$$\frac{\partial \Delta \hat{G}_B^M}{\partial x_B} = x_A \left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_B^2} \right) = \frac{RT}{a_B} \frac{\partial a_B}{\partial x_B}$$

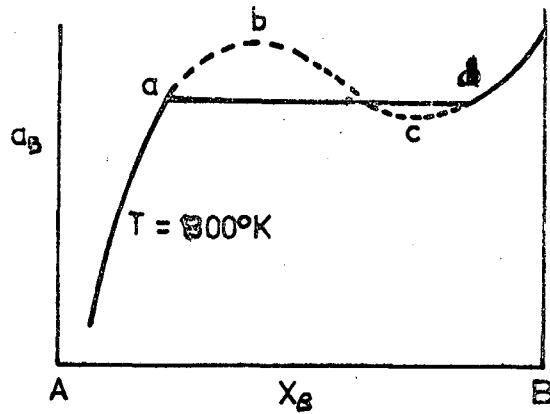
y

$$\frac{\partial^2 \Delta \hat{G}_B^M}{\partial x_B^2} = x_A \left(\frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial x_B^3} \right) - \left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_B^2} \right) = \frac{RT}{a_B} \frac{\partial^2 a_B}{\partial x_B^2} - \frac{RT}{a_B^2} \frac{\partial a_B}{\partial x_B}$$



A T_c y $X_B = 0,5$ las derivadas segunda y tercera de ΔG^M con respecto a X_B son cero, con lo que las derivadas primera y segunda de a_B con respecto a X_B serán cero, indicando entonces una inflexión horizontal en la curva a_B vs X_B . Cuando $T < T_c$ la curva de actividad a_B muestra un máximo y un mínimo, como

se muestra en la fig. siguiente por los puntos a y b. Como ya vimos, la curva ab representa la actividad de B (sobre ~~se~~ ^{est}tuado en B) en la fase I, en tanto que bc representa la actividad de B en la fase II donde B está sobre ~~se~~ ^{est}tuado con A, entre b y c $\frac{\partial a_B}{\partial X_B} < 0$



lo cual no tiene sentido físico. Por ello la línea horizontal ad representa la actividad real y constante de B en la región de dos fases, donde las composiciones a y d corresponden a las composiciones de los puntos de la recta doble tangente de la curva de ΔG^M (a).

DIAGRAMAS DE FASES, ENERGÍA LIBRE Y ACTIVIDAD

Para que los componentes A y B sean completamente solubles es necesario que A y B tengan la misma estructura cristalina y tamaño atómico similar; también deben ser similares la electronegatividad y la valencia. Si no se da alguna de estas condiciones se producirá una laguna de solubilidad. Consideremos el sistema A-B, cuyo diagrama de fases está dado en las siguientes figuras 12.9, 12.10, 12.11, 12.12.

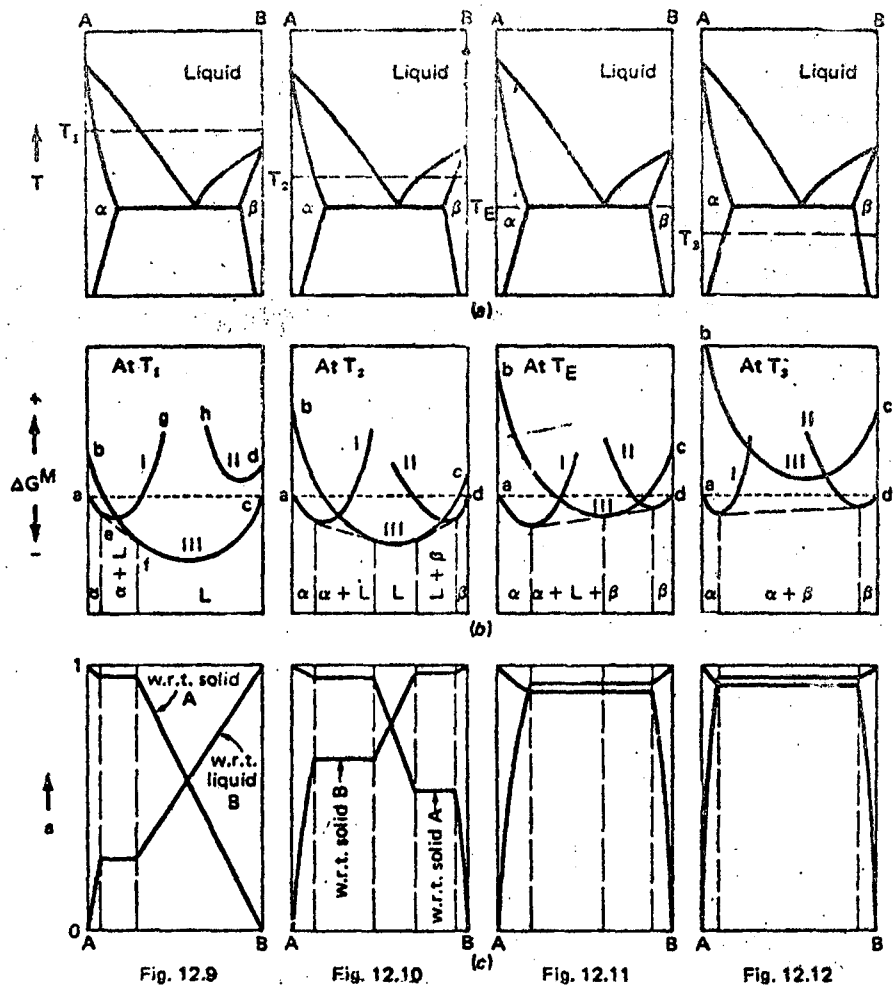


Fig. 12.9

Fig. 12.10

Fig. 12.11

Fig. 12.12

A y B puros tienen diferente estructura cristalina, con lo que se producirán dos soluciones sólidas α y β . Las curvas de energía libre de mezcla se dan en la fig. 12.9b. En esta fig, a y c representan el sólido A y el líquido B puro, respectivamente; en esos puntos $\Delta G^M = 0$. La curva aeg (curva I) es la energía libre de mezcla del sólido A y el sólido B para formar la solución sólida homogénea α , con la misma estructura cristalina que el sólido A. b y d representan líquido A puro y sólido B puro, respectivamente. La curva aeg (curva I) corta el eje $X_B = 1$ para aquel valor de G, relativo del líquido B, que tendría el sólido B si él tuviera la misma estructura cristalina que A; similarmente la cur-

va Δh (curva II) representa la energía libre de mezcla del sólido A y el sólido B para formar la solución homogénea β , la que tiene la misma estructura cristalina que B. Esta curva intersectaría al eje $X_A = 1$ en el valor de G relativo al sólido A, si el sólido A tuviera la misma estructura cristalina de B. La curva bfc (curva III) representa la energía libre de mezcla del líquido A y el líquido B para formar la solución líquida homogénea. Como la curva II está por encima de la curva III, la solución sólida β no tiene existencia estable a la temperatura T_1 . La fig. 12-9c muestra la curva de actividad vs composición para los componentes a la temperatura T_1 tomando como referencia para A el sólido A puro, y para B el líquido B puro. Estas curvas fueron trazadas suponiendo que la solución líquida cumple con la ley de Raoult, y que la solución sólida presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult.

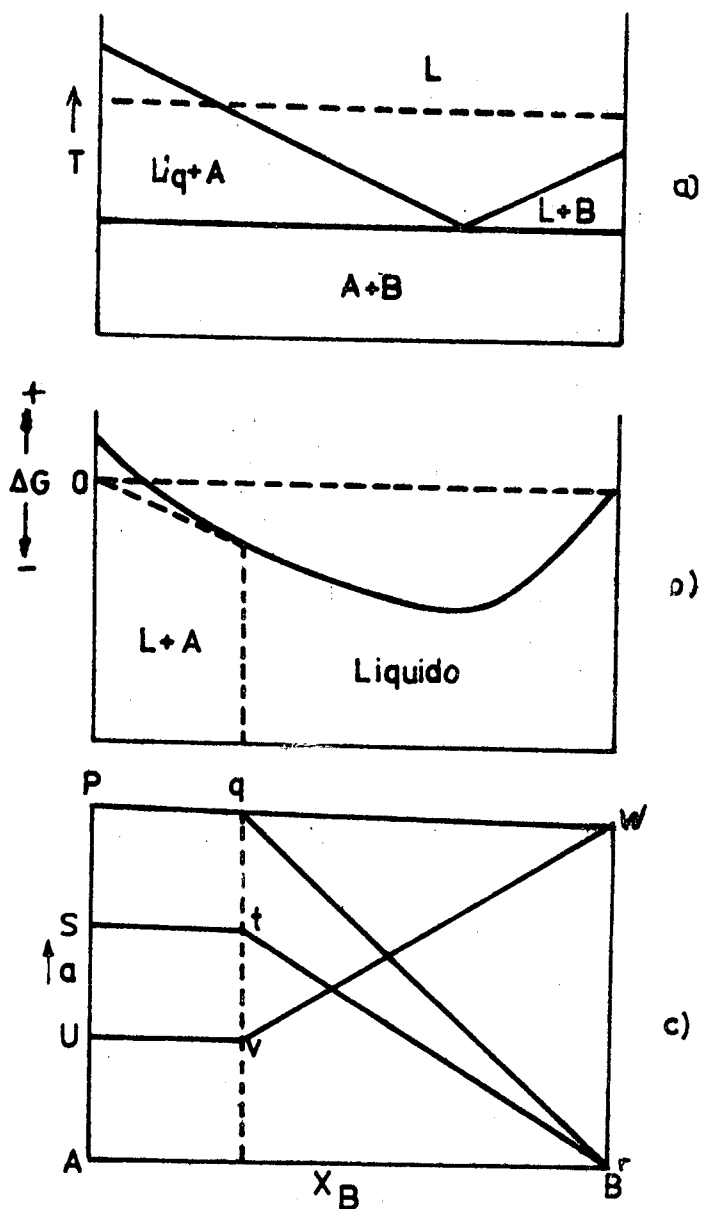
Cuando la temperatura disminuye por debajo de T_1 , la separación ab aumenta, en tanto que la cd disminuye, hasta que $T = T_m(\beta)$, en que c y d coinciden en $\Delta G^M = 0$. A $T_2 < T_m(\beta)$, el punto d (B sólido) está en $\Delta G^M = 0$ y el punto c (B líquido) está sobre d. Dado que la curva II ahora pasa parcialmente por debajo de la III, podemos ahora trazar dos dobles tangentes, una entre las curvas I y III y otra entre las curvas II y III. La curva ΔG^M vs. composición para este caso es la 12-10b y la correspondiente al diagrama de actividad vs composición aparece en la fig. 12-10c, en el cual los estados normales de referencia son ambos sólidos puros.

Cuando $T = T_E$ (fig. 12-11a) tenemos la temperatura eutéctica, para llegar a ella la curva III cambió su posición relativa respecto de las curvas I y II de tal manera que las dos doble tangentes de la fig. 12-10b coinciden dándonos una triple tangente a las tres curvas. Las figs. 12-11b y 12-11c muestran las curvas $\Delta G^M - X_B$ y $\alpha - X$ para $T = T_E$. Las figs. 12-12a, 12-12b y 12-12c muestran las mismas relaciones para $T_3 < T_E$.

Si la solubilidad de B en A para formar α y la de A en B para formar β son muy pequeñas podemos considerar que A y B son totalmente insolubles en el estado sólido. El diagrama de fases resultante se representa en la fig. siguiente. Dado que la curva ΔG^M vs. X en cualquier sistema posee tangentes verticales en sus extremos ($X_B = 0, X_A = 1$) y ($X_B = 1, X_A = 0$) entonces podría decirse que cualquier sustancia pura presenta una inflexión por cualquier otra sustancia, o inversamente, que es imposible obtener una sustancia absolutamente

pura; concluyendo, ninguna sustancia es absolutamente insoluble en otra.

