

TERMODINÁMICA

ESTRUCTURA Y APLICACIONES

Pedro Pérez del Notario Martínez de Marañón

Teresa J. Leo Mena

Catedrático de Universidad

Catedrática de Universidad

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID (UPM) 2019

Prólogo

El conocimiento del comportamiento de la naturaleza física ha ido aumentando a lo largo de la historia de la humanidad y seguirá aumentando en el futuro. Debido a la complejidad de los procesos y a la limitación de la capacidad cognitiva humana, el conjunto de conocimientos se ha dividido en partes, relativamente homogéneas, que facilitan su estudio. Son clásicas las denominaciones: Mecánica, Óptica, Acústica, Química, Electrónica, Termodinámica, etc. Algunas de las denominaciones se subdividen en partes especializadas. Las fronteras de separación entre las citadas denominaciones son muy difusas.

Dentro de la denominación “Termodinámica” se incluyen un gran número de conceptos físicos que tienen como centro básico el concepto de *estado térmico de un sistema* el cual se delimita o define posteriormente.

En el conjunto de las denominaciones clásicas, la Termodinámica tiene una característica particular que consiste en “estar presente en el resto de las denominaciones”.

Si el conjunto de conocimientos, virtualmente distribuidos en las denominaciones clásicas correspondientes, estuviera representado gráficamente en un diagrama sectorial para cada denominación, a la Termodinámica le correspondería el color del fondo del diagrama. Este comentario docente no señala la importancia relativa de esta denominación en el conjunto, pero ello ha afectado a la diversidad de contenidos de las publicaciones con el título “Termodinámica”, las cuales están bastante adaptadas a cada especialidad técnica.

La adaptación a cada especialidad ha originado una amplia inclusión de aplicaciones específicas en la denominación general, lo cual dificulta la separación o clasificación de los conocimientos deducidos de los Principios y conocimientos obtenidos por otras vías de información. En general, las aplicaciones incluyen hipótesis que simplifican el análisis del tema analizado y difuminan los conceptos termodinámicos.

El objetivo docente de esta publicación es tratar de separar los conocimientos generales, deducidos de forma lógica a partir de las Leyes fundamentales o Principios, y los conocimientos particulares obtenidos por otros métodos.

Por tanto, primero se establece la Estructura de la Termodinámica clásica constituida por la *Estructura básica* y las *Propiedades termodinámicas*. En segundo lugar se desarrollan algunas Aplicaciones constituidas por *Aplicaciones básicas* y *Aplicaciones*

Técnicas. En las aplicaciones se ha dado preferencia a los procesos fluido-dinámicos de gases, utilizados ampliamente en las máquinas térmicas y en la propulsión.

Los autores

Índice

ESTRUCTURA

Estructura Básica

Capítulo 1. Conceptos básicos

1. Introducción
2. Conceptos generales
3. Estado térmico de un sistema
4. Postulado (Principio) cero. Temperatura
5. Estado de un sistema. Equilibrio termodinámico

Capítulo 2. Interacciones. Trabajo. Calor

1. Introducción
2. Trabajo mecánico
3. Calor
4. Evaluación del trabajo y calor en una superficie

Capítulo 3. Primer Principio. Energía

1. Introducción
2. Energías parciales
3. Enunciado del Primer Principio (P.P.). Energía
4. Deducciones generales
5. Ecuación de la energía mecánica para un sistema deformable
6. Ecuación de la energía electromagnética
7. Ecuación general de la energía interna
8. Trabajo de deformación elástica en fluidos
9. Ecuación de la energía interna para sólidos

Capítulo 4. Segundo Principio (S.P.). Entropía

1. Introducción
2. Procesos reversibles e irreversibles (reales). Fuentes térmicas
3. Postulado de estado simplificado. Propiedades

4. **Relación entre dos niveles térmicos. Temperaturas**
5. **Escala absoluta de temperaturas. Temperatura absoluta**
6. **Entropía**
7. **Propiedades termodinámicas básicas**
8. **Segundo Principio. Otros enunciados clásicos.**

Capítulo 5. Ecuaciones generales de los sistemas cerrados

1. **Introducción**
2. **Ecuaciones de un sistema uniforme en presión y temperatura**
3. **Sistemas compuestos. Asociación de sistemas**
4. **Equilibrio termodinámico**

Capítulo 6. Postulado general de estado. Relaciones entre propiedades

1. **Introducción**
2. **Definiciones. Sistemas simples**
3. **Postulado de estado**
4. **Relaciones generales básicas**
5. **Sistemas compuestos. Equilibrio termodinámico**
6. **Grados de libertad de un sistema compuesto en equilibrio. Regla de las fases (Gibbs)**

Capítulo 7. Sistemas de un solo componente. Ecuaciones generales

1. **Introducción**
2. **Relaciones generalizadas para sistemas de un componente**
3. **Propiedades básicas o primarias**
4. **Relaciones fundamentales entre las propiedades de un sistema. Ecuaciones de Maxwell**
5. **Procesos isoentálpicos**
6. **Cálculo de las propiedades termodinámicas en función de las variables de estado**
7. **Diagramas termodinámicos**
8. **Estados de referencia o estados normalizados**
9. **Aplicación a las ecuaciones de estado más simples**

Propiedades

Capítulo 8. Ecuación general de estado. Fases: Sólida y Líquida

- 1. Introducción**
- 2. Ecuación general de estado. Diagrama de fases**
- 3. Fases sólida y líquida. Fases condensadas**
- 4. Sólidos y líquidos semiperfectos**
- 5. Ecuaciones de estado de los líquidos y sólidos reales.**
- 6. Capacidades térmicas específicas de los sólidos y líquidos reales**
- 7. Energía interna. Entalpía y entropía de los sólidos y líquidos reales**

Capítulo 9. Gases

- 1. Introducción**
- 2. Ecuación de estado de los gases semiperfectos**
- 3. Magnitudes termodinámicas de los gases semiperfectos**
- 4. Diagrama antrópico**
- 5. Ecuación de estado de un gas real referida a la de su gas semiperfecto**
- 6. Propiedades de un gas real referidas a las de su gas semiperfecto**
- 7. Ecuaciones de estado algebraicas**
- 8. Ley de los estados correspondientes**
- 9. Transformaciones isoentálpicas en los gases reales. Curva de inversión**

Capítulo 10. Sistemas compuestos monocomponentes. Transición de fase

- 1. Introducción**
- 2. Comportamiento cualitativo de un sistema compuesto de dos fases**
- 3. Ecuación de estado de los sistemas compuestos.**
- 4. Relaciones entre las propiedades termodinámicas. Ecuación de Clapeyron**
- 5. Presiones de vapor y entalpías de vaporización**
- 6. Propiedades termodinámicas extensivas**
- 7. Diagramas y tablas de los sistemas compuestos**

APLICACIONES

Aplicaciones Básicas

Capítulo 11. Recintos abiertos. Volúmenes de control

- 1. Introducción.**
- 2. Variación de una propiedad extensiva**
- 3. Conservación de la masa**
- 4. Primer Principio (P.P.)**
- 5. Aplicaciones generales en procesos estacionarios del (P.P.)**
- 6. Ecuación del Segundo Principio (S.P.) para un proceso**
- 7. Ecuación del (S.P.) para una corriente fluida**
- 8. Condiciones(estado) de remanso**
- 9. Ecuación de Bernoulli generalizada. Rendimientos adiabáticos**
- 10. Velocidad del sonido**
- 11. Aplicación a sistemas no estacionarios**

Capítulo 12. Sistemas de varios componentes

- 1. Introducción**
- 2. Relaciones básicas**
- 3. Propiedades de mezcla**
- 4. Determinación del Potencial de Gibbs de mezcla**
- 5. Mezcla de gases semiperfectos**
- 6. Conceptos relacionados directamente con el potencial de Gibbs**
- 7. Casos particulares del potencial de Gibbs de exceso**
- 8. Modelos utilizados en la literatura técnica**

Capítulo 13. Mezclas de gases

- 1. Introducción**
- 2. Propiedades de la mezcla de gases**

Capítulo 14. Disoluciones o mezclas en fase líquida

- 1. Introducción**
- 2. Relaciones generales**
- 3. Mezclas y disoluciones de dos componentes**
- 4. Sistemas compuestos. Análisis cualitativo**
- 5. Sistemas compuestos de dos componentes**
- 6. Modelos de los sistemas compuestos**
- 7. Disoluciones diluidas**
- 8. Sistemas compuestos ideales**
- 9. Propiedades termodinámicas de los sistemas compuestos de varios componentes**

Capítulo 15. Mezclas reactivas. Tercer Principio (T.P.)

- 1. Introducción**
- 2. Definiciones y Notación**
- 3. Relaciones químicas**
- 4. Variación de las funciones de estado. Ley de Hess**
- 5. Reacciones de formación. Propiedades de formación. Propiedades de reacción normalizadas**
- 6. Propiedades termodinámicas en una mezcla reactiva**
- 7. Composición de una mezcla reactiva en equilibrio**
- 8. Equilibrio químico de una mezcla de gases semiperfectos**
- 9. Variaciones del estado de equilibrio.**
- 10. Determinación de las constantes de equilibrio**
- 11. Principio de Nernst o Tercer Principio de la Termodinámica (T.P.)**
- 12. Determinación del estado de equilibrio de un sistema reactante**
- 13. Aplicación a la combustión de cuerpos orgánicos**

Capítulo 16. Aire húmedo

- 1. Introducción**
- 2. Definiciones: Humedad y humedad relativa**
- 3. Variación de la humedad relativa con la presión y temperatura. Punto de rocío**
- 4. Propiedades termodinámicas del aire húmedo**

5. Diagramas del aire húmedo
6. Ecuaciones generales de las mezclas de agua y aire húmedo
7. Enfriamiento del aire mediante la adición de agua. Temperatura de saturación adiabática
8. Enfriamiento del agua por evaporación en una corriente de aire. Temperatura de bulbo húmedo
9. Medida de la humedad relativa
10. El acondicionamiento o climatización de locales.
11. Refrigeración del agua mediante el aire atmosférico. Torres de refrigeración

Aplicaciones Técnicas

Capítulo 17. Interacciones con el medio ambiente. Exergía

1. Introducción. Medio ambiente
2. Interacción con el medio ambiente sistemas cerrados. Exergía
3. Interacciones en recintos abiertos (Volúmenes de control)
4. Determinación de la exergía de un sistema simple de varios componentes
5. Exergía de un sistema compuesto
6. Exergía de una corriente de una mezcla de gases
7. Exergía química de un sistema reactante

Capítulo 18. Aplicaciones de la exergía. Calidad de la energía

1. Introducción
2. Calidad de la energía de una corriente
3. Evaluación termodinámica de los componentes energéticos. Proceso adiabático
4. Exergía. Componentes exergéticos en procesos adiabáticos
5. Evaluación de las componentes exergéticas en procesos monofásicos
6. Evaluación de las componentes exergéticas en procesos bifásicos

Capítulo 19. Eficiencias

1. Introducción
2. Rendimientos o eficiencia

3. **Coefficientes de carácter energético utilizados, basados en la ecuación de Bernoulli**
4. **Coefficientes basados en la ecuación de la exergía**
5. **Rendimiento basado en la ecuación del Segundo Principio**
6. **Eficiencia entrópica de una corriente fluida**
7. **Eficiencia entrópica de circuitos simples**
8. **Eficiencia entrópica en cambiadores de calor**
9. **Eficiencia entrópica en la combustión adiabática**
10. **Eficiencia entrópica de un circuito constituido por dos corrientes con cambiador de calor entre ambas**
11. **Eficiencia entrópica de la unión de dos circuitos adiabáticos**
12. **Eficiencia entrópica de un sistema complejo compuesto de varios circuitos**
13. **Comparación entre rendimientos o eficiencias**
14. **Análisis termodinámico de sistemas complejos**
15. **Resumen y conclusiones**

Capítulo 20. Introducción a los motores térmicos

1. **Introducción**
2. **Definición y clasificación básica**
3. **Motores térmicos cíclicos o motores térmicos cerrados (M.T.C.). Análisis interno**
4. **Motores térmicos cíclicos. Análisis externo**
5. **Motores térmicos abiertos. (M.T.A.)**
6. **Procesos internos de los (M.T.A.)**
7. **Clasificación de los (M.T.A.)**
8. **Motores Brayton**
9. **Motores discontinuos (Alternativos)**

Capítulo 21. Introducción a la refrigeración y licuación de gases

1. **Introducción**
2. **Obtención de bajas temperaturas**
3. **Coefficiente frigorífico**
4. **Ciclo operando en la zona de los gases**
5. **Ciclos operando en la zona de vapor húmedo. Ciclo refrigerante de Rankine**

- 6. Variaciones de los ciclos refrigerantes**
- 7. Bombas de calor**
- 8. Propiedades de los fluidos refrigerantes**
- 9. Refrigeración por absorción**
- 10. Licuación de gases**

Apéndice

ESTRUCTURA BÁSICA

CAPÍTULO 1

CONCEPTOS BÁSICOS

1. INTRODUCCIÓN

La Termodinámica, como las demás Ciencias, está basada en un reducido número de Principios, Postulados o Leyes Fundamentales sobre el comportamiento de la naturaleza física. El campo parcial del comportamiento que corresponde a la Termodinámica es el relacionado con los denominados *procesos térmicos macroscópicos*.

La aceptación de estas bases de partida está justificada por la experiencia adquirida en la medida de magnitudes físicas en las situaciones reales.

Probablemente la utilización de un solo nombre, para estas bases de partida, facilitaría algo la comunicación, pero la historia del desarrollo de los conocimientos ha marcado los nombres citados. No obstante, en el desarrollo de la Termodinámica se destacan dos situaciones distintas:

A) Observación de la naturaleza física sin cambios (equilibrio).

B) Observación de la naturaleza física en los cambios (procesos).

Respecto a la situación A), las bases de partida pueden denominarse Postulados, y respecto a la situación B), las bases de partida pueden denominarse Principios.

Posteriormente, en el desarrollo de la Termodinámica, se analizan algunos procesos parciales concretos, en que los resultados tienen importancia práctica y se han denominado Leyes o Reglas.

Dentro del concepto de Estructura se han incluido las bases de partida y las deducciones directas más importantes, para su uso en aplicaciones generales y concretas.

En el conjunto de conocimientos que constituyen el *Edificio de la Termodinámica* destacan:

La primera piedra es *el trabajo mecánico*.

La fachada principal es *el calor*.

La puerta principal es *la energía*.

La escalera principal y distribuidor general es *la entropía*.

Los conceptos termodinámicos correspondientes se definirán posteriormente y se señala que las palabras anteriores también se utilizan en la vida ordinaria para otros conceptos que no son termodinámicos.

2. CONCEPTOS GENERALES

2.1 Constitución de la materia

La constitución de la materia por partículas elementales es una realidad ampliamente probada y el análisis de las mismas es una tarea fundamental. Actualmente el conociendo del comportamiento de la materia puede ordenarse en tres niveles:

- a). El nivel atómico
- b). El nivel molecular
- c). El nivel macroscópico, en el que se analiza directamente el comportamiento de los medios continuos sin entrar en la participación de cada molécula.

La Termodinámica, basada en unos Principios o Postulados, tiene como campo de actuación el nivel macroscópico. Es evidente que los Postulados no van a mencionar esas partículas.

La unidad de cantidad de sustancia sobre la que actúa la Termodinámica es el *mol*, constituido por $6,024 \cdot 10^{23}$ moléculas (número de Avogadro). La *masa molar* de cada componente químico es la masa de $6,024 \cdot 10^{23}$ moléculas.

Se señala que una cantidad muy pequeña a nivel macroscópico, por ejemplo 10^{-6} moles tiene la fantástica cifra de $6,024 \cdot 10^{17}$ moléculas. Ello justifica, a nivel macroscópico, la modelización de la materia como un medio continuo, y permite hablar de la masa puntual en Mecánica, o sistema puntual en Termodinámica.

2.2. Sistemas termodinámicos

En el desarrollo de la Termodinámica se utiliza la palabra *sistema macroscópico*, o simplemente *sistema*, para denominar cualquier parte de la naturaleza física delimitada por una superficie completamente definida. En la Fig.1.1 se indican las palabras básicas utilizadas en el análisis termodinámico.

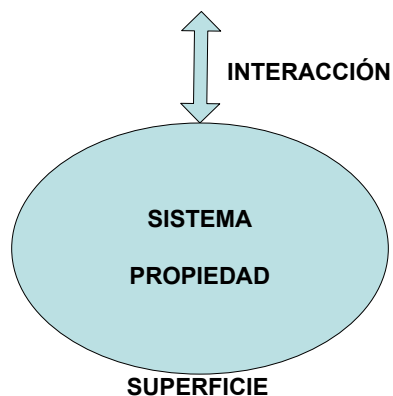


Fig.1.1 Esquema general de conceptos.

Se remarca que la superficie de cada sistema es casi la protagonista en el análisis termodinámico, ya que en ella se evalúan las conexiones o interacciones con el exterior. Muchos de los procesos o cambios de los sistemas están denominados por el tipo de su conexión con el exterior a través de su superficie.

El contenido del sistema puede ser muy variado ya que pueden ser:

- Sistemas homogéneos.
- Sistemas compuestos por subsistemas homogéneos.
- Sistemas intrínsecamente heterogéneos.

Respecto a la composición química pueden ser:

- Sistemas de un solo componente químico.
- Sistemas de varios componentes químicos, no reactantes y reactantes.

Ello hace que exista una gran diversidad de cambios o procesos físico-químicos cuyo análisis termodinámico tenga especial interés.

El ordenamiento del análisis de los diversos procesos posibles es una de las dificultades de la estructuración de la formulación para las aplicaciones concretas. Por ello es necesario proceder desde un modo general a aplicaciones parciales.

2.3. Magnitudes físicas en Termodinámica

En Termodinámica se utilizan dos clases de magnitudes físicas totalmente, o conceptualmente diferenciadas, aunque en algunas de ellas su unidad física de medida sea la misma, el Julio (J).

A) Interacciones entre el sistema y su exterior (Julio)

B) Propiedades del sistema propietario

2.3.1. Interacciones

En Termodinámica sólo se utilizan dos únicas conexiones del sistema con el exterior a través de la superficie que lo define, se denominan *interacciones* que figuran ampliamente en la formulación y son acreedoras de una atención especial, debido en parte, a que las palabras utilizadas en su denominación (trabajo y calor) no se corresponden con el significado en la vida ordinaria.

Las dos interacciones se sitúan en la propia superficie del sistema excepto la interacción del campo gravitatorio que actúa directamente sobre cada una de las partículas del sistema.

Una cualidad básica de la interacción es que sólo existe cuando actúa. Suelen denominarse *magnitudes en tránsito*

2.3.2. Propiedades

Se denomina *propiedad* de un sistema a toda característica del mismo cuya magnitud física pueda medirse en cada estado del sistema. El concepto de propiedad se amplía al caso en que sólo puede medirse la diferencia de las magnitudes de dicha característica correspondientes a dos estados del sistema distintos.

Se insiste en la gran importancia del concepto *propiedad* de un sistema para navegar con seguridad en el desarrollo posterior. Se destacan las cualidades siguientes:

Una propiedad se refiere exclusivamente a su sistema propietario.

El valor de la magnitud física de una propiedad en un momento o instante determinado depende exclusivamente del estado o situación de su sistema propietario. No es necesario conocer la historia de la evolución del sistema propietario.

Es posible encontrar propiedades de un sistema de las que sólo pueda medirse la diferencia de los valores de sus magnitudes físicas en dos estados distintos del sistema propietario. Por tanto, es posible encontrar propiedades cuya naturaleza intrínseca no se conozca y sólo pueda evaluarse la diferencia entre sus valores en dos estados distintos. En otras palabras, es posible encontrar propiedades que intrínsecamente no se conozcan, pero su variación pueda medirse y ello pueda dar importante información.

Además de las propiedades directamente observables, por ejemplo, volumen, masa, etc., existen otras que se observan o determinan indirectamente, las cuales se definen a continuación:

Si (x, y, u, \dots, v) representan los valores que toman varias propiedades, toda función uniforme de ellas, $z = F(x, y, u, \dots, v)$ es otra propiedad del sistema.

Evidentemente la magnitud de z es otra característica del sistema, ya que únicamente depende de él. Cuando varias propiedades intervienen en "equipo" (ligadas por una misma expresión) en un gran número de procesos, suele ser más cómodo darle un nombre al "equipo" completo, el cual constituye en conjunto una nueva propiedad.

De esta forma se definen posteriormente varias propiedades, tales como la entalpía, la energía libre, etc.

Aparte de las propiedades observadas directa o indirectamente en un sistema aislado, existen otras que corresponden a la forma en que el sistema responde a las acciones o influencias del exterior, bajo determinadas condiciones que eviten ambigüedades. Estas propiedades sólo se manifiestan en las transformaciones de los sistemas bajo influencias exteriores, y, por tanto, no se observan directamente cuando el sistema está en equilibrio. Existen los dos tipos siguientes:

a) Respuesta a una influencia infinitesimal. La forma en que una propiedad del sistema varía al someter dicho sistema a un cambio o influencia infinitesimal en unas condiciones determinadas es una propiedad del mismo. Por ejemplo, la expresión:

$$Z = \left(\frac{dY}{dX} \right)_A$$

Define una nueva propiedad Z , en la cual X, Y son dos propiedades del sistema, o una propiedad y una interacción (calor); El subíndice A representa las condiciones que determinan el estado del sistema en el cambio.

De esta forma se definen posteriormente diversas propiedades, tales como las capacidades térmicas específicas, coeficientes de dilatación, potenciales químicos, etc.

b) Respuesta a una influencia finita. Una magnitud, función de las propiedades del sistema en un proceso finito, es una propiedad del sistema si la variación de dicha magnitud no depende del camino seguido, es decir, cuando dicha variación sólo depende del sistema. Por ejemplo, la expresión:

$$Z_2 - Z_1 = \int_1^2 F(X, Y, \dots dX, dY)$$

define una propiedad Z si el integrando es una diferencial exacta (el valor de la integral no depende del camino), siendo X, Y , propiedades del sistema.

De esta forma se definirá posteriormente una propiedad fundamental en el estudio de la Termodinámica que se denomina entropía.

Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad de propiedades de un sistema termodinámico es innumerable, pero sólo un número muy reducido de ellas tiene interés en el desarrollo de la Termodinámica, ya sea por la facilidad de su medida o por dar información importante.

- Clasificación de las propiedades

Las propiedades pueden ordenarse o clasificarse de varias formas y con mayor o menor detalle. Por ahora se hace una clasificación general.

Se llaman propiedades intensivas aquellas que son independientes de la cantidad de materia existente en el sistema; de este tipo son la presión, temperatura, composición relativa, etc.

Se llaman propiedades extensivas las que dependen directamente de la cantidad de materia existente en el sistema, por ejemplo, el volumen, la masa y otras que se definirán posteriormente.

Es frecuente en el desarrollo de la Termodinámica estudiar las transformaciones que experimenta la cantidad de materia de masa unidad, con lo cual las propiedades extensivas pasan a ser propiedades intensivas, y se denominan propiedades específicas.

Se llaman *propiedades internas* de un sistema aquellas que son independientes de su posición y velocidad; por ejemplo, el volumen, masa, temperatura, presión, etc. Se llama *propiedades externas* las que determinan las condiciones mecánicas del sistema.

3. ESTADO TÉRMICO DE UN SISTEMA

En lo que sigue, se supone que se está en el campo macroscópico y cuando se hable de sistema, se refiere a un sistema macroscópico. Cuando se habla de una propiedad, se está hablando de un sistema "propietario" de la misma.

Se podría denominar **estado parcial de un sistema** al conjunto de propiedades del mismo que lo determinan o definen en un instante dado en un campo parcial de variación. En general existe un número mínimo de propiedades que determinan el resto, como se verá posteriormente.

En la naturaleza (macroscópica), se distinguen, por observación directa, cuatro estados parciales (macroscópicos) de los sistemas, que se recuerdan a continuación:

a) *Estado mecánico*. El estado mecánico está constituido por un conjunto de propiedades relativas a la posición $\vec{r}(t)$ y sus cambios en sistemas de referencia.

La Mecánica, con sus postulados, analiza las relaciones entre las causas de los cambios (fuerzas) y las propiedades mecánicas.

b) *Estado electro-magnético*. Este estado está constituido por el conjunto de propiedades relativas a las cargas eléctricas, sus velocidades, campos, etc.

El Electromagnetismo, con sus postulados, analiza las relaciones entre las causas (fuerzas eléctricas) y las propiedades electro-magnéticas.

c) *Estado constitutivo o químico*. Este estado está definido por la composición química de la materia; número de moles de cada componente y propiedades de cada uno de ellos. La Química analiza las relaciones constitutivas.

d) *Estado térmico*. Si se comparan dos cuerpos (sistemas), idénticos en composición y masa, en el mismo estado electromagnético y en el mismo estado mecánico, se observa que pueden encontrarse en "estados" distintos (en lenguaje corriente, uno frío y otro caliente).

El estado parcial definido por exclusión de los tres anteriores, se denomina **estado térmico**. No debe confundirse con el estado termodinámico o estado general de un sistema. Podría preguntarse, al tener una definición por exclusión, si existen varios tipos o clases de estados térmicos. En términos precisos, debe decirse, que dentro del concepto de estado térmico se han incluido el resto de los posibles estados macroscópicos. Posteriormente se establecerá, mediante un postulado, que sólo hay un tipo o clase.

Dos **estados térmicos** distintos de dos sistemas sólo se detectan cuando se observan cambios en los citados sistemas (excluidos los otros tres estados macroscópicos). Se establece decir que dos estados térmicos son desiguales cuando, eliminadas las restricciones (impedimentos) se observan cambios en los mismos (cambio en el valor de alguna propiedad).

Se establece decir que dos estados térmicos son iguales cuando en las condiciones anteriores no se observan cambios. Este acuerdo es más débil, ya que queda la duda temporal de que puedan aparecer cambios en un tiempo futuro. Puede limitarse más lo anterior sustituyendo "no se observan" por "no pueden observarse".

El análisis del denominado **estado térmico** tanto intrínsecamente como en sus relaciones con los otros estados macroscópicos señalados anteriormente constituye

la base de la Termodinámica. Cada una de las cuatro ciencias (macroscópicas) tiene sus propios postulados.

Puede pensarse que la Termodinámica, al quedarse con lo que queda (resto) del análisis macroscópico del comportamiento de los sistemas, tendrá que analizar el comportamiento menos directamente observable.

En los procesos reales de los sistemas, generalmente se observan cambios simultáneos en varios de los estados macroscópicos, pero es posible en ocasiones separar el análisis de cada uno de ellos.

En esta situación surge la idea de intentar medir dicho estado térmico, es decir, determinar si el estado térmico tiene la categoría de ser una propiedad del sistema (observable y mensurable).

El primer experimento sería comprobar la posibilidad de determinar lo que podría ser la unidad de estado térmico o de carga térmica. Para ello, siguiendo el modelo elemental de medida de la carga eléctrica se pondrían, sin ninguna restricción para su interacción, dos sistemas idénticos en todo, es decir con la misma supuesta carga térmica. Se verá, con cierta desilusión, que no se observa ninguna interacción física que permita definir la unidad de carga térmica. Esta contrariedad no debe desanimar; si ello hubiera sido posible, la Termodinámica no habría existido, o habría sido muy distinta.

La medida o comparación cuantitativa de los estados térmicos, debe estar basada en la medida de la interacción entre sistemas que tengan estados térmicos distintos.

4. POSTULADO (PRINCIPIO) CERO. TEMPERATURA

El Principio o Postulado Cero, como puede suponerse, no significa que no sirve para nada. El nombre se debe a razones históricas. La Termodinámica está basada en cinco “postulados”, denominados tradicionalmente: Principio Cero, Primer Principio, Segundo Principio, Tercer Principio y Postulado de Estado.

Históricamente los fundamentos experimentales del Segundo Principio (Sadi Carnot) corresponden a principios del siglo XIX, los fundamentos del Primer Principio (J.P. Joule) corresponden a mediados del siglo XIX y los fundamentos del Tercer Principio (W. Nernst) corresponden a principios del siglo XX. Posteriormente y con el objeto de establecer una estructura lógica se han introducido el Principio Cero (1931), respetando los títulos de los anteriores y el Postulado de Estado.

Cada uno de ellos se enunciará sucesivamente según lo requiera su utilización. El número de postulados puede reducirse pero en el fondo es una cuestión formal dentro de la lógica. Para la actividad técnica, usuaria de la Termodinámica, no es un tema esencial.

El **Postulado Cero** establece que solo hay un tipo o clase de estado térmico, es decir, que si el estado térmico del sistema A es igual al estado térmico del B y éste es igual al estado térmico del C, los estados térmicos del A y C son iguales. Los demás estados macroscópicos de los sistemas A, B y C, pueden ser distintos.

En términos matemáticos equivale a decir que el estado térmico puede identificarse simplemente por una sola variable real. Este Postulado en realidad establece la existencia física del estado térmico como una característica observable de un sistema y representable por un número real.

Aceptado el concepto físico de estado térmico de un sistema, y la imposibilidad de definir la unidad de carga térmica, aparece la necesidad de asignar o nominar, de forma unívoca, cada estado térmico con un número real θ denominado temperatura.

Posteriormente se establecerán niveles térmicos, dentro del conjunto de estados térmicos de los sistemas, y se adoptará nominar los estados térmicos de niveles térmicos más altos con números reales θ mayores.

En el pasado, el modo de nominación llamado escala estuvo basado en elegir dos estados térmicos reproducibles y asignar un número real a cada uno. La nominación del resto de los estados térmicos estaba basada en la variación con el estado térmico de otras magnitudes físicas (longitud, volumen, presión, resistencia eléctrica, etc.)

Los dos estados térmicos fijados fueron:

- A. Estado del agua, cuando están en equilibrio térmico el hielo y el líquido a una presión fija (presión atmosférica estándar).
- B. Estado del agua, cuando están en equilibrio térmico el líquido y el vapor a la presión señalada.

La asignación numérica en *grados* es:

Escala Centígrada: Estado A: $\theta = 0$ °C; Estado B, $\theta = 100$ °C.

Escala Fahrenheit: Estado A: $\theta = 32$ °F; Estado B, $\theta = 32+180$ °F.

A primera vista, parece que esta asignación o nominación es poco consistente o poco “científica”.

Posteriormente se encontrará que midiendo una interacción, concretamente “calor”, entre dos estados térmicos cualesquiera existe un único número real asociado a ese

par de estados, independiente del procedimiento de medida. Por tanto, bastará asignar arbitrariamente un número real a un estado térmico concreto (estado base) y se podrá determinar el número real único que le corresponde a cualquier otro estado, sobre la base de la primera asignación.

El número real asignado a cada estado, con este procedimiento se denominará **temperatura absoluta** y el procedimiento de asignación se denominará **escala absoluta**. Hasta que se obtenga lo anterior, se evitará su utilización, ya que no es necesaria la nominación de cada estado térmico con un nombre (número real). Consecuentemente con lo anterior, puede anticiparse que el estado térmico de un sistema es una propiedad del mismo.

En general se denomina **estado termodinámico** al conjunto de propiedades, incluidas las correspondientes al estado térmico, que definen el estado general del sistema.

5. ESTADO DE UN SISTEMA. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

El estado termodinámico de un sistema, en un instante dado, está definido por el conjunto de los valores de sus propiedades en dicho instante; por tanto, dos estados serán distintos cuando se diferencien al menos en el valor de una de sus propiedades. El número y tipo de propiedades que determinan el estado de un sistema varía de unos sistemas a otros.

Dentro del conjunto total de propiedades de un sistema pueden encontrarse relaciones funcionales entre ellas, de tal modo que un subconjunto parcial de las mismas determine completamente el resto, es decir, el estado del sistema.

A las propiedades que constituyen el subconjunto que define el estado del sistema se las llama variables de estado, denominándose función de estado cualquier otra propiedad obtenida a partir de las anteriores. Esta clasificación es únicamente formal o matemática, pudiéndose considerar una misma propiedad física como variable de estado en unos casos, y como función de estado en otros. En el desarrollo de la Termodinámica suelen elegirse preferentemente como variables de estado: presión, temperatura, volumen y composición.

