Indusbol.com

Apuntes de 2°GITI

María Ballesteros

TERMODINÁMICA I JC

Si alguna vez estos apuntes te sirvieron de ayuda, piensa que tus apuntes pueden ayudar a muchas otras personas.
Comparte tus apuntes
En indusbol.com o simplyjarod.com

Indusbol .com

Estos apuntes constan de la teoría impartida en JC con unos breves resúmenes al principio de cada tema y cuestiones de examen resueltas

Indusbol .com

JC
Ingeniería, Arquitectura,
Formación Técnica.

# Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

# Termodinámica I

osanz lucky 2102 @ gmail.com

## (TEMA 1) CONCEPTOS BÁSICOS Y DEFINICIONES.

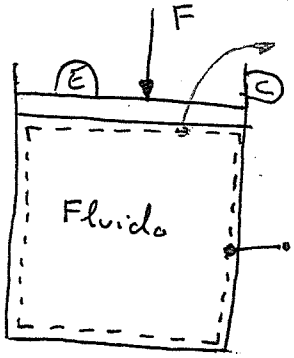

| | Pág. |
|---|---|
| 1.1.- OBJETO DE LA TERMODINÁMICA CLÁSICA. | 1 |
| 1.2.- SISTEMA MACROSCÓPICO. CONTORNOS. ENTORNO. | 1-2 |
| 1.3.- DEFINICIONES PRIMITIVAS DE TRABAJO Y CALOR. | |
| 1.3.1.- Trabajo. | 2 |
| 1.3.2.- Calor. | 2 |
| 1.4.- PROPIEDADES Y ESTADO DE UN SISTEMA. VARIABLES Y FUNCIONES DE ESTADO. EQUILIBRIO. | |
| 1.4.1.- Propiedad y estado de un sistema. | 2-3 |
| 1.4.2.- Clasificación de las propiedades. | 3-4 |
| 1.4.3.- Estado de equilibrio. | 4 |
| 1.5.- PROCESO TERMODINÁMICO. | |
| 1.5.1.- Clasificación de los procesos según la naturaleza de la sucesión de estados. | |
| 1.5.1.a.- Procesos cuasiestáticos. | 5 |
| 1.5.1.b.- Procesos no estáticos. | 6 |
| 1.5.2.- Clasificación de los procesos según la reversibilidad. | |
| 1.5.2.a.- Procesos reversibles. | 6 |
| 1.5.2.b.- Procesos irreversibles. | 6 |

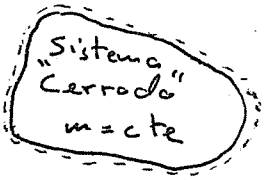

6 6 6 4

4,88

Oscar Sanz.

1.2




Contornos o Fronteras
* Rígidos o Móviles
* Impermeables a la masa
* Adiabáticas ($Q=0$)
* Diatérmanas ($Q\neq 0$)

Ejemplo: Sistema: Fluido
Entorno: Émbolo - Cilindro

Ejemplo: Sistema: Fluido + Émbolo
Entorno: Cilindro + "F" + Medio Ambiente

Tipos de sistemas
* Sistemas cerrados ($m=cte$)
* Sistemas
  - Adiabáticos: Contornos Adiabáticos
  - Diatérmanos: " Diatérmanos
* Sistemas aislados ($Q=0$ y $W=0$)
* Sistemas
  - Homogéneas: Las magnitudes físicas/químicas son uniformes, o que varíen de forma continua a lo largo del tiempo.
  - Heterogénea: Aquel que no es homogéneo. A cada parte homogénea de un sistema heterogéneo se le llama fase

Indusbol .com



## 1.1.- Objeto de la Termodinámica Clásica.

La Termodinámica es la rama de la Física (aunque en realidad es una ciencia en si misma) que estudia las transformaciones de la energía y las transferencias de ésta, en concreto, las interrelaciones entre el trabajo, el calor y la temperatura.