Dado que el rango de solubilidad para el sistema en estudio es despreciable, las curvas I y II de las soluciones sólidas α y β , de las figs. 12-9 a 12-12, están tan comprimidas contra los ejes $X_A = 1$ y $X_B = 1$ que ellas coinciden con los ejes verticales. La fig. b) muestra la curva $\Delta G^h - X_B$ para el sistema AB de la fig. a) a la temperatura T. La "doble tangente" entre la solución sólida y la solución líquida se reduce ahora a la tangente sobre la curva de la solución líquida que ahora corta al eje $X_A = 1$ que representa componente A puro sólido. La fig. c) muestra el diagrama $a_B - X_B$ y $a_A - X_A$ a la temperatura T. Nuevamente estas curvas de actividad se dibujaron suponiendo que la solución líquida AB es ideal. En la fig. c), el trazo pqr representa a_A tomando como estado normal el sólido A ($a_A^s = 1$ en p), s es la actividad del líquido A con respecto al sólido A ($a_A^s = 1$ en p), str es a_A con respecto al líquido A en s ($a_A^l = 1$ en s); y Auvw es a_B con respecto al líquido B en W ($a_B^l = 1$ en w). En un caso donde el sistema binario exhibe miscibilidad completa en el estado líquido, y completa inmiscibilidad en el estado sólido-



do, puede obtenerse información sobre la relación actividad-composición de un componente en la solución líquida a partir de la curva de líquido de dicho componente. A cualquier temperatura T un punto comprendido entre la curva de líquido y el eje $X_A = 1$ (A sólido puro) nos representa un sistema en el que tenemos en equilibrio sólido A puro con una solución líquida de A y B (X_A, X_B). Entonces:

$$G_{OB}^S = \hat{G}_A^L = G_{OA}^L + RT \ln a_A \quad (73)$$

donde a_A se define tomando al líquido A como estado normal. Entonces:

$$\Delta G_{OA}^{\text{fusión}} = -RT \ln a_A \quad (74)$$

Si además $C_p^L(A) - C_p^S(A) = 0$, luego ΔH_{OA} fusión es independiente de la temperatura, en cuyo caso

$$\Delta G_{OA}^{\text{fusión}} = \Delta H_{OA}^L - T \Delta S_{OA}^L = \Delta H_{OA}^L - \Delta H_{OA}^f \frac{T}{T_{fA}} = \Delta H_{OA}^L \left[\frac{T_{fA} - T}{T_{fA}} \right] \quad (75)$$

Luego:

$$\ln a_A = - \frac{\Delta H_{OA}^f}{RT} \left(\frac{T_{fA} - T}{T_{fA}} \right) \quad (76)$$

donde T es la temperatura de la solución líquida, y a_A es la actividad de A en la solución líquida a la temperatura T con respecto al líquido A puro.

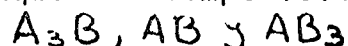
FORMACION DE COMPUESTOS SOLIDOS

En muchos sistemas las moléculas se combinarán en ciertas proporciones para producir agrupamientos moleculares (clusters) particularmente estables llamados "compuestos". En la siguiente fig. se muestra un diagrama de

$$\Delta G^H - X_B$$

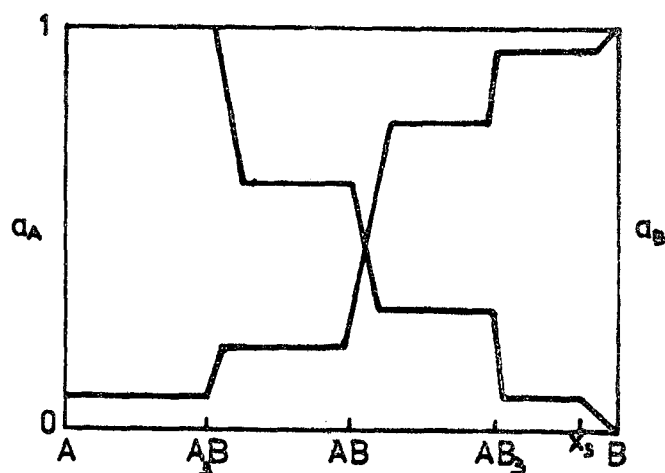
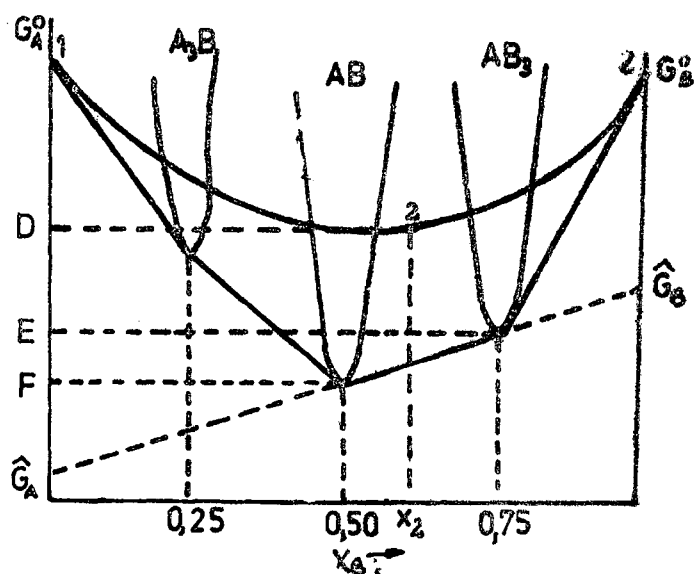
para tal sistema.

Aquí las composiciones



forman agrupaciones particularmente estables, con energías libres inferiores a aquellas exhibida por la solución 1-2-3 en todo el intervalo de composición. Se puede ver que la mezcla de A y B con composición x_2 , experimentará una energía libre menor si las moléculas se reordenan dando dos grupos de composición AB y AB_3 puesto que $0,33E + 0,66F \ll D$, donde E, F y D representan, respectivamente, la energía libre de A_3B , AB y de una solución hipotética homogénea de composición x_2 ; por otro lado, 0,33 y 0,66

son las masas relativas de AB_3 y AB, respectivamente, en que se separa la solución de composición x_2 . Por lo tanto entre $x_B = 0,5$ y $x_B = 0,75$ los dos compuestos AB y AB_3 existirán en equilibrio, y las actividades de A y B entre esas dos composiciones permanecerán constantes tal como se muestra



en la figura anterior.

Las fases estables siempre serán aquéllas que produzcan la menor energía libre posible en el sistema. La composición x_s en este diagrama nos da la máxima solubilidad de A en B a esta temperatura.

TERMOQUIMICA Y EQUILIBRIO QUIMICO

La aplicación del primer principio de la Termodinámica al estudio de las reacciones químicas ha dado origen a la Termoquímica, la que se ocupa del estudio, medida y cálculo de los calores absorbidos o desprendidos en las reacciones químicas; por esa razón es de extraordinaria importancia práctica.

El número de posibles reacciones químicas es inmenso, y si pensamos que cada una de estas reacciones químicas pueden llevarse a cabo de muchas maneras diferentes, poniéndose en juego, para cada una de estas maneras, una cantidad de calor diferente. Vemos entonces la necesidad imperiosa, a los fines de sintetizar los datos, de desarrollar métodos para calcular el calor puesto en juego para cualquier reacción, a partir de datos obtenidos con reacciones específicas que se llevan a cabo en condiciones estandar prefijadas. De esta manera los datos necesarios para los cálculos termoquímicos se reducen a un mínimo.

CALOR DE REACCION ESTANDARD

La cantidad de calor que se pone en juego durante una reacción depende de la temperatura a que intervienen los reactivos y los productos, y también, para el caso en que intervengan gases, de las condiciones de presión en que transcurre la reacción. Por este motivo, y para lograr una base consistente y común que permita un estudio sistemático de los calores de reacción, definiremos el calor de reacción para un proceso particular como: "El calor liberado o absorbido por el sistema en reacción cuando el proceso químico es completo y se realiza a presión y temperatura constantes".

En consecuencia, tanto en un proceso discontinuo como en uno de flujo estacionario, el calor de reacción puede ser medido en función de la diferencia de entalpías entre los productos de reacción y los reactivos, a la temperatura y presión pertinentes:

$$[Q = \Delta H = \sum_P n_P H_P - \sum_R n_R H_R]_{P,T} \quad (1)$$

donde n_P y n_R son los coeficientes estequiométricos de los productos de reacción y los reactivos, respectivamente. H_P y H_R son las entalpías molares de los productos y los reactivos a la temperatura T y presión P .

Si la reacción química se lleva a cabo a volumen constan-

te, el calor puesto en juego es equivalente a las diferencias entre las energías de los productos y los reactivos, multiplicados por sus correspondientes coeficientes estequiométricos. O sea

$$[Q_V = \Delta U = \sum_p n_p \bar{U}_p - \sum_R n_R \bar{U}_R]_{T,V} \quad (2)$$

donde n_p y n_R tienen el mismo significado que en (1), y $\bar{U}_R$ y $\bar{U}_p$ son las energías internas molares de los reactivos y productos de reacción, respectivamente, a la temperatura T y volumen V .

Por ejemplo en la reacción:



los estados inicial y final son:

INICIAL	FINAL
T, P	T, P
1 mol de $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	2 moles de $\text{Fe}(s)$
3 moles de $\text{H}_2(g)$	3 moles de $\text{H}_2\text{O}(l)$

Dado que debe especificarse el estado de agregación de cada sustancia interviniente las letras s, l y g nos indicarán *que* las sustancias respectivas estén como sólido, líquido o gas.

Queremos ahora calcular el cambio de entalpía debido a la reacción química, para ello aplicamos la (1) a nuestra reacción:

$$\Delta H = 2 \bar{H}_{\text{Fe}(s)} + 3 \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(l)} - \bar{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3(s)} - 3 \bar{H}_{\text{H}_2(g)} \quad (3)$$

Parece razonable que la medición de ΔH nos permitiría evaluar las cuatro entalpías molares de la ec. (3). Sin embargo, hay cuatro "incógnitas" y sólo una ecuación. Si intentamos medir calores en varias reacciones diferentes donde participen estas sustancias a fin de aumentar el N° de ecuaciones, veremos que lo que logramos es aumentar el N° de incógnitas sin poder resolverlas. Esta dificultad se debe a la imposibilidad de poder determinar en forma absoluta la "entalpía" de las sustancias.

Para salvar este inconveniente y teniendo en cuenta que lo que nos interesa son cambios (o diferencias) de la entalpía ΔH o energía interna ΔU , convenimos en formular un estado de referencia o "estándar" para cada sustancia a fin de estar en condiciones de calcular entalpías o energías internas relativas.

ESTADOS ESTANDARD Y REACCIONES DE FORMACION

La entalpía molar $\bar{H}$ de cualquier sustancia es función de T y P ; $\bar{H}=\bar{H}(T,P)$. Escogiendo $P=1$ atm como presión "estandard", definimos la "entalpía molar estandard" H° de una sustancia mediante la expresión:

$$\bar{H}^\circ = \bar{H}(T, 1 \text{ atm}) \quad (4)$$

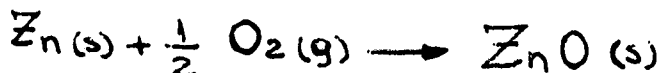
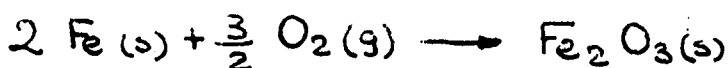
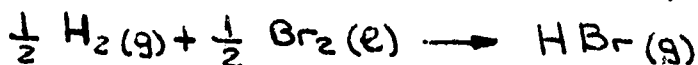
de (4) resulta entonces que $\bar{H}^\circ$ es únicamente función de la temperatura. El supraíndice $^\circ$ (cero) en cualquier propiedad termodinámica nos indicará el valor de esa propiedad a la presión estandard $P=1$ atm. Para fases condensadas la dependencia de la entalpía con la presión no es muy acentuada, por ello, usaremos frecuentemente entalpías estandard a presiones diferentes de 1 atm; el error será pequeño mientras la presión no sea muy grande, por ejemplo, no mayor de 1000 atm.