Los cambios de estado pueden realizarse de una forma continua o discontinua.

El conjunto de estados que puede adoptar un sistema pasando de uno a otro de una forma continua constituye un mismo *estado de agregación*; los estados de agregación más importantes son el cristalino, el sólido, el líquido y el gaseoso.

Un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando su estado no cambia con el tiempo.

CAPÍTULO 2

INTERACCIONES: TRABAJO. CALOR

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos de la Termodinámica consiste en determinar los cambios de las propiedades (especialmente el estado térmico) de los sistemas cuando estos interactúan entre sí. Por consiguiente, el análisis de las citadas interacciones o influencias causantes de los cambios constituye una base de partida esencial, especialmente cuando se trata de profundizar en las aplicaciones concretas a procesos con cambios reales.

En este capítulo se analizan las dos interacciones o influencias externas, denominadas *trabajo* y *calor*, que son constituyentes de las formulaciones de una gran parte de la Termodinámica.

2. TRABAJO MECÁNICO

La magnitud física sobre la que se basa el desarrollo de la Termodinámica es el denominado *trabajo mecánico* que en lo sucesivo se denomina *trabajo*. El concepto de trabajo nace y se desarrolla en la Mecánica. No obstante, se recuerdan algunos conceptos directamente relacionados y se introduce la notación correspondiente.

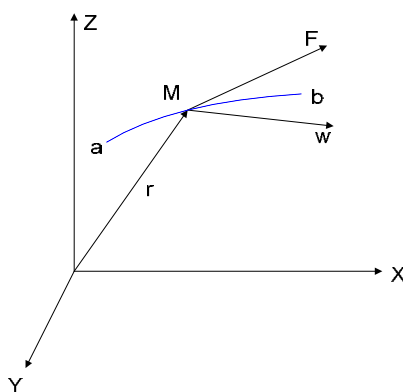


Fig. 2.1. Esquema para la definición de trabajo.

Para facilitar las aplicaciones se inicia la definición de conceptos diciendo que la *potencia de una fuerza* es el producto escalar de dicha fuerza por la velocidad de su punto de aplicación M, Fig.2.1. La expresión de la potencia de una fuerza es:

$$\dot{W} = \vec{F} \cdot \vec{w} = \vec{F} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Se llama **trabajo** de la fuerza \vec{F} a la magnitud:

$$dW = \vec{F} \cdot \vec{w} dt = \vec{F} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} dt = \vec{F} \cdot d\vec{r} \quad (2.1)$$

En general, la determinación del trabajo mecánico en un proceso real no presenta grandes dificultades, pero debe tenerse cuidado al determinar la verdadera velocidad del punto de aplicación de la fuerza.

De la definición se deduce que el trabajo sólo se realiza cuando cambia de posición el punto de aplicación de la fuerza; esto indica que el trabajo no es observable en un sistema en reposo mecánico, es decir, sólo puede realizarse en el tránsito de un estado mecánico a otro diferente y ello le da un carácter de **magnitud de tránsito**, careciendo de sentido hablar del trabajo contenido en un cuerpo.

El trabajo realizado al recorrer el camino (*ab*) es:

$$W_{ab} = \int_a^b \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int_a^b (F_x \cdot dx + F_y \cdot dy + F_z \cdot dz)$$

El valor de W_{ab} , en general, depende de los puntos extremos (*a* y *b*) y del camino que los une.

No obstante, en el caso particular de que la magnitud $\vec{F} \cdot d\vec{r}$ sea una diferencial exacta, el valor de W_{ab} es independiente del camino seguido por el punto de aplicación de la fuerza \vec{F} y, por tanto, la cantidad de trabajo depende únicamente de los estados inicial (*a*) y final (*b*).

En la cantidad de trabajo no influye directamente el tiempo, es decir el trabajo no está afectado por el menor o mayor tiempo transcurrido durante el proceso o cambio.

El trabajo es una magnitud que depende de los ejes de referencia en los cuales se evalúa el desplazamiento y su valor numérico puede ser positivo, negativo o nulo.

La unidad de medida del trabajo en el Sistema Internacional de Unidades (S.I.) se deduce directamente de su definición, (Unidad de trabajo) = (Unidad Fuerza) x (Unidad longitud):

$$\text{Julio (J)} = \text{Newton} \times \text{metro (N}\cdot\text{m)}$$

A su vez, la unidad de potencia es el vatio ($W) = (J \cdot s^{-1})$.

La formulación del trabajo adopta diversas formas en función de las variables o propiedades del sistema.

3. CALOR

Con el Principio Cero (P.C.) se ha establecido el estado térmico de un sistema como una característica del mismo.

Cuando dos sistemas se encuentran en estados térmicos distintos, y no existe ninguna restricción que lo impida, se observa experimentalmente una interacción mutua entre ambos.

La influencia o interacción entre sistemas en diferentes estados térmicos tiene capacidad de realizar un trabajo.

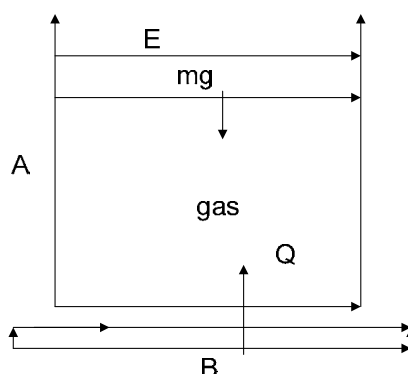


Fig. 2.2. Esquema de la interacción calor.

Un ejemplo simple para comprobarlo es el que se describe a continuación. La Fig. 2.2 representa el sistema A constituido por un recipiente que contiene un gas. El recipiente está cerrado por un émbolo E deslizante que no forma parte del sistema A. En un momento determinado se pone en contacto con el sistema B, en distinto estado térmico que el de A. Se observa que al cabo de un cierto tiempo cambia el estado térmico del A y el émbolo se mueve.

Si el émbolo sube, es decir, si la capacidad de realizar trabajo de A aumenta, se adopta o acuerda decir que la interacción va desde el sistema B al A. La influencia o interacción del B sobre el A hace que este realice un trabajo $mg\Delta z$ al subir el émbolo.

- **Definición del calor**

Para delimitar científicamente esta interacción o influencia se define el concepto de calor. Se denomina *calor* a la interacción neta o resultante entre dos sistemas, debido únicamente a que se encuentran en distinto estado térmico. Se adopta que la interacción “calor” va hacia el sistema que aumenta su capacidad de realizar un trabajo y que el calor va de un nivel del estado térmico alto a otro más bajo.

De la definición se deduce:

- a) Para que exista calor, debe haber dos o más sistemas en distinto estado térmico.
- b) Calor es la influencia o interacción neta resultante. Por ejemplo, calor no es la interacción que llega del sol (flujo radiante); calor entre el sol y un sistema es la resultante o diferencia entre el flujo radiante procedente del sol y el flujo radiante que el sistema envía al sol.
- c) Solo puede existir calor cuando los dos sistemas se encuentran en distinto estado térmico. Solo existe en el momento del proceso o cambio.
- d) El calor es la interacción o influencia y por tanto no tiene sentido hablar del calor de un cuerpo o sistema.
- e) En el concepto de calor no tiene influencia directa el tiempo. La cantidad de calor no está afectada por el tiempo utilizado en el proceso.

Con la definición dada, carecen de sentido físico algunas frases coloquiales relacionadas con la palabra calor, aparte de otras acepciones literarias del mismo término.

Una vez establecido el convenio de la dirección y sentido del calor (interacción) de modo que el sistema que aumenta su capacidad de realizar trabajo es el que recibe el calor, ¿podrá establecerse el convenio de que el nivel térmico del sistema que recibe el calor es menor que el nivel térmico del sistema de procedencia (o que lo cede)? Este último convenio podría hacerse si siempre fuera acorde con la experiencia, lo cual se aceptará posteriormente. Por ahora, y sólo para facilitar la comunicación, se utilizará también este segundo convenio sin que afecte al desarrollo lógico.

Esto facilita la comunicación, pero debe recordarse que es un convenio.

El concepto de calor carecería de interés si no fuera posible su control y medida, lo cual se analiza a continuación.

• *Medida primaria del calor*

En primer lugar se señala la posibilidad física de disminuir el calor (interacción o influencia) entre dos estados térmicos distintos colocando una restricción o pared que impida la interacción calor. La pared que impide totalmente el calor se denomina

adiabática y se denomina pared **diatérmana** a la que permite el mismo. Es conocida la pared tipo “vaso Dewar” constituida por dos superficies de vidrio plateadas en cuyo interior se ha hecho el vacío y que puede considerarse pared adiabática.

Aunque las superficies o paredes reales no anulen el calor, este puede hacerse lo suficientemente pequeño para que no afecte a las medidas y por tanto pueden considerarse adiabáticas.

La medida del calor está basada en:

- a) Posibilidad de anular el calor con una pared adiabática.
- b) Posibilidad de medir el trabajo por procedimientos exclusivamente mecánicos.
- c) Posibilidad de alcanzar un determinado estado térmico sólo mediante trabajo, en determinadas condiciones.

Esta última posibilidad debe analizarse con más detalle.

Los importantes experimentos de Joule, demostraron que dados dos estados térmicos arbitrarios A y B (asociados evidentemente a uno o dos sistemas), podía alcanzarse uno a partir del otro solo con la comunicación de un trabajo positivo. Esto no significa que pueda iniciarse la interacción desde cualquiera de los estados. La posibilidad solo existe cuando se parte del estado térmico de menor capacidad de realizar trabajo (nivel más bajo). Esta dirección única está relacionada con el concepto de irreversibilidad que se analizará en capítulos posteriores.

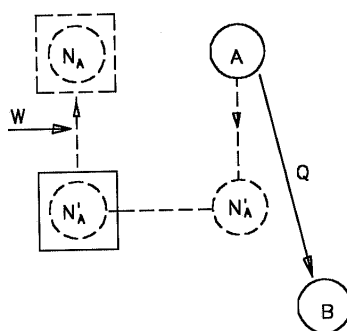


Fig. 2.3. Medida del calor.

Como ejemplo de una medida de calor, Fig. 2.3, se considera el caso simple en que un sistema uniforme A , cuyo nivel térmico inicial es N_A , realiza un proceso sin cambio de composición, comunicando el calor Q a otro sistema B a nivel térmico (más bajo) N_B . Se quiere medir la cantidad Q . Terminado el proceso, (no es

necesario que el sistema A alcance el mismo estado que el B , se aislaría el sistema A en el estado N'_A con una pared adiabática σ_A . Se le comunicaría el trabajo mecánico W hasta alcanzar el nivel térmico inicial N_A . Se mediría por métodos mecánicos, la cantidad de trabajo W .

Se denomina **cantidad de calor** Q a la cantidad de trabajo utilizado en el proceso adiabático señalado. Esta medida del calor es provisional ya que queda la duda de si la cantidad de trabajo W exigida en el proceso adiabático para ir desde N'_A al N_A es independiente del procedimiento. Experimentalmente parece que la duda debería eliminarse.

En procesos más complejos es posible medir el calor mediante la combinación apropiada de procesos simples. Estos procedimientos se denominan *métodos calorimétricos*.

La unidad de medida del calor es, evidentemente, la misma que la del trabajo, es decir, el julio (J).

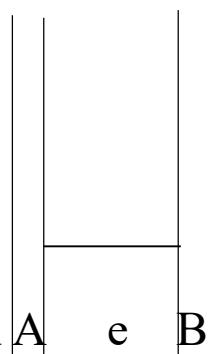
• **Medida secundaria del calor**

En determinadas circunstancias, y mediante medidas experimentales se ha podido relacionar la cantidad de calor transmitida entre las superficies de dos sistemas y los estados térmicos de los mismos.

Aunque lo indicado a continuación requiere lógicamente conocimientos posteriores se ha considerado razonable incluirlo aquí. Por tanto, no forma parte del desarrollo lógico y puede eliminarse.

Existen dos situaciones básicas distintas que se consideran a continuación.

a) *Calor a través de un sólido. Ley de Fourier*



Se consideran los sistemas A y B en estados térmicos a niveles $T_A > T_B$ Fig. 2.4. Como se pretende obtener información experimental, se facilita la disminución de errores si A y B son dos placas de dimensiones grandes para disminuir los efectos de los bordes.

Fig. 2.4. Esquema de la conducción de calor.

Por procedimientos experimentales se consigue que los estados de A y B no cambien con el tiempo. Entre los sistemas A y B se coloca un sólido e de naturaleza química y dimensiones conocidas.

En estas condiciones y por métodos calorimétricos es posible medir Q_{AB} . Se observa experimentalmente que los valores de Q_{AB} obtenidos dependen de los niveles de los estados térmicos T_A y T_B , del área de la superficie de interacción $A_A = A_B = A$, del espesor ΔL del sólido e , del intervalo de tiempo Δt considerado, y de la naturaleza química de e .

Disponiendo de bastantes datos experimentales, para una composición determinada, es lógico hallar los valores experimentales relativos que en este caso es el parámetro λ :

$$\frac{Q_{AB}\Delta L}{A\Delta t(T_A - T_B)} = \lambda \quad (\text{Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1})$$

en el cual se han colocado en el denominador las magnitudes que aumentan el valor de Q_{AB} y en el numerador las magnitudes que lo disminuyan. A los niveles térmicos se le han asignado dos números reales relacionados con los mismos procedimientos que se explicarán en capítulos posteriores.

Para cada grupo de medidas, el valor de λ obtenido es aproximadamente constante. Con medidas más precisas se obtiene:

$$\lambda = \lambda_0 + f(T_A, T_B)$$

Dando por válida y conocida esta información puede escribirse:

$$Q_{AB} = \lambda A \frac{(T_A - T_B)}{\Delta L} \Delta t$$

con la cual puede evaluarse Q_{AB} .

Disminuyendo los incrementos puede escribirse:

$$dQ_x = -\lambda dA \frac{dT}{dx} dt \quad (2.3)$$

que constituye la **Ley de Fourier**. El signo (-) está incluido para obtener $dQ > 0$ teniendo en cuenta que $\frac{dT}{dx} < 0$, tomando x en la dirección AB .

En realidad, la ecuación experimental anterior constituye la definición del parámetro λ , que se denomina **conductividad térmica**.

La aplicación de la Ec. (2.3) a configuraciones complejas y variables con el tiempo constituye un conjunto de procedimientos importantes que ha dado origen a otra ciencia independiente, denominada Transferencia de Calor.

La citada ecuación no es necesaria para la Termodinámica, ni es consecuencia de sus Principios. No obstante, en una Termodinámica Aplicada, la citada ecuación facilita la elaboración de hipótesis razonables en relación a considerar si la interacción calor dQ es o no poco importante (despreciable).

b) *Calor a través del vacío, entre dos sistemas A y B*

De forma teórico-experimental, que sale fuera del alcance de la Termodinámica Aplicada se encuentra que, en determinadas condiciones, puede expresarse:

$$Q_{AB} = \sigma A_A F_{AB} (\alpha_A T_A^4 - \alpha_B T_B^4) \Delta t \quad (2.4)$$

en la que $\sigma = 4,670 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ es la Constante de Stefan-Boltzmann y F_{AB} es un factor geométrico dependiente de las superficies A_A , A_B y de su disposición. T_A y T_B son números reales asignados a los estados térmicos de una forma señalada en próximos capítulos y denominadas temperaturas absolutas. Aquí α_A y α_B son coeficientes dependientes de las superficies A y B (naturaleza y estado).

Se hace énfasis en que en ambas expresiones, $Q_{AB} = 0$ cuando $T_A = T_B$. Lo indicado anteriormente para la Ec. (2.3) es de aplicación a la Ec. (2.4).

4. EVALUACIÓN DEL TRABAJO Y CALOR EN UNA SUPERFICIE

Las interacciones calor y trabajo entre los sistemas, se llevan a cabo solamente a través de las superficies que los definen, por lo cual es conveniente analizar en detalle dichas interacciones con el fin de facilitar su evaluación en las aplicaciones reales.

Desde el punto de vista macroscópico la materia es continua, es decir, no existen saltos o incrementos finitos entre las propiedades. No obstante, en algunos casos, por ejemplo dos sólidos en contacto, algunas propiedades como la velocidad, densidad, composición cambian de un valor a otro en un espacio muy pequeño y difícil de evaluar. En estos casos, es razonable aceptar un modelo de análisis en el que se establece una discontinuidad. En el caso de dos sólidos en contacto se puede admitir una discontinuidad en la velocidad.

Para facilitar la aplicación a los sistemas reales se evalúan el trabajo y el calor en un elemento de superficie $d\sigma$ de la superficie o frontera σ de un sistema, Fig. 2.5.

-Trabajo

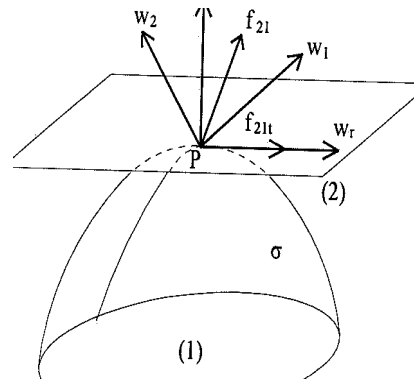


Fig. 2.5. Esquema de fuerzas y velocidades.

En un punto P se considera un elemento de superficie $d\sigma$, de separación de dos sistemas 1 y 2, y a través del mismo se presentan en general:

- Dos fuerzas por unidad de superficie: \vec{f}_{12} y \vec{f}_{21} con la condición $\vec{f}_{12} = -\vec{f}_{21}$

El primer subíndice corresponde al sistema que ejerce la fuerza y el segundo al que la recibe.

- Respecto a un sistema de referencia fijo, existen dos desplazamientos diferenciales del punto P .

$\vec{w}_1 dt$ y $\vec{w}_2 dt$ con la condición $\vec{w}_{1n} = \vec{w}_{2n}$, ya que no existe penetración ni separación de superficies.

El subíndice n corresponde a la normal a la superficie del sistema (1) y \vec{w}_{2n1} es la proyección de \vec{w}_2 sobre la normal al sistema (1). En consecuencia pueden definirse en el elemento $d\sigma$, cuatro trabajos:

- $dW_{12}^* = \vec{f}_{12} d\sigma \cdot \vec{w}_1 dt$ Trabajo realizado por 1 sobre 2
- $dW_{12} = \vec{f}_{12} d\sigma \cdot \vec{w}_2 dt$ Trabajo comunicado por 1 a 2, o recibido por 2 de 1
- $dW_{21}^* = \vec{f}_{21} d\sigma \cdot \vec{w}_2 dt$ Trabajo realizado por 2 sobre 1

- $dW_{21} = \vec{f}_{21} d\sigma \cdot \vec{w}_1 dt$ Trabajo comunicado por 2 a 1

Se tienen las relaciones siguientes:

$$dW_{21}^* = -dW_{12}$$

$$dW_{12}^* = -dW_{21}$$

Por otra parte:

$$dW_{12}^* = \vec{f}_{12} d\sigma \cdot \vec{w}_2 dt + \vec{f}_{12} d\sigma \cdot (\vec{w}_1 - \vec{w}_2) dt = dW_{12} + d\varepsilon_{12}$$

siendo:

$$d\varepsilon_{12} = \vec{f}_{12t} d\sigma \cdot (\vec{w}_{1t} - \vec{w}_{2t}) dt > 0$$

ya que es el trabajo de la fuerza tangencial de fricción, que tiene la misma dirección y sentido que la velocidad relativa del sistema 1 respecto al sistema 2. El trabajo disipado es $d\varepsilon_{12}$.

Análogamente:

$$dW_{21}^* = dW_{21} + d\varepsilon_{21}$$

siendo el trabajo disipado por fricción entre las superficies 1 y 2 $d\varepsilon_{12} = d\varepsilon_{21} = d\varepsilon > 0$.

De las relaciones anteriores se obtiene:

$$dW_{12} + dW_{21} + d\varepsilon = 0 \quad (2.5)$$

$$dW_{12}^* + dW_{21}^* = d\varepsilon$$

En el caso particular en que $\vec{w}_1 = \vec{w}_2$, muy corriente en la práctica, se tiene que $d\varepsilon = 0$ y las relaciones anteriores se simplifican. Cuando un fluido está en contacto con un sólido ($\vec{w}_1 = \vec{w}_2$).

En resumen, la transferencia de trabajo entre dos sistemas a través de su superficie de separación puede no ser completa: $dW_{12} + dW_{21} \leq 0$. La superficie σ puede considerarse como un "sumidero" de trabajo.

- Calor

El trabajo disipado por fricción $d\varepsilon \geq 0$ se manifiesta en la variación de los estados térmicos de los sistemas en la superficie de contacto, de modo que cambia el calor transmitido a través de dicha superficie. Macroscópicamente el trabajo disipado $d\varepsilon$ en la superficie solo se manifiesta cuando los sistemas 1 y 2 son sólidos. Dicho trabajo

disipado en la superficie no debe confundirse con el trabajo disipado interno (trabajo de fuerzas interiores de fricción disipado).

No es posible diferenciar (medir) el calor intercambiado entre los dos sistemas debido a sus diferentes estados térmicos, del calor originado por la presencia de $d\varepsilon$. Solo a efectos conceptuales podría hablarse de las partes de $d\varepsilon$ que van a cada sistema.

Sea dQ_{12} la cantidad de calor cedido por el sistema (1) al sistema (2) en la superficie $d\sigma$ y análogamente puede definirse dQ_{21} , Fig. 2.6. Pues bien, experimentalmente se encuentra que la suma de estas dos cantidades no siempre resulta igual a cero, es decir:

$$dQ_{12} + dQ_{21} = d\varepsilon^* \geq 0 \quad (2.6)$$

siendo $d\varepsilon^*$ dicha suma en general.

La superficie σ se comporta como una "fuente de calor".

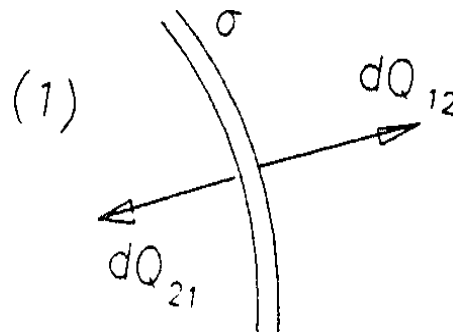


Fig. 2.6. Esquema de la interacción calor.

Sumando las Ecs. (2.5) y (2.6) se tienen las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned} (dW_{12} + dQ_{12}) + (dW_{21} + dQ_{21}) &= d\varepsilon^* - d\varepsilon \\ (dW_{12}^* + dQ_{12}) + (dW_{21}^* + dQ_{21}) &= d\varepsilon + d\varepsilon^* \end{aligned} \quad (2.7)$$

CAPÍTULO 3

PRIMER PRINCIPIO. ENERGÍA

1. INTRODUCCIÓN

La palabra energía tiene su origen en el desarrollo de la Mecánica y siguió aplicándose a otros procesos físicos. En primer lugar, se recuerdan algunos procesos de sistemas en condiciones particulares que dan origen al concepto de energía parcial. A continuación se generaliza el concepto de energía de un sistema como una propiedad del mismo.

2. ENERGÍAS PARCIALES

En casos particulares, el trabajo de una fuerza aplicada a un sistema tiene por valor el cambio de una función de propiedades del citado sistema.

Ejemplos:

- *Trabajo de la fuerza resultante* aplicada a una partícula material:

$$dW = \vec{R} \cdot d\vec{r}$$

De uno de los principios de Newton se tiene:

$$dW = \frac{d(m\vec{w})}{dt} \cdot d\vec{r} = m\vec{w} \cdot d\vec{w} = d\left(\frac{1}{2}mw^2\right)$$

$$W_{12} = \left(\frac{1}{2}mw^2\right)_2 - \left(\frac{1}{2}mw^2\right)_1 = E_{c2} - E_{c1}$$

y por tanto E_c es una función de las propiedades m y w de la partícula. En este caso W_{12} no depende del camino seguido por la partícula ya que su valor solo depende de los valores de la función E_c en los puntos 1 y 2. A la función E_c se la denomina energía cinética de la partícula ("vis viva", Leibnitz 1693).

- *Trabajo de la fuerza gravitatoria:*

$$dW = m\vec{g} \cdot d\vec{r} = -mgdz = d(-mgdz)$$

siendo z la coordenada (vertical) en dirección opuesta a \vec{g} ($\vec{g} = \text{const}$):

$$W_{12} = (-mgz_2) - (-mgz_1) = E_{p1} - E_{p2}$$

La función $E_p = +mgz$, es una propiedad del sistema ya que depende de las propiedades del sistema (m, z) y se denomina **energía potencial**.

• **Energía mecánica:**

La función $E_m = E_c + E_p$ es también una propiedad del sistema y se denomina energía mecánica.

• **Trabajo de una fuerza de deformación elástica:**

En determinadas condiciones, la reacción de un sólido cuando se deforma es proporcional a la deformación. Por ejemplo para un resorte $F = k(L - L_0)$, siendo k una propiedad del sólido, L longitud y L_0 es la longitud natural. El trabajo de esta fuerza F es:

$$dW = F \cdot dL = d \left[\frac{k}{2} (L - L_0)^2 \right]$$

La función $E_e = \frac{k}{2} (L - L_0)^2$ es una propiedad del sistema y se denomina **energía elástica**.

Análogas situaciones se encuentran en algunos trabajos de fuerzas electromagnéticas.

Con carácter general, se denomina *energía parcial de un sistema* a toda función $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ de propiedades x_r del sistema cuyo cambio ΔY representa el trabajo de alguna fuerza aplicada al sistema.

En general estas energías parciales están especificadas por el calificativo correspondiente (cinética, potencial, elástica, superficial, etc.)

Las características básicas de esta definición son:

- a) La energía parcial es un concepto unido intrínsecamente a la materia (sistema).
- b) Es una propiedad del sistema como función de propiedades del mismo. Por tanto, es una característica del sistema independiente del proceso o camino que realizó el sistema.

La relación entre un trabajo y su energía parcial tiene doble dirección; el trabajo cambia la energía parcial y esta tiene capacidad de realizar un trabajo.

A pesar de esta dualidad, sobre la base de las definiciones de ambos conceptos, el trabajo no es energía parcial. La última está intrínsecamente unida al sistema (material), y existe independientemente que el sistema cambie o no. Por el contrario el trabajo solo existe en el cambio o proceso.

Del hecho que una magnitud física cambie otra magnitud, no se deduce su identidad. Es conveniente expresar cada uno de los conceptos anteriores exclusivamente con su nombre. Las energías parciales están intrínsecamente ligadas a un trabajo concreto, y en consecuencia, se dice que una interacción o influencia entre sistemas es de carácter energético cuando se cambia la capacidad de un sistema de realizar un trabajo (ejercer una fuerza en un desplazamiento).

La unidad de medida de las energías parciales es la misma que la del trabajo. En el sistema Internacional de Medidas (S.I.), la unidad es el Julio (J).

3. ENUNCIADO DEL PRIMER PRINCIPIO (P.P.) ENERGÍA

Un sistema cerrado (1) queda delimitado por su superficie exterior o frontera impermeable a la materia, El resto de la naturaleza física constituye otro sistema cerrado, sistema exterior, con la misma frontera que la del sistema primero, Fig. 3.1.

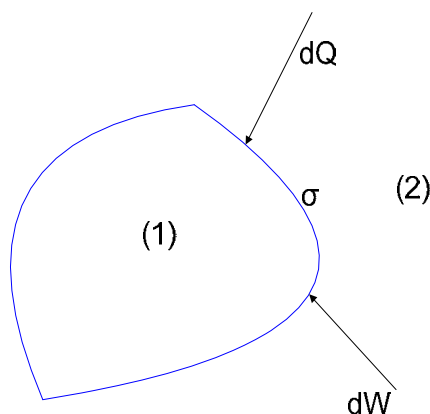


Fig. 3.1. Interacciones en la superficie.

El Primer Principio de la Termodinámica establece para un sistema cerrado (1) la relación:

$$dQ_{21}^{\sigma} + dW_{21}^{\sigma} = dE_1 \quad (3.1)$$

en la cual:

- dW_{21}^{σ} es el trabajo "recibido" por el sistema 1 en la frontera σ con el sistema exterior (2),

- dQ^{σ} es el calor "recibido" por el sistema 1 en la frontera σ con el sistema (2),

$-dE_1$ es el cambio de una propiedad del sistema (1) que se denomina **energía total** o simplemente energía.

Este Principio en realidad establece la existencia de esta propiedad de la materia, y solo define su cambio.

El enunciado anterior lleva consigo las siguientes consideraciones:

- a) El concepto de energía está asociado a la materia física (sistema). Por tanto, solo es apropiado hablar de la energía de una determinada cantidad de materia. Como la superficie frontera de un sistema cerrado es impermeable a la materia a través de la misma no es apropiado hablar de flujo de energía.
- b) Las interacciones externas calor y trabajo son las que actúan únicamente en la superficie σ del sistema. El hecho de que las interacciones cambien la energía del sistema no infiere que sean esta.
- c) No se ha exigido ninguna condición restrictiva al sistema cerrado (1). Puede ser homogéneo, heterogéneo, materia muerta, materia viva, etc.
- d) No aparece ninguna influencia del tiempo. No existe ningún condicionante sobre el tiempo transcurrido en el proceso de cambio.
- e) Aplicando el enunciado a casos particulares se deduce inmediatamente que la energía total incluye las denominadas anteriormente energías parciales; además incluye la asociada al estado térmico (energía térmica) y al estado constitutivo (energía química y nuclear).
- f) De la estructura de la Ec. (3.1) se deduce que la unidad de medida de la energía es la misma que la del trabajo (Julio).
- g) En un sistema aislado (superficie adiabática y en reposo) la energía es constante.
- h) En un proceso adiabático $Q_{21}^\sigma = 0$, el trabajo W_{21}^σ para cambiar el sistema, desde el estado (a) al (b), es independiente del procedimiento. Con ello se elimina la duda surgida en la medida primaria del calor, Apartado 2.4.

4. DEDUCCIONES GENERALES

4.1 Aplicación del P.P. a la frontera

La superficie o frontera σ no tiene masa, por tanto su energía es nula y en consecuencia la variación de la misma es nula.

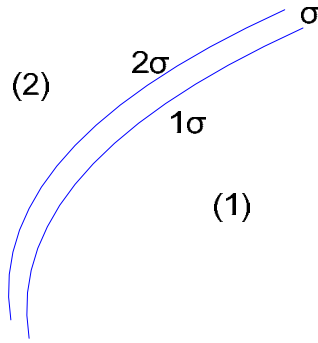


Fig. 3.2. Esquema de la superficie.

La frontera, Fig. 3.2, puede asimilarse a un sistema auxiliar en que su superficie está compuesta por la cara (superficie) en contacto con el sistema (1) y la cara (superficie) en contacto con el sistema (2).

Aplicando la Ec. (3.1):

$$dQ_{1\sigma} + dW_{1\sigma} + dQ_{2\sigma} + dW_{2\sigma} = dE_{\sigma} = 0$$

Como las citadas caras coinciden respectivamente con las de los sistemas (1) y (2) (mismos desplazamientos), no existe disipación en las mismas, y se tiene:

$$dQ_{1\sigma} = -dQ_{\sigma 1} = -dQ_{21}; dW_{1\sigma} = -dW_{21}; dQ_{2\sigma} = -dQ_{12}; dW_{2\sigma} = -dW_{12}$$

Por tanto:

$$(dQ_{21}^{\sigma} + dW_{21}^{\sigma}) + (dQ_{12}^{\sigma} + dW_{12}^{\sigma}) = 0 \quad (3.2)$$

En consecuencia, de las Ecs. (2.6) y (2.7) se obtiene que $d\varepsilon^* = d\varepsilon$, lo que equivale a hablar de la igualdad entre las cantidades de trabajo disipado en la superficie y el “incremento de calor” en la misma. Por tanto, se tiene:

$$dQ_{12}^{\sigma} + dQ_{21}^{\sigma} = d\varepsilon^{\sigma}$$

$$dW_{12}^{\sigma} + dW_{21}^{\sigma} = -d\varepsilon^{\sigma} \quad (3.3)$$

Estas ecuaciones indican que la interacción total del sistema (2) sobre el (1):

$$(dQ_{21}^{\sigma} + dW_{21}^{\sigma})$$

es igual y opuesta a la interacción total del (1) sobre el (2):

$$(dQ_{12}^{\sigma} + dW_{12}^{\sigma})$$

aunque las interacciones individuales "calores y/o trabajos" sean distintos, según indica la Ec. (3.3).