La ingeniería está interesada en el estudio de sistemas formados por un gran número de partículas y en cómo estos interaccionan con su entorno. Además se adopta un *método termodinámico o enfoque macroscópico de los fenómenos*, es decir:

- No se hacen hipótesis o modelos sobre la estructura de la materia.
- El objetivo es establecer relaciones entre las magnitudes observables o mensurables ($p$, $T$, $V$, etc.) para estudiar el comportamiento de los sistemas elegidos [1].
- El número de magnitudes necesarias para este objetivo suele ser pequeño y éstas son sugeridas por nuestros sentidos.
- Los resultados obtenidos tienen gran generalidad, pues no están sujetos a modelos sobre la estructura de la materia.

## 1.2.- Sistema macroscópico. Contornos. Entorno.

Se llama ***sistema*** a cualquier cantidad de materia continua (o cualquier región del espacio) del universo físico sometida a estudio o experimentación [2].

El sistema queda separado del resto del universo por superficies, *reales o inmateriales*, perfectamente predeterminadas, llamadas ***contornos o fronteras***, cuyas características pueden ser:

- Físicamente reales o imaginarios (ideales).
- *Fijos* o *móviles*, *deformables* o *indeformables* (rígidas), con respecto a un sistema de referencia.
- *Permeables* o *impermeables a la materia* (sistema cerrado o masa de control, sistema abierto o volumen de control).
- *Adiabáticos* (el contorno sólo permite interacciones tipo trabajo) o *diatérmanos* (el contorno permite interacciones tipo calor).

Se llama ***entorno*** (*exterior o alrededores*) a la parte del universo físico, no sometida a estudio, situada fuera de los límites del sistema y que ejerce alguna influencia sobre él, es decir, interacciona con el sistema.

Los sistemas pueden ser sencillos (gas, cuerpo libre) o complejos (central térmica). Como primera clasificación:

- ***En relación con la masa***: Si el sistema no intercambia masa con su entorno se le llama ***cerrado*** (*o masa de control*); si intercambia masa con su entorno, ***abierto*** (*o volumen de control*).
- ***En relación con la energía***: Si el sistema sólo intercambia trabajo con su entorno, se le llama ***adiabático***; si intercambia calor (con o sin trabajo), ***diatérmano***.

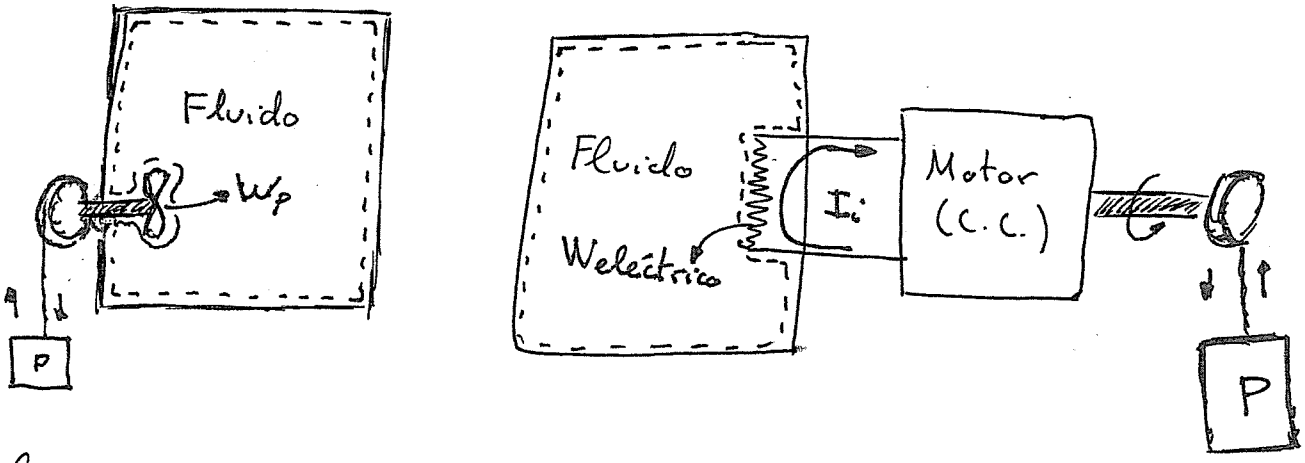
---

[1] La descripción macroscópica de los fenómenos tiene una limitación fundamental, pues en ella carece de sentido la pregunta ¿por qué? Si, por ejemplo, se usa esta descripción para determinar cómo un alambre de cobre se enfría cuando se le somete a una extensión rápida, mientras que una tira de goma, en las mismas condiciones, se calienta, hay que conformarse con el resultado experimental, pues el mecanismo físico en el que se basa este hecho permanece oculto en la estructura molecular de estos materiales (en el cobre hay una estructura de nodos ordenados mientras que en la goma hay un conglomerado de moléculas filiformes mas o menos "enredado").