Consideremos el elemento cinc (Zn); su entalpía molar estandard es función únicamente de la temperatura, de modo que a 25°C ($298,15^\circ\text{K}$) tiene un valor definido. Como no tenemos manera de descubrir cuál es ese valor, le asignamos un valor convencional. El valor más conveniente es cero; hacemos lo mismo para todos los demás elementos. A la entalpía de cualquier elemento en su estado de agregación estable a $P=1$ atm y $T=298,15^\circ\text{K}$, se le asigna el valor cero. Una vez asignado el valor de la entalpía estandard de los elementos a $298,15^\circ\text{K}$, se puede calcular el valor a cualquier otra temperatura. Como a presión constante $dH^\circ = \bar{C}_p^\circ dT$, se tiene:

$$H_T^\circ = H_{298}^\circ + \int_{298}^T \bar{C}_p^\circ dT \quad (5)$$

que es válida tanto para elementos como para compuestos, con la diferencia de que para elemento $H_{298}^\circ = 0$.

La utilidad de esta asignación convencional para la entalpía se hace evidente si consideramos la "reacción de formación" de un compuesto. Las reacciones de formación se plantean de tal manera que como producto de la reacción aparezca solamente 1 mol del compuesto, en tanto que como reactivos aparecen los elementos que lo componen en sus estados estables de agregación. El aumento de entalpía observado cuando la reacción de formación del compuesto se lleva a cabo a 298°K y 1 atm nos dá directamente el calor estandard de formación del compuesto ΔH_f° . Por ejemplo:



Si ΔH para estas reacciones a 25°C y 1 atm se la expresa en función de las entalpías molares obtenemos, utilizando la primera reacción como ejemplo:

$$\Delta H^\circ_f = \bar{H}^\circ_{\text{HBr}(g)} - \left[\frac{1}{2} \bar{H}^\circ_{\text{H}_2(g)} + \frac{1}{2} \bar{H}^\circ_{\text{Br}_2(l)} \right] \quad (6)$$

pero de acuerdo a nuestra convención

$$\bar{H}^\circ_{\text{H}_2(g)} = \bar{H}^\circ_{\text{Br}_2(l)} = 0 \quad (7)$$

con lo cual resulta que:

$$\Delta H^\circ_f = \bar{H}^\circ_{\text{HBr}(g)} \quad (8) \text{ en general } \Delta H^\circ_f = \bar{H}^\circ_{(s,l,g)}$$

En general diremos que, el calor standard de formación ΔH°_f es la entalpía molar del compuesto con respecto a los elementos que lo componen. Entonces, "llamamos calor de formación standard a la diferencia entre las entalpías de un mol de compuesto y la de sus elementos que lo componen en las cantidades apropiadas a $298,15^\circ\text{K}$ y 1 atm. de presión".

Además se le asigna una entalpía igual a "cero", por conveniencia, a cada uno de los elementos, cuando se encuentran en el estado de agregación que les es propio, en las condiciones de $298,15^\circ\text{K}$ y 1 atmósfera de presión.

En consecuencia, si se conocen los valores de formación, ΔH°_f , de todos los compuestos y elementos que participan como reactivos o productos en una reacción química, se puede calcular el calor de reacción mediante las ecuaciones ya formuladas (1) y (3). En la tabla siguiente se dan valores para los valores standard de formación a 25°C para varios compuestos.

Volviendo al ejemplo de la reducción de óxido férrico con hidrógeno, igualando a cero las entalpías de los elementos en la ec. (8) se tiene:

$$\Delta H^\circ = 3 \bar{H}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)} - \bar{H}^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3(s)}$$

en virtud de (8) podemos poner:

$$\Delta H^\circ = 3 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, s)$$

en la tabla encontramos:

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, l) = -68,3 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) = -196,5 \text{ Kcal/mol}$$

TABLA A-1. Datos termodinámicos a 298,15° K†

Sustancia	ΔH_f° kcal/mol	ΔG_f° kcal/mol	Sustancia	$-\Delta H_f^\circ$ kcal/mol	ΔG_f° kcal/mol
Oxígeno			Nitrógeno		
O _(g)	59,159	54,994	N _(g)	85,565	81,471
O _{2(g)}	0	0	N _{2(g)}	0	0
Hidrógeno			NO _(g)	21,600	20,719
H _(g)	52,089	48,575	NO _{2(g)}	8,091	12,390
H _{2(g)}	0	0	N _{2O_(g)}	19,49	24,76
H ₂ O _(g)	-57,7979	-54,6357	N ₂ O _{4(g)}	2,309	23,491
H ₂ O _(l)	-68,3174	-56,6902	NH _{3(g)}	-11,04	-3,976
H ₂ O _{2(g)}	-31,83		N ₂ H _{4(l)}	12,05	
H ₂ O _{2(l)}	-44,84		HNO _{3(l)}	-41,404	-19,100
Flúor			NH ₄ NO _{3(s)}	-87,27	
F _(g)	18,3	14,2	NH ₄ Cl _(s)	-75,38	-48,73
F _{2(g)}	0	0	(NH ₄) ₂ SO _{4(s)}	-281,86	-215,19
HF _(g)	-64,2	-64,7	Fósforo		
Cloro			P _(g)	75,18	66,71
Cl _(g)	29,012	25,192	P _{4(g)}	13,12	5,82
Cl _{2(g)}	0	0	P ₄ O _{10(g)}	-720,0	
Cl ₂ · 8HO _{2(g)}	-564,4		PH _{3(g)}	2,21	4,36
HCl _(g)	-22,063	-22,769	H ₃ PO _{4(s)}	-306,2	
Bromo			PCl _{3(g)}	-73,22	-68,42
Br _(g)	26,71	19,69	PCl _{5(g)}	-95,35	-77,59
Br _{2(g)}	7,34	0,751	Arsénico		
Br _{2(l)}	0	0	As _(g)	60,64	50,74
HBr _(g)	-8,66	-12,72	As _(s)	0	0
Yodo			As ₂ O _{5(g)}	-218,6	-184,6
I _(g)	25,482	16,766	AsH _{3(g)}	41,0	
I _{2(g)}	14,876	4,63	H ₃ AsO _{4(s)}	-215,2	
I _{2(s)}	0	0	Antimonio		
HI _(g)	-6,20	0,31	Sb _(g)	60,8	51,1
Azufre			Sb _(s)	0	0
S _(g)	53,25	43,57	Sb ₂ O _{5(s)}	-234,4	-200,5
S _(s, romboico)	0	0	SbCl _{3(g)}	-75,2	-72,3
S _(s, monoclinico)	0,071	0,023	SbCl _{5(l)}	-104,8	
S _{8(g)}	24,1		Bismuto		
SO _{2(g)}	-70,96	-71,79	Bi _(g)	49,7	40,4
SO _{3(g)}	-94,45	-88,52	Bi _(s)	0	0
H ₂ S _(g)	-4,815	-7,892	Bi ₂ O _{3(s)}	-137,9	-118,7
H ₂ SO _{4(l)}	-193,91		Bi(OH) _{3(s)}	-169,6	

† La Tabla A-1 contiene datos termodinámicos para ciertos elementos y compuestos seleccionados. La mayoría de los datos proceden de *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, por F. D. Rossini y otros, publicada por el National Bureau of Standards. El orden seguido para los elementos (O, H, F, Cl, Br, I, S, N, etc.) es el empleado en la publicación original. Los compuestos se sitúan debajo de aquel de sus elementos que aparece último en ese orden: por ejemplo, H₂O se sitúa debajo del hidrógeno y HNO₃ debajo del nitrógeno. Los datos incluyen entalpías de formación (ΔH_f°) y potenciales químicos normales o energías libres de formación (ΔG_f°) a partir de los elementos en sus estados normales a 1 atm y 25 °C.

TABLA A-1. Datos termodinámicos a 298,15° K [Continuación]

Sustancia	ΔH_f° kcal/mol	ΔG_f° kcal/mol	Sustancia	ΔH_f° kcal/mol	ΔG_f° kcal/mol
$\text{BiCl}_{3(s)}$	-90,61	-76,23	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(s)$	-138,3	-117,6
Carbón			$\text{Sn}(\text{OH})_4(s)$	-270,5	
$\text{C}_{(g)}$	171,698	160,845	$\text{SnCl}_{2(s)}$	-83,6	
$\text{C}_{(s, \text{ diamante})}$	0,4532	0,6850	$\text{SnCl}_{4(l)}$	-130,3	-113,3
$\text{C}_{(s, \text{ grafito})}$	0	0	Plomo		
$\text{CO}_{(g)}$	-26,4157	-32,8079	$\text{Pb}_{(g)}$	46,34	38,47
$\text{CO}_{2(g)}$	-94,0518	-94,2598	$\text{Pb}_{(s)}$	0	0
$\text{CH}_{4(g)}$	-17,889	-12,140	$\text{PbO}_{(s, \text{ amarillo})}$	-52,07	-45,05
$\text{H}_2\text{CO}_{(g)}$	-27,7	-26,2	$\text{PbO}_{2(s)}$	-66,12	-52,34
$\text{HCOOH}_{(g)}$	-86,67	-80,24	$\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$	-175,6	-147,6
$\text{HCOOH}_{(l)}$	-97,8	-82,7	$\text{Pb}(\text{OH})_2(s)$	-123,0	-100,6
$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	-48,08	-38,69	$\text{PbCl}_{2(s)}$	-85,85	-75,04
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	-57,02	-39,73	$\text{PbS}_{(s)}$	-22,54	-22,15
$\text{CCl}_{4(g)}$	-25,5	-15,3	$\text{PbSO}_{4(s, \text{ II})}$	-219,50	-193,89
$\text{CCl}_{4(l)}$	-33,3	-16,4	Zinc		
$\text{COCl}_{2(g)}$	-53,30	-50,31	$\text{Zn}_{(g)}$	31,19	22,69
$\text{CH}_3\text{Cl}_{(g)}$	-19,6	-14,0	$\text{Zn}_{(s)}$	0	0
$\text{CH}_2\text{Cl}_{2(g)}$	-21,0	-14,0	$\text{ZnO}_{(s)}$	-83,17	-76,05
$\text{CHCl}_3(g)$	-24,0	-16,0	$\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$	-153,5	
$\text{CHCl}_3(l)$	-31,5	-17,1	$\text{ZnCl}_{2(s)}$	-99,40	-88,255
$\text{CS}_{2(g)}$	27,55	15,55	$\text{ZnS}_{(s, \text{ II, esfalerita})}$	-48,5	-47,4
$\text{CS}_{2(l)}$	21,0	15,2	$\text{ZnSO}_{4(s)}$	-233,88	-208,31
$\text{COS}_{(g)}$	-32,80	-40,45	Cadmio		
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(s)$	-79,634	-47,120	$\text{Cd}_{(g)}$	26,97	18,69
$\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$	54,194	50,0	$\text{Cd}_{(s)}$	0	0
$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	12,496	16,282	$\text{CdO}_{(s)}$	-60,86	-53,79
$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	-20,236	-7,860	$\text{Cd}(\text{OH})_2(s)$	-133,26	-112,46
$(\text{COOH})_2(s)$	-197,6	-166,8	$\text{CdCl}_{2(s)}$	-93,00	-81,88
$\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}$	-39,76	-31,96	$\text{CdSO}_{4(s)}$	-221,36	-195,99
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(g)}$	-12,19	-2,79	Mercurio		
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	-116,4	-93,8	$\text{Hg}_{(g)}$	14,54	-7,59
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$	-56,24	-40,30	$\text{Hg}_{(l)}$	0	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	-66,356	-41,77	$\text{Hg}_{(s)}$	-21,68	-13,990
$\text{C}_3\text{H}_8(g)$	-24,820	-5,614	$\text{HgCl}_{2(s)}$	-55,0	
$\text{C}_6\text{G}_6(g)$	19,820	30,989	$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$	-63,32	-50,350
Silicio			$\text{HgS}_{(s, \text{ rojo})}$	-13,90	-11,67
$\text{Si}_{(g)}$	88,04	77,41	$\text{HgSO}_4(s)$	-168,3	
$\text{Si}_{(s)}$	0	0	$\text{Hg}_2\text{SO}_4(s)$	-177,34	-149,12
$\text{SiO}_{2(s, \text{ cuarzo})}$	-205,4	-192,4	Cobre		
$\text{H}_2\text{SiO}_{3(s)}$	-270,7		$\text{Cu}_{(g)}$	81,52	72,04
$\text{H}_4\text{SiO}_{4(s)}$	-340,6		$\text{Cu}_{(s)}$	0	0
$\text{SiF}_4(g)$	-370,0	-360,0	$\text{CuO}_{(s)}$	-37,1	-30,4
$\text{SiC}_{(s)}$	-26,7	-26,1	$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	-39,84	-34,98
Estañ			$\text{CuCl}_{(s)}$	-32,2	-28,4
$\text{Sn}_{(g)}$	72,0	64,0	$\text{CuCl}_{2(s)}$	-49,2	
$\text{Sn}_{(s, \text{ gris})}$	-0,49	0,02	$\text{CuS}_{(s)}$	-11,6	-11,7
$\text{Sn}_{(s, \text{ blanco})}$	0	0	$\text{CuSO}_4(s)$	-184,00	-158,2
$\text{SnO}_{(s)}$	-68,4	-61,5	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	-259,00	-219,2
$\text{SnO}_{2(s)}$	-138,8	-124,2	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	-402,27	-334,6