4.2 Aplicación del P.P. a un sistema y al sistema exterior

Aplicando la Ec. (3.1) al sistema 2 se tiene:

$$dQ_{12}^{\sigma} + dW_{12}^{\sigma} = dE_2$$

Sumando esta ecuación a la Ec. (3.1) se tiene:

$$\begin{aligned} dQ_{21}^{\sigma} + dW_{21}^{\sigma} + dQ_{12}^{\sigma} + dW_{12}^{\sigma} &= dE_1 + dE_2 = d(E_1 + E_2) \\ 0 &= d(E_1 + E_2) \end{aligned}$$

La energía total del conjunto se conserva. Por esta razón el (P.P.) también se denomina **Principio de Conservación de la energía**. Puede decirse también que la energía total de los sistemas que intervienen en un proceso es un invariante.

5. ECUACIÓN DE LA ENERGÍA MECÁNICA PARA UN SISTEMA DEFORMABLE

De los principios de Newton se obtiene:

- Para una partícula o punto material (j):

$$\vec{F}_j \cdot d\vec{r}_j = d\left(\frac{1}{2}m_j w_j^2\right) = dE_{cj}$$

La función $\left(\frac{1}{2}m_j w_j^2\right)$ es una propiedad de la partícula y su variación es igual al trabajo de la resultante de todas las fuerzas aplicadas a la misma; es por tanto una "energía parcial" denominada energía cinética.

- Para un sistema de j partículas se tendrá:

$$\vec{F}_j \cdot d\vec{r}_j = \sum_j dE_{cj} = d\sum_j E_{cj} = dE_c$$

Como en la expresión del (P.P.) solo intervienen las fuerzas aplicadas en la superficie σ , se procede a la clasificación de las F_j , que son de tres tipos:

$\vec{f}_{\sigma j}$ Fuerzas exteriores aplicadas a la superficie del sistema σ ,

\vec{f}_{gj} Fuerzas exteriores pertenecientes a un campo (fuerza gravitatoria),

\vec{f}_{ij} Fuerzas internas de interacción entre partículas: fuerza de (i) sobre (j).

Los trabajos realizados por dichas fuerzas son:

$$\sum_j \vec{f}_{\sigma j} \cdot d\vec{r}_j = \sum_j \vec{f}_{\sigma j} \cdot \vec{w}_{\sigma j} dt = dW^{\sigma}$$

$$\sum_j m_j \vec{g} \cdot d\vec{r}_j = \sum_j -d(m_j g z_j) = -d \sum_j m_j g z_j = -dE_p$$

Para las fuerzas internas, Fig. 3.3, entre dos partículas a y b se tiene:

$$\vec{f}_{ab} = -\vec{f}_{ba}$$

$$\vec{f}_{ab} \cdot d\vec{r}_b = \vec{f}_{ab} \cdot \vec{w}_b dt = f_{ab} \cdot w_{bab} dt$$

siendo w_{bab} la proyección de \vec{w}_b en la dirección ab :

$$\vec{f}_{ab} \cdot d\vec{r}_b + \vec{f}_{ba} \cdot d\vec{r}_a = f_{ab} (w_{bab} - w_{aab}) dt$$

En un cuerpo indeformable $w_{bab} = w_{aab}$ y el trabajo neto interno es nulo. En un cuerpo deformable se tiene que:

$$\sum_i \sum_j \vec{f}_{ij} \cdot d\vec{r}_j \neq 0$$

aparte de los trabajos que se anulan transformando energías mecánicas de unas partículas en las de otras:

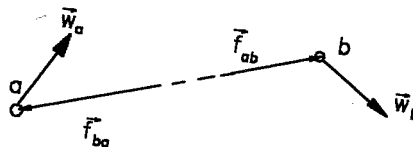


Fig. 3.3. Trabajos de fuerzas internas.

De forma cualitativa pueden identificarse un trabajo interno de deformación (de fricción) disipado $-d\varepsilon_i < 0$, y un trabajo de "deformación elástica" o "trabajo interno no disipado" $-dW_{de}$.

Resumiendo, la ecuación básica de la energía mecánica es:

$$dW^\sigma - d\varepsilon_i - dW_{de} = d(E_c + E_p) = dE_m \quad (3.4)$$

Por ejemplo, al comprimir un resorte horizontal completamente elástico $d\varepsilon_i = 0, dE_m = 0$, se tiene $dW^\sigma > 0$, por tanto, $dW_{de} > 0$. Al dejar libre el resorte comprimido ($d\varepsilon_i = 0$) se tiene $(dE_m = dE_c) > 0$ y $dW_{de} < 0$.

6. ECUACIÓN DE LA ENERGÍA ELECTROMAGNÉTICA

De forma análoga a la ecuación anterior, de los Principios del Electromagnetismo se obtiene:

$$dW^\sigma - d\varepsilon_{iel} - dW_{deel} = dE_{el} \quad (3.5)$$

siendo $d\varepsilon_{el} > 0$ el término correspondiente a la generación de energía térmica o término disipativo.

7. ECUACIÓN GENERAL DE LA ENERGÍA INTERNA

Sumando las Ecs. (3.3) y (3.4) se tiene de forma general, para el sistema (1) de la Fig. 3.1:

$$dW_{21}^{\sigma} - d\varepsilon_{i1} - dW_{d1} = d(E_m + dE_{el})_1$$

que sustituida en la ecuación de la energía total, Ec. (3.1):

$$dW_{21}^{\sigma} + dQ_{21}^{\sigma} = dE_1$$

se obtiene la ecuación siguiente:

$$dQ_{21}^{\sigma} + d\varepsilon_{i1} + dW_{d1} = d(E - E_m - E_{el})_1 = dU_1 \quad (3.6)$$

La magnitud $U = E - E_m - E_{el}$ se denomina **energía interna del sistema**. Es decir, la energía interna es la energía residual que queda en un sistema una vez descontadas las energías parciales mecánica y electromagnética.

La energía interna engloba la energía elástica, térmica, química y nuclear.

8. TRABAJO DE DEFORMACIÓN ELÁSTICA EN FLUIDOS

Los sistemas constituidos por fluidos (gases y líquidos) son ampliamente analizados en Termodinámica por el gran número de procesos presentes en la vida ordinaria. Por ello se detallan algunas relaciones básicas.

La experiencia demuestra que en la deformación de los fluidos el único trabajo de deformación elástica es el correspondiente al cambio de volumen. (No se consideran los efectos electromagnéticos ni los de superficie).

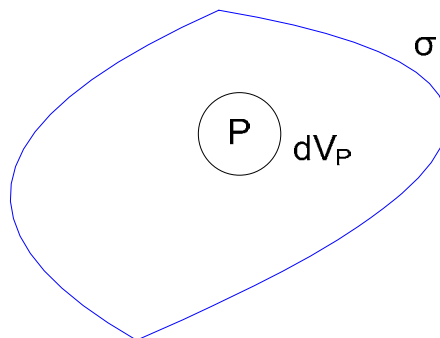


Fig. 3.4. Trabajo de deformación.

Es decir, Fig. 3.4, en un punto genérico P , el trabajo de deformación elástica (no disipado) en un elemento de volumen dV_p es:

$$dW_{dp} = -pd(dV_p)$$

El signo “-“ señala que al disminuir el volumen se obtiene un $dW_{dp} > 0$, según el signo indicado en la Ec. (3.4).

Si el sistema es uniforme en presión, $p_p = p$ se tiene que:

$$dW_d = \int_V dW_p = -p \int_V dV_p = -pdV \quad (3.7)$$

siendo V el volumen total del sistema.

En realidad, un sistema fluido solo puede ser uniforme en p cuando está en equilibrio mecánico, en cuyo caso $d\varepsilon_i = 0$. Cuando el sistema se está deformando, la ecuación anterior puede considerarse válida si p es la presión media en el volumen, dando origen a $d\varepsilon_i > 0$. En general, cuando $dV < 0$, la presión media, en la superficie cuya deformación origina el cambio de V , es $p_\sigma > p$, ocurriendo lo contrario en el proceso inverso.

En un fluido, la ecuación de la energía mecánica Ec. (3.4), cuando $dE_m = 0$ se obtiene:

$$dW^\sigma = d\varepsilon_i - pdV$$

El trabajo en la superficie no coincide con el de deformación elástica que es una relación interna. Esta consideración es importante en las aplicaciones.

La compatibilidad de uniformidad de presión y disipación interna se analiza en el Apartado 4.4 del capítulo siguiente.

9. ECUACIÓN DE LA ENERGÍA INTERNA PARA SÓLIDOS

Para los sólidos, el proceso es más complejo, ya que además del trabajo de deformación volumétrica $dV \neq 0$, existe el trabajo por cambio de forma.

En general se puede escribir la expresión:

$$dW_{de} = -pdV + \sum_r x_r dX_r$$

Para el trabajo no disipado en la cual $x_r dX_r$ representa el trabajo de una "fuerza intensiva interna" x_r por la "deformación extensiva" dX_r .

La ecuación de la energía mecánica, Ec. (3.4), puede escribirse en la forma:

$$dW^\sigma - d\varepsilon_i + pdV - \sum_r x_r dX_r = dE_m$$

La Ec. (3.6) para sistemas uniformes en p y x_r , puede escribirse en la forma simplificada:

$$dQ + d\varepsilon_i - pdV + \sum_r x_r dX_r = dU \quad (3.8)$$

que constituye la **ecuación de la energía interna del sistema**.

La ecuación anterior indica que el cambio de composición de un sistema cerrado no cambia U si los términos del primer miembro son nulos.

Los intercambios entre las energías química y térmica no se manifiestan separadamente, pues quedan englobados en el término dU . La Mecánica no distingue la composición química.

CAPÍTULO 4

SEGUNDO PRINCIPIO. ENTROPÍA

I. INTRODUCCIÓN

Un sistema macroscópico evoluciona o cambia mediante interacciones con el exterior y cambios internos. El Primer Principio relaciona globalmente solo la interacción de carácter energético en la superficie σ , sin analizar lo que ocurre en el interior.

Aparte de lo anterior, en la naturaleza física se observan otros fenómenos de gran interés. Se observa un carácter unidireccional de los procesos reales, es decir una irreversibilidad de los procesos reales. Por ejemplo: transferencia de calor, difusión, reacciones químicas, generación de energía térmica en procesos eléctricos, y trabajos de fuerzas de fricción.

En consecuencia, todos los sistemas sin restricciones o impedimentos físicos tienden, mediante procesos naturales, a su uniformidad, es decir, al equilibrio o inactividad (muerte física) del sistema. Por ejemplo: uniformidad del estado térmico, de la composición química, del estado eléctrico (descarga), disipación de la energía mecánica ($w = 0; z = 0$).

El planeta tierra debido a su forma, movimiento respecto al sol (órbita elíptica) y rotación de la misma sobre un eje inclinado respecto al plano de su órbita y composición original no uniforme, es un sistema en desequilibrio con procesos (cambios) muy variados, lo que permite la actividad y la vida.

La naturaleza física en su conjunto tiende a su uniformidad total o muerte física. El hombre ha sido capaz de localizar y utilizar las desigualdades que por ahora existen en la naturaleza física (diversidad de concentración de materiales, fuentes energéticas etc.), para realizar transformaciones útiles.

Las ideas señaladas anteriormente no son difíciles de comprender, pero encontrar una relación matemática que cuantifique de algún modo la irreversibilidad de los procesos físicos es bastante más complicado. En este capítulo se concretan estas ideas y se llega a la obtención de una nueva propiedad cuya variación ayuda a cuantificar todas las irreversibilidades. Primero se demuestra la existencia de una nueva propiedad y a continuación se comprueba el gran interés de la misma.

2. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES (REALES). FUENTES TÉRMICAS

Ya se ha indicado anteriormente que la naturaleza física se comporta de forma irreversible. No obstante, se define un proceso ideal que constituye una herramienta útil en las deducciones lógicas.

Se denomina *proceso reversible* a todo proceso de un sistema que cumpla las dos condiciones siguientes, Fig. 4.1.

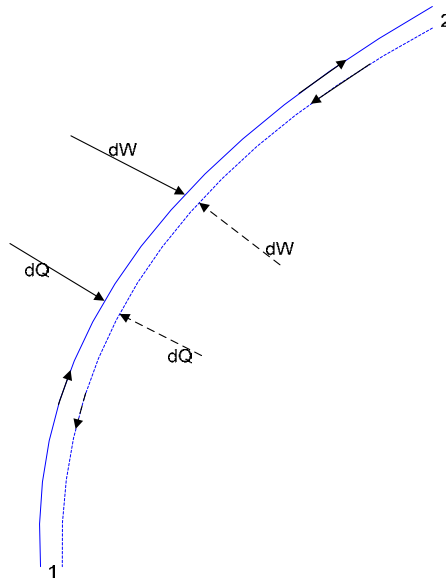


Fig. 4.1. Proceso reversible.

a) Pueda realizarse retrocediendo por el mismo camino, es decir por la misma sucesión de estados del sistema que tuvo en el camino de ida.

b) En cada proceso elemental, cada una de las interacciones externas (calor y trabajo) sean de la misma magnitud, pero de sentido opuesto.

Un ciclo es reversible cuando todos los procesos que lo componen son reversibles.

Para que la interacción finita denominada calor exista en un proceso reversible, se requerirán diferencias infinitesimales entre los estados térmicos y tiempos infinitos.

Basta analizar las dos ecuaciones generales básicas de la transmisión directa del calor señaladas en el Cap.2

$$Q = Ak \frac{\Delta T \cdot \Delta t}{\Delta x} \quad ; \quad Q = \sigma A (T_1^4 - T_2^4) \Delta t$$

Los procesos reversibles son inalcanzables, pero puede aproximarse a ellos todo lo que se quiera.

Fuentes Térmicas. También para facilitar la comunicación y las deducciones lógicas, se define la fuente térmica como aquel sistema cuyo estado térmico permanezca invariable, aunque interactúe con otros.

Equilibrio local. Ampliando lo anterior es conveniente hacer la reflexión siguiente.

Anteriormente, en la obtención de la Ec. (3.8) se han considerado trabajos no disipativos de fuerzas internas del sistema, y se han expresado en función de propiedades intensivas del mismo p y x_r , lo que implícitamente supone que el sistema es uniforme en dichas propiedades. También se ha hablado del estado térmico de un sistema, lo que supone que todas las partes (puntos materiales) de dicho sistema tienen el mismo estado térmico o nivel térmico.

Por otra parte se ha dicho, que las interacciones externas calor y trabajo, solo se contabilizan en la superficie σ . Respecto al trabajo, aunque solo interese el de las fuerzas superficiales, estas se transmiten al interior originando cambios internos (movimiento o deformaciones). Respecto al calor, solo se evalúa en la superficie, pero actuando desde esta, cambia momentáneamente el estado térmico de las partes del sistema y por tanto, habrá calor interactuando en el interior.

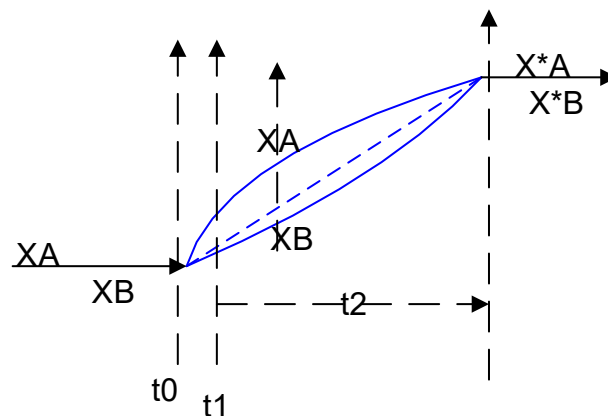


Figura 4.2. Esquema de variación de propiedades.

Es decir, a toda interacción externa (Q, W) iniciada en el instante t_0 , seguirá un cambio local interno, de modo que si se partió de una situación uniforme en una propiedad $x_A = x_B$, (A y B son dos puntos del sistema) en la nueva situación se tiene $x_A \neq x_B$ Fig. 4.2. Si se detuvo la interacción en el instante t_1 , al cabo de

un tiempo t_2 el sistema tenderá a su uniformidad (influencia de la irreversibilidad) teniéndose $(x + \Delta x)_A = (x + \Delta x)_B$.

El proceso de uniformización, durante el tiempo Δt_2 , es irreversible, existiendo en general, disipación de una parte del trabajo de deformación interna e interacción calorífica interna. Respecto al valor de $(-pdV)$, Ec. (3.7), como trabajo de deformación interna no disipado en un fluido, puede decirse que es el trabajo de deformación interna descontado el trabajo disipado en la uniformización.

En el tiempo t_2 que tarda el sistema en uniformizarse (tiempo de relajación) el número de datos necesarios para definir el sistema no uniforme es muy grande y por tanto es prácticamente imposible definirlo. Una modelación del proceso consiste en suponer $t_2 \ll t_1 - t_0$ y considerar sucesivamente únicamente los estados uniformes (en equilibrio), es decir anulando los tiempos de desequilibrio local. Se dispone de varias razones y situaciones en favor de utilizar este modelo de equilibrio local:

- La primera es que pueda reducirse el tamaño (volumen) del sistema, hasta considerarlo puntual si fuera preciso.
- La segunda podría corresponder a un sistema muy grande en que el cambio $\Delta x \approx 0$.
- La tercera es que en la formulación de los Principios enunciados no se exige ninguna condición sobre el tiempo utilizado en aplicar las interacciones externas. Estos modelos, de considerar en los procesos únicamente los estados uniformes, suelen denominarse procesos cuasiestáticos y se acercan a la realidad cuando los tiempos de relajación t_2 son muy pequeños comparados con los tiempos de interacción $t_1 - t_0$.

Los procesos reversibles son cuasiestáticos, pero no a la inversa.

- Finalmente existe la razón, la más importante en ingeniería, de que no existe otra posibilidad práctica de utilizar la formulación termodinámica.

Los procesos reales pueden aproximarse por los procesos cuasiestáticos equivalentes, que estarían constituidos por la sucesión de estados uniformes imaginarios (valores medios de las propiedades) que se obtendrían si hubiera tiempo para alcanzarlos. El proceso cuasiestático vendría representado por la línea de puntos, Fig. 4.2.

3. POSTULADO DE ESTADO SIMPLIFICADO. PROPIEDADES

Anteriormente se ha indicado que el estado térmico de un sistema puede nominarse con un número real, θ , denominado temperatura, constituyendo una propiedad del sistema. También se ha hablado de sistemas fluidos uniformes respecto a la propiedad denominada presión p .

Como consecuencia de la información experimental se establece el denominado *Postulado de Estado* diciendo, de forma simplificada, que fijada la composición química (naturaleza) y la masa (m), el estado termodinámico de un sistema simple en equilibrio está determinado o definido por las variables: temperatura θ , presión p , y masa m .

De acuerdo con este Postulado, considerando el sistema (uniforme en p y θ), independientemente de sus interacciones, se tiene:

$$V = V(p, \theta, m), U = U(p, \theta, m)$$

Y cualquier otra propiedad del sistema será:

$$F = F(p, \theta, m)$$

La diferencial de una propiedad termodinámica debe ser una diferencial exacta e inversamente una diferencial exacta de las variables termodinámicas es una propiedad termodinámica. Ello no significa que esta nueva propiedad sea de interés en el estudio de la Termodinámica.

En matemáticas, de forma general para una función $F = F(x, y)$, puede escribirse:

$$dF(x, y) = x dZ_1(x, y) + y dZ_2(x, y) ; dF(x, y) = F_x(x, y) dx + F_y(x, y) dy$$

En la cual participan directamente las variables (x, y) . La función $dZ_2(x, y)$ es una diferencial exacta (igualdad derivadas cruzadas) cuando se cumple: dZ_1 es una diferencial exacta y:

$$\frac{\partial Z_2}{\partial x} = \frac{\partial Z_1}{\partial y}$$

Teniendo en cuenta la ecuación de la energía interna para un sistema fluido Ec. (3.8) $dQ + d\varepsilon - pdV = dU$ en la que aparece $dU(p, \theta, m)$ y participa explícitamente la propiedad intensiva p , se sugiere establecer la relación:

$$dU(p, \theta, m) = -pdV(p, \theta, m) + \theta dZ_2(p, \theta, m) \quad (4.1)$$

en la que también participa explícitamente la variable intensiva θ y una nueva función $Z_2(p, \theta, m)$. Como se ha indicado, la nueva función $dZ_2(p, \theta, m)$ es una diferencial exacta ya que $dV(p, \theta, m)$ es una diferencial exacta y debe cumplirse:

$$\left(\frac{\partial Z_2(p, \theta)}{\partial p} \right)_\theta = \left(\frac{\partial V(p, \theta)}{\partial \theta} \right)_p$$

La relación (4.1) introduce una nueva propiedad extensiva $Z_2(p, \theta, m)$, ya que los demás componentes de la relación corresponden a propiedades ya definidas, y cuya variación participa en la variación de la energía interna $U(p, \theta, m)$, directamente a través del estado térmico (θ). Se señala que únicamente interviene la variación de esta nueva propiedad sin intervención de su valor absoluto, análogamente a lo que ocurre con la energía interna.

La Ec. (4,1) responde a la pregunta lógica: Partiendo de que las propiedades medibles directamente son (p, θ) y que la propiedad (V) es la que acompaña a la presión (p), ¿Cuál es la propiedad que acompaña a la temperatura (θ)?

De la ecuación de la energía interna y de la Ec. (4.1) se obtiene:

$$dQ + d\varepsilon = \theta dZ_2(p, \theta, m) \quad (4.2)$$

La cual relaciona la variación de la nueva propiedad $Z_2(p, \theta, m)$ con la interacción dQ y especialmente con la disipación interna $d\varepsilon$. Ello hace que la nueva propiedad tenga un gran interés en el estudio de la Ingeniería Térmica, ya que la disipación $d\varepsilon$ está presente en los procesos reales y la función $Z_2(p, \theta, m)$ facilita su valoración. De la ecuación anterior, para un proceso cíclico se tiene:

$$\oint \frac{dQ + d\varepsilon}{\theta} = \oint dZ_2(p, \theta, m) = 0 \quad (4.3)$$

ya que $Z_2(p, \theta, m)$ es una propiedad.

4. RELACIÓN ENTRE DOS NIVELES TÉRMICOS. TEMPERATURAS

En lo sucesivo, cuando se hable de *estado térmico* se está refiriendo a una propiedad de un determinado sistema, nominada por la palabra *temperatura* y el número real θ .

Para facilitar el análisis de la relación entre dos estados térmicos fijos, $\theta_A > \theta_C$, conviene utilizar otro sistema auxiliar que evolucione cumpliendo dos condiciones:

Fig.4.3

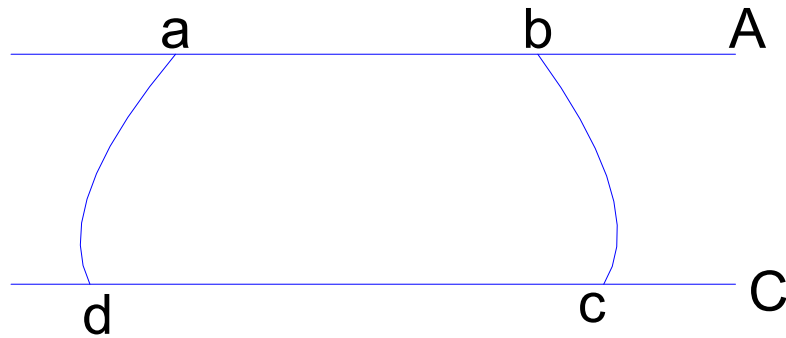


Fig.4.3. Proceso cíclico.

a) El sistema realice un proceso total cíclico ($abcd$), ya que de este modo desaparece la variación de su energía, facilitando los razonamientos posteriores.

b) La interacción “calor” dQ sólo existe en los procesos parciales en que su temperatura θ permanece constante. En el proceso parcial (a, b) $\theta_{ab} = \theta_A$, $Q_{ab} > 0$. En el proceso parcial (c, d) $\theta_{cd} = \theta_C$, $Q_{cd} < 0$. Los procesos que completan el ciclo, (b c) y (d a), son adiabáticos. Un ciclo de este tipo se puede denominar: *Ciclo real de Carnot*.

Aplicando sucesivamente la Ec. (4.3) se obtiene:

$$\frac{Q_{ab}}{\theta_a} + \frac{\varepsilon_{ab}}{\theta_a} + \int_b^c \frac{d\varepsilon}{\theta} + \frac{Q_{cd}}{\theta_c} + \frac{\varepsilon_{cd}}{\theta_c} + \int_d^a \frac{d\varepsilon}{\theta} = 0$$

es decir:

$$\frac{Q_{ab}}{\theta_A} + \frac{Q_{cd}}{\theta_C} + IR = 0, \text{ con la magnitud } IR > 0 \text{ ligada a la irreversibilidad } d\varepsilon$$

Por tanto:

$$\frac{\theta_C}{\theta_A} + \frac{Q_{cd}}{Q_{ab}} + \frac{\theta_C}{Q_{ab}} IR = 0$$

En un ciclo reversible, $IR=0$, se tiene:

$$\frac{\theta_C}{\theta_A} = \frac{-Q_{cd}}{Q_{ab}} > 0$$

Fijados los estados térmicos $\theta_A > \theta_C$, para otro sistema que realice un *ciclo reversible de Carnot* se tiene:

$$\frac{\theta_C}{\theta_A} = \frac{-Q_{cd}^*}{Q_{ab}^*} > 0$$

El conjunto de los dos sistemas puede considerarse otro sistema que realiza un *ciclo reversible de Carnot*, para el cual se tiene:

$$\frac{\theta_C}{\theta_A} = \frac{-Q_{cd} - Q_{cd}^*}{Q_{ab} + Q_{ab}^*} > 0$$

Resumiendo, dados dos estados térmicos $\theta_A > \theta_C$, todos los ciclos reversibles de Carnot de todos los sistemas tienen asociado el mismo número real $\alpha = (\theta_C/\theta_A) > 0$.

En otras palabras, *cada pareja de estados térmicos lleva asociado un número real*.

5. ESCALA ABSOLUTA DE TEMPERATURAS. TEMPERATURA ABSOLUTA

Sobre el resultado anterior, fijado un estado térmico de un sistema base A_0 y nominado con un número real base θ_0 , se pueden nominar el resto de estados térmicos mediante el número real $\alpha = (\theta/\theta_0)$ obtenido mediante la medida de las interacciones Q correspondientes.

Este modo de nominación se denomina *Escala absoluta*; el número real asignado se denomina *Temperatura absoluta* y la notación utilizada es T . Si el número real base es $T_0 > 0$, se tiene $T \geq 0$.

En la fecha actual, en la (ITS-90) se ha fijado el estado térmico base A_0 correspondiente al punto triple del agua (equilibrio entre las fases sólida, líquida y gaseosa). Se le ha asignado el número real $T_0 = 273,16K$ (sin más decimales), y se dice que dicho estado tiene 273.16 grados Kelvin, con el símbolo (K).

Con esta base, la temperatura T_B de cualquier otro estado térmico B se obtendría

midiendo el valor de $\alpha = \left(\frac{T_B}{273,16} \right)$ obtenido mediante la medida de las interacciones

Q correspondientes en cualquier ciclo reversible de Carnot, que actuase entre dichos estados térmicos.

Es evidente que el procedimiento anterior sería en el plano teórico. En la práctica se utilizan otros procedimientos indirectos utilizando procesos de sistemas concretos.

Además de la escala absoluta, se utiliza la escala Celsius que está definida por la relación:

$$\theta(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$$

La “razón” de que la temperatura del punto triple del agua sea 0,01 °C está basada en una aproximación a la Escala Centígrada utilizada anteriormente en la vida ordinaria.

Nota adicional. Históricamente, en la Escala Centígrada había dos estados térmicos base para el agua, a la presión de una atmosfera. , $\theta_0 = 0^{\circ}\text{C}$, y $\theta_{100} = 100^{\circ}\text{C}$. El valor experimental del coeficiente de dilatación, Ec. (7.11) y (7.13), para los gases difícil de condensar (oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, etc.), en el estado $\theta_0 = 0^{\circ}\text{C}$, es aproximadamente el mismo:

$$\frac{V(\theta) - V_0(\theta_0)}{(\theta - \theta_0) \cdot V_0(\theta_0)} = \frac{V(1^{\circ}\text{C}) - V_0(0^{\circ}\text{C})}{(1^{\circ}\text{C}) \cdot V_0(0^{\circ}\text{C})} \approx \frac{1}{273^{\circ}\text{C}}$$

Ello justifica el número adoptado para la base de la Escala Absoluta. La magnitud del Kelvin es la del grado centígrado y la del grado Celsius.

Para completar o "materializar" de forma práctica la escala ITS-90, se han acordado otros puntos fijos (con sus correspondientes temperaturas absolutas), indicados en el cuadro que se muestra a continuación:

Número	Temperatura $T_{90}(\text{K})$	Sustancia (a)	Estado (b)
1	3 a 5	He	V
2	13,803	e-H ₂	T
3	~ 17	e-H ₂ (o He)	V (o G)
4	~ 20,3	e-H ₂ (o He)	V (o G)
5	24,5561	Ne	T
6	54,3584	O ₂	T
7	83,8058	Ar	T
8	234,3156	Hg	T
9	273,16	H ₂ O	T
10	302,9146	Ga	F
11	429,7485	In	S
12	505,078	Sn	S
13	692,677	Zn	S
14	933,473	Al	S
15	1234,93	Ag	S
16	1337,33	Au	S
17	1357,77	Cu	S

a) Composición isotópica natural con excepción del ³He;

• e-H₂: hidrógeno con la composición de equilibrio de las variedades moleculares ortho y para.

b) Para las definiciones completas y los consejos de realización, véase "Guide to Realization of the ITS-90" <https://www.bipm.org/en/committees/cc/cct/guide-its90.html>.

- V: presión de vapor de saturación;
- T: punto triple (temperatura de equilibrio entre las fases sólido, líquido y vapor).
- G: termómetro de gas;
- S, F: punto de solidificación, punto de fusión (temperatura de equilibrio, a la presión de 101325 Pa, entre las fases de sólido y líquido).

6. ENTROPÍA

Utilizando la Escala Absoluta, la Ec. (4.2) se escribe:

$$dQ + d\varepsilon = TdS(p, T, m) \quad (4.4)$$

La nueva propiedad extensiva se denomina *entropía*, con la notación $S(p, T, m)$ y su pleno significado físico se alcanza en sus amplias aplicaciones.

La unidad de medida es ($J \cdot K^{-1}$), Julio por grado Kelvin.

En un proceso reversible $d\varepsilon = 0$, y por tanto:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \text{ Relación de Clausius}$$

La relación (4.1) puede escribirse en la forma:

$$dU = -pdV + TdS \quad (4.5)$$

que es válida independientemente de la existencia de irreversibilidad ($d\varepsilon$).

Las dos propiedades intensivas básicas medibles directamente son (p, T) . En la determinación de la variación de la energía interna, la correspondiente a la presión es la propiedad extensiva dV , y la correspondiente a la temperatura es la nueva propiedad extensiva dS . La primera tiene carácter mecánico y la segunda tiene carácter térmico, lo cual le da el sentido físico.

-Análisis directo de la nueva propiedad, entropía.

La ecuación anterior, Ec. (4.5), es una de las relaciones básicas en el desarrollo de la Termodinámica. y señala que la entropía $S(p, T, m)$ es una función de propiedades de estado, con las características siguientes:

- a) Es una propiedad intrínseca de la materia (como la energía interna) y está siempre referida a su sistema propietario.

b) Es una magnitud extensiva como (U, V) . Esta magnitud puede referirse a la unidad de masa del sistema como *entropía específica*, con la unidad de medida $(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1})$; Julio por kilogramo y por grado Kelvin.

c) Solo se tiene información sobre su cambio o variación, de forma análoga a lo que ocurre con la energía.