TABLA A-1. Datos termodinámicos a 298,15° K [Continuación]

Sustancia	ΔH_f° kcal/mol	ΔG_f° *kcal/mol	Sustancia	ΔH_f° kcal/mol	ΔG_f° kcal/mol
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	-544,45	-449,3	$\text{Al}_{(s)}$	75,0	65,3
Plata			$\text{Al}_{(s)}$	0	0
$\text{Ag}_{(s)}$	69,12	59,84	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-399,09	-376,77
$\text{Ag}_{(s)}$	0	0	Magnesio		
$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	-7,306	-2,586	$\text{Mg}_{(s)}$	35,9	27,6
$\text{AgCl}_{(s)}$	-30,362	-26,224	$\text{Mg}_{(s)}$	0	0
$\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	-7,60	-9,62	$\text{MgO}_{(s)}$	-143,84	-136,13
$\text{AgNO}_{3(s)}$	-29,43	-7,69	$\text{Mg(OH)}_{2(s)}$	-221,00	-199,27
Níquel			$\text{MgCl}_{2(s)}$	-153,40	-141,57
$\text{Ni}_{(s)}$	101,61	90,77	$\text{MgSO}_{4(s)}$	-305,5	-280,5
$\text{Ni}_{(s)}$	0	0	$\text{MgCO}_{3(s)}$	-266,0	
$\text{NiO}_{(s)}$	-58,4	-51,7	Calcio		
$\text{Ni(OH)}_{2(s)}$	-128,6	-108,3	$\text{Ca}_{(s)}$	46,04	37,98
Cobalto			$\text{Ca}_{(s)}$	0	0
$\text{Co}_{(s)}$	105,0		$\text{CaO}_{(s)}$	-151,9	-144,4
$\text{Co}_{(s)}$	0	0	$\text{Ca(OH)}_{2(s)}$	-235,80	-214,33
$\text{CoO}_{(s)}$	-57,2	-51,0	$\text{CaF}_{2(s)}$	-290,3	-277,7
Hierro			$\text{CaCl}_{2(s)}$	-190,0	-179,3
$\text{Fe}_{(s)}$	96,68	85,76	$\text{CaSO}_{4(s), \text{anhidrita}}$	-342,42	-315,56
$\text{Fe}_{(s)}$	0	0	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	-483,06	-429,19
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	-196,5	-177,1	$\text{CaC}_{2(s)}$	-15,0	-16,2
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$	-267,0	-242,4	$\text{CaCO}_{3(s), \text{calcita}}$	-288,45	-269,78
$\text{Fe(OH)}_{2(s)}$	-135,8	-115,57	$\text{CaCO}_{3(s), \text{aragonito}}$	-288,49	-269,53
$\text{Fe(OH)}_{3(s)}$	-197,0		Bario		
$\text{Fe}_3\text{C}_{(s)}$	5,0	3,5	$\text{Ba}_{(s)}$	41,96	34,60
Manganeso			$\text{Ba}_{(s)}$	0	0
$\text{Mn}_{(s)}$	68,34	58,23	$\text{BaO}_{(s)}$	-133,4	-126,3
$\text{Mn}_{(s)}$	0	0	$\text{Ba(OH)}_{2(s)}$	-226,2	
$\text{MnO}_{(s)}$	-92,0	-86,8	$\text{BaCl}_{2(s)}$	-205,56	-193,8
$\text{MnO}_{2(s)}$	-124,5	-111,4	$\text{BaSO}_{4(s)}$	-350,2	-323,4
Cromo			$\text{BaCO}_{3(s)}$	-291,3	-272,2
$\text{Cr}_{(s)}$	80,5	69,8	Litio		
$\text{Cr}_{(s)}$	0	0	$\text{Li}_{(s)}$	37,07	29,19
$\text{CrO}_{3(s)}$	-138,4		$\text{Li}_{(s)}$	0	0
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	-269,7	-250,2	$\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$	-142,4	
Tungsteno			$\text{LiOH}_{(s)}$	-116,45	-106,1
$\text{W}_{(s)}$	201,6	191,6	Sodio		
$\text{W}_{(s)}$	0	0	$\text{Na}_{(s)}$	25,98	18,67
$\text{WO}_{3(s)}$	-200,84	-182,47	$\text{Na}_{(s)}$	0	0
Titanio			$\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$	-99,4	-90,0
$\text{Ti}_{(s)}$	112,0	101,0	$\text{NaOH}_{(s)}$	-101,99	
$\text{Ti}_{(s)}$	0	0	$\text{Na}_2\text{O}_{2(s)}$	-120,6	
$\text{TiO}_{2(s), \text{rutilo}}$	-218,0	-203,8	$\text{NaF}_{(s)}$	-136,0	-129,3
Boro			$\text{NaCl}_{(s)}$	-98,232	-91,785
$\text{B}_{(s)}$	97,2	86,7	$\text{NaBr}_{(s)}$	-86,030	
$\text{B}_{(s)}$	0	0	$\text{NaI}_{(s)}$	-68,84	
$\text{B}_2\text{O}_{3(s)}$	-302,0	-283,0	$\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$	-260,6	-239,5
$\text{H}_3\text{BO}_{3(s)}$	-260,2	-230,2	$\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$	-330,90	-302,78
Aluminio			$\text{NaNO}_{3(s)}$	-111,54	-87,45

TABLA A-1. Datos termodinámicos a 298,15° K [Continuación]

Sustancia	ΔH_f° kcal/mol	ΔG_f° kcal/mol	Sustancia	ΔH_f° kcal/mol	ΔG_f° kcal/mol
$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$	-270,3	-250,4	$\text{KClO}_{3(s)}$	-93,50	-69,29
$\text{NaHCO}_{3(s)}$	-226,5	-203,6	$\text{KClO}_{4(s)}$	-103,6	-72,7
Potasio			$\text{KBr}_{(s)}$	-93,73	-90,63
$\text{K}_{(s)}$	21,51	14,62	$\text{KI}_{(s)}$	-78,31	-77,03
$\text{K}_{(s)}$	0	0	$\text{K}_2\text{SO}_{4(s, li)}$	-342,66	-314,62
$\text{K}_2\text{O}_{(s)}$	-86,4		$\text{KNO}_{3(s)}$	-117,76	-93,96
$\text{KOH}_{(s)}$	-101,78		$\text{KMnO}_{4(s)}$	-194,4	-170,6
$\text{KF}_{(s)}$	-134,46	-127,42	$\text{K}_2\text{CO}_{3(s)}$	-273,93	
$\text{KCl}_{(s)}$	-104,175	-97,592			

TABLA A-2. Calores normales de formación a 25° C en calorías por mol†

Sustancia	Fórmula	Estado	$\Delta H_f^\circ_{298}$
Parafinas normales:			
n-Butano	C_4H_{10}	g	-30.150
n-Pentano	C_5H_{12}	g	-35.000
n-Hexano	C_6H_{14}	g	-39.960
Incremento por átomo de C sobre C_6		g	-4.925
Monoolefinas (1-alcenos):			
Propileno	C_3H_6	g	4.879
1-Buteno	C_4H_8	g	-30
1-Penteno	C_5H_{10}	g	-5.000
1-Hexeno	C_6H_{12}	g	-9.960
Incremento por átomo de C sobre C_6		g	-4.925
Compuestos orgánicos diversos:			
Benceno	C_6H_6	g	19.820
Benceno	C_6H_6	l	-11.720
1,3-Butadieno	C_4H_6	g	26.330
Ciclohexano	C_6H_{12}	g	-29.430
Ciclohexano	C_6H_{12}	l	-37.340
Etilbenceno	C_8H_{10}	g	7.120
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	l	-108.580
Metilciclohexano	C_7H_{14}	g	-36.990
Metilciclohexano	C_7H_{14}	l	-45.450
Estireno	C_8H_8	g	35.220
Tolueno	C_7H_8	g	11.950
Tolueno	C_7H_8	l	2.870

† Seleccionada de F. D. Rossini y otros, «Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds», A. P. I. Proj. 44, Instituto Tecnológico Carnegie, Pittsburgh, 1953.

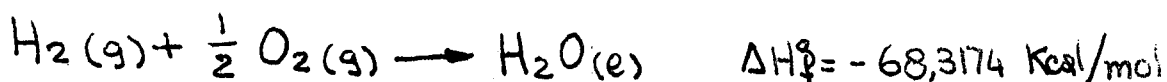
de modo que:

$$\Delta H^{\circ} = 3(-68,3) - (-196,5) = -8,4 \text{ Kcal}$$

Donde el signo (-) indica que el sistema pierde calor, o, lo que es lo mismo decir, que es una reacción exotérmica.

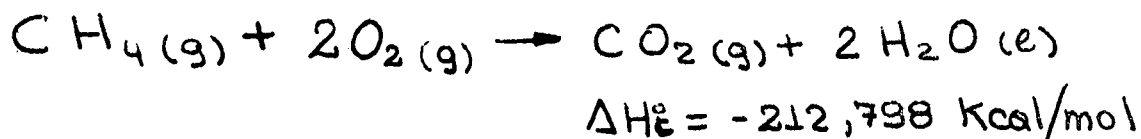
LA DETERMINACION DE LOS CALORES DE FORMACION

En algunos casos es posible determinar directamente el calor de formación de un compuesto realizando la reacción de formación en un calorímetro y midiendo los efectos calóricos que se producen. Dos ejemplos importantes son



Estas reacciones se pueden efectuar fácilmente en un calorímetro; las reacciones se producen en forma total y se pueden establecer fácilmente condiciones para que se forme un solo producto. Debido a la importancia de estas dos reacciones, los valores de ΔH_f° se han determinado con bastante exactitud.

Lamentablemente, en la práctica, no se ha podido medir el calor de formación para todos los compuestos químicos sino para un número muy limitado; ello implica que, para aquellos compuestos cuyo calor de formación no puede ser medido experimentalmente, debemos encontrarlo mediante una vía indirecta donde el compuesto en cuestión interviene en una reacción completa cuyo calor puede ser medido experimentalmente. Esta reacción es común a una gran variedad de sustancias, y es la reacción de combustión. Utilizando el metano como ejemplo, tenemos:



entonces

$$\Delta H_c^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4, \text{g})$$

por lo tanto

$$-\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta H_c^{\circ} - \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) - 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

pero como los calores de formación del agua y de dióxido de carbono ya son conocidos, podemos reemplazar

$$\begin{aligned} -\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) &= -212,798 - 2(-68,3174) - (-94,0518) = \\ &= 17,889 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

o también

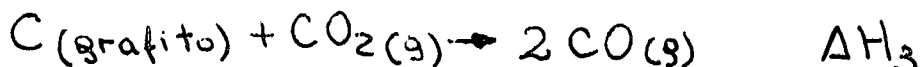
$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -17,889 \text{ Kcal/mol}$$

Vemos entonces que es necesario, en ocasiones, recurrir a la medición del calor de reacción en reacciones donde interviene el compuesto cuyo calor de formación se desea saber.

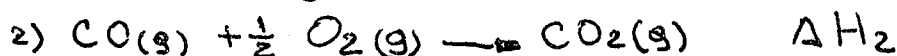
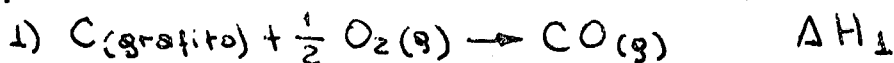
SECUENCIA DE REACCIONES: LEY DE HESS

Dado que la entalpía es una función de estado, su cambio, ΔH , que acompaña a la transformación de reactivos en productos mediante una reacción química, será independiente del camino seguido por la reacción, y sólo importa el estado final e inicial del sistema reactivo. Dicho en otras palabras, podremos transformar reactivos en productos en una sola reacción química, o en una secuencia de reacciones químicas, pero el cambio de entalpía (o calor de reacción) será uno y sólo uno si en ambos caminos el estado inicial y final coinciden. Esta regla, que es una consecuencia de la primera ley de la Termodinámica, se la conoció originalmente como "Ley de Hess". Veamos el siguiente ejemplo:

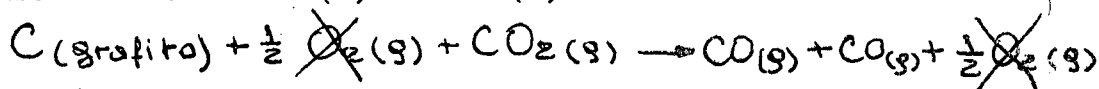
Deseamos conocer el calor de reacción para la reacción:



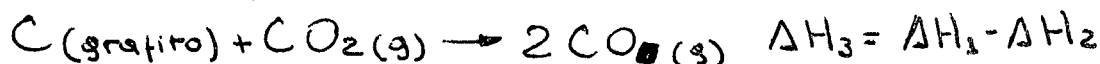
y conocemos:



Si restamos la reacción (2) de la (1) obtenemos:



simplificando:



que es lo que queríamos encontrar..

CALORES DE REACCION A VOLUMEN CONSTANTE

Por lo general, los calores de combustión se determinan quemando la sustancia problema (una pequeña cantidad) en una bomba calorimétrica (volumen constante) en una atmósfera de oxígeno. Debe tenerse en cuenta, entonces, que el calor medido no es ΔH sino ΔU .

La diferencia entre ΔH y ΔU para una reacción depende de la variación de volumen que se produce cuando la reacción transcurre a presión constante. Si tanto los reactivos como los productos son sólidos o líquidos, la variación de volumen durante la reacción ha de ser muy pequeña. Consideremos, como ejemplo, 1 mol de sustancia en el estado condensado con un volumen aproximado de 200 cm³, y que produce un producto también condensado, con una variación de volumen del 10% (exagerado). A la presión de 1 atm. (condiciones estandard) el término $\Delta(PV)$ correspondiente a esta variación de volumen será:

$$\Delta(PV) = 1 \times (\pm 20) = \pm 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} = 0,4 \text{ cal}$$

o sea que, en el sistema considerado, la variación de entalpía ΔH será superior o inferior a la variación de energía interna ΔU en 0,4 calorías; este valor es, a efectos prácticos, despreciable. Concluimos que, en reacciones que involucren sustancias en fases condensadas únicamente, $\Delta H \cong \Delta U$. Si en la reacción intervienen gases, $\Delta(PV)$ adquiere un valor apreciable, entonces ΔH y ΔU difieren notablemente. Supongamos que en la reacción se produce un total de Δn moles de gas. Con la precisión de la ley de los gases ideales, y despreciando los volúmenes de las fases condensadas presentes, el término $\Delta(PV)$ será mayor para los productos de reacción en la cantidad:

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = \Delta n RT$$

entonces

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n RT \quad (8)$$

téngase en cuenta que Δn puede ser negativo o positivo, en consecuencia ΔH puede ser menor o mayor que ΔU .

DEPENDENCIA DEL CALOR DE REACCION CON LA TEMPERATURA

Según la ec. (1) el calor de reacción estandar estará dado por la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum_P n_P \bar{H}_P^\circ - \sum_R n_R \bar{H}_R^\circ \quad (9)$$

Para encontrar la dependencia del calor de reacción con la temperatura, derivamos la (9) respecto de T:

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \sum_P n_P \frac{d\bar{H}_P^\circ}{dT} - \sum_R n_R \frac{d\bar{H}_R^\circ}{dT} \quad (10)$$

pero:

$$\frac{d\bar{H}_P^\circ}{dT} = C_{P,P}^\circ, \text{ y } \frac{d\bar{H}_R^\circ}{dT} = C_{P,R}^\circ$$

entonces

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \sum_P n_P \bar{C}_{P,P}^\circ - \sum_R n_R \bar{C}_{P,R}^\circ = \Delta C_P \quad (11)$$

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta C_P \quad (12)$$

$$\text{donde } \Delta C_P = \sum_P n_P C_{P,P}^\circ - \sum_R n_R C_{P,R}^\circ \quad (13)$$

Tengamos presente que $\bar{H}_P^\circ$, $\bar{H}_R^\circ$ y por lo tanto ΔH° son funciones de la temperatura solamente, ya que al estar en sus estados estandar $P=1$ atm, por lo tanto las derivadas anteriores son derivadas ordinarias, y no derivadas parciales.

La expresión (12) es la conocida ec. de Kirchof, y ella nos permite, por integración, calcular el calor de reacción a otra temperatura, siempre y cuando disponga de los datos de calores específicos para los reactivos y productos, y un valor para el calor de reacción a una temperatura conocida. La integración de (12) dará:

$$\int_{T_0}^T d(\Delta H^\circ) = \int_{T_0}^T \Delta C_P^\circ dT$$

que resultará:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (14)$$

Si alguna de las sustancias, producto o reactivo, sufre un cambio de estado de agregación durante el transcurso de la reacción, debe incluirse en (14) el correspondiente cambio de entalpía.

Dado que, en general, los calores específicos pueden expresarse mediante expresiones de la forma:

$$C_p^\circ = a + bT + cT^2$$

resultará que:

$$\Delta C_p^\circ = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (15)$$

donde $\Delta a = \sum_P n_P a_P - \sum_R n_R a_R$

$$\Delta b = \sum_P n_P b_P - \sum_R n_R b_R \quad (16)$$

y $\Delta c = \sum_P n_P c_P - \sum_R n_R c_R$

Poniendo (15) en (14) e integrando, resulta:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \Delta a(T - T_0) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (17)$$

que es la expresión buscada para el cálculo de ΔH_T° .

Hay reacciones que por su rapidez pueden considerarse, en primera aproximación, como adiabáticas. En esta categoría entran las reacciones de quemado de combustibles en el aire, las reacciones aluminotérmicas, etc. en estas condiciones, $Q = \Delta H_T^\circ = 0$, o sea no hay intercambio de calor con el medio externo, y todo el calor desarrollado por la reacción se utiliza en calentar tanto productos como reactivos. O sea:

$$\Delta H_T^\circ = 0 = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T^p} \Delta C_p^\circ dT \quad (18)$$

entonces:

$$-\Delta H_{T_0}^{\circ} = \int_{T_0}^{T_R} \Delta C_p^{\circ} dT \quad (19)$$

expresión que nos permite calcular la temperatura final alcanzada, que es, generalmente, la incógnita buscada en estos sistemas.

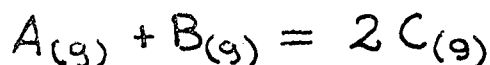
EQUILIBRIO QUIMICO EN SISTEMAS GASEOSOS

Ya vimos que, dado que en un gas perfecto no hay fuerzas de interacción molecular, no esperamos cambios térmicos cuando dos o más gases perfectos son mezclados; este es, en la realidad, un caso extremo de todas las posibles situaciones que podemos esperar. En el otro extremo se presenta la situación en que las moléculas gaseosas muestran una marcada afinidad con otras moléculas de la mezcla. Por ejemplo cuando se mezclan hidrógeno H_2 con oxígeno O_2 en presencia de un catalizador adecuado, el calor puesto en juego es de una magnitud considerable. Este sistema puede ser tratado termodinámicamente suponiendo que el H_2 y el O_2 han reaccionado, en cierto grado, para producir una nueva sustancia, el H_2O . En este caso, el estado de equilibrio, a una dada temperatura, puede ser descrito en términos de fugacidades de las tres especies H_2 , O_2 y H_2O , en el sistema.

Sabemos ya que a presión y temperatura constantes, nuestro sistema estará en equilibrio cuando su energía libre sea mínima. Si los gases inicialmente presentes en el sistema reaccionan para formar diferentes productos, el cambio total de energía libre del sistema estará formado por dos contribuciones; una debido al cambio de energía libre asociado con la reacción química, y otro debido a contribución debido al mezclado de los productos que se forman con los reactivos remanentes. El conocimiento del cambio de la energía libre total con la composición, en los rangos que van desde los reactivos puros sin mezclar hasta los productos puros sin mezclar, nos permite determinar el estado de equilibrio de cualquier sistema de gases reactivos. Esta determinación se ve facilitada mediante la introducción de la constante de equilibrio para la reacción, y veremos que la relación entre esta constante y la energía libre standard de reacción es una de las más útiles en la termodinámica de las reacciones químicas.

Consideremos, como caso, general, la siguiente reacción

gaseosa:



que transcurre a presión y temperatura constante. En cualquier intento de la reacción, la energía libre del sistema estará dada por:

$$G = n_A \hat{G}_A + n_B \hat{G}_B + n_C \hat{G}_C \quad (20)$$

donde n_A, n_B y n_C son los números de moles de A, B y C, respectivamente, y $\hat{G}_A, \hat{G}_B$ y $\hat{G}_C$ son sus energías libres molares parciales de A, B y C en la mezcla gaseosa.

Nuestro problema consiste en determinar los valores de n_A, n_B y n_C que minimizan el valor de G en la ec. (20), ya que éste mínimo nos determina el estado de equilibrio del sistema a P y T constantes. O sea que, una vez que la reacción química avanzó hasta el equilibrio (mínimo de energía libre en el sistema), la misma cesa y no se produce una posterior variación en el N° de moles de cada especie A, B y C del sistema. La ec. estequiométrica nos permite expresar el N° de moles de cualquier especie presente en cualquier instante en términos del N° de moles de una cualquiera de las especies presentes reactivas. Si comenzamos con 1 mol de A, y 1 mol de B, y dado que un átomo de A reacciona con 1 de B para dar 2 de C, tendremos que en cualquier instante:

$$\left. \begin{aligned} n_A &= n_B \\ n_C &= 2(1 - n_A) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} n_T &= n_A + n_B + 2(1 - n_A) = 2 \\ x_A &= \frac{n_A}{2}, \quad x_B = \frac{n_A}{2} \quad y \quad x_C = \frac{2(1 - n_A)}{2} \end{aligned}$$

entonces la (20) quedará:

$$G = n_A (\hat{G}_A + \hat{G}_B) + 2(1 - n_A) \hat{G}_C \quad (21)$$

pero, sabemos que:

$$\hat{G}_A = \hat{G}_A^\circ + RT \ln a_A = \hat{G}_A^\circ + RT \ln \frac{\hat{p}_A}{p_A^\circ}$$

por la regla de Lewis y Randall; mezcla ideal:

$$\hat{p}_A = x_A p_A$$

entonces:

$$\hat{G}_A = \hat{G}_A^\circ + RT \ln x_A \frac{p_A}{p_A^\circ} = \hat{G}_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ} + RT \ln x_A \quad (22)$$

haciendo lo mismo para B y C, y luego reemplazando en (21) tendremos:

$$G = n_A(\bar{G}_A^\circ + \bar{G}_B^\circ - 2\bar{G}_C^\circ) + 2\bar{G}_C^\circ + RT \left[n_A \ln \frac{f_A}{f_A^\circ} + n_B \ln \frac{f_B}{f_B^\circ} + 2(1-n_A) \ln \frac{f_C}{f_C^\circ} \right] + 2RT \left[n_A \ln \chi_A + (1-n_A) \ln(1-n_A) \right] \quad (23)$$

si la reacción se lleva a cabo a $P=1$ atm, podemos poner:

$$f_A = f_B = f_C = 1 \text{ atm} = f_A^\circ = f_B^\circ = f_C^\circ \quad (24)$$

además:

$$-\Delta G^\circ = \bar{G}_A^\circ + \bar{G}_B^\circ - 2\bar{G}_C^\circ \quad (25)$$

si reemplazamos (24) y (25) en (23) resultará:

$$G - 2\bar{G}_C^\circ = n_A(-\Delta G^\circ) + 2RT \left[n_A \ln \left(\frac{n_A}{2} \right) + (1-n_A) \ln(1-n_A) \right] \quad (26)$$

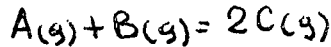
donde ΔG° es la "cambio standard de energía libre" para la reacción a la temperatura T. El "cambio de energía libre standard", ΔG° , para cualquier reacción resulta de la diferencia entre la suma de las energías libres de los productos y la suma de las energías libres de los reactivos todos en sus estados standard, y cada uno de ellos multiplicado por sus respectivos coeficientes estequiométricos. En el caso presente ΔG° es la diferencia de energía libre entre 2 moles de C a 1 atm de presión y a la temperatura T, y 1 mol de A y 1 mol de B a 1 atm de presión y a la temperatura T.