La ecuación:

$$dS = \frac{dQ + d\varepsilon}{T}$$

teniendo en cuenta que $d\varepsilon \geq 0$ indica que:

- a) Cuando $dQ \geq 0$, la entropía de un sistema aumenta en los procesos irreversibles
- b) La entropía de un sistema puede disminuir cuando el sistema cede calor $dQ < 0$,
- c) La variación de entropía de un sistema es tanto más pequeña cuanto mayor es su temperatura T ,
- d) La interacción trabajo dW no afecta directamente al cambio de entropía,
- e) En los procesos adiabáticos la entropía de un sistema aumenta.

Notas no vinculantes:

A) Con el fin de reforzar el concepto de entropía, podría definirse la unidad de medida de esta importante propiedad. Ello facilitaría comparar las diversas cantidades de entropía involucradas en los procesos térmicos.

Unidad de entropía (Clausio) = Unidad de energía (Julio) / Unidad de temperatura (Kelvin)

$$\text{Clausio(Cl)} = \text{Julio(J)} / \text{Kelvin(K)} = (\text{JK}^{-1})$$

El nombre “Clausio” está referido al Prof. Rudolf Clausius, que se uniría al grupo: Newton (N), Pascal (Pa), Joule (J) y Kelvin (K).

B) La nueva propiedad termodinámica, teniendo en cuenta la Ec. (4.5), podría denominarse “*entrotermia*”, ya que de forma intuitiva, vincula la energía interna con el estado térmico, y por otra parte la Ec. (4.4), indica su variación con la interacción dQ y la disipación interna $d\varepsilon$ que cambian el estado térmico.

La denominación *entropía* es más amplia, incluye la *entrotermia* y otras variables de sistemas más complejos, especialmente los constituidos por varios componentes.

7. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS BÁSICAS

Tomando como base la propiedad *entropía*, en el desarrollo de la Termodinámica se utilizan otras propiedades que facilitan la formulación en muchos procesos de gran aplicación.

Las relaciones fundamentales son:

$$dU = -pdV + TdS \quad \text{y} \quad dQ + d\varepsilon = TdS$$

De la primera se deducen directamente:

$$d(U + pV) - Vdp = d(TS) - SdT ; \quad d(U + pV - TS) = Vdp - SdT$$

que dan origen a dos nuevas funciones o propiedades:

$$H = U + pV, \text{ la cual se denomina } \textit{entalpía} \quad (4.6)$$

$$G = H - TS, \text{ la cual se denomina } \textit{Potencial de Gibbs} \quad (4.7)$$

Estas nuevas propiedades aparecen ampliamente en el desarrollo de la Termodinámica.

Combinando las relaciones anteriores, se obtiene:

$$dQ + d\varepsilon = dH - Vdp$$

En un proceso a presión constante, se puede escribir:

$$\left(\frac{dQ + d\varepsilon}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = C_p(p, T, m) \quad (4.8)$$

que da origen a otra propiedad $C_p(p, T, m)$ denominada *capacidad térmica a presión constante*. Esta nueva propiedad tiene gran interés, porque puede medirse (mediante el primer miembro de la ecuación) en procesos simples isobáricos.

Esta función, $C_p(p, T, m)$ y la función $V = V(p, T, m)$, que puede obtenerse, ya que las cuatro variables (V, p, T, m) son medibles directamente, constituyen la llave particular de cada sistema termodinámico, para entrar en alguna de las relaciones termodinámicas básicas señaladas anteriormente y obtener su comportamiento termodinámico.

8. SEGUNDO PRINCIPIO. OTROS ENUNCIADOS CLÁSICOS

En el Apartado 4.1 (Introducción) se han comentado algunas irreversibilidades de procesos naturales. La aceptación de que esta circunstancia es general constituye un principio o ley.

El Segundo Principio puede enunciarse diciendo: Los procesos reales son irreversibles.

Esta afirmación lleva a unas consecuencias que coinciden con otros enunciados del Segundo Principio utilizados en otras publicaciones.

Respecto a la irreversibilidad de la interacción calor se utiliza un sistema que realiza un ciclo ($abcd$) entre dos estados térmicos nominados por $T_A > T_C$, con las características señaladas en un análisis anterior. Apartado 4.4. Se recuerda que los símbolos Q, W corresponden a interacciones comunicadas al sistema analizado en su superficie.

Para el citado ciclo, se tienen las dos relaciones básicas.

a) Primer Principio $Q_{ab} + Q_{cd} + W = 0$

Se recuerda que el trabajo comunicado al sistema es $W > 0$ y el trabajo comunicado al exterior es $W < 0$

b) $\frac{Q_{ab}}{T_A} + \frac{Q_{cd}}{T_C} + IR = 0$, siendo $IR > 0$ (Segundo Principio).

Para facilitar el desarrollo de las conclusiones, las ecuaciones anteriores se escriben:

$$Q_{ab} + Q_{cb} = -W$$

$$-W - Q_{ab} \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) + T_C \cdot IR = 0 \quad (a)$$

$$-W + Q_{cd} \left(\frac{T_A}{T_C} - 1 \right) + T_A \cdot IR = 0 \quad (b)$$

Las ecuaciones (a) y (b) son equivalentes.

Se consideran los casos siguientes:

1) $W = 0$; por tanto $Q_{ab} = -Q_{cd}$

- Si $Q_{ab} > 0$, es por tanto $Q_{cd} < 0$. Las ecuaciones (a) y (b) señalan que el ciclo es posible.

Este caso corresponde a la interacción calor directamente desde el nivel térmico alto T_A , al nivel térmico bajo T_C .

- Si $Q_{ab} < 0$, es por tanto $Q_{cd} > 0$. Las ecuaciones (a) y (b) señalan que el ciclo no es posible.

Este caso corresponde a la imposibilidad de la interacción “calor” desde el nivel térmico bajo T_C al nivel térmico alto T_A sin la interacción “trabajo”. $W = 0$. (Enunciado de Clausius).

2) $W < 0$; por tanto $Q_{ab} + Q_{cd} = -W > 0$

La ecuación (a) da $-W < Q_{ab} \left(1 - \frac{T_C}{T_A}\right)$. Por tanto, con $Q_{ab} > 0$. El trabajo obtenido en el ciclo es menor que el calor suministrado. Por tanto $Q_{cd} < 0$.

Este caso corresponde a la imposibilidad de que un sistema que realiza un ciclo proporcione trabajo (motor termodinámico) sin ceder calor a otro de nivel más bajo. (Enunciado de Kelvin-Planck).

Corolario: No puede realizarse un motor termodinámico utilizando un solo nivel térmico.

$$3) W > 0; Q_{ab} + Q_{cd} = -W < 0$$

La ecuación (b) da $W > Q_{cd} \left(\frac{T_A}{T_C} - 1\right)$; $Q_{cd} > 0$; $Q_{ab} < 0$

Este caso corresponde a la imposibilidad de la transferencia de calor desde un nivel térmico bajo T_C a otro superior T_A sin la aportación de un trabajo desde el exterior (Máquina frigorífica).

-Rendimiento de un motor térmico y coeficiente frigorífico de una máquina frigorífica.

En la Termodinámica clásica, se utilizan los conceptos siguientes:

- Rendimiento de un motor térmico:

$$\eta_M = \frac{W_s}{Q_e} = \frac{Q_e - Q_s}{Q_e} = 1 - \frac{Q_s}{Q_e}. \text{ Con la notación s-salida; e-entrada}$$

- Coeficiente frigorífico de una máquina frigorífica:

$$C_F = \frac{Q_e}{W_e} = \frac{Q_e}{Q_s - Q_e}$$

- Coeficiente de una “bomba de calor” (nombre no apropiado):

$$COP = \frac{Q_s}{W_e}$$

Estos conceptos, también se utilizan para enunciar el Segundo Principio.

CAPÍTULO 5

ECUACIONES GENERALES DE LOS SISTEMAS CERRADOS

I. INTRODUCCIÓN

Como el objetivo es aplicar la Termodinámica a los procesos de sistemas reales, se considera útil desarrollar las ecuaciones de los Principios de la misma con la máxima generalidad, para su aplicación posterior a casos concretos.

Los dos Principios de la Termodinámica pueden aplicarse conjuntamente a los sistemas cerrados proporcionando una información conjunta sobre los procesos termodinámicos.

La formulación separada o conjunta de dichos Principios, puede expresarse de varias formas, aunque en esencia son la misma, cada una de las cuales presenta más o menos ventajas al aplicarlas a casos concretos, según la información que se tenga en los mismos.

Como ya se indicó en el desarrollo del Segundo Principio (S.P.) los procesos reales presentan irreversibilidades cuyo cálculo o evaluación directa no los realiza la Termodinámica, pero en Ingeniería su conocimiento es esencial, por lo cual se especifican en la formulación, ya que en ciertos casos es posible su evaluación indirecta (mediante otros términos).

Aparte de lo anterior, la "lectura termodinámica" de cada formulación, es decir la significación termodinámica de cada término de cada ecuación, permite incrementar el conocimiento de los procesos termodinámicos reales.

Primero se analiza el comportamiento de un sistema cerrado uniforme en temperatura o sistema simple y a continuación se analizan los sistemas heterogéneos compuestos por subsistemas uniformes en temperatura o sistemas cerrados compuestos.

En capítulos posteriores, se analizará, la determinación de las dos nuevas propiedades, energía y entropía en función de otras propiedades directamente medibles. Por ahora se considera de interés manejar directamente las energías mecánica e interna, y la entropía.

2. ECUACIONES DE UN SISTEMA UNIFORME

Se considera el sistema A uniforme en temperatura que evoluciona con interacciones de calor dQ_i y trabajo dW_i con los sistemas B_i uniformes en temperatura T_i . Fig. 5.1.

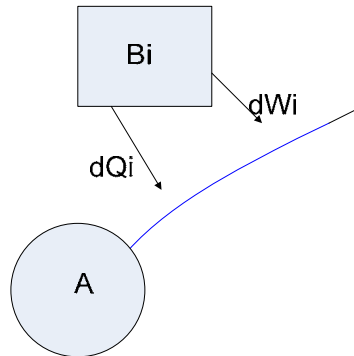


Fig. 5.1 Proceso de un sistema uniforme.

Aplicando el (P.P.) al sistema A se tiene:

$$dQ_i + dW_i = dE \quad (5.1)$$

Aplicando el (S.P.) al sistema A se tiene:

$$dQ_i + d\varepsilon = TdS(p, T, m) \quad (5.1a)$$

Multiplicando la ecuación anterior por una temperatura cualquiera fija T_0 de referencia, por ejemplo 1(K), para tenerla escrita en magnitudes energéticas, se tiene:

$$\sum_i \frac{T_0}{T} dQ_i + dI_{in} = T_0 dS \quad (5.2)$$

siendo $dI_{in} = \frac{T_0}{T} d\varepsilon > 0$ la irreversibilidad interna.

Esta ecuación se denomina **ecuación del Segundo Principio (S.P.)**

La irreversibilidad I_{in} no es una propiedad energética, depende de la temperatura de referencia T_0 y del proceso.

En la literatura técnica también se usa el término $\sigma = I/T_0$, que no es energético y suele denominarse producción (generación) de entropía. Esta terminología tiene el inconveniente de utilizar el término entropía, que es una propiedad de su sistema propietario, en un concepto cuya magnitud depende del camino y que en algunos casos no está adscrito a un sistema concreto.

En un proceso finito, el segundo miembro de la ecuación del Segundo Principio solo depende de los estados inicial y final que son conocidos y es posible determinar el valor de ΔS , como se verá posteriormente. En los casos en que además pueda evaluarse el primer término del primer miembro, es posible determinar dI_{in} .

Por otra parte, la Ec. (5.2) se escribe en la forma:

$$\sum_i T_0 \frac{dQ_i}{T_i} + \sum_i T_0 dQ_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) + dI_{in} = T_0 dS$$

Como $T_0 dQ_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) \geq 0$ es la irreversibilidad asociada al proceso externo al sistema A, en la interacción de dQ_i desde $B_i(T_i)$ a $A(T)$ se tiene:

$$\sum_i T_0 \frac{dQ_i}{T_i} + dI_p = T_0 dS \quad (5.3)$$

Esta ecuación se denomina, **ecuación del (S.P.) del proceso**.

Aplicando el (P.P.) a los sistemas B_i se tiene:

$$-\sum_i dQ_i - \sum_i dW_i = \sum_i dE_i$$

que sumándola a la Ec. (5.1) se obtiene:

$$0 = dE + \sum_i dE_i = dE_i$$

Es decir, el cambio de la energía total en el proceso es nulo.

3. SISTEMAS COMPUESTOS. ASOCIACIÓN DE SISTEMAS

En ocasiones es preciso analizar el comportamiento de un conjunto de sistemas A_j , cada uno de ellos uniforme en temperatura T_j .

El conjunto de sistemas A_j es un sistema no uniforme en T que evoluciona con interacciones de calor dQ_{ij} y trabajo dW_{ij} con los sistemas externos B_i a temperaturas T_i . Fig. 5.2.

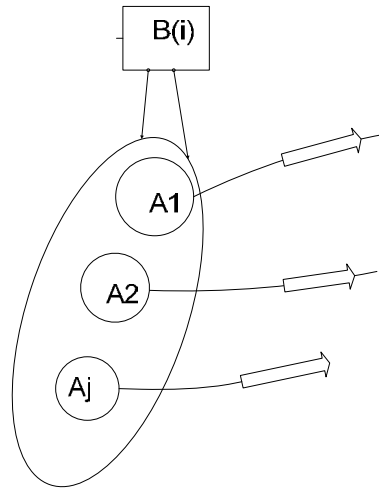


Fig. 5.2. Proceso de un sistema compuesto.

En la notación que sigue el primer subíndice indica la procedencia de la interacción y el segundo subíndice indica el sistema particular que la recibe.

• **Ecuación del (P.P.)**

Aplicando la Ec. (5.1) al sistema A_j se tiene:

$$\sum_i dQ_{ij} + \sum_k dQ_{kj} + \sum_i dW_{ij} + \sum_k dW_{kj} = dE_j \quad (5.3)$$

En esta ecuación (k) es cualquiera de los sistemas A_j con la condición de que $k \neq j$

Sumando las (j) ecuaciones anteriores y ordenando se tiene:

$$\sum_j \sum_i dQ_{ij} + \sum_j \sum_i dW_{ij} + \left(\sum_j \sum_k dQ_{kj} + \sum_j \sum_k dW_{kj} \right) = \sum_j dE_j = d \sum_j E_j$$

Acoplado por parejas el contenido del paréntesis del primer miembro y teniendo en cuenta la Ec. (3.2), se tiene:

$$\begin{aligned} (dQ_{kj} + dW_{kj}) + (dQ_{jk} + dW_{jk}) &= 0 \\ \sum_i \sum_j dQ_{ij} + \sum_i \sum_j dW_{ij} &= dE \end{aligned} \quad (5.4)$$

Es decir, la variación de la energía del sistema compuesto es la suma de las interacciones externas a dicho sistema

• **Ecuación de la energía interna**

Aplicando la Ec. (3.6) a cada sistema A_j :

$$\sum_i dQ_{ij} + \sum_k dQ_{kj} + d\varepsilon_j + dW_{dj} = dU_j$$

Sumando para todos los sistemas A_j , y teniendo en cuenta, al acoplar las parejas, que según Ec.(2.6):

$$dQ_{kj} + dQ_{jk} = d\varepsilon_{jk} \quad (5.5)$$

se tiene:

$$\sum_j \sum_i dQ_{ij} + \sum_j d\varepsilon_j + \sum_n d\varepsilon_{jk} + \sum_j dW_{dj} = \sum_j dU_j = d \sum_j U_j = dU$$

siendo $n = j(j-1)/2$, es decir:

$$\sum_j \sum_i dQ_{ij} + d\varepsilon_{in} + \sum_j dW_{dj} = dU \quad (5.6)$$

que posee la misma estructura que para un sistema simple.

• **Ecuaciones del (S.P.)**

Aplicando la Ec.(5.2) al sistema A_j :

$$\sum_i T_0 \frac{dQ_{ij}}{T_j} + \sum_k T_0 \frac{dQ_{kj}}{T_j} + dI_j = T_0 dS_j$$

Acoplando las parejas A_j , y teniendo en cuenta la Ec. (5.5), se tiene para cada pareja:

$$T_0 \frac{dQ_{kj}}{T_j} + T_0 \frac{dQ_{jk}}{T_k} = T_0 dQ_{kj} \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_k} \right) + T_0 \frac{d\varepsilon_{jk}}{T_k} = dI_{jk} > 0$$

ya que:

$$dQ_{kj} \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_k} \right) > 0$$

En consecuencia se tiene:

$$\sum_i \sum_j T_0 \frac{dQ_{ij}}{T_j} + \sum_n dI_{jk} + dI_j = T_0 dS$$

$$\sum_i \sum_j T_0 \frac{dQ_{ij}}{T_j} + dI_{in} = T_0 dS \quad (5.7)$$

que constituye la **ecuación del (S.P.) del sistema compuesto.**

Como:

$$\frac{dQ_{ij}}{T_j} = \frac{dQ_{ij}}{T_i} + dQ_{ij} \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i} \right) = \frac{dQ_{ij}}{T_i} + dI_{pj}$$

resumiendo, se tiene para el proceso del sistema compuesto:

$$\sum_j \sum_i T_0 \frac{dQ_{ij}}{T_i} + dI_p = T_0 dS \quad (5.8)$$

que es la **ecuación del (S.P.) del proceso**, siendo dI_p la suma de las irreversibilidades internas de cada A_j , las irreversibilidades térmicas en el proceso exterior y de las irreversibilidades en la interacción entre los diversos A_j .

Mediante las Ecs. (5.4) y (5.8) se obtiene:

$$\sum_i \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) dQ_{ij} + \sum_i \sum_j dW_{ij} - dI_p = d(E - T_0 S) \quad (5.9)$$

que corresponde al proceso global.

4. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

En un sistema compuesto cerrado y aislado ($dQ_{ij} = 0; dW_{ij} = 0$) se tiene para cualquier proceso:

$$0 = dm; 0 = dE$$

$$d\varepsilon_{in} + \sum_j dW_{dj} = dU$$

Según la Ec. (5.7):

$$dI_{in} = T_0 dS > 0 \quad (5.10)$$

Por consiguiente el único proceso posible es aquel en que $dS > 0$. Por lo cual el sistema alcanzará su equilibrio termodinámico interno cuando su entropía sea máxima, es decir $dS = 0$.

Ello exige, que $dI_{in} = 0$; es decir:

$T_j = T_k = T$. Sistemas A_j uniformes con la misma temperatura.

$d\varepsilon_{jk} = 0$. Sistemas A_j en equilibrio mecánico (misma presión).

CAPÍTULO 6

POSTULADO GENERAL DE ESTADO.

RELACIONES ENTRE PROPIEDADES

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El campo de aplicación de la Termodinámica es muy amplio ya que los Principios o Leyes fundamentales que constituyen su base tienen una gran generalidad.

Basta recordar que el Primer Principio no exige ninguna condición al sistema en el que se aplica. En el sistema pueden existir procesos mecánicos, electromagnéticos, químicos y térmicos. Por tanto, en el sistema pueden definirse una gran cantidad de variables termodinámicas. En contraposición sólo existen dos interacciones externas aplicadas en la superficie del sistema: trabajo y calor (conceptos termodinámicos).

El Segundo Principio sólo exige la condición de que el sistema sea macroscópico. Aunque el concepto de macroscópico es discutible, el número de moléculas de los sistemas reales, objeto de estudio en lo que sigue, es extraordinariamente grande. La base experimental en la que radica este Segundo Principio es la irreversibilidad de los procesos reales que también son muy variados, destacando los procesos: friccionales, térmicos, de mezclado, de reacción química, de difusión, etc.

Además de las propiedades de los sistemas definidas en otras ciencias, ambos Principios, de forma aislada o conjuntamente, detectan y permiten definir escalonadamente otras importantes propiedades para cada sistema tales como: la energía total, la energía interna, la entalpía, la entropía, etc. Pero el primer problema básico que aparece es que sólo pueden determinarse las variaciones de estas nuevas propiedades en función de las interacciones externas.

Aparte de los Principios señalados, existe información experimental sobre algunas relaciones entre algunas propiedades de sistemas no complejos definidos por su composición química y otras características directamente medibles. Esta información adicional permite conocer el comportamiento termodinámico de cada sistema con más detalle.

Retornando el camino hacia el origen del problema, es lógico pensar que el análisis de un sistema multicomponente pasa por el conocimiento de las propiedades termodinámicas de cada componente químico aislado.

La base de esta información adicional para cada sistema particular está condensada en el denominado Postulado de Estado que se enuncia y desarrolla en los apartados siguientes. Dado el carácter académico de esta publicación, se incluye el desarrollo básico de relaciones termodinámicas clásicas que facilitan el contenido posterior.

El conocimiento de las relaciones entre las propiedades termodinámicas permite reducir la medida experimental de propiedades de sistemas concretos, y constituye la base para el análisis termodinámico de un gran número de procesos de sistemas multicomponentes en aplicaciones técnicas.

2. DEFINICIONES. SISTEMAS SIMPLES

La Termodinámica es aplicable a todos los sistemas macroscópicos independientemente del número de variables necesarias para definirlos. En general pueden considerarse variables termodinámicas al conjunto de variables mecánicas, eléctricas, químicas y térmicas. En lo que sigue se analizan los sistemas en equilibrio termodinámico, por tanto en equilibrios mecánico y químico.

2.1 *Sistemas simples*

Para simplificar la formulación, el análisis que sigue se refiere a los denominados *sistemas simples* definidos por:

- a) Equilibrio mecánico (posición fija $z = 0$, $w = 0$), y equilibrio químico.
- b) Composición definida, por ejemplo, por el número de moles de cada componente químico (n_1, n_2, \dots, n_j) .
- c) El único trabajo de fuerzas internas de deformación no disipado es el correspondiente a la presión. No se consideran otras variables mecánicas ni eléctricas.
- d) Los sistemas son homogéneos e isótropos.

En una primera aproximación, un fluido de composición fija, en reposo, es un sistema simple.

La generalización a otras variables, no presenta dificultades conceptuales.

Sobre la base de las relaciones termodinámicas de los sistemas simples, pueden analizarse las relaciones de los *sistemas compuestos* constituidos por sistemas simples.

2.2. Composición del sistema simple

La composición del sistema se define de varias formas, todas ellas equivalentes, de las cuales se destacan:

- Composición molar n_1, \dots, n_N :

$$n = \sum_{i=1}^N n_i; x_i = \frac{n_i}{n}; \sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad x_i = \text{fracción molar} \quad (6.1)$$

- Composición másica m_1, \dots, m_N :

$$m = \sum_{i=1}^N m_i; y_i = \frac{m_i}{m}; \sum_{i=1}^N y_i = 1; y_i = \text{fracción másica} \quad (6.2)$$

La masa molar de la mezcla o disolución es:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\sum_j m_j}{n} = \frac{\sum_j n_j M_j}{n} = \sum_j x_j M_j \quad (6.3)$$

Análogamente, se tiene que:

$$y_j = \frac{m_j}{m} = \frac{n_j M_j}{n M} = x_j \frac{M_j}{M} \quad (6.4)$$

- Composición volumétrica: V_1, \dots, V_N (en cada estado (p, T)):

$$V = \sum_{i=1}^N V_i; \phi_i = \frac{V_i}{V}; \sum_{i=1}^N \phi_i = 1 \quad \phi_i = \text{fracción volumétrica} \quad (6.5)$$

$$V_i = n_i V_{mi}, \quad \text{donde} \quad V_{mi} = \text{volumen molar del componente } (i)$$

Se llama *densidad de la mezcla* a la relación $\rho = m/V$.

Se llama *densidad parcial* del componente j a la relación $\rho_j = m_j/V$, siendo:

$$\rho = \sum_j \rho_j; \rho_j = y_j \rho \quad (6.6)$$

Las expresiones anteriores permiten intercambiar toda la formulación que se obtenga en lo sucesivo, según la conveniencia de cada caso particular.

En general, la formulación es más sencilla utilizando las fracciones molares, por lo cual se utilizará con más frecuencia.

Se remarca el hecho de que el comportamiento termodinámico de los sistemas, en lo referente a la composición, depende primero del número de partículas (átomos, moléculas,...) presentes y segundo de la naturaleza de las mismas. Ello induce a predecir que la formulación referida a la cantidad de sustancia (moles) será la más general y apropiada.

Las propiedades termodinámicas referidas a 1 mol están representadas por el mismo símbolo que las específicas. Su distinción se puede obtener directamente del contexto.

Las propiedades correspondientes a cada componente en la mezcla llevan el subíndice (i) o (j). Las correspondientes a los componentes puros están señaladas con el superíndice (*).

3. POSTULADO DE ESTADO

Como consecuencia de la información experimental, se establece el denominado *Postulado de estado* diciendo que *fijadas las especies químicas (naturaleza), el estado termodinámico de un sistema simple en equilibrio está determinado o definido por las variables: temperatura T , presión p y la composición molar $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j$, siendo las propiedades extensivas directamente proporcionales a la cantidad de materia de cada componente químico.*

De acuerdo con este Postulado:

$$V = V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad (6.7)$$

donde todas las magnitudes que intervienen son mensurables directamente. La obtención experimental de esta ecuación sería una comprobación parcial del Postulado.

Teniendo en cuenta que las propiedades: energía interna U , entalpía H y entropía S son funciones de estado, para estas magnitudes se tendrán relaciones análogas a la Ec. (6.7).

Consecuentemente con lo anterior, existen funciones combinadas de las diversas magnitudes, entre las que merece una atención especial la siguiente:

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad (6.8)$$

ya que todas las propiedades que intervienen son extensivas.

Se señala que el Postulado de Estado solo establece la existencia de las funciones, pero no indica nada sobre las relaciones entre estas funciones.

Las ecuaciones entre propiedades termodinámicas, como las indicadas anteriormente, se denominan *ecuaciones de estado*.

En lo que sigue, cuando se hable de *la ecuación de estado* se está haciendo referencia a la Ec. (6.7).

Desde el punto de vista matemático, estas funciones son continuas y diferenciables, y pueden analizarse las diferencias entre estas propiedades de sistemas distintos cada uno de ellos en equilibrio propio. Por ejemplo, dos sistemas distintos definidos por:

$$(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j) \text{ y } (p + dp, T + dT, n_1 + dn_1, n_2 + dn_2, \dots, n_j + dn_j)$$

Otra cuestión diferente es el análisis del cambio de propiedades de un sistema que evoluciona entre dos estados de equilibrio distintos, para lo cual ha existido un desequilibrio intermedio.

La diferenciación de la Ec. (6.8) puede ponerse en la forma:

$$dS = (dS)_n + (dS)_{U,V} \quad (6.9)$$

en la cual el subíndice n significa que la composición (n_1, n_2, \dots, n_j) ha permanecido constante, y el subíndice (U, V) que han permanecido constantes el volumen y la energía interna.

El término $(dS)_n$ podría aplicarse a un sistema cerrado que realiza un proceso sin cambio de composición.

Para darle generalización a la diferenciación, se define el modelo de *proceso cuasiestático* como una sucesión continua de estados de equilibrio aunque el paso de uno a otro sea irreversible.

Con el modelo de proceso cuasiestático, puede aplicarse la ecuación:

$$(dS)_n = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (6.10)$$

que corresponde a un sistema simple cerrado.

El desarrollo de lo que sigue se refiere a procesos cuasiestáticos.

4. RELACIONES GENERALES BÁSICAS

En este apartado se obtienen diversas relaciones entre propiedades que serán utilizadas posteriormente en temas concretos.

Desarrollando la Ec. (6.9), teniendo en cuenta la Ec. (6.10) se obtiene

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_j \mu_j dn_j \quad (6.11)$$

en la que:

$$\mu_j = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{U, V, n_{i \neq j}} \quad (6.12)$$

y en la cual el subíndice $n_{i \neq j}$ significa que permanecen constantes todos los componentes excepto n_j . La nueva propiedad termodinámica, μ_j , definida por la expresión matemática Ec. (6.12), tiene difícil lectura de su significado físico. Posteriormente se aclara su significado.

La función:

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_j)$$

es una función homogénea de primer grado, ya que la entropía es una magnitud de estado extensiva, y si se multiplican las magnitudes $(U, V, n_1, n_2, \dots, n_j)$ por un mismo coeficiente k , es decir, si se multiplica por k el tamaño del sistema, el valor de la entropía quedará multiplicado por el mismo valor de k .

Aplicando el teorema matemático de Euler, teniendo en cuenta la Ec. (6.11), se obtiene:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T}V - \frac{1}{T} \sum_j \mu_j n_j$$

Esta ecuación puede escribirse en la forma simple:

$$U + pV - TS = H - TS = G = \sum_j n_j \mu_j \quad (6.13)$$

en la cual se ha introducido una nueva propiedad del sistema, definida por:

$$G = H - TS \quad (6.14)$$

que se denomina *potencial de Gibbs*.

La magnitud μ_j recibe el nombre el nombre de *potencial químico* de la sustancia (j) en la mezcla. Por ahora puede decirse que el potencial químico de una sustancia, en una mezcla o disolución, es una propiedad de esta que “mide” la influencia de la concentración de dicha sustancia en las propiedades de la mezcla. Al realizar una mezcla o disolución, las moléculas de los componentes no se destruyen (no reaccionan), pero existen fuerzas moleculares que cambian su ordenación con manifestaciones energéticas en el orden macroscópico y con el consiguiente cambio en las propiedades termodinámicas.

Para el caso de un solo componente se tiene:

$$G = n\mu = ng : \mu = g$$

Por ello es normal utilizar la notación $\mu_j = g_j$.

Es conveniente tomar como variables independientes las que pueden medirse directamente (p, T, n_j) y la Ec. (6.11) se escribe:

$$d(U + pV - TS) = d(H - TS) = dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (6.15)$$

De la Ec. (6.15) se deduce que:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_j} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_j} \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{p,T,n_{i \neq j}} \quad (6.16)$$

La expresión del potencial de Gibbs, Ec. (6.13), es una expresión singular o fundamental para el análisis posterior que justifica el nombre de *potencial*, ya que si se conociera la función $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j)$, se conocerían el resto de las propiedades.

Las Ecs. (6.16) dan directamente:

$$\begin{aligned} S &= S(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j) \\ V &= V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j) \\ H &= H(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j) = G + TS \\ \mu_j &= \mu_j(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j) \end{aligned} \quad (6.17)$$

El problema general es que el potencial de Gibbs G de una mezcla no es conocido, por tanto, el camino a seguir es el inverso. Es decir, se obtiene a partir de la información experimental disponible que se limita a la ecuación de estado $V = V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j)$ y al cambio de H o de U mediante la utilización del Primer Principio. Posteriormente se verán otras posibilidades.

No obstante, el potencial de Gibbs constituye una formulación compacta de todas las propiedades termodinámicas y un punto de conexión entre propiedades, que facilita la determinación de unas en función de otras disminuyendo la experimentación.

4.1 Relaciones generalizadas

Análogamente, para las funciones del tipo de la Ec.(6.7) de una magnitud extensiva Z se escribe:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \sum_j z_j dn_j, \quad (6.18)$$

siendo:

$$z_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{p,T,n_{i \neq j}}$$

A las magnitudes z_j se las denomina *propiedad parcial* del componente (j).

En los procesos a presión y temperatura constantes, de la Ec. (6.18) se obtiene:

$$(dZ)_{p,T} = \sum_j z_j dn_j \quad (6.19)$$

Por otra parte, además de las relaciones diferenciales naturales anteriores, se obtienen otras relaciones integradas de importancia fundamental en el análisis posterior

5. SISTEMAS COMPUESTOS. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

5.1 Notación y propiedades generales

Un sistema compuesto se compone en general de (i) fases (sistemas simples), y está constituido por j componentes o sustancias.