El primer miembro de la ec. (26) es la diferencia entre la energía libre del sistema en un instante dado de la reacción, y la energía libre del sistema cuando él está constituido por 2 moles del producto C. Esta diferencia de energías libres está compuesta por dos términos:

- I El cambio de energía libre debido a la reacción, o sea, debido a la desaparición de los reactantes A y B, y la aparición de los productos C. Este término está dado por el primer término del segundo miembro $n_A(-\Delta G^\circ)$
- II La disminución de energía libre debido a la mezcla de los gases, dada por el segundo término del segundo miembro

$$2RT \left[n_A \ln \frac{n_A}{2} + (1-n_A) \ln(1-n_A) \right]$$

En la siguiente figura se representa ΔG para la reacción



a $500^\circ K$ y 1 atm de presión. Para ello fijamos

$$\Delta G_{500}^\circ = -1000 \text{ cal}$$

por otro lado fijamos que

$$(\bar{G}_A^\circ + \bar{G}_B^\circ) = 0$$

luego resulta

$$\begin{aligned} \text{de } \Delta G^\circ &= 2\bar{G}_C^\circ - \bar{G}_A^\circ - \bar{G}_B^\circ = \\ &= 2\bar{G}_C^\circ = -1000 \text{ cal} \end{aligned}$$

En la figura la ordenada G representa la diferencia entre la energía libre del sistema en un instante dado, y la energía libre del sistema formado por 1 mol de A y 1 mol de B sin mezclar, entonces el punto L, donde

$$n_A = n_B = 1$$

antes de la mezcla,

está ubicado en $\Delta G^\circ = 0$ y el punto Q, $n_C = 2$ está ubicado en $\Delta G^\circ = -1000 \text{ cal}$. El punto M representa la energía libre de mezclado de 1 mol de A y 1 mol de B antes del comienzo de la reacción química entre A y B.

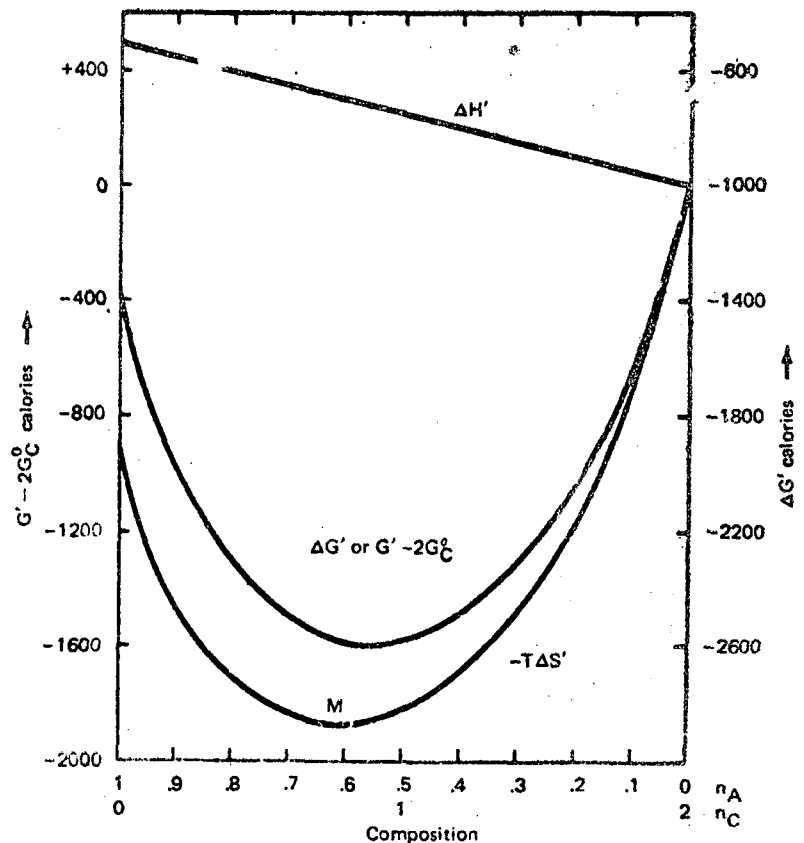


Fig. 9.2. The variations at $500^\circ K$ of $\Delta H'$, $T\Delta S'$ and $\Delta G'$ with the extent of reaction $A(g) + B(g) = 2C(g)$ for which $\Delta G^\circ = -500 - T$.

La disminución de la energía libre debido a la mezcla de 1 mol de A y 1 mol de B, $[\Delta G(L \rightarrow M)]$ estará dado por:

$$\begin{aligned} \Delta G(L \rightarrow M) &= \sum_{i=1}^C n_i RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = RT \left[n_A \ln \frac{\hat{f}_A}{f_A^\circ} + n_B \ln \frac{\hat{f}_B}{f_B^\circ} \right] = \\ &= RT \left[n_A \ln \frac{x_A p_A^\circ}{f_A^\circ} + n_B \ln \frac{x_B p_B^\circ}{f_B^\circ} \right] = \end{aligned} \quad (27)$$

$$= RT [n_A \ln 1 + n_B \ln x_B] \quad f_A^\circ = f_B^\circ = 1 \text{ atm}$$

antes de la mezcla

$$n_A = n_B = 1 \quad \therefore n_A + n_B = 2 \quad X_A = \frac{1}{2}, \quad X_B = \frac{1}{2}$$

entonces:

$$\Delta G(L \rightarrow M) = 2,303 \times 1,986 \times 500 \times 2 \times \log 0,5 = -1376 \text{ cal}$$

y este valor (-1376 calorías) es el valor del segundo término del segundo miembro de la ec. (26) antes de iniciar la reacción. Luego como $n_A = n_B = 1$

$$G' - 2\bar{G}_c^0 = n_A(-\Delta G^0) + 2RT \left[n_A \ln \frac{n_A}{2} + (1 - n_A) \ln(1 - n_A) \right]$$

reemplazando:

$$G' + 1000 = 1 \times 1000 - 1376 \Rightarrow G' = 1376 \text{ cal} = \Delta G'$$

La curva I de la figura anterior representa la variación de G' con n_A , y se obtuvo sumando la curva II (obtenida mediante el término $n_A(-\Delta G^0)$ de la ec. (26) que representa la disminución de energía libre debido a la reacción química) y la curva III (obtenida mediante el término $2RT \left[n_A \ln \frac{n_A}{2} + (1 - n_A) \ln(1 - n_A) \right]$ de la ec. (26) que nos da la disminución de energía libre debido a la mezcla de los gases).

Como se puede demostrar fácilmente, la magnitud con que la reacción química contribuye a la disminución de la energía libre del sistema varía linealmente con el incremento de n_c (curva II), en tanto que la contribución debida al mezclado de los gases (curva III) pasa por un mínimo para la composición R. La contribución de ambos efectos desplaza el mínimo de la curva I de energía libre al punto S. El punto S representa entonces el estado de mínima energía libre para el sistema, y corresponde por lo tanto al estado de equilibrio.

El mínimo de la curva I puede hallarse mediante el criterio matemático de mínimo:

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_A} \right)_{T,P} = 0 \quad (28)$$

y como:

$$G' = n_A \hat{G}_A + n_A \hat{G}_B + 2(1 - n_A) \hat{G}_c$$

resulta:

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_A} \right)_{T,P} = \hat{G}_A + \hat{G}_B - 2\hat{G}_c = 0 \quad (29)$$

don lo que la reacción estará en equilibrio cuando:

$$\hat{G}_A + \hat{G}_B = 2 \hat{G}_C \quad (30)$$

pero $\hat{G}_A = \bar{G}_A^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_A}{f_A^\circ}$

y lo mismo para B y C

entonces:

$$\bar{G}_A^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_A}{f_A^\circ} + \bar{G}_B^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_B}{f_B^\circ} = 2 \bar{G}_C^\circ + 2 RT \ln \frac{\hat{f}_C}{f_C^\circ} \quad (31)$$

reagrupando resulta:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{\frac{\hat{f}_C^2}{f_C^{\circ 2}}}{\frac{\hat{f}_A}{f_A^\circ} \frac{\hat{f}_B}{f_B^\circ}} = -RT \ln \frac{K_f}{K_f^\circ} \quad (32)$$

en nuestro caso particular

además $f_A^\circ = f_B^\circ = f_C^\circ = 1 \text{ atm} \Rightarrow K_f^\circ = 1$

entonces: $\hat{f}_A = P_A, \hat{f}_B = P_B \text{ y } \hat{f}_C = P_C$

$$K_f = K_p = \left(\frac{P_C^2}{P_A P_B} \right)_{eq} \quad (33)$$

Vemos entonces que si tenemos comportamiento ideal para el gas y la mezcla, la (32) se reduce a:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (34)$$

En nuestro sistema particular tendremos:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{1000}{4,575 \times 500} = 0,437$$

entonces

$$K_p = 2,74$$

pero

$$K_p = \frac{P_C^2}{P_A P_B} = \frac{x_C^2 P^2}{x_A x_B P^2} = \frac{x_C^2}{x_A x_B} = \frac{(1-n_A)^2}{n_A^2/4}$$

de donde:

$$n_A = 0,547$$

O sea que el equilibrio químico se logra cuando $n_A = n_B = 0,547$ y $n_C = 2 - 2 \times 0,547 = 0,906$ o sea cuando la reacción transcurrió en un 45,3%. Como se aprecia en la figura anterior el mínimo de la curva I de energía libre corresponde a $n_A = 0,547$. Si la variación de energía libre estandard para la reacción fuera cero, no tendríamos contribución por reacción química a $\Delta G'$, y entonces la variación de energía libre $\Delta G'$ en función de n_A estará dada por la curva III, y entonces éste correspondería a la composición del punto R en la fig. anterior.

Luego, si $\Delta G^\circ_{500} = 0$ tendré que por (34) $K_p = 1$

o sea:
$$1 = \frac{4(1-n_A)^2}{n_A^2} \rightarrow n_A = 0,67 = \frac{2}{3}$$

En la fig. observamos que el punto R corresponde al equilibrio químico, en esas condiciones, la composición es

$$n_A = n_B = n_C = \frac{2}{3}$$

o sea, cuando las tres especies están en igual cantidad.

El punto S de la fig. anterior es el único que pertenece a un plano de equilibrio en un diagrama P-T-composición, para las condiciones $T=500^\circ\text{K}$ y $P=1 \text{ atm}$. Si alteramos P y/o T, la composición de equilibrio de nuestro sistema se moverá en el plano de equilibrio del diagrama P-T composición.

Es de interés determinar los efectos de la presión y la temperatura sobre la composición de equilibrio del sistema.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESION SOBRE LA COMPOSICION DE EQUILIBRIO

La posición del mínimo de la curva I de la fig. anterior está determinada por la diferencia LM y NQ. La longitud LM nos representa la disminución de energía libre del sistema debido al mezclado de A y B, antes de que ellos reaccionen, y la longitud NQ al cambio de energía libre estandard ΔG° para la reacción. Ambas longitudes, LM y NQ, dependen de la temperatura, ya que $LM = 2n_A RT \ln(n_A/2)$ y $NQ = \Delta G^\circ$. El efecto de la temperatura sobre la posición del mínimo de la curva I, y entonces sobre la constante de equilibrio, se refleja a través de las variaciones de LM y NQ. Para unos reactivos especificados, LM aumenta linealmente con la temperatura; en tanto que la variación de NQ con la temperatura lo determina el signo y magnitud del cambio de entropía estandard de la reacción, ya que:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^\circ$$

En el caso que $\Delta S^\circ < 0$, un incremento de T produce un aumento de LM y una disminución de NQ . Entonces, el mínimo de la curva se desplaza hacia la izquierda, indicando que K_p disminuye con el aumento de T .