La masa del componente j en la fase i es m_{ij} . La masa de la fase (i) es m_{i0} , y la masa del componente j en el sistema es m_{0j}

Por tanto, si la masa total del sistema compuesto es m se tienen las relaciones siguientes:

$$m = \sum_i m_{i0} = m \sum_i y_{i0} \quad (6.20)$$

$$m = \sum_j m_j = m \sum_j y_{0j} \quad (6.21)$$

$$m_{i0} = \sum_j m_{ij} = m_{i0} \sum_j y_{ij} \quad (6.22)$$

$$m_{0j} = \sum_i m_{ij} = \sum_i m_{i0} y_{ij} \quad (6.23)$$

El valor de una propiedad extensiva de un sistema compuesto es la suma de los valores de dicha propiedad en cada fase, siempre que las superficies de separación de las fases no influyan en el valor de dichas propiedades (por ejemplo, tensión superficial, gravedad, etc.)

Por tanto, se tiene que:

$$V = \sum_i V_{i0} = \sum_i m_{i0} v_{i0} \quad (6.24)$$

$$U = \sum_i U_{i0} = \sum_i m_{i0} u_{i0} \quad (6.25)$$

$$S = \sum_i S_{i0} = \sum_i m_{i0} s_{i0} \quad (6.26)$$

Las restantes propiedades extensivas se obtienen con expresiones análogas.

En el estudio de los sistemas compuestos es muy corriente la utilización del mol como unidad de cantidad de materia de cada componente. En este caso la notación es análoga

a la anterior sustituyendo la masa m por el número de moles n ; las fracciones másicas (y) por las fracciones molares (x), y las propiedades termodinámicas específicas (v, h, c_p, s, \dots), por las propiedades molares (v, h, c_p, s, \dots). La distinción entre estas se obtiene del contexto.

5.2. Equilibrio de los sistemas compuestos

J.W. Gibbs determinó las condiciones necesarias para el equilibrio termodinámico de un sistema compuesto de varios componentes. El problema consiste en la determinación de las presiones (p_i), temperaturas (T_i), composiciones (y_{ij}, x_{ij}), de cada fase en un sistema compuesto en equilibrio. En la resolución se desprecia la influencia de las superficies de separación de las fases.

Un sistema compuesto, constituido por (i) fases y (j) componentes, aislado del exterior, y de volumen fijo, estará en equilibrio termodinámico cuando su entropía sea máxima, Ec. (5.10).

Por tanto, el problema se resuelve determinando el estado termodinámico (T_i, p_i, y_{ij}), en el cual la entropía S , dada por la Ec. (6.26), sea máxima con las ecuaciones de condición Ec. (6.25), (6.24) y (6.23), ya que la masa de cada componente m_{0j} , el volumen total V , y la energía interna U permanecen constantes en toda transformación posible del sistema aislado en estudio.

La solución matemática del problema se obtiene mediante los multiplicadores de Lagrange.

Diferenciando las Ec. (6.25), (6.24) y (6.23) se obtiene:

$$dm_{0j} = 0 = \sum_i dm_{ij} \quad (6.27)$$

$$dV = 0 = \sum_i V_{i0} \quad (6.28)$$

$$dU = 0 = \sum_i U_{i0} = \sum_i \left(T_i dS_{i0} - p_i dV_{i0} + \sum_j \frac{\mu_{ij}}{M_j} dm_{ij} \right) \quad (6.29)$$

$$dS = 0 = \sum_i dS_{i0} \quad (6.30)$$

En la Ec. (6.29) se ha introducido el valor de dU_{i0} dado por la Ec. (6.11), ya que cada fase es un sistema sencillo de (j) componentes.

Multiplicando las (j) ecuaciones (6.27) por los coeficiente ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_j$) respectivamente, la Ec. (6.28) por λ_v , y la Ec. (6.30) por λ_s , y sumando todas ellas a la Ec. (6.29), se obtiene:

$$\sum_i (T_i + \lambda_s) dS_{i0} - \sum_i (p_i - \lambda_v) dV_{i0} + \sum_i \left(\lambda_1 + \frac{\mu_{i1}}{M_1} \right) dm_{i1} + \\ + \sum_i \left(\lambda_2 + \frac{\mu_{i2}}{M_2} \right) dm_{i2} + \dots + \sum_i \left(\lambda_j + \frac{\mu_{ij}}{M_j} \right) dm_{ij} = 0$$

La expresión anterior debe ser idénticamente nula para cualquier valor de las diferenciales y, por tanto, deben ser nulos sus coeficientes, obteniendo:

$$T_i = -\lambda_s = T, \quad p_i = +\lambda_v = p \quad (6.31)$$

$$\mu_{i1} = -\lambda_1 M_1 = const.; \quad \mu_{i2} = -\lambda_2 M_2 = const.; \quad \mu_{ij} = -\lambda_j M_j = const. \quad (6.32)$$

Por tanto, se deduce que un sistema compuesto estará en equilibrio termodinámico cuando sea uniforme en presión y temperatura, y además que el potencial químico (μ_j) de cada componente sea el mismo en todas las fases. La Ec. (6.32) relaciona las composiciones (y_{ij}, x_{ij}) de cada fase del sistema en equilibrio, ya que los potenciales químicos (μ_{ij}) son magnitudes intensivas que dependen únicamente del estado (T, p, x_{ij}).

Por tanto, la masa de cada fase no influye en el equilibrio del sistema, pero sí su composición. La participación del denominado potencial químico (μ_{ij}) de cada componente (j) en el equilibrio del sistema proporciona los conceptos químico y físico. Si en el sistema compuesto aislado considerado anteriormente, permaneciese constante la presión en vez del volumen, la entalpía sería constante, y en el equilibrio se obtendrían las mismas condiciones señaladas anteriormente. La demostración es análoga sustituyendo la variación de la energía interna por la variación de entalpía.

6. GRADOS DE LIBERTAD DE UN SISTEMA COMPUESTO EN EQUILIBRIO. REGLA DE LAS FASES (GIBBS)

Dado un sistema compuesto en equilibrio, las propiedades intensivas que lo definen son (p, T, x_{ij}), es decir ($2 + ij$) propiedades.

Entre dichas propiedades existen las relaciones que se detallan a continuación.

Para cada fase se tienen las relaciones:

$$\sum_j x_{ij} = 1; \quad (i) \text{ Ecuaciones}$$

Para cada componente (j), Ec. (6.32), se tienen:

$$\mu_{ij} = \mu_{0j}; \quad j(i-1) \text{ Ecuaciones}$$

ya que se desconoce el valor del potencial químico de cada componente en el sistema (μ_{0j}).

Por tanto, el número de propiedades necesarias para definir el estado de un sistema compuesto es:

$$N = 2 + ij - i - j(i-1) = j - i + 2 \quad (6.33)$$

Es decir, *el número de grados de libertad de un sistema compuesto en equilibrio es igual al número de componentes menos el número de fases más dos.*

La determinación completa de un sistema de masa unidad y composición global dada m_{0j} , exige además el conocimiento de la masa de cada fase (y_{i0}, x_{i0}).

La Ec. (6.23) escrita para las fracciones molares, conduce a:

$$x_{0j} = \sum_i x_{i0} x_{ij}; \quad (j) \text{ Ecuaciones}$$

Se tienen (j) ecuaciones nuevas e (i), (x_{i0}), incógnitas nuevas, que unidas a la Ec. (6.33) dan como resultado:

$$N^* = j - i + 2 + (i - j) = 2 \quad (6.34)$$

Por tanto, el número de datos independientes necesario para determinar completamente el estado de un sistema compuesto de masa unidad y composición dada es dos.

En el caso particular de que un componente no esté presente en una determinada fase ($x_{ab} = 0$), la Ec. (6.33) no pierde su generalidad debido a que desaparecen la incógnita (x_{ab}) y la ecuación correspondiente a su potencial químico (μ_{ab}).

6.1. Aplicación a los sistemas compuestos de un solo componente

Como ejemplo de aplicación, se tiene:

A) Caso de dos fases. La Ec. (6.33) da como resultado:

$$N = 1 - 2 + 2 = 1$$

Es decir, el valor de una propiedad intensiva define el sistema, es decir, que la presión y temperatura están relacionadas.

Al estar en equilibrio, el sistema es uniforme en presión y temperatura y las propiedades de cada fase están relacionadas por las ecuaciones Ec. (6.32), $\mu_1 = \mu_2$.

B) Caso de tres fases. La regla de las fases da como resultado:

$$N = 1 - 3 + 2 = 0$$

El sistema no posee ningún grado de libertad.

La Ec. (6.32) conduce a $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$.

Por tanto, un componente solo tiene un estado en que coexisten las tres fases y se denomina *punto triple* (P.T).

La Fig.6.1 contiene la estructura general de un sistema compuesto con tres fases. En las líneas de separación coexisten las dos fases contiguas. Estas relaciones generales, deducidas de los Principios o Postulados facilitan la determinación semi-experimental de las ecuaciones de estado, Ec. (6.7), de cada fase (sistema simple) de cada componente. Posteriormente se verá que la curva que separa el gas del líquido termina en un punto que se denomina punto crítico o estado crítico (P.C). También se recuerda que para nombrar a cada estado térmico (escala absoluta) se eligió como base de referencia el estado singular del punto triple (P.T.) del agua.

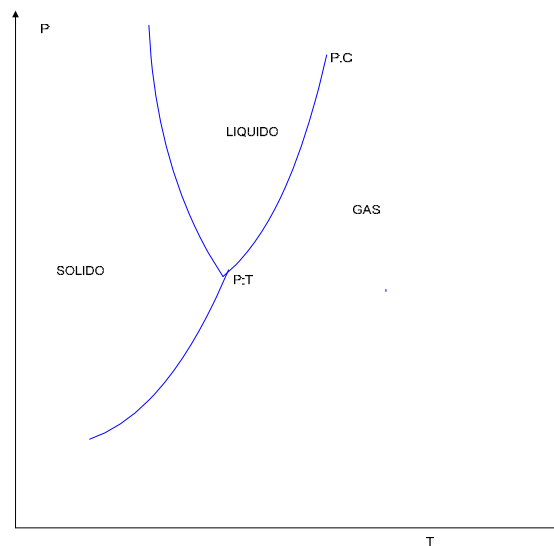


Fig.6.1. Punto Triple.

CAPÍTULO 7

SISTEMAS DE UN COMPONENTE.

ECUACIONES GENERALES

1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se han obtenido diversas relaciones generalizadas para sistemas de varios componentes, obteniéndose que el conjunto de Principios o Postulados anteriores no dan información de las ecuaciones de estado de cada sistema. El número de sistemas posibles es infinito al variar la composición (proporción), aunque el número de componentes químicos que participen sea pequeño. Ello indica que la información necesaria para un sistema de varios componentes habrá que basarla, cuando se pueda, en la información disponible para cada componente.

En este capítulo, se establecen las relaciones generales necesarias para determinar la energía interna, entalpía, entropía y potencial de Gibbs de los sistemas de un solo componente en función de información adicional correspondiente a cada componente. Será importante conocer la información mínima no termodinámica (no deducible de los Principios) necesaria para conocer todas las propiedades.

En capítulos posteriores, se hará uso de las citadas ecuaciones generales para alcanzar el objetivo de obtener los cambios de las propiedades termodinámicas en las **Aplicaciones**.

2. RELACIONES GENERALIZADAS PARA SISTEMAS DE UN COMPONENTE

- *Sistemas sencillos*

La ecuación de estado Ec. (6.7) para un solo componente es:

$$V = V(p, T, n) \quad (7.1)$$

La variación de V con n se debe únicamente al cambio de la cantidad de materia. Esta variable se elimina si se considera la unidad de cantidad de sustancia (1 mol) o masa unidad ($m = 1$).

En estas condiciones se tiene:

$$v = v(p, T), m = 1 \quad \text{o} \quad v = v(p, T); n = 1 \quad (7.2)$$

Siendo v , el volumen específico o el volumen molar. La utilización de uno u otro se deduce del contexto.

La Ec. (6.20) se reduce a:

$$g = h - Ts = \mu \quad (7.3)$$

Es decir, el potencial químico de un componente químico (sustancia pura) es el potencial de Gibbs, por lo cual en ocasiones se intercambian los nombres.

En lo que sigue se van a utilizar, corrientemente, las propiedades específicas y molares, existiendo dos únicas variables independientes.

La Ec. (6.13) se reduce a:

$$du = Tds - pdv \quad (7.4)$$

que suele denominarse ecuación *de Gibbs*.

Análogamente se tienen:

$$dh = Tds + vdp \quad (7.5)$$

$$dg = vdp - sdT; \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad (7.6)$$

La ecuación de estado Ec. (7.2) es la única que puede determinarse experimentalmente para cada sustancia pura, ya que (v, p, T) son directamente medibles. Por tanto, es razonable la obtención o búsqueda de relaciones en las que solo figuren estas variables, además de una de las funciones buscadas. La Ec. (7.6) es una de ellas, lo que permite su integración parcial.

$$g(p, T) = g(T, p_0) + \int_{p_0}^p v(T, p) dp \quad (7.7)$$

Es fácil comprobar que si se conocieran una cualquiera de las funciones integrales de las Ecs. (7.4), (7.5) y (7.6):

$$u = u(s, v); \quad h = h(s, p); \quad g = g(p, T) \quad (7.8)$$

se conocerían el resto de las propiedades internas.

Por esta razón estas funciones se denominan **potenciales termodinámicos**.

Ninguna de las funciones anteriores es determinable directamente de forma experimental, al existir en todas ellas una o dos de las propiedades no medibles directamente (u, h, s, g) . No obstante lo anterior, una vez obtenidos, los potenciales

termodinámicos pueden ser útiles para compactar la información termodinámica del sistema. Otra aplicación importante es obtener, por ejemplo la función $g = g(p, T)$, mediante la correlación matemática del mayor número (n) de datos experimentales $(p_n, T_n; \rightarrow g_n)$. Una vez obtenida la citada función, pueden obtenerse el resto de propiedades.

- **Sistemas compuestos**

Para los sistemas compuestos en equilibrio de un solo componente, ya se han obtenido en el capítulo anterior las relaciones siguientes:

a) Para cada fase es $v_i = v_i(p, T)$.

b) Cuando coexisten dos fases, existe la función $f(p, T) = 0$ (7.9)

c) Solo pueden existir las tres fases en un estado particular de cada sustancia, *punto triple*.

Las tres relaciones anteriores, pueden considerarse partes de una ecuación general de estado de la sustancia $v = v(p, T)$.

Las fases presentes tienen en común el potencial de Gibbs Ec. (6.32):

$$g_i = g(T)$$

3. PROPIEDADES BÁSICAS O PRIMARIAS

Capacidades Térmicas

Ya se ha dicho en el apartado anterior que la ecuación de estado es la única ecuación obtenida por experimentación directa en condiciones de equilibrio.

Diferenciando la Ec. (7.2), se obtiene:

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dT \quad (7.10)$$

Por comodidad en la formulación, y porque constituyen información experimental directa, se definen las propiedades siguientes:

- **Coefficiente de dilatación (isobárico)**

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \text{ con dimensión física (K}^{-1}\text{)} \quad (7.11)$$

- **Coefficiente de compresibilidad (isotermo)**

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \text{ con dimensión física (Pa}^{-1}\text{)} \quad (7.12)$$

Se ha asignado el signo negativo para tener $\kappa > 0$ ya que el volumen disminuye con la presión.

Estos coeficientes son propiedades de estado según su definición, al existir solamente dos variables independientes.

La Ec. (7.10) puede escribirse:

$$\frac{dv}{v} = \alpha dT - \kappa dp \quad (7.13)$$

De esta expresión se obtiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \kappa / \alpha \quad (7.13a)$$

Ya se ha visto que el conocimiento experimental de la ecuación de estado no basta para determinar el resto de propiedades. Es lógico pensar que se requiere alguna información sobre la respuesta de la naturaleza del sistema a las interacciones externas, es decir respuesta al cambio de estados de equilibrio.

La ecuación disponible más apropiada es la Ec. (3.8) de la energía interna adaptada para este caso:

$$dq + d\varepsilon = du + pdv \quad (7.14)$$

$$dq + d\varepsilon = dh - vdp \quad (7.15)$$

El primer miembro puede medirse cuando no exista $d\varepsilon$, o también cuando el proceso de desequilibrio se inicia y se termina en estados de equilibrio mecánico (o eléctrico), midiendo el trabajo comunicado que se disipa.

El proceso puede realizarse a volumen constante o a presión constante:

$$(q + \varepsilon)_v = (\Delta u)_v$$

$$(q + \varepsilon)_p = (\Delta h)_p$$

Midiendo el ΔT en el proceso, se puede obtener experimentalmente:

$$\left(\frac{q + \varepsilon}{\Delta T} \right)_v = \left(\frac{\Delta u}{\Delta T} \right)_v$$

$$\left(\frac{q + \varepsilon}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\Delta h}{\Delta T} \right)_p$$

y tomando los estados de equilibrio lo más próximos posible pueden medirse los parámetros denominados:

- **Capacidad térmica específica a volumen constante**

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \text{ con dimensión física (Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (7.16)$$

- **Capacidad térmica específica a presión constante**

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (7.17)$$

Ambas capacidades térmicas son propiedades de la sustancia y dependen del estado (p, T) . La medida experimental de c_p es más fácil que la medida de c_v , ante la dificultad de mantener constante el volumen.

4. RELACIONES FUNDAMENTALES ENTRE LAS PROPIEDADES DE UN SISTEMA. ECUACIONES DE MAXWELL

En los sistemas definidos por dos variables, de las Ecs. (7.4), (7.5), (7.16), y (7.17) válidas para cualquier proceso real (cuasiestático), se obtienen las siguientes relaciones entre las propiedades de estado:

$$Tds = du + pdv \quad (7.18)$$

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (7.19)$$

$$dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \quad (7.20)$$

Mediante el desarrollo matemático de estas ecuaciones pueden deducirse diversas relaciones entre las propiedades.

Cada una de las ecuaciones anteriores proporciona dos ecuaciones en derivadas parciales para cada par de magnitudes que se tomen como variables independientes.

Las propiedades que con más frecuencia se toman como independientes son dos de las magnitudes p , v y T .

a) De la Ec. (7.18), al tomar como variables independientes (v, T) , se obtiene:

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

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (7.21)$$

Derivando parcialmente respecto a T la primera ecuación, respecto a v la segunda, y considerando que las derivadas cruzadas de las magnitudes u y s son iguales, por ser diferenciales exactas, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (7.22)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (7.23)$$

b) Análogamente, de la Ec. (7.18), al tomar como variables independientes (p, T) , se obtiene:

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

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v(T\alpha - p\kappa) \quad (7.24)$$

c) De la Ec. (7.24) y de $h = u + pv$ se obtiene:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v = v(1 - T\alpha), \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v = v(1 - T\alpha) \quad (7.25)$$

d) De las Ecs. (7.19) y (7.20) teniendo en cuenta Ec. (7.24) y (7.25) se obtiene

$$c_p = c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (7.26)$$

La cual indica que las capacidades térmicas específicas no son independientes.

Las relaciones anteriores, denominadas *ecuaciones de Maxwell*, se utilizarán con frecuencia en lo sucesivo y, según se ha visto, son consecuencia de los dos principios de la Termodinámica.

Ejemplo 7.1. ¿Cómo debe ser la función $v = f(p, T)$ para que la energía interna específica de un sistema no dependa del volumen específico?

Solución

De la Ec. (7.23) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0$$

Es decir,

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{p} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \ln T}{\partial T}\right)_v; \quad \left(\frac{\partial \ln \frac{p}{T}}{\partial T}\right)_v = 0$$

e integrando se obtiene:

$$v = f\left(\frac{p}{T}\right)$$

5. PROCESOS ISOENTÁLPICOS

En un proceso isoentálpico ($h = const$) se tiene la relación:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

De las Ecs. (7.20) y (7.25) se obtiene:

$$c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp = 0$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \quad (7.27)$$

La variación de la temperatura con la presión en un proceso isoentálpico puede ser positiva o negativa según el valor del numerador, es decir, según el estado del sistema.

Esta variación se conoce con el nombre de *coeficiente de Joule-Thomson*, debido a que fueron los primeros que comprobaron experimentalmente dicha variación, la cual tiene diversas aplicaciones técnicas, según se verá posteriormente. (William Thomson; nombrado Lord Kelvin). El conjunto de estados $p = f(T)$ en los cuales dicho coeficiente es nulo se denomina *curva de inversión*.

Ejemplo 7.2. Determinar experimentalmente la escala absoluta de temperaturas utilizando procesos isoentálpicos.

Solución

Al medir una temperatura en una escala cualquiera, el número que la mide estará relacionado con el número que la mide en la escala absoluta por medio de una ecuación desconocida $T = f(\theta)$.

La Ec. (7.27) proporciona:

$$c_p \left(\frac{dT}{dp} \right)_h = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v$$

y teniendo en cuenta que:

$$c_p = c_p^* \frac{d\theta}{dT}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p \frac{d\theta}{dT}$$

siendo c_p^* la capacidad térmica específica en la escala θ , se obtiene:

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p}{v + c_p^* \left(\frac{d\theta}{dp} \right)_h} d\theta$$

El segundo miembro está constituido por magnitudes mensurables directamente en la escala elegida.

Realizando varias medidas experimentales entre las temperaturas θ_1 y θ_2 , la integración gráfica de la ecuación anterior:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p}{v + c_p^* \left(\frac{d\theta}{dp} \right)_h} d\theta$$

permite conocer el cociente entre los números que miden dichas temperaturas en la escala absoluta, sin necesidad de realizar un ciclo reversible de Carnot entre ellas.

6. CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE ESTADO

Es evidente la conveniencia e importancia de la determinación de las principales propiedades de estado (funciones de estado) en función de un número reducido de ellas (variables de estado).

A continuación se determinan de forma general las principales propiedades de los sistemas en función de los coeficientes de compresibilidad y dilatación, y de las variables de estado p, T .

a) **Capacidades térmicas específicas.** De la Ec. (7.20) igualando las derivadas cruzadas, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T}$$

y mediante la Ec. (7.25) se obtiene, finalmente:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (7.28)$$

La ecuación anterior puede integrarse obteniendo:

$$c_p = -T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp + c_p(p_0, T) \quad (7.29)$$

Esta expresión indica que basta conocer el valor de $c_p(p_0, T)$ a una presión cualquiera p_0 , y la ecuación de estado para conocer la función $c_p(p, T)$.

El valor de $c_v(p, T)$ se obtiene también de la Ec. (7.26), la cual, teniendo en cuenta la Ec. (7.13a), se escribe en la forma:

$$c_p - c_v = T v \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (7.30)$$

Como el valor de κ es positivo para todas las sustancias, se deduce que $c_p \geq c_v$.

b) **Entalpía, energía interna y entropía.** De la ecuación:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

y de la Ec. (7.25) se obtiene:

$$dh = c_p dT + (1 - \alpha T) v dp \quad (7.31)$$

La variación de la energía interna se obtiene de la ecuación anterior, teniendo en cuenta la Ec. (7.31) y:

$$du = dh - p dv - v dp$$

obteniéndose:

$$du = (c_p - p v \alpha) dT - (T \alpha - p \kappa) v dp \quad (7.32)$$

Análogamente, mediante la Ec. (7.23) se obtiene:

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (7.33)$$

La variación de entropía se obtiene mediante la Ecs. (7.5) y (7.31):

$$ds = \frac{c_p}{T} - \frac{v}{T} dp$$

obteniéndose:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - v\alpha dp$$

$$ds = \frac{c_v dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (7.34)$$

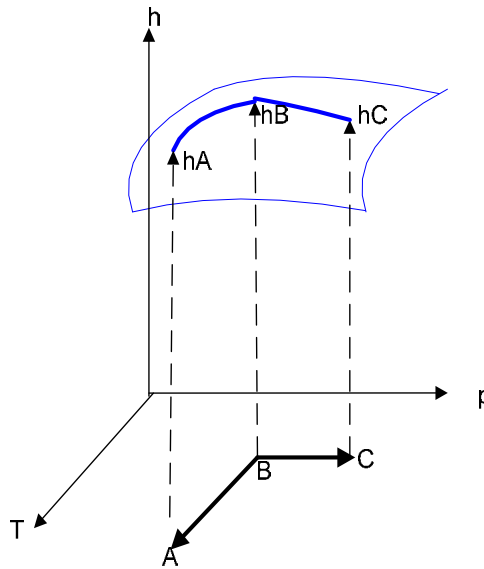


Fig.7.1. Esquema de procesos.

Como la energía interna, la entalpía y la entropía son funciones de estado, el incremento de dichas magnitudes entre los estados $A(p_0, T_0)$ y $C(p, T)$ puede obtenerse mediante la integración de las Ecs. (7.31), (7.32) y (7.34), siguiendo el camino (ABC) , Fig.7.1. La variación de entalpía entre dichos estados se obtiene mediante la integración de la Ec. (7.31), siendo:

$$h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p(p_0, T) dT + \int_{p_0}^p (1 - \alpha T) v dp \quad (7.35)$$

Expresiones análogas se obtienen para la energía interna y la entropía:

$$u - u_0 = \int_{T_0}^T (c_p - pv\alpha)_{p_0} dT - \int_{p_0}^p (T\alpha - p\kappa)v dp \quad (7.36)$$

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p(p_0, T)}{T} dT - \int_{p_0}^p \alpha v dp \quad (7.37)$$

El cálculo de las magnitudes citadas exige el conocimiento de la ecuación de estado $v = f(p, T)$ o de las funciones $\alpha = f(p, T)$ y $\kappa = f(p, T)$, y de la función $c_p(p_0, T)$ que aparece en la Ec. (7.29), y que indica la variación de la capacidad térmica específica con la temperatura a una presión cualquiera.

Con el fin de utilizar el valor de $c_p(p_0, T)$ dado, se puede aplicar la relación:

$$h_2 - h_1 = h_2 - h(p_0, T_0) - [h_1 - h(p_0, T_0)] \quad (7.38)$$

para obtener el Δh entre dos estados cualesquiera (1) y (2), y análogamente para la entropía.

7. DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

En el caso particular de sistemas simples en que su estado termodinámico queda definido por dos únicas propiedades independientes, todas las propiedades X del mismo podrán representarse gráficamente en ejes ortogonales.

Se denomina diagrama (p, v) a aquel que tiene por coordenadas la presión y el volumen específico (Fig. 7.2).

Todo proceso termodinámico estará definido por una función $f(p, v) = 0$ entre las variables independientes, y el camino seguido vendrá representado en el plano (p, v) por una curva ab .

Cada punto corresponde a un estado en equilibrio termodinámico.

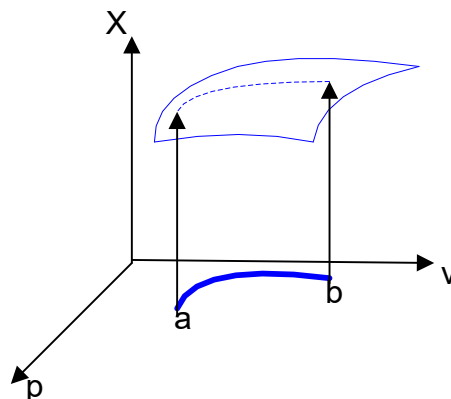
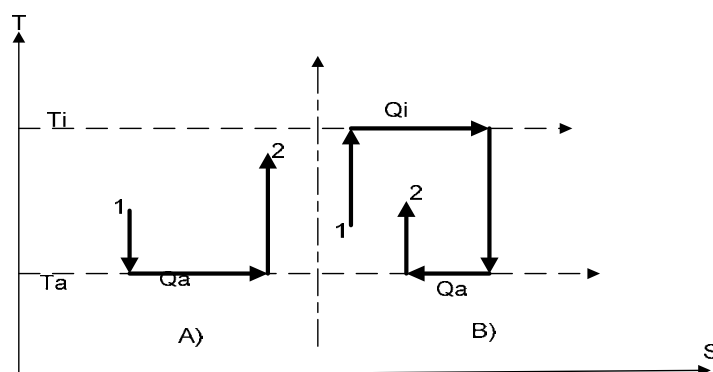


Fig. 7.2 Diagrama de procesos.

Otros diagramas de gran utilización en la técnica son los diagramas $(T.s)$ y $(h.s)$. Los diagramas son útiles para expresar resultados experimentales y analizar gráficamente diversos procesos.

Por ejemplo, en la Fig. (7.3) se halla representado el proceso reversible o **camino perfecto**, entre los estados (1) y (2) en un caso en que el sistema intercambia calor únicamente con el medio ambiente y, en otro caso, en que además existe otro sistema a temperatura T_i con el cual intercambia el calor Q_i . Los procesos adiabáticos, al ser $d\varepsilon_i = 0$, serán isoentrópicos y los procesos no adiabáticos se realizarán de modo que la temperatura del sistema T coincida con la de los sistemas exteriores.

**Fig.7.3. Procesos reversibles.**

8. ESTADOS DE REFERENCIA O ESTADOS NORMALIZADOS

Anteriormente se han definido diversas propiedades por la variación de las mismas, y no por sus valores absolutos; por ejemplo: la energía interna, entalpía, entropía.

Esto no dificulta la utilización de las mismas debido a que en la mayor parte de los procesos sólo interviene su variación.

Toda propiedad de estado X puede expresarse en la forma:

$$X = X^0 + (X - X^0)$$

en la cual X^0 es el valor, en general desconocido, de dicha propiedad en un estado de referencia (0). El superíndice 0 representa en lo sucesivo un estado de referencia.

El valor de $(X - X^0)$ puede determinarse, en general, en función de las variables que intervienen en el proceso.

La variación de la propiedad X en el proceso (1, 2) es:

$$X_2 - X_1 = (X_2 - X^0) - (X_1 - X^0)$$

en la cual no interviene el valor absoluto X^0 esto permite (únicamente para efectos de cálculo) asignar al valor absoluto de dicha propiedad, en el estado de referencia (0), un valor arbitrario que, por comodidad en la formulación y tabulación, suele ser el valor cero y, por tanto, la propiedad X viene medida por el número $\Delta X = (X - X^0)$. Esto lleva consigo el hablar con frecuencia de valores negativos de dichas magnitudes y, por tanto, es conveniente señalar que dichos valores no son los valores absolutos, sino los valores de dicha propiedad referidos al estado de referencia elegido.

El estado de referencia se elige arbitrariamente, procurando obtener una formulación o tabulación sencilla. Esto hace que el estado de referencia más apropiado varíe de unos procesos o sistemas a otros y, por tanto, que se utilicen diversos estados de referencia, lo cual debe tenerse en cuenta al utilizar los datos numéricos tabulados. Los estados de referencia (normalizados) elegidos serán los mínimos necesarios.

Para el potencial de Gibbs se tiene:

$$g - g^0 = h - h^0 - (Ts - T^0s^0) = h - h^0 - T(s - s^0) - (T - T^0)s^0$$

Por tanto, la determinación de Δg exige conocer $s^0(p^0, T^0)$ lo cual se analizará posteriormente. Por ahora, la Ec. (7,7) solo permite fijar un estado de referencia $g^0(p^0, T)$ para cada temperatura, fijando únicamente la presión de referencia p^0 .

9. APLICACIÓN A LAS ECUACIONES DE ESTADO MÁS SIMPLES

A continuación, se aplican las ecuaciones generales a tres de las ecuaciones de estado más elementales y que además constituyen modelos de estudio apropiados para algunos procesos.

- **Modelo:** $\alpha = 0, \kappa = 0$

Ec. (7.13) da $v = \text{const.}$

Ec. (7.29) da $c_p = c_p(p_0, T)$

Ec. (7.30) da $c_p(T) = c_v(p_0, T)$

Ec. (7.31) da $h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p(T) dT + v(p - p_0)$

$$u - u_0 = h - h_0 - (pv - p_0v) = \int_{T_0}^T c_p(T) dT$$

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT$$

$$\text{Ec. (7.7) da } g(p, T) - g(p_0, T) = v(p - p_0)$$

• **Modelo:** $\alpha = \alpha_0 = \text{const.}$ $\kappa = \kappa_0 = \text{const.}$

$$\text{Ec. (7.13)} \quad \ln \frac{v}{v_0} = \alpha_0(T - T_0) - \kappa_0(p - p_0)$$

$$\text{Ec. (7.29)} \quad c_p = c_p(p_0, T) + \frac{\alpha_0^2}{\kappa_0} T v [1 - e^{\kappa_0(p - p_0)}]$$

$$\text{Ec. (7.30)} \quad c_p - c_v = \frac{\alpha_0^2}{\kappa_0} T v$$

$$\text{Ec. (7.35)} \quad h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p(p_0, T) dT - \frac{v(p, T)}{\kappa_0} (1 - \alpha_0 T) [1 - e^{\kappa_0(p - p_0)}]$$

$$\text{Ec. (7.36)} \quad u - u_0 = h - h_0 - (pv(p, T) - p_0v_0)$$

$$\text{Ec. (7.37)} \quad s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p(p_0, T)}{T} dT + \frac{\alpha_0}{\kappa_0} v(p, T) [1 - e^{\kappa_0(p - p_0)}]$$

• **Modelo:** $\alpha = \frac{1}{T}$ $\kappa = \frac{1}{p}$

$$\text{Ec. (7.13)} \quad pv = \frac{p_0 v_0}{T_0} T = R_0 T$$

$$\text{Ec. (7.29)} \quad c_p = c_p(p_0, T)$$

$$\text{Ec. (7.30)} \quad c_p - c_v = R_0$$

$$\text{Ec. (7.35)} \quad h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p(p_0, T) dT$$

$$\text{Ec. (7.36)} \quad u - u_0 = h - h_0 - R_0(T - T_0)$$

$$\text{Ec. (7.37)} \quad s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p(p_0, T)}{T} dT - R_0 \ln \frac{p}{p_0}$$

PROPIEDADES

CAPÍTULO 8

ECUACIÓN GENERAL DE ESTADO.

FASES: SÓLIDA Y LÍQUIDA

1. INTRODUCCIÓN

La finalidad básica de la Termodinámica es su aplicación en el conocimiento del comportamiento de los procesos reales. Para el conocimiento cuantitativo de los procesos reales es preciso conocer algunas magnitudes físicas (propiedades) de cada componente participante en el proceso.

Ya se ha indicado en el capítulo anterior que la determinación de las propiedades termodinámicas de un sistema sencillo monocomponente está basada en el conocimiento experimental (o en otras ciencias) de la ecuación de estado $f(v, p, T) = 0$, y de $c_p(p_0, T)$.

En consecuencia, la Termodinámica Aplicada requiere esa información para analizar los procesos reales. Teniendo en cuenta la gran diversidad de componentes químicos de interés técnico, puede recalcarse el gran esfuerzo realizado para obtener relaciones lo más generales posibles y con la menor incertidumbre posible. Los bancos de datos que contienen esta información van creciendo en cantidad y en calidad a medida que mejoran los procedimientos informáticos disponibles. El número de sustancias químicas monocomponentes es aproximadamente $8 \cdot 10^6$.

A pesar del carácter individual de cada componente químico, la ecuación general de estado, es decir el valor del volumen específico para todo el campo de presiones y temperaturas, presenta grandes analogías cualitativas que permiten diferenciar zonas con características muy parecidas, cuya modelización con funciones matemáticas manejables proporciona resultados aceptables en la práctica.

En este capítulo, se comenta el comportamiento general, se establece la zonificación y se analiza con más detalle las denominadas fases condensadas, (fases sólida y líquida).

2. ECUACIÓN GENERAL DE ESTADO. Diagrama de fases

Independientemente de las características particulares de cada componente químico, en todo el campo (p,T) , Fig.(6.1), los Principios y Postulado de la Termodinámica han aportado para cada uno de los componentes las conclusiones siguientes: Capítulo 7.

a) Existe un estado único (p_{tr}, T_{tr}) , denominado punto triple P_{tr} en el cual coexisten las fases sólida, líquida y gaseosa. Dicho estado es particular de cada componente: por ejemplo para el agua, $p_{tr} = 0,6kPa$ y $T_{tr} = 273,16K$. Para la mayor parte de las sustancias la presión del punto triple es mucho más pequeña que la presión atmosférica, $p = 100$ kPa. El dióxido de carbono CO_2 es una importante excepción $p_{tr} = 510$ kPa.

b) Existen tres líneas o funciones $p = f_1(T)$, $p = f_2(T)$ y $p = f_3(T)$, Fig. 6.1, en las que coexisten respectivamente la fase líquida y gaseosa o **curva de líquido-vapor**, la fase líquida y sólida o **curva de sólido-líquido** y la fase sólida y gaseosa o **curva de sólido-gas**.

Pueden existir varias fases sólidas cuyo análisis puede encontrarse en la literatura especializada. En consecuencia, pueden existir otros "puntos triples" pero sin fase gaseosa.

Además de la información deducida anteriormente, experimentalmente se encuentra que la curva de líquido-vapor termina en el estado C denominado **estado o punto crítico**. Podría pensarse que la curva de fusión podría tener su punto crítico a presiones extraordinariamente altas, pero debido a las posibles disimetrías internas no es posible la continuidad en las fases sólidas y superficie líquida.

Con la división del campo (p,T) por las citadas curvas, **diagrama de fases**, puede comprenderse que la ecuación general de estado $v = f(p,T)$ es una del tipo señalado en la Fig. 8.1.

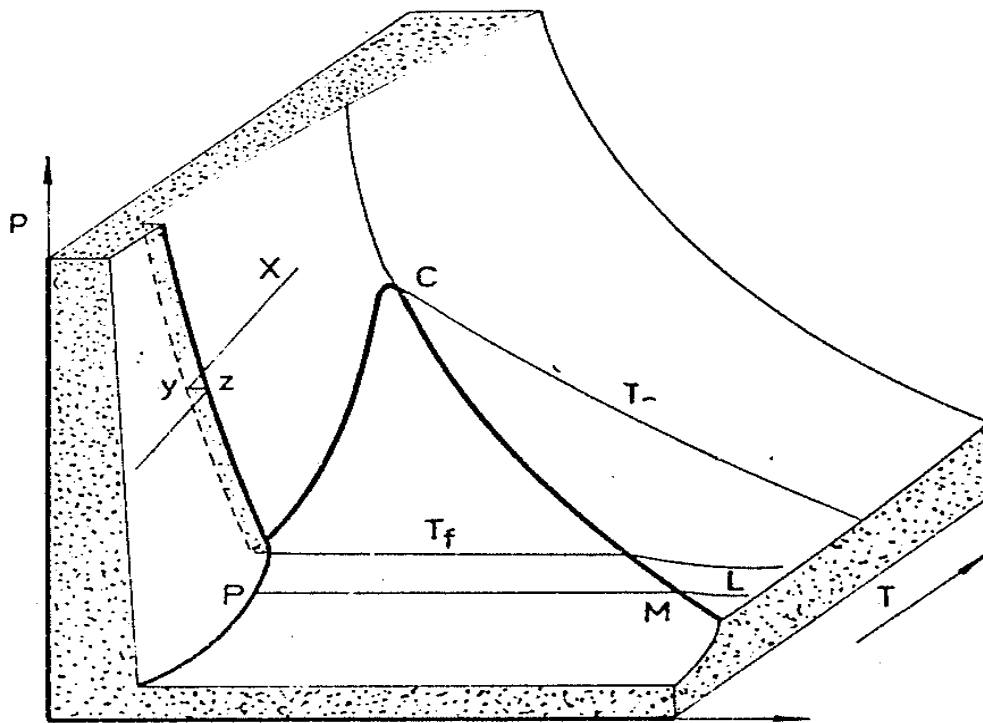


Fig. 8.1. Ecuación general de estado.

Por tanto en la ecuación general de estado $v = f(p, T)$ se distinguen las zonas siguientes:

a) **Zonas bifásicas o de transición de fase.** Están constituidas por las superficies regladas $p = f(T)$ que corresponden a las curvas de gas-líquido, líquido-sólido y sólido-gas, en las cuales coexisten dos fases, y están unidas en el punto triple P_{tr} .

b) **Zona líquida L**, comprendida entre la curva de gas-líquido y líquido-sólido.

c) **Zona sólida S**, comprendida entre la curva de líquido-sólido y sólido-gas. Pueden existir varias fases sólidas.

d) **Zona gaseosa G**, limitada por la curva de líquido-gas y gas-sólido.

Se destaca que a presiones o temperaturas superiores a la crítica no existe separación de la zona gaseosa de la zona líquida por lo cual suele denominarse *zona fluida*. Puede pasarse de la zona gaseosa a líquida sin la coexistencia de ambas fases. La Termodinámica no distingue ambas fases en esas condiciones ya que puede alcanzarse el mismo volumen específico v , partiendo de la fase gaseosa y de la fase

líquida. Ello es posible, ya que las fases líquida y gaseosa no presentan disimetrías internas.

Las zonas líquidas y sólidas tienen la característica común de que el volumen cambia poco con la presión y temperatura por lo cual se analizan conjuntamente.

En este capítulo se analizan las fases líquidas y sólidas. En capítulos posteriores se analiza la zona gaseosa y las zonas bifásicas.

3. FASES SÓLIDAS Y LIQUIDAS. FASES CONDENSADAS

En Termodinámica se llaman sólidos o líquidos a los cuerpos cuyo volumen específico no varía de forma que puedan ocupar completamente el volumen del recipiente que los contiene. Los líquidos se diferencian de los sólidos en que su superficie se adapta fácilmente a la vasija que los contiene y, por tanto, bajo el punto de vista termodinámico no existe ninguna diferencia esencial bajo este concepto.

Los sólidos no suelen ser isótropos y en su estudio termodinámico es preciso considerar otras fuerzas internas además de la presión. Es decir, no son sistemas simples. No obstante, en los casos en que no existan deformaciones elásticas, los sólidos pueden considerarse sistemas simples.

Los sólidos y líquidos están caracterizados por el hecho de que su volumen específico varía muy poco en los cambios de presión y temperatura.

4. SÓLIDOS Y LIQUIDOS SEMIPERFECTOS

En un gran número de aplicaciones técnicas, y para la mayor parte de las sustancias, la suposición de que el volumen específico de los sólidos y líquidos permanece constante, no altera de forma apreciable las magnitudes fundamentales que rigen los procesos en que intervienen, por lo cual es de interés desarrollar el estudio termodinámico de un sólido o líquido ideal, modelo de estudio, cuyos resultados puedan aplicarse fácilmente y sin grandes errores, en la resolución de problemas prácticos. La validez de su aplicación en los problemas concretos dependerá del criterio técnico.

Se llaman *sólidos y líquidos semiperfectos* aquellos sistemas, modelos de estudio, en que el volumen específico permanece constante, es decir:

$$\begin{aligned} dv &= 0 \\ v &= \text{const.} \end{aligned}$$

Por tanto los coeficientes de dilatación y de compresibilidad son también nulos:

$$\alpha = 0 ; \kappa = 0$$

Las propiedades termodinámicas de los líquidos y sólidos semiperfectos están indicadas, como caso particular en el Apartado (7.9).

Un caso particular de los sólidos y líquidos semiperfectos lo constituyen los *sólidos y líquidos perfectos*, los cuales, además de cumplir las condiciones de aquellos verifican la relación:

$$c_p = c_v = c = \text{const.}$$

Las propiedades, deducidas de las ecuaciones del Apartado 7.9 son:

Entalpía

$$h - h_0 = c(T - T_0) + v(p - p_0) \quad (8.1)$$

Es decir, la entalpía de los sólidos y líquidos semiperfectos depende de la presión y la temperatura.

Energía interna:

$$u - u_0 = c(T - T_0) \quad (8.2)$$

La energía interna depende únicamente de la temperatura.

Entropía:

$$s - s_0 = c \ln \frac{T}{T_0} \quad (8.3)$$

La entropía de los sólidos y líquidos semiperfectos depende únicamente de la temperatura.

5. ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS LÍQUIDOS Y SÓLIDOS REALES

En el desarrollo de la técnica se presentan algunos problemas particulares en los que se manejan altas presiones y temperaturas, de tal forma que las variaciones del volumen específico pueden ser considerables.

Para conocer el comportamiento particular de cada cuerpo ya se ha indicado, que es necesario conocer la variación de la capacidad térmica específica a presión constante C_p con la temperatura a una presión cualquiera y la ecuación de estado, o las funciones:

$$\alpha = f_1(p, T);$$

$$\kappa = f_2(p, T)$$

Las características especiales de los sólidos y líquidos reales son las siguientes:

a) **Coefficiente de dilatación α** . El coeficiente de dilatación de los sólidos y líquidos se determina, en general, a partir de la función experimental que relaciona la densidad con la temperatura a presión constante.

El valor del coeficiente de dilatación se obtiene de la expresión:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

Siendo ρ la densidad del cuerpo, ya que:

$$v = \frac{1}{\rho}$$

En el caso de que exista dificultad de medir el coeficiente de dilatación en la forma anterior, puede calcularse a través de los coeficientes lineales de dilatación.

Si las dimensiones de un paralelepípedo trirrectángulo del sólido en estudio son (l_1, l_2, l_3) se tiene que:

$$v = l_1 \cdot l_2 \cdot l_3$$

y por tanto:

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{l_1} \left(\frac{\partial l_1}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{l_2} \left(\frac{\partial l_2}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{l_3} \left(\frac{\partial l_3}{\partial T} \right)_p$$

Es decir:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$$

siendo α_i los coeficientes de dilatación lineal.

En el caso de que el cuerpo sea isótropo se tiene que:

$$\alpha = 3\alpha_1$$

Existen muchos métodos experimentales para la medición de los coeficientes de dilatación lineales de los sólidos, algunos de los cuales son de gran precisión.

El coeficiente de dilatación de los sólidos y líquidos varía con la presión y con la temperatura.

La variación con la presión es generalmente muy pequeña; en presiones comprendidas entre 1 y 10^7 kPa puede considerarse prácticamente constante para todos los cuerpos.

En la Tabla 8.1 se indica, como ejemplo, la variación del coeficiente de dilatación del mercurio con la presión.

TABLA 8.1. Propiedades del mercurio a 0 °C (Basada en M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, Nueva York, 1951.).

p bar	v (cm ³ /mol)	$\alpha \cdot 10^6$ (°C) ⁻¹	$\kappa \cdot 10^6$ (bar) ⁻¹	c_p J(mol °C) ⁻¹	c_v J(mol °C) ⁻¹	τ	$A \cdot 10^6$ (mol/J)
0	14,72	181	3,80	27,99	24,60	1,14	15,90
1000	14,67	174	3,70	27,99	24,77	1,13	14,99
2000	14,62	168	3,62	27,99	24,94	1,12	14,24
3000	14,57	164	3,53	27,95	24,98	1,12	13,88
4000	14,51	160	3,41	27,95	25,02	1,12	13,63
5000	14,45	158	3,31	27,95	25,02	1,12	13,62
6000	14,42	155	3,18	27,95	25,06	1,11	13,64
7000	14,38	152	3,06	27,95	25,06	1,11	13,57

La variación con la temperatura es mucho más pronunciada.

En general, el valor de α aumenta con la temperatura y tiende hacia el valor cero cuando lo hace la temperatura; cuanto más alta es la temperatura de fusión menor es el crecimiento de α con la temperatura.

El coeficiente de dilatación del agua presenta una peculiaridad en las proximidades del punto de fusión, en el cual se hace negativo.

b) Coeficiente de compresibilidad. El coeficiente de compresibilidad κ se mide por la expresión:

$$\kappa = - \frac{1}{v_0} \frac{v - v_0}{p - p_0}$$

Cuando el incremento de presión es pequeño el valor de κ coincide prácticamente con el verdadero valor del coeficiente de compresibilidad. El coeficiente de compresibilidad de los sólidos se relaciona con el coeficiente de compresibilidad lineal, de una forma análoga al caso del coeficiente de dilatación, siendo:

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3$$

y en el caso de la isotropía $\kappa = 3\kappa_1$.

En general el coeficiente de compresibilidad depende de la presión y de la temperatura. La variación con la presión es muy pequeña; en la Tabla 8.1 se hallan los valores del coeficiente de compresibilidad del mercurio.

El coeficiente de compresibilidad de los llamados *fluidos hidráulicos* tiene especial interés en el estudio de la estabilidad y características de control de las instalaciones hidráulicas de control.

Se han realizado diversos intentos con el fin de obtener una ecuación de estado general para todos los líquidos. En el Apartado (9.9) se indica un método general que tiene interés técnico en un gran número de casos.

6. CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS DE LOS SÓLIDOS Y LÍQUIDOS REALES

a) Capacidad *térmica específica a presión constante*. La capacidad térmica específica a presión constante se mide por métodos calorimétricos; la medición correcta de c_p requiere técnicas experimentales especiales. En general, el valor de c_p depende de la presión y de la temperatura. La variación de c_p con la presión en los sólidos y líquidos es muy pequeña. En la Tabla 8.1 se observa para el mercurio una variación de $0,04 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ en el intervalo de 0 a 7000 bares.

La variación de c_p con la temperatura es de consideración en los sólidos y líquidos.

b) Capacidad *térmica específica a volumen constante* c_v . La medición de c_v es extremadamente difícil, por lo cual se recurre a la medición del valor de c_p y mediante la Ec. (7.30) se determina del valor de c_v .

La variación del valor de c_v con la presión es prácticamente despreciable para los líquidos y sólidos.

La variación con la temperatura es de consideración.

En la Tabla 8.1 se hallan los valores de c_p y c_v para el mercurio en varios estados.

El cálculo de c_v requiere el conocimiento de la variación con la temperatura de las magnitudes $(c_p, \alpha, \kappa, \nu)$, y por tanto, mucho trabajo experimental.

Pueden utilizarse con bastante aproximación la ecuación de Nernst-Lindeman:

$$c_p - c_v = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa} = Ac_p^2 T$$

siendo:

$$A = v\alpha^2\kappa^{-1}c_p^{-2}$$

Se comprueba experimentalmente que el valor de A permanece casi constante para valores diferentes de la temperatura y presión, según se observa en la Tabla 8.1 y ello facilita el cálculo de c_v .

7. ENERGÍA INTERNA. ENTALPÍA Y ENTROPÍA DE LOS SÓLIDOS Y LÍQUIDOS REALES

Teniendo en cuenta las variaciones de (c_p, α, κ) con la presión y la temperatura, las propiedades termodinámicas de los sólidos y líquidos pueden determinarse a partir de las expresiones generales del Apartado. (7.6).

De la Ec. (7.31) y debido a que generalmente es $\alpha T < 1$ (en especial a bajas temperaturas), se deduce que la entalpía aumenta con la temperatura y la presión.

De la Ec. (7.32) se deduce que cuando $T\alpha > p\kappa$ lo cual ocurre generalmente, la energía interna disminuye con la presión. La energía interna aumenta con la temperatura.

De la Ec. (7.34) se obtiene que la entropía de los sólidos y de los líquidos aumenta con la temperatura y disminuye con la presión excepto en los casos anormales en que el coeficiente de dilatación sea negativo.

CAPÍTULO 9

GASES

I. INTRODUCCIÓN

Ya se ha indicado en el capítulo anterior que la zona gaseosa del campo (p,T) de los sistemas monocomponentes corresponde a temperaturas relativamente altas y a presiones relativamente bajas, estando limitada por las curvas de líquido-vapor y sólido-vapor, Fig.8.1.

La fase gaseosa se caracteriza por ocupar todo el volumen del recinto que lo contiene, independientemente de la presión. El objetivo de este capítulo es presentar la ecuación de estado $v = f(p,T)$ y el valor de $c_p(p_0,T)$ para dicha fase ya que con esta información es posible determinar los cambios del resto de las propiedades.

Desde el punto de vista termodinámico, las sustancias en la zona gaseosa presentan unos coeficientes de dilatación y compresibilidad grandes y variables con (p,T) .

Los gases constituyen un medio apropiado para el transporte e intercambio de energía mecánica y térmica, por lo cual son utilizados ampliamente en Ingeniería. Aparte de ello la atmósfera (mezcla de gases) constituye el medio natural de la vida humana. Todo ello hace que el análisis termodinámico de la zona gaseosa se realice con más detalle que el resto de las zonas de la ecuación de estado.

Puede anticiparse que debido a la gran variación del volumen con la presión y temperatura, no existe una ecuación $v = f(p,T)$ sencilla y válida para cada sustancia, en todo el campo (p,T) de la zona gaseosa. También puede intuirse que debido a la gran discontinuidad en el volumen específico ($v_g \gg v_l \approx v_s$) existente en la frontera (evaporización y sublimación) de la zona gaseosa, la ecuación de estado en la zona adyacente debe ser compleja, y con mayor razón en la subzona próxima al punto crítico C .

Todo ello señala, que a nivel práctico, el campo (p,T) de la zona gaseosa hay que dividirlo en sub zonas para aproximar en ellos la ecuación de estado real, por ecuaciones matemáticas o modelos de gases.

La diversidad de aplicaciones técnicas, que requieren por otras causas, ciertas aproximaciones, y la imposibilidad de establecer las sub zonas anteriores con fronteras

concretas o definidas, hacen que la aceptación de un modelo de ecuación de estado, para un proceso concreto real, sea una de las decisiones importantes del usuario de la Termodinámica.

Sólo por razones didácticas del análisis termodinámico de la zona gaseosa de las sustancias puras, esta se subdivide en dos sub zonas que tradicionalmente se vienen llamando "gases" **ideales, o semiperfectos y gases reales o imperfectos.**" Se remarca que estas subzonas son particulares para cada sustancia.

2. ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS GASES SEMIPERFECTOS

A presiones bajas y en la zona alejada de las curvas de vaporización y sublimación el comportamiento de los gases es casi idéntico, según demuestra la experimentación, dando validez a la denominada *Teoría Cinética de los Gases*.

El modelo de ecuación de estado apropiada es:

$$pV = nRT \quad (9.1)$$

siendo n el número de moles (cantidad de sustancia) y R una constante universal igual a $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Según esta ecuación, todos los gases son "iguales". Sólo interviene el número de partículas. Se recuerda que un mol contiene un número determinado de partículas elementales (moléculas, átomos,...), el Número de Avogadro.

La ecuación anterior puede expresarse de las formas siguientes:

$$pV = \frac{m}{M} RT = m \frac{R}{M} T = mR_m T \quad (9.2)$$

$$pv = R_m T$$

En estas expresiones M es la masa molar de cada sustancia.

En la última expresión el valor de la constante es R cuando v es el volumen molar y R_m cuando es el volumen específico.

De la ecuación de estado Ec. (9.2) se obtienen los coeficientes de dilatación y compresibilidad:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{pv} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

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

3. MAGNITUDES TERMODINÁMICAS DE LOS GASES SEMIPERFECTOS

Teniendo en cuenta los coeficientes anteriores, *el cambio* de las propiedades termodinámicas de los gases semiperfectos está dado en las Ecs. (7.35), (7.36) y (7.37) del Apartado 7.10.

Debido a su gran interés en el campo de la fluidodinámica, se ha considerado útil ofrecer aquí información más detallada sobre el comportamiento de los gases.

• Capacidades térmicas específicas

La influencia de la temperatura en el valor de las capacidades térmicas específicas es considerable, por lo cual es necesario conocer el valor de las funciones:

$$c_p = f(T) \text{ y } c_v = f(T)$$

La medida experimental de las mismas es difícil de realizar con precisión, por lo cual los resultados obtenidos han variado con el tiempo a medida que aumentaba la precisión de los ensayos, y aún hoy día, los valores obtenidos en distintos centros de investigación son algo diferentes.

La Teoría Molecular ha permitido obtener información sobre la influencia de la temperatura en el valor de c_v . Normalmente, el valor de la capacidad térmica específica se expresa en la forma polinómica:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (9.3)$$

En la Tabla (A.II.1) se da, a título de ejemplo, el valor de c_p para varias sustancias químicas. No es necesario indicar los valores de c_v por deducirse del valor de c_p con la fórmula de Mayer, Ec. (7.30), $c_p - c_v = R$.

El aire a nivel práctico, aunque no es un componente puro, suele tratarse como un gas semiperfecto con:

$$R_m = 287 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

En Ingeniería un valor de c_p del aire (medido por H.L. Johnston en la N.A.S.A.) es:

En el intervalo $200\text{K} < T < 633\text{K}$:

$$c_p = 1,0234 - 16,6217 \cdot 10^{-5} T + 37,4050 \cdot 10^{-8} T^2 \text{ (kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

y en el intervalo $633 \text{ K} < T < 3050 \text{ K}$:

$$c_p = 1,0101 + 4,5543 \sqrt{1,8T - 976} \text{ (kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

• Procesos isoentrópicos

En la técnica no se presentan generalmente procesos exactamente isoentrópicos. No obstante, este tipo de procesos son de gran utilidad, ya que constituyen una aproximación de los procesos adiabáticos.

La Ec. (7.37), da:

$$\int_{T_0}^T c_p(p_0, T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} = 0 \quad (9.4)$$

En las aplicaciones técnicas, si el incremento de temperatura no es grande, $\Delta T < 200 \text{ K}$, puede asignarse a $c_p(T)$ un valor medio en el intervalo correspondiente:

$$c_{p12} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT$$

En este caso, la Ec. (9.4) proporciona las relaciones:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (9.5)$$

habiendo tenido en cuenta la ecuación de estado y llamando:

$$\gamma = \frac{c_{p12}}{c_{v12}} \quad (9.6)$$

• Modelo de Gases Perfectos

Se denominan gases perfectos aquellos gases semiperfectos cuyas capacidades térmicas específicas son independientes de la temperatura, es decir:

$$c_v = \text{const}, \quad c_p = \text{const}. \quad \gamma = \text{const}.$$

En el caso particular de los gases perfectos, las expresiones obtenidas para los gases semiperfectos se simplifican notablemente y con ellas se obtiene una idea rápida de la variación de las principales magnitudes termodinámicas que rigen cualquier proceso en estudio.

En el estudio cuantitativo de un proceso, la hipótesis de que el gas que constituye el sistema es perfecto, puede ocasionar errores de consideración cuando el campo de variación de la temperatura es grande.

Como ya se ha indicado, dentro de la exactitud requerida en los cálculos, en la técnica de las máquinas térmicas, lo más práctico es tomar valores medios de c_p para cada uno de los procesos parciales que constituyen el proceso general; por ejemplo, para el aire se utilizan con frecuencia los valores siguientes:

$$c_p = 1,155 (\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}) , \gamma = 1,33 \text{ para } 800 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$$

$$c_p = 1,00 (\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}) , \gamma = 1,4 \text{ para } 288 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$$

El cambio de las propiedades termodinámicas es:

$$u - u_0 = c_v (T - T_0)$$

$$h - h_0 = c_p (T - T_0)$$

$$s - s_0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (9.7)$$

Proceso isoentrópico:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{R/c_p} \quad (9.8)$$

4. DIAGRAMA ENTRÓPICO

La representación en el diagrama (T, s) es útil y cómoda para el análisis cualitativo de muchos problemas termodinámicos.

Teniendo en cuenta la Ec. (4.5), en el diagrama entrópico, el área Tds representa la magnitud $(dq + d\varepsilon)$, es decir, el calor y energía mecánica disipada.

Como toda transformación de un gas implica una relación $f(x, y) = 0$ entre dos cualesquiera de sus variables de estado, el método general para representar dicha transformación en el diagrama entrópico consiste en eliminar x e y entre las ecuaciones:

$$f(x, y) = 0, \quad \varphi_1(x, y, T) = 0, \quad \varphi_2(x, y, s) = 0$$

Siendo, las dos últimas, las ecuaciones de estado que siempre han de relacionar tres propiedades o variables de estado cualesquiera.

Las transformaciones más importantes son:

a) *Transformaciones isobáricas.* De la ecuación:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

y teniendo en cuenta que en las transformaciones a presión constante es $dp = 0$, se obtiene:

$$ds = c_p \frac{dT}{T}, \quad \frac{dT}{ds} = \frac{dT}{c_p}$$

pudiendo representar dicha función si se conoce el valor de $c_p = f(T)$:

$$(s - s_1)_p = \int_{T_1}^T c_p \frac{dT}{T}$$

Si c_p se supone constante, o se toma un valor medio para el mismo, en el intervalo (T_1, T) se tiene:

$$(s - s_1) = c_p \ln \frac{T}{T_1} \quad (9.9)$$

que es la ecuación de una curva isobara del diagrama.

La separación entre isobaras a temperatura constante viene dada por:

$$ds = -R \frac{dp}{p}, \quad (s_2 - s_1)_T = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (9.10)$$

y, al no depender de la temperatura, resulta que dichas líneas se obtienen unas de otras mediante una traslación paralela al eje de abscisas, Fig. 9.1.

Entre dos isobaras cualesquiera se tiene $AB=CD$.

Para trazar el conjunto de isobaras se calcula la curva tipo dada por la Ec. (9.10), a la que puede atribuirse un valor arbitrario de la presión, y se sitúa mediante traslación paralela en la zona del diagrama que convenga. Las demás se obtienen a partir de ella utilizando dicha propiedad y sirviéndose de la Ec. (9.10) para calcular los respectivos valores de la presión.

Si c_p no se toma constante, puede utilizarse cualquiera de las fórmulas polinómicas que proporcionan su variación con la temperatura, obteniéndose resultados análogos a los expuestos.

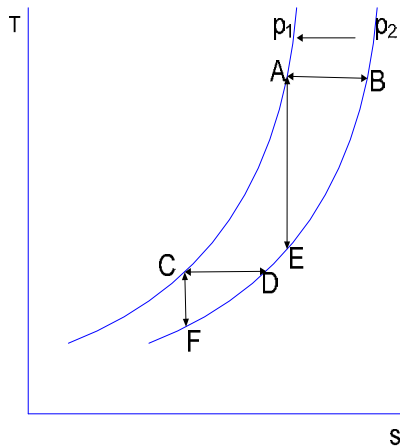


Fig. 9.1. Diagrama entrópico.

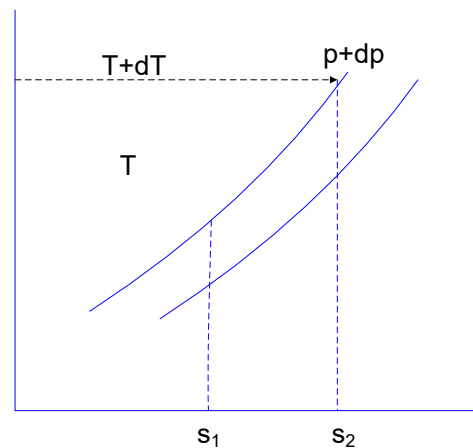


Fig. 9.2. Separación de isobaras.

La separación de isobaras, a entropía constante, depende del valor de esta y aumenta al mismo tiempo que ella, ya que en un proceso isoentrópico se verifica:

$$c_p \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p}$$

Para dos valores de la entropía (s_1, s_2), Fig.9.2, entre dos isobaras, se obtiene:

$$R \frac{dp}{p} = c_{p1} \frac{dT_1}{T_1} = c_{p2} \frac{dT_2}{T_2}, dT_2 = \frac{c_{p1} T_2}{c_{p2} T_1} dT_1 \quad (9.11)$$

Si la capacidad térmica específica no varía apreciablemente:

$$dT_2 > dT_1, \quad \text{si } T_2 > T_1$$

para un gas perfecto es $c_p = const.$, teniéndose:

$$\Delta T_2 = \frac{T_2}{T_1} \Delta T_1 > \Delta T_1$$

Para un gas semiperfecto, de la Ec. (9.11) se obtiene:

$$dh_2 = c_{p2} dT_2 = \frac{T_2}{T_1} c_{p1} dT_1 = \frac{T_2}{T_1} dh_1$$

luego, $dh_2 > dh_1$.

Esta relación tiene gran importancia al analizar procesos de compresión y expansión de gases. Por tanto, en la Fig.9.1 se tiene que $AE > CF$.

a) Transformaciones a volumen constante. Para el trazado de las líneas isocóricas (de volumen constante), se utiliza la expresión:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

Análogamente el caso anterior, se obtiene:

$$ds = c_v \frac{dT}{T}$$

La cual puede representarse si se conoce $c_v = f(T)$.