La variación cuantitativa de K_p con la temperatura puede ser obtenido mediante la expresión:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad (35)$$

ya que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ luego

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (36)$$

Esta es la ec. de Van't Hoff, que indica que el efecto de la temperatura sobre K_p queda determinado por el signo y magnitud de ΔH° de la reacción. Si $\Delta H > 0$, K_p aumenta al aumentar la temperatura, e inversamente, si $\Delta H < 0$, K_p disminuye al aumentar T . La integración de (36) puede efectuarse si ponemos ΔH° en función de la temperatura:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 \quad (37)$$

reemplazando en (36) e integrando tenemos:

$$\ln K_p = I - \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c T^2}{6R} \quad (38)$$

y la variación con T de la energía libre estandar puede obtenerse combinando la expresión $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ con (38), obteniéndose

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0^\circ - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - CT \quad (39)$$

donde

$$C = IR$$

para un sistema en reacción formado por gases perfectos, tenemos que su constante de equilibrio K_p se relaciona con la variación de energía libre standard ΔG° mediante la expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (40)$$

como las energías libres standard que determinan ΔG° , fueron definidas en el estado standard de $P=1$ atm y a la temperatura del sistema, resulta que ΔG° es independiente de la presión, con lo que resulta que K_p es también independiente de la presión.

Para una reacción de tipo general, de la forma



K_p vale:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{X_A^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} \times \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_x P^{(c+d)-a-b} \quad (41)$$

$$= K_x P^{\Delta n} \quad \text{donde } \Delta n = c+d-a-b$$

Si $\Delta n > 0$, un aumento de P hará que K_x disminuya para que K_p se mantenga constante. Si $\Delta n < 0$, un aumento de P hará que K_x aumente para que K_p sea constante. Si $\Delta n = 0$ es de esperar que la variación de P no influya sobre K_x .

De la expresión (40) también se puede apreciar claramente que, dado ΔG° standard varía solamente con la temperatura (ya que $P=1$ atm), K_p dependerá únicamente de la temperatura, y la manera como depende con la temperatura la expresa la ec. (38). En el gráfico adjunto se muestra la dependencia de K_a con la temperatura para diferentes reacciones químicas.

EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS CON FASES CONDENSADAS Y GASEOSA

Quisiéramos saber ahora cómo se cambia la expresión para la constante de equilibrio cuando en la reacción participan productos o reactivos en fase sólida o líquida. En una gran cantidad de reacciones de interés práctico, como son la oxidación de un metal con oxígeno, la reducción de un óxido con

hidrógeno, las fases condensadas (metales y óxidos) pueden considerarse que se encuentran químicamente puros.

Es de interés práctico conocer cual es la máxima presión de O_2 (oxígeno) o H_2O (agua) que puede tolerar un metal sin que éste sufra oxidación, a una dada temperatura.

En estos sistemas, las condiciones de equilibrio total queda determinada por el cumplimiento de dos equilibrios parciales: I. equilibrio físico entre las distintas fases que componen el sistema y II. equilibrio químico que se establece entre productos y reactivos sobre todas las fases. Veamos de explicarlo mediante un ejemplo:



la variación de energía libre durante el transcurso de la reacción será

$$\Delta G = 2\hat{G}_{Cu_2O(s)} - \hat{G}_{O_2(g)} - 4\hat{G}_{Cu(s)} \quad (43)$$

pero

$$\hat{G}_i = \hat{G}_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (44)$$

donde

$\hat{f}_i$ = fugacidad parcial del componente i en la mezcla reactiva
 f_i° = fugacidad en el estado normal del componente i , este estado normal será: 1 atm y T del sistema para gases puros; y el componente puro a la P y T del sistema para las fases condensadas.

entonces:

(45)

$$\Delta G = 2\hat{G}_{Cu_2O(s)} + 2RT \ln \frac{\hat{f}_{Cu_2O}}{f_{Cu_2O}^\circ} - \hat{G}_{O_2(g)}^\circ - RT \ln \frac{\hat{f}_{O_2(g)}}{f_{O_2(g)}^\circ} - 4\hat{G}_{Cu(s)}^\circ - 4RT \ln \frac{\hat{f}_{Cu}}{f_{Cu}^\circ}$$

pero como los sólidos Cu_2O y Cu participan en la reacción al estado puro. Luego:

$$\hat{f}_{Cu} = f_{Cu}^\circ \quad y \quad \hat{f}_{Cu_2O} = f_{Cu_2O}^\circ$$

pero como

$$a_{Cu} = \frac{\hat{f}_{Cu}}{f_{Cu}^\circ} = 1 \quad y \quad a_{Cu_2O} = \frac{\hat{f}_{Cu_2O}}{f_{Cu_2O}^\circ} = 1 \quad (46)$$

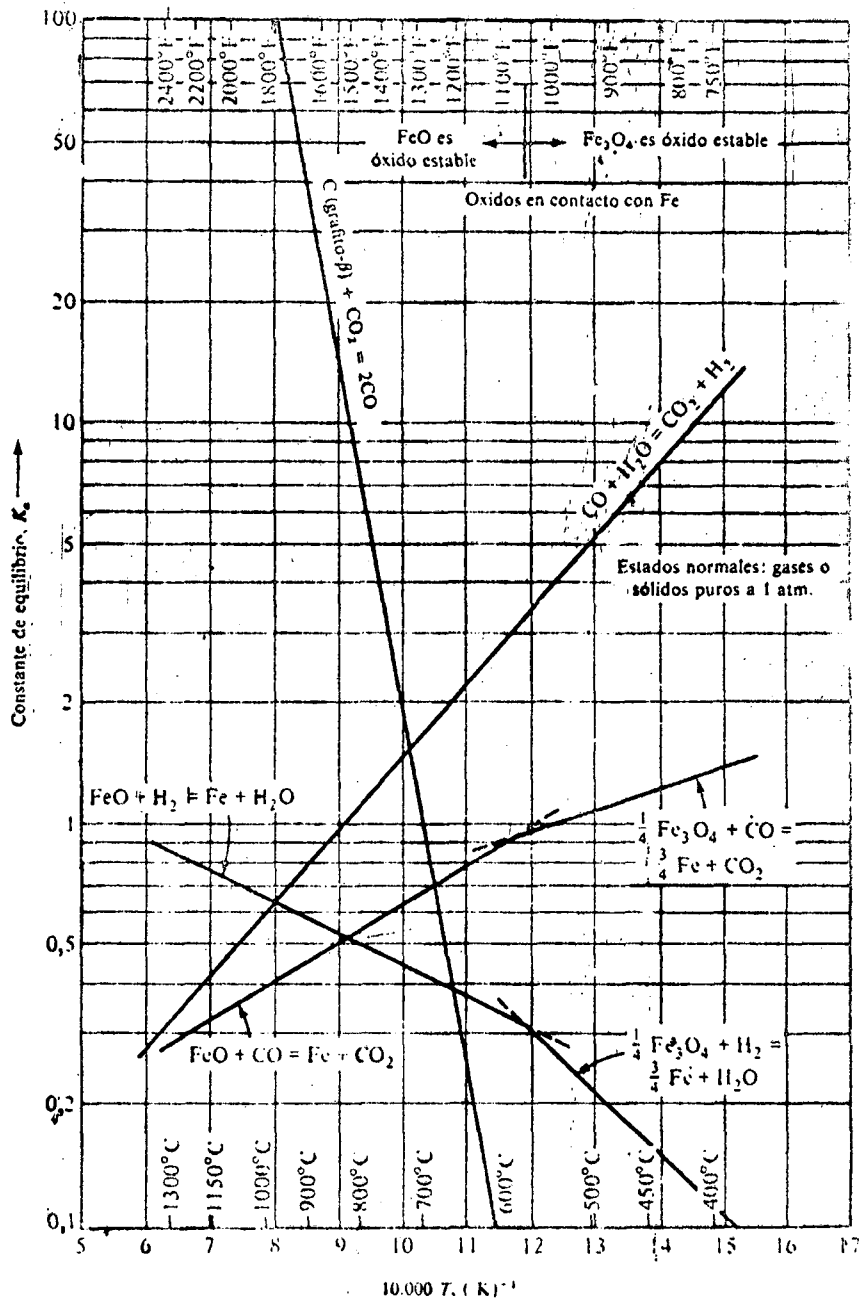


Fig. A-14. Constantes de equilibrio de la reducción de óxidos de hierro y dióxido de carbono. (De W. K. Lewis, *Industrial Stoichiometry*, 2.^a ed., McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1954.)

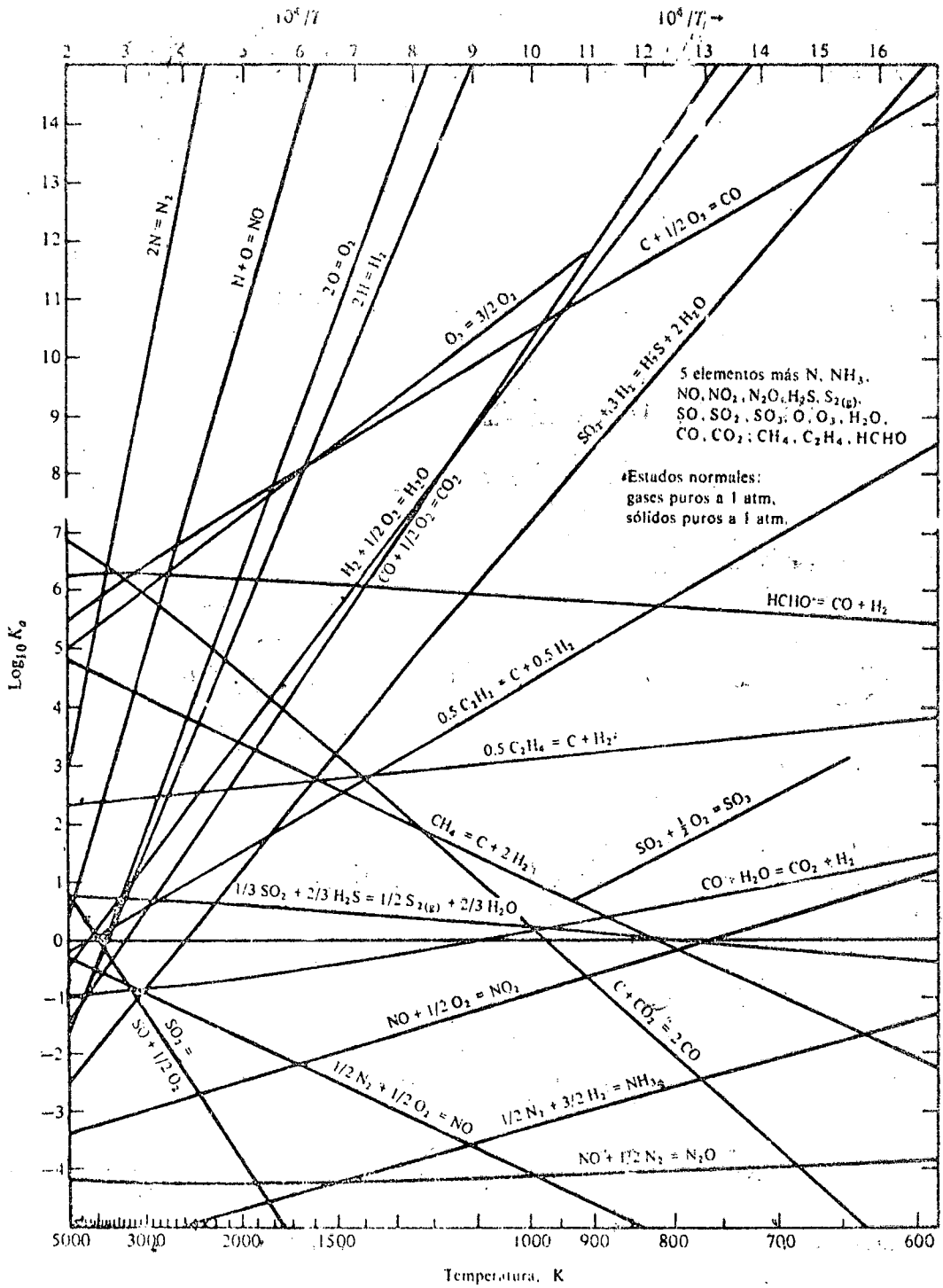


Fig. A-13. Constantes de equilibrio relacionadas con la combustión. (Cortesía del Prof. H. C. Hotel, del Instituto Tecnológico de Massachusetts.)