Si c_v se supone constante, o se toma un valor medio, se obtiene la ecuación de una isocórica o isócara:

$$(s_2 - s_1) = c_v \ln \frac{T}{T_1}$$

que se representa de la misma forma que las isobaras, ya que la separación entre dos isocóricas a temperatura constante es:

$$(s_2 - s_1)_T = R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Obsérvese que las curvas isocóricas tienen en cada punto mayor pendiente que las isobaras por ser:

$$\left(\frac{dT}{ds} \right)_p = \frac{T}{c_p} < \frac{T}{c_v} = \left(\frac{dT}{ds} \right)_v$$

b) *Interpretación de áreas en el diagrama entrópico.* Como la utilización de los diagramas es cómoda para la resolución cualitativa de algunos problemas termodinámicos, es conveniente conocer las relaciones existentes entre las áreas en el diagrama y las magnitudes termodinámicas.

• **Proceso isobárico.** De la Ec. (7.5):

$$Tds = dh - vdp$$

se obtiene:

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 Tds$$

Es decir, el incremento de entalpía entre dos estados (1) y (2) viene medido por el área entre la curva isobárica que los une y el eje de entropías.

• **Proceso isocórico,** De la ecuación:

$$Tds = du + pdv$$

se obtiene:

- a) Para una isoterma, cuando $p \rightarrow \infty, v \rightarrow 0$ lo cual no es razonable ya que la materia (moléculas) siempre ocuparán un volumen mínimo.
- b) El cambio de entropía Ec. (9.7) tiende a $+\infty$ cuando $p \rightarrow 0$ para una isoterma, y a $-\infty$ para una isobara si $c_p > 0$ cuando $T \rightarrow 0$. Ambas informaciones indican que el citado modelo, dará resultados poco precisos en algunas regiones de la zona gaseosa.

Un gas real no se comporta exactamente como un gas semiperfecto, y la discrepancia aumenta a medida que el gas se somete a presiones más altas y temperaturas más bajas. El error cometido al tratar un gas real con la formulación obtenida para su gas semiperfecto puede ser de consideración en algunos problemas técnicos en los que se presenten altas presiones y bajas temperaturas, por lo cual es necesario indicar, al menos cualitativamente, las variaciones fundamentales de las propiedades termodinámicas. El comportamiento de los gases reales depende de su naturaleza y varía de unos a otros, por lo cual es difícil encontrar una ecuación de estado de formulación sencilla que sea común para todos ellos en un amplio campo de presiones y temperaturas. En vez de estudiar independientemente el comportamiento de cada gas, se estudia su divergencia con el gas semiperfecto de la misma masa molar.

Este estudio comparativo puede hacerse de dos formas:

- a) Estudiando el cociente entre el valor de una propiedad del gas real y el valor de la misma propiedad del gas semiperfecto correspondiente bajo las mismas condiciones exteriores;
- b) Estudiando las diferencias de dichas propiedades.

Factor de compresibilidad. Se llama factor de compresibilidad al cociente entre el volumen del gas real y el predicho por la ecuación de estado del "gas semiperfecto correspondiente", es decir, al valor:

$$Z = \frac{v}{RT/p} = \frac{pv}{RT} \quad (9.12)$$

teniéndose:

$$pv = ZRT$$

La Ec. (9.12) indica que Z es una función de estado. Para una temperatura fija se obtiene experimentalmente que al ir disminuyendo la presión, el volumen aumenta de

tal forma que el valor de Z va aproximándose al valor de $Z = 1$, obteniéndose por extrapolación:

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$$

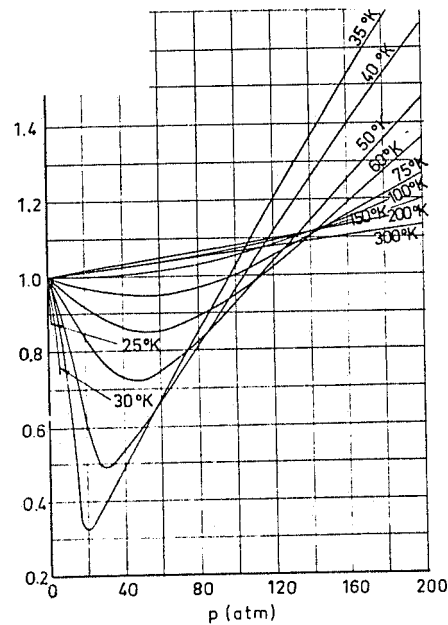


Fig. 9.4. Factor de compresibilidad del Hidrógeno (A.S. Friedman, 1950).

Por tanto el comportamiento de un gas real a la presión $p \rightarrow 0$ coincide con el del gas semiperfecto correspondiente. La Fig. 9.4 indica el valor del factor de compresibilidad del hidrógeno para varias presiones y temperaturas, observándose que en cada isoterma existe un mínimo que se halla a presiones más altas a medida que la temperatura aumenta.

De la Ec. (9.12) se obtiene:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} + \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \quad (9.13)$$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{p} \quad (9.14)$$

Con las ecuaciones anteriores y las ecuaciones del Apartado (7.4) se obtienen las variaciones de las principales propiedades termodinámicas con la presión y temperatura, en función de las derivadas del factor de compresibilidad.

Teniendo en cuenta que $Z = 1$, para $p \rightarrow 0$, cualquiera que sea T , se deduce que todas las derivadas $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$ son nulas cuando $p \rightarrow 0$. A presiones bajas $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p > 0$.

De la Fig. 9.4 se deduce que, la separación del comportamiento del gas real del correspondiente a su gas semiperfecto es importante a temperaturas bajas, tanto a altas presiones $Z > 1$ como a presiones medias $Z < 1$.

- **Volumen residual.** El volumen residual es la diferencia entre el volumen predicho por la ecuación de los gases semiperfectos y el volumen real, es decir:

$$v^r = \frac{RT}{p} - v = (1 - Z) \frac{RT}{p} \quad (9.15)$$

Si la temperatura permanece constante, cuando la presión disminuye se ve experimentalmente que los volúmenes crecen indefinidamente, pero su diferencia permanece finita.

Hallando el límite de la Ec. (9.15) (regla de L'Hôpital) se obtiene:

$$\lim_{p \rightarrow 0} v^r = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = v_0^r \quad (9.16)$$

Es decir, que para cada temperatura el valor de la pendiente del factor de compresibilidad determina el volumen residual para $p \rightarrow 0$.

6. PROPIEDADES DE UN GAS REAL REFERIDAS A LAS DE SU GAS SEMIPERFECTO

1) **Entalpía.** Como el valor de $c_p(p, T)$ es función de $c_p(p_0, T)$ y de la ecuación de estado, Ec. (7.29), basta conocer $c_p(p_0, T)$ cuando $p_0 \rightarrow 0$, que es el correspondiente al gas semiperfecto o ideal. Puede evitarse la determinación de $c_p(p, T)$ utilizando la Ec. (7.38) y análogas.

El incremento de entalpía entre dos estados arbitrarios puede ponerse en la forma:

$$h - h_1 = h(p, T) - h_0(T_0, 0) - [h_1(p_1, T_1) - h_0(T_0, 0)]$$

quedando reducido el problema al cálculo del incremento de entalpía respecto a un estado base $(T_0, 0)$ cuya presión es cero.

El incremento de entalpía se obtiene mediante la Ec. (7.35) y la Ec. (9.13), siendo:

$$h - h_0(T_0, 0) = (h - h_0)^i - RT^2 \int_0^p \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} \quad (9.17a)$$

El primer sumando de la expresión anterior es el incremento de entalpía del gas semiperfecto o ideal correspondiente. El segundo sumando del segundo miembro está acotado ya que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{1}{p} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial p} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v_0^r}{RT} \right)$$

habiendo tenido en cuenta la Ec. (9.16).

2) Energía interna. La energía interna se determina mediante la ecuación:

$$u - u_0(T_0, 0) = h - h_0 - ZRT + RT_0 \quad (9.17b)$$

3) Entropía. La entropía se obtiene mediante las Ec. (7.37) y (9.13):

$$s - s_0(T_0, 0) = \int_{T_0}^T \frac{c_p^i dT}{T} - R \int_0^p \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{p}$$

La segunda integral no está acotada, pero esta dificultad se elimina escribiéndola en la forma:

$$s - s_0(T_0, 0) = (s - s_0)^i - R \int_0^p \left[Z - 1 + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{p} \quad (9.18)$$

siendo $(s - s_0)^i$ el incremento de entropía del gas semiperfecto correspondiente, véase la Ec. (9.17).

Las transformaciones isoentrópicas no tienen una expresión integrada, como ocurría con los gases perfectos.

Las integrales anteriores se calculan gráficamente a partir de los valores del factor de compresibilidad.

Las desviaciones del gas real respecto al gas semiperfecto correspondiente pueden ser apreciables en algunos campos de su utilización.

El segundo término del segundo miembro de las Ecs. (9.17) y (9.18) representan las correcciones debidas a la presión

7. ECUACIONES DE ESTADO ALGEBRAICAS

Ya se ha indicado que la ecuación de estado de los gases semiperfectos no predice exactamente el comportamiento de un gas real, y es evidente el deseo de obtener

una expresión matemática del factor de compresibilidad o de la ecuación de estado ya que la presentación gráfica presenta dificultades para su archivo y para su uso, según se ha visto en el Apartado anterior. El comportamiento de un gas depende únicamente de su naturaleza, y si se intenta obtener una ecuación matemática $f(v, T, p, a_1, a_2, \dots, a_n) = 0$ que coincida con la ecuación de estado, cuanto mayor sea el número de parámetros a_i dependientes de la naturaleza del gas, mayor será la exactitud de la ecuación. Por el contrario, el desarrollo matemático presenta mayores dificultades y puede llegar a ser impracticable.

Analizando el campo (p, T) de la ecuación general de estado, Fig. 8.1, y la ecuación de estado $Z = Z(p, T)$ para un caso típico (hidrógeno), se comprende que $Z \neq 1$, en la zona próxima a la frontera de la fase gaseosa (curvas de evaporización y sublimación).

La adaptación de las constantes a_n , señaladas anteriormente a cada gas particular, estará basada fundamentalmente, en la adaptación a dicha frontera y en especial al punto crítico C .

Es razonable presentar el campo (p, T) en las denominadas **variables reducidas**:

$$p_r = \frac{p}{p_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

En estas coordenadas, el estado crítico C es el punto (1,1). Fig. 9.5 Normalmente $p_r \ll p_c$ y el modelo semiperfecto es una aproximación razonable para la zona próxima a la curva de sublimación. En consecuencia la zona de presiones próximas a la presión crítica, $p \approx p_c$, es determinante en la adaptación de las constantes a_n .

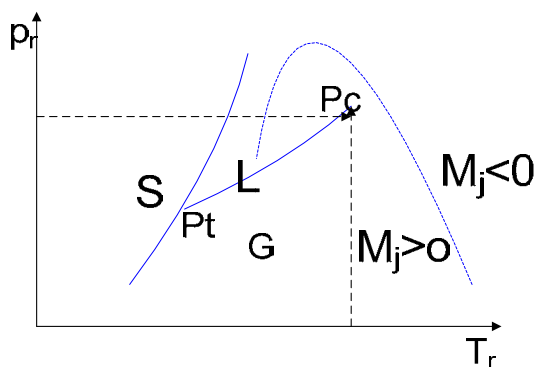


Fig. 9.5. Coordenadas reducidas.

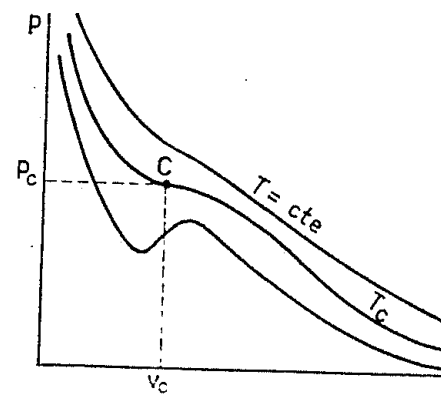


Fig. 9.6. Van der Waals.

En la Fig. 9.5 se ha señalado cualitativamente la curva de inversión Ec. (7.27), que aproximadamente para $p_r \leq 1$ constituye una zonificación razonable para el modelo de gas semiperfecto $\mu_j > 0$.

1) Ecuación de Van der Waals. Aunque no es la más apropiada, se analiza esta ecuación por razones históricas y didácticas.

Puede escribirse en las formas:

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

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{RTv} \quad (9.20)$$

Esta ecuación tiene dos constantes dependientes de la naturaleza del gas (a, b) .

Para $p \rightarrow 0, v \rightarrow \infty; pv \rightarrow RT$.

Para cada temperatura, la Ec. (9.20) se halla representada en la Fig. 9.6 para unos valores dados a y b .

Si las constantes se identifican en el estado crítico, se tendría:

$$p_c = \frac{R_c T_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{R_c T_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2R_c T_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$$

De este sistema se obtiene:

$$b = \frac{v_c}{3}; \quad a = 3p_c v_c^2; \quad R_c = \frac{8}{3} \frac{p_c v_c}{T_c} \quad (9.21)$$

Es decir:

$$Z_c = \frac{p_c v_c}{R_c T_c} = 0,375 \frac{R_c}{R}$$

y si se calculase con la ecuación de los gases semiperfectos se tendría $Z_c = 1$.

Las constantes a y b se obtienen de los valores de (p_c, T_c) , que se hallan tabulados para varios cuerpos en la tabla (A.II.2).

En ella se indican también los valores reales de Z_c que son del orden de 0,27, es decir, apreciablemente menores que 0,375.

Sustituyendo los valores de las constantes de la Ec. (9.21) se obtiene:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)\left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (9.22)$$

que es una expresión común para todos los gases en coordenadas reducidas.

El acoplamiento en el estado crítico es incompatible con el acoplamiento con el modelo de gas semiperfecto.

2) Ecuación de Redlich-Kwong (1949)

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(v+b)} \quad (9.23)$$

Con
$$a = 0,4275 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c}; \quad b = 0,0866 \frac{RT_c}{p_c}$$

Esta ecuación ha sido aplicada a un amplio campo de gases, comprobándose su gran validez dentro del grupo de ecuaciones de estado de dos parámetros, aunque $Z_c = 0,333$.

3) Ecuación de Kamerlingh-Onnes o ecuación del virial (1922)

Esta ecuación se menciona por su significado histórico, y su desarrollo en la Teoría Cinética de Gases:

$$pv = RT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

$$Z = 1 + \frac{B_1(T)}{v} + \frac{C_1(T)}{v^2} + \dots \quad (9.24)$$

Resumiendo, el número de ecuaciones de estado propuestas a lo largo de los años es muy grande. Para un conocimiento amplio se remite a la publicación *The Properties of Gases and Liquids*: R.C. Reid; J.M Prausnitz; T.K. Sherwood.

8. LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

La discrepancia del comportamiento de un gas real respecto al gas modelo (gas semiperfecto) depende de su estado, siendo más pequeña cuando dicho estado está

más alejado del estado crítico. Esto hace pensar en la posibilidad de que tomando como unidad de medida las magnitudes termodinámicas del estado crítico se obtengan, sin grandes errores, expresiones comunes para todas las sustancias; es decir, que la función:

$$Z = f\left(\frac{p}{p_c}, \frac{T}{T_c}\right) = f(p_r, T_r)$$

que da la magnitud Z sea la misma para un gran número de sustancias homólogas. La suposición anterior ha sido comprobada experimentalmente, obteniéndose una correspondencia suficientemente exacta para la mayor parte de las sustancias. Se tiene, por tanto, que existen grupos de gases reales en los cuales una misma ecuación de estado reducida indica su comportamiento sin gran error.

Se dice que dos gases están en estados *correspondientes* cuando tienen las mismas coordenadas reducidas, es decir:

$$p_{r1} = p_{r2}; T_{r1} = T_{r2}; v_{r1} = v_{r2}$$

En la Fig. (A. II.1) se indica el coeficiente de compresibilidad para los gases en que:

$$Z_c = 0,27$$

lo cual es válido para un gran número de sustancias.

Cuando se conoce el volumen, la ecuación de estado se escribe:

$$v_r' = \left(\frac{p_c v}{RT_c}\right) = Z(T_r, p_r) \cdot T_r / p_r \quad (9.25)$$

El parámetro v (volumen pseudo-reducido) puede estar también representado en el gráfico de $Z(p_r, T_r)$.

El cálculo de las magnitudes termodinámicas referidas a las condiciones críticas se realiza mediante las ecuaciones de transformación siguientes:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dp_r}{p_r} \quad ; \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T_c} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_p$$

De la Ec. (9.16) se deduce:

$$h(T_r, p_r) - h(T_{r0}, 0) = (h - h_0)^i - RT_r^2 T_c \int_0^{p_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{pr} \frac{dp_r}{p_r} = (h - h_0)^i - RT_c \left(\frac{\Delta h^c}{RT_c}\right) \quad (9.26)$$

La Ec. (9.18) se escribe en la forma:

$$s(T_r, p_r) - s(T_{r0}, 0) = (s - s_0)^i - R \int_0^{p_r} \left[Z - 1 + T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_p \right] \frac{dp_r}{p_r} = (s - s_0)^i - R(\Delta s^c / R) \quad (9.27)$$

Los términos de corrección $(\Delta h^c / RT_C)$, $(\Delta s^c / R)$, definidos por las ecuaciones anteriores pueden calcularse a partir de los valores del coeficiente de compresibilidad de las Fig. (A.II.1), y están representados en la Fig. (A.II.2) para un mol de gas.

Dentro del modelo de estados correspondientes, el campo de (p_r, T_r) está limitado por la curva de condensación, $p_{vr} = f(T_r)$ común para todas las sustancias puras con $Z_C = 0,27$. Esta función puede adaptarse a cada sustancia con mayor precisión añadiendo un parámetro adicional (ver Apartado 9.5) y por tanto puede mejorarse la precisión del modelo de estados correspondientes (se remite a la publicación señalada en el apartado anterior).

Ley de los estados correspondientes para los líquidos. La obtención de una ecuación general para los líquidos no ha recibido la atención dedicada a los gases, debido a que el volumen específico varía poco con la presión y temperatura, y la importancia técnica de esta variación es menor. Siguiendo el mismo camino que para los gases se ha obtenido una representación general aproximada de la densidad reducida en función de la presión y temperatura reducidas.

Si se conoce el valor de $\rho_C = 1/v_C$, la densidad se determina mediante la expresión:

$$\rho = \frac{1}{v} = \rho_C \rho_r = \rho_C f(p_r, T_r)$$

El valor de ρ_C en general no se conoce con exactitud, debido a que su medida directa es difícil, por lo cual suele ser conveniente obtener ρ a partir de otro estado donde se conozca ρ_0 :

$$\rho = \rho_0 \frac{\rho_r}{\rho_{r0}} = \rho_0 \frac{f(p_r, T_r)}{f(p_{r0}, T_{r0})} \quad (9.28)$$

9. TRANSFORMACIONES ISOENTÁLPICAS EN LOS GASES REALES. CURVA DE INVERSIÓN

Los procesos isoentálpicos se han estudiado con carácter general en el Apartado (7.5.). La Ec. (7.27) da el valor del coeficiente de Joule-Thomson, es decir, la pendiente de una curva isoentálpica en un diagrama $(T.p)$.

En un gas semiperfecto el valor de dicho coeficiente es cero para todos los estados, es decir, las curvas isoentálpicas son también isotermas. En un gas real la Ec. (7.27) indica que dicho coeficiente depende del estado del gas $(T.p)$.

La forma de las curvas isoentálpicas en el diagrama $(T.p)$ para la mayor parte de los gases, es como la indicada en la Fig. 9.7. Cada curva isoentálpica tiene un valor máximo determinado por la Ec. (7.27).

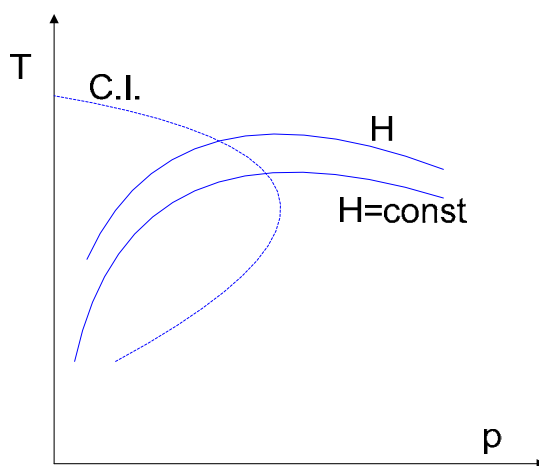


Fig. 9.7. Curva de inversión.

La curva que une dichos puntos recibe el nombre de *curva de inversión*, C.I.

En la parte interior limitada por la curva de inversión es $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h > 0$, es decir, si un gas se expansiona isoentálpicamente, la temperatura disminuye. Fuera de dicha zona ocurre lo contrario.

Como las expansiones isoentálpicas se realizan fácilmente en la técnica, expansionando simplemente el gas a través de una válvula de descarga, el proceso anterior tiene una gran aplicación para obtener bajas temperaturas en un gas.

Una expresión aproximada de la curva de inversión en coordenadas reducidas, es la dada por D.G: Miller (1970):

$$p_r = 24,21 - \frac{18,54}{T_r} - 0,825T_r^2 \quad (9.29)$$

CAPÍTULO 10

SISTEMAS COMPUESTOS MONOCOMPONENTES. TRANSICIONES DE FASE

I. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 6 se ha visto el diagrama de fases de un sistema monocomponente, señalando el hecho de que en el equilibrio de un sistema compuesto de dos fases, la presión es función de la temperatura $p=f(T)$ y que sólo existe un estado en el que coexisten las fases gaseosa, líquida y sólida (**Punto Triple**).

El análisis de la ecuación de estado $p=f(T)$ y de las propiedades termodinámicas de este tipo de sistemas tiene un gran interés técnico por su amplia presencia en los procesos reales.

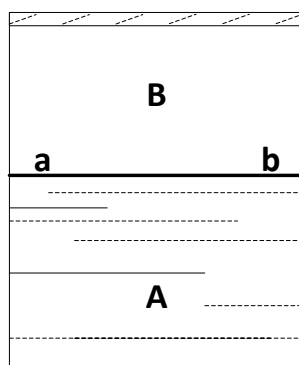


Fig. 10.1. Sistema de dos fases sin tensión superficial.

En general, pueden considerarse dos tipos de sistemas compuestos, constituidos por fases homogéneas y separadas por superficies permeables:

- a) Los sistemas en que la superficie de separación de las fases no es muy grande comparada con el volumen de las mismas; por ejemplo, el sistema representado en la Fig. 10.1, constituido por una fase líquida *A* y una fase gaseosa *B* separadas por la superficie *ab*.
- b) Los sistemas constituidos por fases dispersas, en los que la superficie de separación es grande comparada con el volumen total del sistema; por ejemplo, un

sistema constituido por una fase gaseosa y otra líquida distribuida en forma de gotas dentro de la fase gaseosa.

En los sistemas del segundo tipo, y debido a la tensión superficial, la influencia ejercida por la superficie de separación de las fases puede ser de consideración, y su estudio es complejo.

En los sistemas del primer tipo puede despreciarse dicha influencia al compararla con las magnitudes de las restantes propiedades termodinámicas, lo cual facilita su estudio. El estudio del primer tipo es el único que se realiza en este capítulo. Además de la simplificación anterior se supone que cada fase es uniforme en todas sus propiedades.

2. COMPORTAMIENTO CUALITATIVO DE UN SISTEMA COMPUESTO DE DOS FASES

Antes de realizar el estudio de las propiedades termodinámicas se expone a continuación el comportamiento, en la zona bifásica, de una sustancia tipo, como el propano.

Los resultados se presentan en la Fig. 10.2. Se considera un sistema, que contiene la unidad de masa del gas propano a una cierta temperatura; si se le comprime a $T = cte$, el volumen variará al mismo tiempo que la presión y se obtendrá una curva como la GH , cuya forma es la correspondiente a un gas real.

Si se parte de una temperatura más baja, como la del punto A , se observa que al principio el gas sigue un camino AB análogo al anterior, pero llega un momento en que a un cierto volumen aparece en el cilindro la fase líquida; si se sigue disminuyendo el volumen, la cantidad de líquido va aumentando hasta que la fase gaseosa llega a desaparecer totalmente en el punto D .

Si se quiere disminuir más el volumen es necesario aplicar grandes presiones para obtener pequeñas variaciones de volumen, según indica la curva DE .

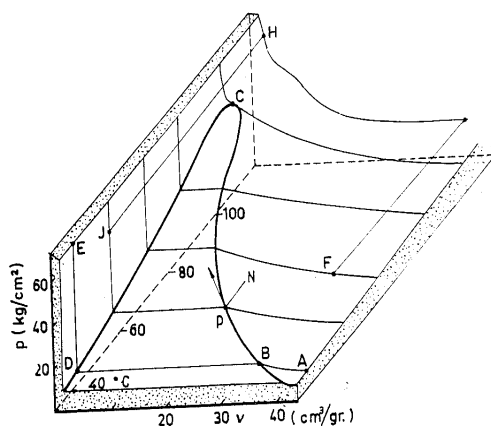


Fig. 10.2. Zona bifásica.

Lo más importante del proceso anterior es que mientras están en presencia la fase líquida y la fase gaseosa (recta BD), la presión permanece constante para cada temperatura. Este comportamiento ya había sido predicho por el P.P. y S.P Apartado 6.6.

Observando la figura se ve que el comportamiento anterior es común para un cierto intervalo de temperaturas; a medida que la temperatura aumenta, la presión en que aparece la fase líquida es mayor y el intervalo de volúmenes, en el cual coexisten las dos fases, disminuye hasta hacerse nulo en el punto C , al cual se le denominó *punto crítico*.

En el punto crítico se unen las curvas que contienen los puntos en que aparece la fase líquida y desaparece la gaseosa.

La fase gaseosa cuando se halla en contacto con la fase líquida, se denomina *vapor saturado*; a la curva CB se la llama *curva de vapor saturado*, y a la CD , *curva de líquido saturado*. La zona donde coexisten las fases líquida y gaseosa se denomina *zona del vapor húmedo*.

El estado termodinámico de cada una de las fases del sistema queda determinado únicamente por la presión o la temperatura, ya que fijada una de ellas queda determinada la otra.

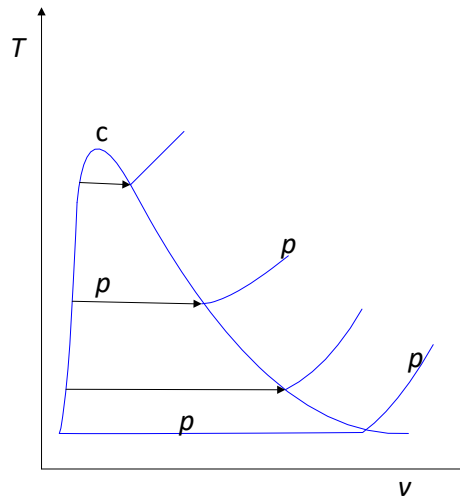


Fig. 10.3 Diagrama T - v .

En las proximidades del punto crítico, en la zona fluida, el volumen varía mucho en los cambios de presión y temperatura, según se observa en la Fig. 10.3, que es una proyección de la Fig. 10.2 en el plano T, v . La Fig. 10.4 indica que en las fases gaseosa y líquida, las curvas isocoras (volumen constante) son casi rectas hasta las proximidades de la curva de saturación. En dicha figura la zona de vapor húmedo se halla proyectada en la curva AC , la cual se denomina *curva de presión de vapor saturado* y proporciona el valor de la presión en función de la temperatura.

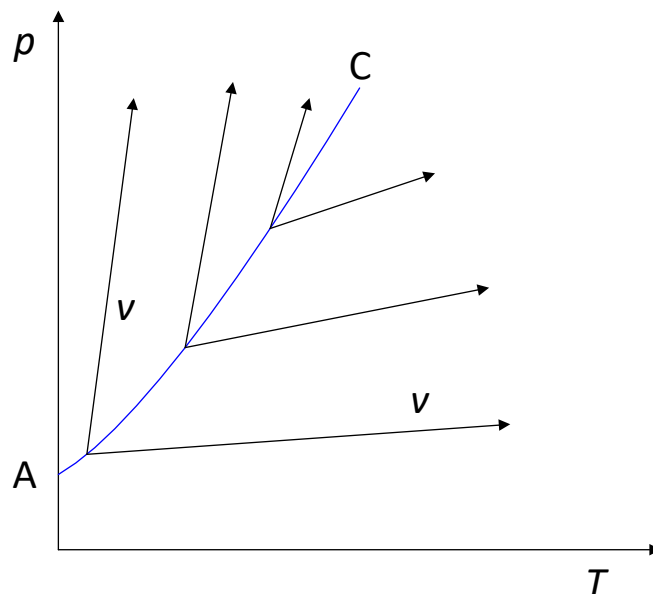


Fig. 10.4. Diagrama p - T .

En el punto crítico, el valor de $(\partial p / \partial T)_v$ es finito e igual a la pendiente en dicho punto de la curva de presión de vapor saturado.

3. ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS SISTEMAS COMPUESTOS

La ecuación de estado de un sistema compuesto, cuya representación gráfica es análoga a la superficie de la Fig. 10.2, es la superficie reglada $p = f(T)$ limitada por las curvas de vapor saturado y líquido saturado. Presenta algunas discontinuidades en los valores de las derivadas de las magnitudes termodinámicas, por lo cual necesita un estudio especial.

Fuera de la zona del vapor húmedo la superficie es continua y su estudio es el correspondiente a los gases y líquidos reales ya realizado.

Se ha indicado que el sistema compuesto en estudio está constituido por fases uniformes, y que el sistema total es uniforme respecto a la presión y temperatura, y en consecuencia es de aplicación lo desarrollado en el Cap. 7.

A pesar de ser válida la formulación indicada, su aplicación debe realizarse con cuidado debido a las discontinuidades, de las que ya se ha hecho referencia, y que se detallan a continuación.

En lo que sigue, cuando sea preciso, se utilizará la notación siguiente:

- * indica una derivada parcial en la zona de vapor húmedo.

-** indica una derivada siguiendo la curva de saturación del vapor, y no se emplea notación especial para las derivadas en la zona gaseosa o líquida.

A) En la zona del vapor húmedo la presión sólo depende de la temperatura y, por tanto, puede escribirse:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^* \rightarrow -\infty ; \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^* = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^* \left(\frac{dp}{dT}\right) \rightarrow \infty \quad (10.1)$$

La Ec. (7.21) da:

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

Como:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T ds + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T dT \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^* = 0 \quad (10.2)$$

se tiene:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s^* = \frac{dp}{dT}$$

Análogamente:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h^* = \mu_j^* = \frac{dp}{dT}$$

B) En un punto P de la curva de saturación, Fig.10.2, existen tres importantes derivadas parciales del volumen respecto a la temperatura:

a) La derivada parcial $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^*$ en la dirección de la zona del vapor húmedo y que vale infinito, según se ha visto.

b) La derivada parcial $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ en la dirección de la zona gaseosa, la cual es la pendiente de la tangente a la curva $P N$, y corresponde al valor de dicha magnitud en esa zona.

c) La derivada $\left(\frac{dv}{dT}\right)^{**}$ siguiendo la curva de saturación, que se obtiene de la ecuación:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

y cuyo valor es:

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)^{**} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right) \quad (10.3)$$

Existen discontinuidades en los valores de casi todas las derivadas en la curva de saturación; esta discontinuidad es utilizada en los trabajos experimentales para identificar dichos puntos.

Aparte de lo indicado para la ecuación de estado, en la zona bifásica:

$$c_p \rightarrow \infty \text{ y } c_v = c_v^*(p, T)$$

Con lo indicado anteriormente, las ecuaciones de Maxwell en general proporcionan indeterminaciones. La Ec. (7.22) es una excepción. Debido a lo señalado, este tipo de sistemas tiene un tratamiento especial.

- **Calidad o título del vapor húmedo.** Para fijar el estado del sistema en la zona del vapor húmedo es necesario conocer, además de una de las propiedades intensivas (presión o temperatura), las masas de cada una de las fases, o la razón de la masa de una de ellas a la masa total del sistema.