con lo que (45) queda:

$$\Delta G = 2\bar{G}_{\text{Cu}_2\text{O}(s)} - \bar{G}_{\text{O}_2(g)} - 4\bar{G}_{\text{Cu}} - RT \ln \frac{\hat{p}_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \quad (47)$$

$$= \Delta G^\circ - RT \ln \frac{\hat{p}_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \quad (48)$$

cuando llegamos al equilibrio tenemos $\Delta G^\circ = -RT \ln K_f$
con lo que (48) queda

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^0}{\hat{p}_{\text{O}_2}} \quad (49)$$

y

$$K_f = \frac{p_{\text{O}_2}^0}{\hat{p}_{\text{O}_2}} \quad (50)$$

pero debido al estado de referencia fijado para el O_2 tenemos
que $p_{\text{O}_2}^0 = 1 \text{ atm}$ con lo que (50) queda:

$$K_f = \frac{1}{\hat{p}_{\text{O}_2}} \quad (51)$$

Si además suponemos comportamiento ideal de la mezcla gaseosa,
y gases perfectos, tendremos $\hat{p}_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}$ con lo que (51)
queda:

$$K_f = K_p = \frac{1}{p_{\text{O}_2}} \quad (52)$$

y (49) puede ahora escribirse como:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{1}{p_{\text{O}_2}} \right) \quad (53)$$

en tablas se encuentra que la energía libre estándar para
esta reacción es

$$\Delta G^\circ = -81,000 - 7,84T \log T + 59,0T \text{ calorías} \quad (54)$$

válida en el rango de temperaturas $298-1356^\circ \text{K}$

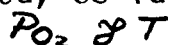
aplicando (53) obtenemos:

$$-\ln K_p = \ln P_{O_2(g)} = \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (55)$$

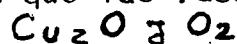
o también

$$\log P_{O_2(g)} = -\frac{81,00}{4,575 T} - \frac{7,84}{4,575} \log T + \frac{59,0}{4,575} \quad (56)$$

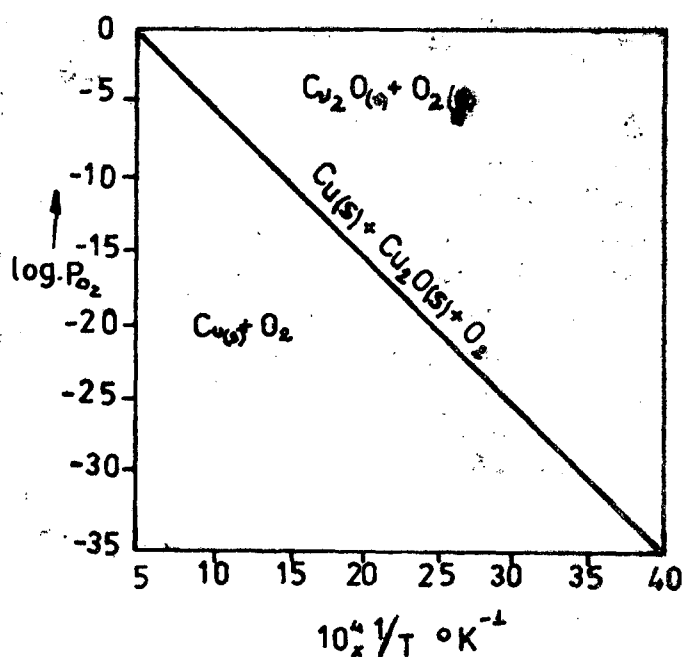
En la siguiente fig. representamos $\log P_{O_2}$ vs $\frac{1}{T}$ de acuerdo a la ec. (56), los puntos sobre la recta corresponden a las condiciones de equilibrio de la ec. (42). La zona por encima de la recta, es la zona de



en que las fases



son estables (por lo tanto es inestable el Cu metálico); por debajo de la recta es la zona de estabilidad de las fases Cu(s) y O_2 (por lo tanto el Cu_2O es inestable).



DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

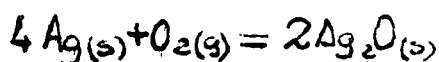
Ellingham representó los valores de ΔG° vs T , encontrados experimentalmente, para las reacciones de oxidación y sulfuración de una serie de metales. El encontró que estas representaciones daban líneas rectas, con lo que deducimos que los términos en $\ln T$, T^2 y T^{-1} de las ec. generales que vinculan ΔG° con la temperatura T son despreciables (o influyen muy poco). Estas rectas se ajustan mediante una ec. general del tipo:

$$\Delta G^\circ = A + BT \quad (57)$$

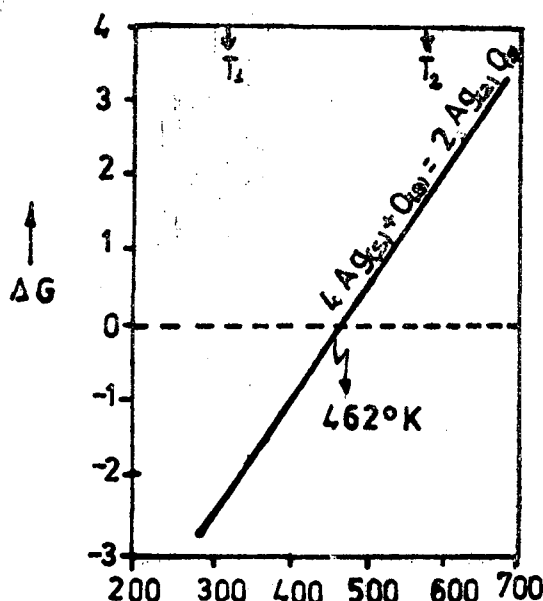
donde A tiene el significado de una entalpía de reacción estandard, prácticamente insensible a los cambios térmicos;

y ΔS° puede identificarse con el cambio de entropía estándar de la reacción, también insensible a los cambios térmicos. Esto sale de comparar (57) con la ec. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

En la siguiente fig. se representa la variación de ΔG° vs. T a presión total constante, para la siguiente reacción de oxidación:



ΔH° resulta entonces la ordenada a $T=0^\circ\text{K}$ y ΔS° la pendiente negativa de la recta trazada. A 462°K , $\Delta G^\circ=0$, a esta temperatura la Ag(s) pura y $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ puro están en equilibrio con $\text{O}_2\text{(g)}$ a 1 atm. de presión, ya que:



$$(58) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{1}{P_{\text{O}_2}} = 0 \text{ a } 462^\circ\text{K}$$

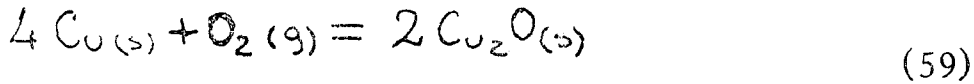
a 462°K , entonces $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$. Si la temperatura del sistema disminuye hasta T_1 , ΔG° se hace negativa y entonces ello indica que la reacción se desplaza hacia los productos ($\text{Ag}_2\text{O(s)}$), con lo que éstos se hacen más estables. En estas condiciones la plata Ag(s) se oxida espontáneamente hasta que la presión del oxígeno disminuye hasta la presión de equilibrio a esa temperatura, luego se detiene, como $\Delta G^\circ(T_1) < 0$ será por (58)

$$[P_{\text{O}_2\text{(g)}} < 1 \text{ atm}]_{T_1}$$

Por otro lado, si la temperatura aumenta hasta T_2 , $\Delta G^\circ(T_2)$ es positivo, entonces la reacción se desplaza hacia la izquierda con lo que el óxido $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ se hace menos estable que la Ag(s) y el $\text{O}_2\text{(g)}$ a 1 atm. Ello indica que la Ag_2O se descompone en Ag(s) y $\text{O}_2\text{(g)}$ hasta que la presión del oxígeno aumenta hasta la correspondiente al equilibrio. Como $\Delta G^\circ(T_2) > 0$ de la ec. (58) resulta que $[P_{\text{O}_2\text{(g)}} > 1]_{T_2}$

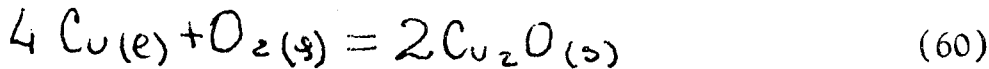
Este tipo de diagramas puede efectuarse contemplando el cambio de estado del metal durante la reacción, dependiendo ello de la temperatura. Para el caso de la reacción del Cu

con el oxígeno tendremos así las siguientes reacciones posibles:



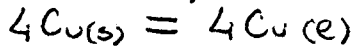
con $\Delta G^\circ_1 = -81.000 - 7,84 \log T + 54,0 T \quad (59')$

y



con $\Delta G^\circ_{II} = -93,400 - 7,84 \log T + 68,2 T \quad (60')$

Y la representación de ΔG° vs T para ambas reacciones permite obtener la siguiente figura de Ellingham. Ambas curvas se cortan a 1356°K. Si hacemos la diferencia entre (59) y (60), llegamos aplicando la ley de Hess que

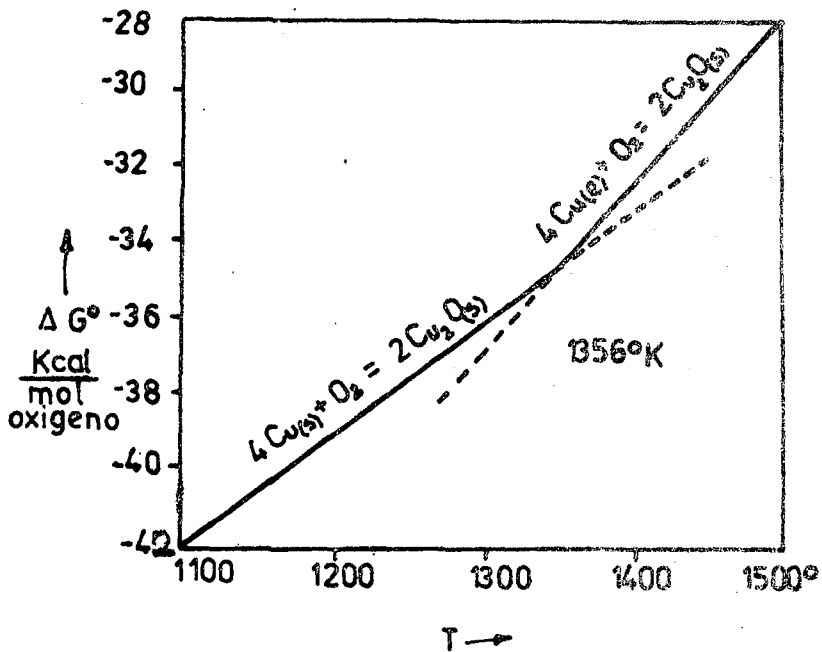


con un

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_I - \Delta G^\circ_{II} = 12.400 - 9,2 T \text{ Kcal/mol oxígeno}$$

0, para un mol de Cu

$\Delta G^\circ = 3100 - 2,3 T$ calorías
donde sacamos el calor de fusión para el Cu



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{fusión}} &= 3100 \text{ calorías/mol y una entropía de fusión} \\ \Delta S^\circ_{\text{fusión}} &= 2,3 \text{ cal/}^\circ\text{K mol.} \end{aligned}$$