Normalmente se define un parámetro al que se le denomina *calidad del vapor húmedo*, que indica la relación de la masa de vapor a la masa total:

$$x = \frac{m_v}{m}$$

Con este parámetro es posible determinar la magnitud de cualquier propiedad específica del sistema en función de las correspondientes propiedades específicas de las fases.

Por ejemplo, el volumen específico de un sistema compuesto será:

$$v = xv_v + (1-x)v_l \quad (10.4)$$

siendo v_v el volumen específico del vapor en la curva de saturación, y v_l el volumen específico del líquido en la curva del líquido saturado.

Análoga expresión se obtiene para cualquiera de las restantes propiedades específicas, tales como la energía interna, entalpía, entropía, etcétera.

Ejemplo 10.1. Determinar el incremento de c_v en la curva de vaporización.

Solución

Si el sistema cambia de estado sin salirse de la curva de saturación, la variación de energía interna del sistema, al ser una función de estado continua, puede determinarse por la variación de las propiedades termodinámicas de la zona gaseosa o de la zona de vapor húmedo, es decir, será Fig. 10.2:

$$[(du)^*]^{**} = [(du)]^{**}$$

Desarrollando estas diferenciales se obtiene:

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v^* dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T^* dv_v \right]^{**} = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv_v \right]^{**}$$

Es decir:

$$(c_v^* - c_v)^{**} = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T^* \right]^{**} \left(\frac{dv}{dT} \right)^{**}$$

Mediante la Ec. (7.22) se obtiene el salto:

$$(c_v^* - c_v)^{**} = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^* \right]^{**} \left(\frac{dv}{dT} \right)^{**}$$

y, por tanto, distinto en cada punto de la curva de saturación.

De la ecuación análoga a la Ec. (7.28), teniendo en cuenta que en la zona de vapor húmedo es $p = f(T)$, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T^* = T \left(\frac{d^2 p}{dT^2}\right)$$

e integrándola entre un punto de la curva de saturación y otro cualquiera de la misma temperatura se deduce:

$$c_v^{**} - c_v^* = T \left(\frac{d^2 p}{dT^2}\right)(v_v - v)$$

Es decir, en la zona bifásica c_v^* varía linealmente sobre una isoterma.

4. RELACIONES ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS. ECUACIÓN DE CLAPEYRON

La Ec. (6.33) indica que el valor de una propiedad intensiva define el sistema, es decir, que la presión y temperatura están relacionadas.

La ecuación que relaciona dichas magnitudes es, evidentemente, la Ec. (6.32). Al existir un solo componente el potencial químico coincide con el potencial de Gibbs de dicho componente. De dicha ecuación se obtiene:

$$g_1 = g_2 \quad (10.5)$$

$$h_1 - Ts_1 = h_2 - Ts_2$$

$$h_2 - h_1 = T(s_2 - s_1)$$

La Ec. (6.13) y la Ec. (6.15), para un mol se escriben:

$$g = \sum_j x_j \mu_j = \sum_j x_j g_j$$

$$dg = -sdT + vdp + \sum_j \mu_j dx_j$$

y de ambas ecuaciones se obtiene:

$$sdT - vdp + \sum_j x_j d\mu_j = 0 \quad (10.6)$$

que se denomina Ecuación de Gibbs-Duhem.

Si el sistema pasa del estado de equilibrio (T) al estado de equilibrio $(T + dT)$, la presión pasará del estado (p) al estado $(p + dp)$. Cada fase es uniforme y la transformación verifica la Ec. (10.6):

$$s_1 dT - v_1 dp + x_1 dp + x_1 d\mu_1 = 0 \quad (10.7)$$

$$s_2 dT - v_2 dp + x_2 dp + x_2 d\mu_2 = 0$$

De la Ec. (6.32) se obtiene $d\mu_1 = d\mu_2$. Como sólo existe un componente, es $x_1 = x_2 = 1$, y, por tanto:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{h_2 - h_1}{T(v_2 - v_1)} \quad (10.8)$$

en las cuales los subíndices (1) y (2) se refieren a las fases presentes en equilibrio, es decir a la misma T .

Designando con los subíndices (v, l, s) , las fases gaseosa, líquida y sólida respectivamente se tienen los casos siguientes:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{lv} = \frac{h_v(T) - h_l(T)}{T[v_v(T) - v_l(T)]} = \frac{h_{lv}(T)}{Tv_{lv}(T)} \quad (10.9)$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sv} = \frac{h_{sv}(T)}{Tv_{sv}(T)} \quad (10.10)$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sl} = \frac{h_{sl}(T)}{Tv_{sl}(T)} \quad (10.11)$$

que se denominan **ecuaciones de Clapeyron** y según se ha visto son consecuencia directa del P.P. y S.P. El subíndice (lv) significa el cambio al pasar de $l \rightarrow v$. Estas ecuaciones pueden obtenerse también mediante la integración, sobre una isóbara (isoterma) de la Ec. (7.23).

Como en los tres casos $\Delta h > 0$, el signo de las pendientes de las curvas del diagrama de fases depende de los denominadores. Como $v_v(T) \gg v_l(T)$ y $v_v(T) \gg v_s(T)$ se tiene que la pendiente de la curva de presión de vapor en los dos primeros casos es positiva.

Para el tercer caso, $v_l(T) < v_s(T)$, y puede ocurrir que v_{sl} sea positiva o negativa (agua).

Se recuerda que la información externa a los Principios que era preciso conocer de un sistema simple de un componente era la ecuación, $v = f(p, T)$ y $c_p(p_0, T)$. En este caso la ecuación de estado se reduce a $p = f(T)$ y el comportamiento térmico necesario es $\Delta h(T)$. Con esta información las Ecs. (10.10) y (10.11) permiten

determinar Δv o viceversa. La ecuación de Clapeyron, consecuencia directa de la ecuación de Gibbs-Duhem constituye el punto de conexión fundamental de las diversas propiedades.

Las Ecs. (10.9) y (10.10), teniendo en cuenta que a temperaturas $T \ll T_c$ es $v_l(T) \approx v_s(T) \ll v_v(T)$, se pueden escribir de la forma general aproximada:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta h}{RT^2 Z_v} \quad ; \quad \frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h(T)}{RZ_v} \quad (10.12)$$

siendo Z_v el factor de compresibilidad en la curva de saturación.

Esta ecuación, denominada **ecuación de Clausius-Clapeyron** permite determinar Δh si se conociera la "ecuación de estado" $p = f(T)$.

Suponiendo que $\Delta h(T)$ varía poco en un intervalo no grande de temperaturas y considerando el gas semiperfecto, integrando la Ec. (10.12) se obtiene:

$$\ln \frac{p}{p_e} = -\frac{\Delta h(T_e)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_e} \right) \quad (10.13)$$

siendo (p_e, T_e) un estado de equilibrio, por ejemplo el denominado **punto de ebullición** que corresponde a la presión $p_e = 1 \text{ atm}$. La ecuación anterior indica la rápida variación de la presión con la temperatura. La extrapolación de la Ec. (10.13) a la zona próxima al punto crítico debe hacerse con la precaución necesaria ya que no es válida la aproximación.

Para la transición sólido-líquido la Ec. (10.11) da:

$$dT = \left(\frac{v_{sl}}{h_{sl}} \right) T dp$$

Como v_{sl} es normalmente muy pequeño, la variación de la presión produce un pequeño cambio en la temperatura de fusión. Si (v_{sl}/h_{sl}) es aproximadamente constante se tiene:

$$p_2 - p_1 = \frac{h_{sl}}{v_{sl}} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (10.14)$$

5. PRESIONES DE VAPOR Y ENTALPÍAS DE VAPORIZACIÓN

De la información indicada en el Apartado 10.4 anterior, se deduce que para determinar las propiedades de los sistemas bifásicos se requiere conocer la "ecuación de estado" $p = f(T)$ y la "ecuación térmica" $\Delta h = f(T)$ de cada sustancia pura.

De forma análoga al caso de los gases reales (fase gaseosa) es fácil imaginar el esfuerzo realizado para obtener relaciones generales para la mayor parte de las sustancias, basándose en ecuaciones con constantes adaptadas a cada sustancia en particular.

En la referencia dada en el Apartado 9.8 se encuentra amplia información sobre ecuaciones disponibles. No obstante, y a efectos didácticos, se comentan algunas relaciones de interés.

• Presión de vapor

Es lógico pensar que la representación de la función $p = f(T)$ en coordenadas reducidas, $p_{vr} = f(T_r)$ tiene gran interés, especialmente en la zona próxima al punto crítico.

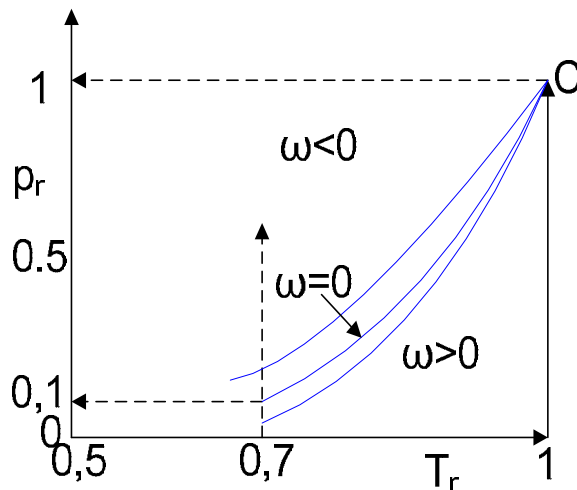


Fig. 10.5. Diagrama de Regnault.

La correlación de datos para las diversas sustancias puede establecerse ampliando el número de constantes.

Por ejemplo, se destaca el ajuste propuesto por K.S. Pitzer (1955) mediante un parámetro, además de (p_e, T_e) , denominado *factor acéntrico* ω , Fig. 10.5, que mide la separación de p_{vr} , a la temperatura reducida $T_r = 0,7$ de un componente

respecto al valor medio de un conjunto de componentes (moléculas poco activas) que denomina fluidos simples.

Es decir, se define:

$$\omega = -1 - \log_{10}(p_{vr}) \quad \text{para} \quad T_r = 0,7 \quad (10.15)$$

Por definición $\omega = 0$ para dichos fluidos. El factor acéntrico está tabulado para varias sustancias. Las sustancias fuertemente polares (H_2O) tienen valores grandes de ω .

Utilizando el factor acéntrico ω , una expresión de amplio campo de validez es la dada por Dong y Lienhard (1986):

$$\ln p_{vr} = 5,372 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) + \omega(7,494 - 11,181T_r^3 + 3,687T_r^6 + 17,93 \ln T_r)$$

$$\text{para } -0,3 < \omega < 0,9 \quad (10.16)$$

Esta ecuación, permite obtener ω si en una determinada T_r , se conoce p_{vr} .

• Entalpía de vaporización

Una forma aproximada de determinar $h_{lv}(T)$ es utilizando la Ec. (10.12) si se conoce el valor de Z_v .

Otras expresiones experimentales son las que se relacionan a continuación.

-Watson (1948):

$$\frac{h_{lv}(T)}{h_{lv}(T_1)} = \left(\frac{1-T_r}{1-T_{r1}} \right)^{0,38} \quad (10.17)$$

Torquato y Smith (1984):

$$\frac{h_{lv}(T)}{h_{lv}(T_r)} = 0,602\tau^{1/3} + 3,45\tau^{0,79} + 4,626\tau^{1,21} - 6,896\tau - 1,106\tau^2 + 0,315\tau^3$$

$$\tau = \frac{T_C - T}{T_C - T_r} \quad ; \quad T_r \leq T \leq T_C \quad (10.18)$$

Esta ecuación exige el conocimiento de $h_{lv}(T_r)$. Los valores de algunas propiedades están indicados en las tablas (A. II.3) y (A.II.4).

6. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EXTENSIVAS

La determinación de las propiedades extensivas requiere conocer el estado (T, x) , es decir el estado intensivo (T) y la distribución de la masa en cada fase (x) .

Por unidad de masa total, cualquier propiedad específica z es la suma correspondiente a las dos fases Ec. (10.4):

$$z = xz_v + (1-x)z_l = z_l + x(z_v - z_l)$$

$$z = z_{l0} + (1-x)(z_l - z_{l0}) + xz_{iv0} + x(z_v - z_{v0}) \quad (10.19)$$

En general la información disponible es $z_{lv} = h_{lv0}$ por lo cual es conveniente referir todas las demás propiedades a la entalpía de vaporización referida al estado T_0 en que se conozca h_{lv} con mayor precisión.

7. DIAGRAMAS Y TABLAS DE LOS SISTEMAS COMPUESTOS

Aunque actualmente se dispone de datos informáticos o tablas con mayor precisión que los datos gráficos, en la técnica son útiles los diagramas para analizar cualitativamente los procesos. Los diagramas más utilizados en la técnica son los diagramas entrópicos, y especialmente los siguientes:

1. **Diagrama temperatura-entropía.** Tiene la configuración de la Fig. 10.6, y las principales transformaciones son:

a) **Curvas isobaras.** En las zonas homogéneas, según la Ec. (8.37), las isobaras AB se hallan por la ecuación:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} \rightarrow s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}$$

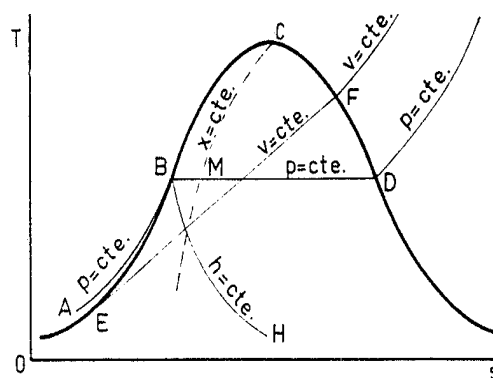


Fig. 10.6. Diagrama T - s .

La separación entre dos isobaras para una misma temperatura, según la Ec. (7.34), es:

$$ds = -\alpha v dp$$

En la zona líquida es $\alpha v \ll 1$, por lo cual la separación de las diversas isobaras es muy pequeña y, por tanto, las curvas isobaras están prácticamente confundidas con la curva del líquido saturado.

En la zona gaseosa el valor de αv es apreciable, por lo cual las curvas isóbaras se hallan perfectamente diferenciadas.

En la zona del vapor húmedo, al ser $p = \text{const.}$, es $T = \text{const.}$ y, por tanto, las isóbaras BD son horizontales, siendo:

$$s_D - s_B = \frac{h_{lv}}{T_B}$$

La variación de la entropía a lo largo de la curva de vapor saturado puede obtenerse de la Ec. (7.34):

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)^{**} = \frac{c_p^{**}}{T} - \alpha^{**} v_v \left(\frac{dp}{dT}\right)$$

A bajas temperaturas $\alpha^{**} v_v$ es grande y por tanto es $\left(\frac{ds}{dT}\right)^{**} < 0$.

Para algunas sustancias, como el agua y el amoníaco, esta conducta se mantiene en toda la curva del vapor saturado.

Para el propano y otro gran número de cuerpos de gran masa molar, a lo largo de una zona importante de la curva de saturación es $\left(\frac{ds}{dT}\right)_i^{**} > 0$.

b) Curvas de calidad o título constante. De una expresión análoga a la Ec. (10.4) se obtiene que:

$$x = \frac{s_M - s_B}{s_D - s_B}$$

Luego las curvas de calidad constante CM , que pasan por el punto crítico C , dividen proporcionalmente las diversas isobaras en la zona del vapor húmedo.

c) Curvas isoentálpicas. La ecuación de las curvas isoentálpicas se obtiene de las Ecs. (7.31) y (7.34) haciendo $dh = 0$, siendo:

$$ds = \frac{1}{1 - T\alpha} \frac{c_p}{T} dT \quad (10.20)$$

En la zona líquida es $\alpha T \ll 1$, por lo cual las curvas isoentálpicas coinciden prácticamente con las curvas isobaras y, por tanto, con la curva del líquido saturado.

En la zona gaseosa alejada de la curva de saturación se tiene que:

$$\frac{dT}{ds} \ll 1, \text{ ya que } T\alpha - 1 \ll 1$$

y por tanto, las curvas isoentálpicas tienden a ser paralelas al eje entrópico.

En la zona del vapor húmedo la Ec. (10.20) está indeterminada. Se tiene:

$$dh = Tds + vdp = Tds + v \frac{dp}{dT} dT \quad ; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_h = -\frac{v}{T} \frac{dp}{dT}$$

Cuando la temperatura disminuye, el valor de la pendiente negativa disminuye y la curva isoentálpica se separa de la curva del líquido saturado (curva BH).

d) Curvas a volumen constante (isocoras). De la Ec. (7.34) con la condición de $dv = 0$, se obtiene para las zonas homogéneas líquida y gaseosa:

$$ds = c_v \frac{dT}{T}$$

En la zona líquida es $c_v \approx c_p$, las curvas isocoras coinciden prácticamente con las isobaras y, por tanto, con la curva del líquido saturado.

En la zona gaseosa es $c_v < c_p$, y las curvas isocoras son análogas a las isobaras, pero con una pendiente mayor.

En la zona del vapor húmedo, mediante las Ecs. (10.5) y (10.6) se obtiene:

$$v - v_l = \frac{(s - s_l)}{\left(\frac{dp}{dT} \right)} \quad (10.21)$$

que es la ecuación de la curva isocora $v = v_0 = \text{const.}$ y tiene la forma de la curva EF .

Es corriente disponer del gráfico que representa el diagrama entrópico del amoníaco, observándose que en la zona líquida no se han dibujado las curvas isobaras, isoentálpicas e isocoras debido a que se hallan prácticamente confundidas con la curva del líquido saturado. La parte media de la zona del vapor húmedo no está representada, porque generalmente no es necesaria en los cálculos técnicos.

2. Diagrama de Mollier. Este diagrama tiene representada en el eje de ordenadas la entalpía, y en el eje de abscisas, la entropía (Fig. 10.7). Su aplicación es grande debido a que la entalpía es una propiedad energética fundamental en el estudio de los procesos técnicos de líquidos y vapores.

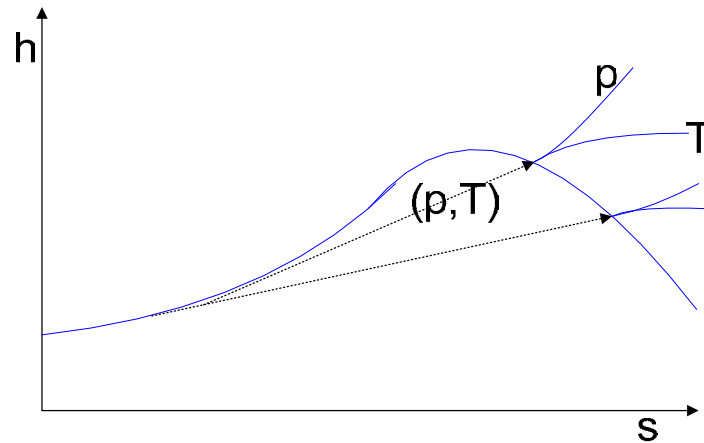


Fig.10.7. Diagrama de Mollier.

El análisis de las diversas curvas se deja como ejercicio para el lector.

Es corriente disponer del gráfico que representa el diagrama de Mollier para el agua.

3. Diagrama $\ln p$ - h . Esta representación es muy cómoda para la zona de vapor, utilizándose frecuentemente en el cálculo de las máquinas frigoríficas. En ordenadas se utiliza el logaritmo de la presión, $\ln p$, para ampliar la zona de bajas presiones, y en abscisas la entalpía h .

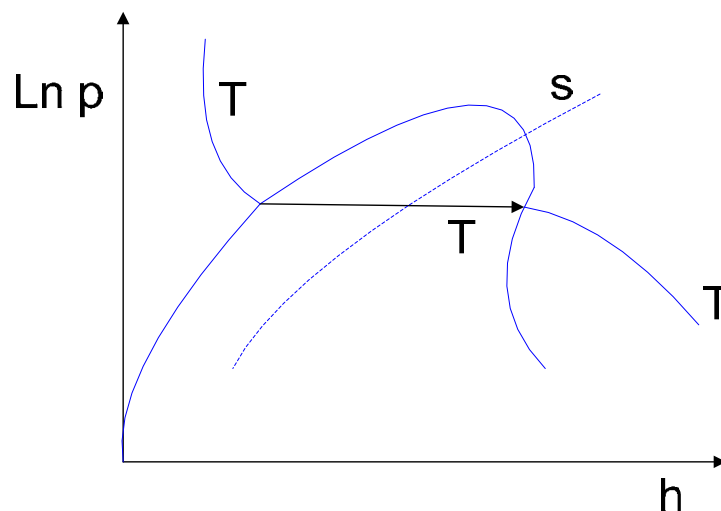


Fig. 10.8. Diagrama $\ln p$ - h .

La forma del diagrama está indicada en la Fig. 10.8, y las principales curvas son:

a) Isotermas. En la zona del vapor húmedo las curvas isotermas son también isobáricas.

En las zonas homogéneas, de la Ec. (7.31), para $dT = 0$, se obtiene:

$$\left(\frac{dp}{dh}\right)_T = \frac{1}{(1-\alpha T)v}$$

y, por tanto:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial h}\right)_T = \frac{1}{p(1-\alpha T)v}$$

En la zona del gas se verifica que $\alpha T > 1$, por lo cual la pendiente es negativa; en las zonas alejadas de la curva de saturación las curvas isotermas se hacen casi verticales (isoentálpicas) debido a que $\alpha T \approx 1$ (gas semiperfecto).

b) Curvas isoentrópicas. Las curvas isoentrópicas se obtienen de la ecuación:

$$0 = Tds = dh - vdp$$

Es decir:

$$\left(\frac{dp}{dh}\right)_s = \frac{1}{v} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial h}\right)_s = \frac{1}{pv}$$

La pendiente de las curvas isoentrópicas es siempre positiva.

4. Tablas Termodinámicas. La evaluación de las propiedades termodinámicas por las ecuaciones dadas en los Apartados 10.5 y 10.6 puede ser incómoda. Para algunas sustancias de gran aplicación técnica, como el agua, se dispone de tablas de propiedades, especialmente la presión de vapor saturado y entalpías del líquido y vapor saturados, lo cual simplifica y disminuye los errores de cálculo.

APÉNDICE

Enlace web donde encontrar las propiedades de las sustancias:

<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

Solo para fines académicos, como ejemplo, se adjuntan algunas TABLAS de datos.

TABLA A.II.1: Capacidad térmica específica

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Gas	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^9$	Intervalo (K)
N_2	28,90	-0,1571	0,8081	-2,8730	273-1800
O_2	25,48	1,520	-0,7155	1,3120	273-1800
Aire	28,11	0,1967	0,4802	-1,9660	273-1800
H_2	29,11	-0,1916	0,4003	-0,8704	273-1800
CO	28,16	0,1675	0,5372	-2,2220	273-1800
CO_2	22,26	5,981	-3,5010	7,4690	273-1800
H_2O	32,24	0,1923	1,0550	-3,5950	273-1800
NO	29,34	-0,09395	0,9747	-4,1870	273-1800
N_2O	24,11	5,8632	-3,5620	10,58	273-1800
NO_2	22,90	5,715	-3,52	7,87	273-1800
NH_3	27,568	2,5630	0,99072	-6,6909	273-1800
S_2	27,21	2,218	-1,628	3,9860	273-1800
SO_2	25,78	5,795	-3,812	8,6120	273-1800
SO_3	16,40	14,58	-11,207	32,42	273-1800
C_2H_2	21,80	9,2143	-6,527	18,21	273-1800

TABLA A.II.2: Propiedades de gases

$p_0 = 101\text{kPa}$; $T_0 = 273,15\text{K}$

M - Masa molar, $\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$; p_e -Punto de ebullición, K

T_c -Temperatura crítica,K; p_c Presión crítica, MPa

Z_c -Factor de compresibilidad; ω - Factor acéntrico

	M	p_e	T_c	p_c	Z_c	ω
O_2	32,00	90,2	154,6	5,02	0,288	0,025
N_2	28,01	77,4	126,3	3,39	0,290	0,039
H_2O	18,02	373,15	647,3	22,12	0,233	0,344
Cl_2	70,91	238,5	471,2	7,71	0,275	0,090
H_2	2,015	20,1	33,2	1,32	0,306	-0,218
NH_3	17,03	239,0	405,7	11,30	0,244	0,250
CO	28,01	81,7	132,9	3,50	0,294	0,066
CO_2	44,01	194,7	304,2	7,38	0,274	0,239
SO_2	64,06	263,2	430,0	7,87	0,269	0,256
He	4,002	4,2	5,3	0,229	0,302	-0,365
CH_4	16,04	111,6	191,4	4,595	0,288	0,011
C_2H_6	30,07	184,6	305,5	4,88	0,285	0,099
C_2H_2	26,04	189,5	309,2	6,28	0,27	0,190
C_6H_6	78,11	353,3	562,7	4,92	0,271	0,212
C_2H_6O	46,07	351,7	516,3	6,39	0,240	0,644

TABLA A.II.3: Propiedades de líquidos

T -Temperatura K; h_{lv} -Entalpía de evaporación ; $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

h_{sl} -Entalpía de licuación: $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$; ρ -Densidad $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p_v -Presión de vapor kPa ; c_p -Capacidad térmica $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

	T	h_{lv}	T	h_{sl}	T	ρ	T	p_v	T	c_p
O_2	90,2	213		54,4	90	1149				
H_2O	373	2257	273,15	333,6	293	998,2	293	2,34	293	4180
N_2										
74,4	199		63,3	78,1	804					
NH_3	240	1357	332,4	195,4	228	696,8	227,8	53,3	373	4601
H_2	20,4	448		14	20	71				
CO	81,7	216		68,1	81	803				
CO_2	194,7	391		216,6	293	777				
Hg	630,1	301	11,7	234,3	293	13546	293	$16\cdot 10^{-5}$	293	139
CH_4	111,6	555,3	58,4	91,15	273	554,7			102,3	3416
C_3H_6	184,6	520,32	95,1	89,95	273	572				
C_3H_8	231	430	80	83,45	228	585,3			200	2116
C_4H_{10}	272,6	417	80,2	134,75	293	578,8				
C_6H_6	353,3	394	126	279	293	879	293	10	293	1720
C_2H_5OH	351,7	855	108	155,9	293	789,2	308	13,3	273	2840
CH_3OH	338,1	1100	99,3	175,4	293	791,3	294,4	13,3	288	2510

TABLA A.II.4: Propiedades del agua

p -Presión bar; θ -Temperatura $^{\circ}C$; $v_l \cdot 10^3$ -Volumen específico líquido m^3kg^{-1}
 v_v -Volumen específico vapor m^3kg^{-1} ; h_l -Entalpía específica líquido sat. $kJkg^{-1}$
 h_{iv} -Entalpía específica vaporización $kJkg^{-1}$; s_l - Entropía específica líquido sat. $kJkg^{-1}K^{-1}$;
 s_v - Entropía específica vapor sat. $kJkg^{-1}K^{-1}$

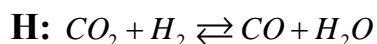
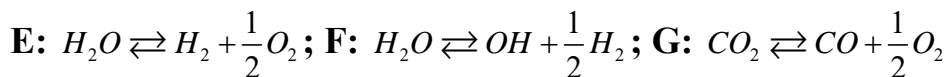
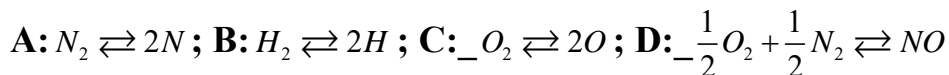
p	θ	$v_l \cdot 10^3$	v_v	h_l	h_{iv}	s_l	s_v
0,06	36,16	1,006	23,739	151,53	2415,9	0,521	8,230
0,10	45,81	1,010	14,674	191,83	2392,8	0,649	8,150
0,20	60,06	1,017	7,649	251,40	2358,3	0,832	7,908
0,30	69,10	1,022	5,229	289,23	2338,1	0,943	7,768
0,50	81,33	1,0301	3,240	340,49	2305,4	1,091	7,593
0,70	89,95	1,0361	2,365	376,70	2283,3	1,191	7,479
0,90	96,71	1,041	1,869	405,15	2265,7	1,269	7,394
1,00	99,63	1,043	1,694	417,46	2258,0	1,302	7,359
1,50	111,4	1,052	1,159	467,11	2226,5	1,433	7,223
2,00	120,2	1,060	0,885	504,70	2201,9	1,530	7,127
3,00	133,6	1,073	0,605	561,47	2163,8	1,671	6,991
4,00	143,6	1,083	0,462	604,74	2133,8	1,776	6,895
5,00	151,9	1,092	0,374	640,23	2108,5	1,860	6,821
7,00	165,0	1,108	0,272	697,22	2066,3	1,992	6,708
9,00	175,4	1,121	0,211	742,83	2031,1	2,0941	6,622
15,0	198,3	1,153	0,131	844,84	1947,3	2,315	6,444
25,0	224,0	1,197	0,0799	962,11	1841,0	2,554	6,257
45,0	257,5	1,269	0,0440	1121,9	1676,4	2,861	6,019
80,0	295,1	1,384	0,0235	1316,6	1441,3	3,206	5,743

TABLA A.II.5: Entalpía de formación. Potencial de Gibbs de formación.**Entropía absoluta. Estado (25 °C;1atm)** $[h_f^0; g_f^0(\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}); s^0(\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\text{K}^{-1})]$

Sustancia	h_f^0	g_f^0	s^0
$H_2O(l)$	-285830	-237180	69,95
$H_2O(g)$	-241820	-228590	188,72
NH_3	-46190	-16590	192,33
$C(s)$	0	0	5,74
$CO(g)$	-110530	-137150	197,56
$CO_2(g)$	-393520	-394380	213,67
$H(g)$	218000	203290	116,61
$H_2(g)$	0	0	130,57
N_2	0	0	191,5
$NO_2(g)$	33900	51870	240,1
$O_2(g)$	0	0	205,04
$O(g)$	249170	231770	160,95
$CH_4(g)$	-74850	-50790	186,16
$C_2H_2(g)$	226730	209170	200,85
$C_2H_4(g)$	52280	68120	219,83
$C_2H_6(g)$	-84680	-32890	229,49

TABLA A.II.6: Logaritmos en base 10 de K_p

Reacciones tabuladas:



T (K)	A	B	C	D	E	F	G	H
298	-159,60	-71,29	-81,208	-15,171	-40,048	-46,054	-45,066	-5,018
500	-92,672	-40,31	-45,88	-8,783	-22,88	-26,13	-25,06	-2,139
1000	-43,056	-17,29	-19,61	-4,062	-10,06	-11,28	-10,22	-0,159
1200	-34,754	-13,41	-15,20	-3,275	-7,899	-8,789	-7,764	0,135
1400	-28,812	-10,63	-12,05	-2,712	-6,347	-7,003	-6,014	0,333
1600	-24,350	-8,532	-9,684	-2,290	-5,180	-5,662	-4,706	0,474
1700	-22,512	-7,666	-8,706	-2,116	-4,699	-5,109	-4,169	0,530
1800	-20,874	-6,896	-7,836	-1,962	-4,270	-4,617	-3,693	0,577
1900	-19,410	-6,204	-7,058	-1,823	-3,886	-4,177	-3,267	0-619
2000	-18,092	-5,580	-6,356	-1,699	-3,540	-3,780	-2,884	0,656
2100	-16,898	-5,016	-5,720	-1,586	-3,227	-3,422	-2,539	0,688
2200	-15,810	-4,502	-5,142	-1,484	-2,942	-3,095	-2,226	0,716
2300	-14,818	-4,032	-4,614	-1,391	-2,682	-2,798	-1,940	0.740
2400	-13.908	-3,600	-4,130	-1,305	-2,443	-2,525	-1,679	0.764
2500	-13,070	-3,202	-3,684	-1,227	-2,224	-2,274	-1,440	0,784
2600	-12,298	-2,836	-3,272	-1,154	-2,021	-2,042	-1,219	0,802
2700	-11,580	-2,494	-2,892	-1,087	-1,833	-1,828	-1,015	0,818
2800	-10,914	-2,178	-2,536	-1,025	-1,658	-1,628	-0,825	0,833
2900	-10,294	-1,882	-2,206	-0,967	-1,495	1,442	-0,649	0,846