[2] Al proceder al estudio de un determinado sistema, en general, habrá que idealizar el conjunto de elementos que lo constituyen de modo que sean asimilables a sistemas que puedan someterse a un análisis termodinámico sencillo. En tanto en cuanto la elección del sistema ideal resulte adecuada al sistema real que se modeliza, el análisis teórico dará resultados acordes con los reales.

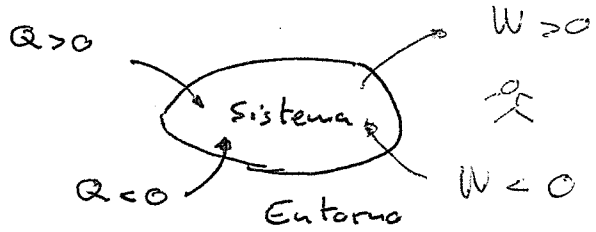
1.3

(A) Trabajo en Termo




(B) Calor: Cualquier interacción energética entre sistema y su entorno que no pueda ser considerada como tipo trabajo (En la práctica, sólo aparecen cuando hay salto en temperaturas entre sistema y su entorno).

(C) Criterio de Signos




1.4

A) Propiedad termodinámica: Magnitud física/química cuyo cambio de valor entre dos estados de un sistema no depende del proceso ("camino") seguido.

Si Y es propiedad → $dy$

Si Z no es propiedad → $\delta z$, o $\partial z$,

Son propiedades: $m$, $p$, $T$, $V$, $v = \frac{V}{m}$ ó $v = \frac{V}{n}$ (volumen específico), $\rho = \frac{1}{V}$, $U, H, S$...

A.1) Si $\overline{X}_1, \overline{X}_2, \overline{X}_3, \ldots \overline{X}_n$ son prop termodinámicas:

* Si $z = z(\overline{X}_1, \overline{X}_2, \ldots \overline{X}_n) \Rightarrow z$ es prop. termodinámica
* $z$ es función de punto $\Rightarrow dz = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial z}{\partial \overline{X}_i} d\overline{X}_i$ y $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$.

- Se llama ***sistema aislado***, a aquel que no interacciona con el entorno en ninguno de los modos posibles, es decir, no intercambia con su entrono ni masa ni energía.
- ***En relación con la homogeneidad de las propiedades físico – químicas***: Si las propiedades físico – químicas no varía, o bien lo hacen de modo continuo de un punto a otro del sistema, se les llama ***homogéneos***; en caso contrario (existen fuertes gradientes de las propiedades físico – químicas), se les llama ***heterogéneos***. A cada parte homogénea de un sistema heterogéneo se le denomina ***fase***.

## 1.3.- Definiciones primitivas de trabajo y calor.

### 1.3.1.- Trabajo.

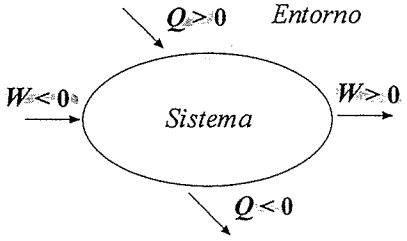
Es toda interacción energética sistema – entorno a través de los contornos, cuyo efecto puede reducirse exclusivamente al levantamiento de un peso.

### 1.3.2.- Calor (definición empírica).

Es toda interacción energética sistema – entorno a través de los contornos, que, en exclusión de trabajo, es producida por una desigualdad de temperatura [3].

De forma arbitraria y por convenio se utilizará el siguiente criterio de signos:

- $Q > 0$, si lo recibe el sistema de su entorno; $Q < 0$, si lo cede el sistema a su entorno
- $W > 0$, si lo cede el sistema a su entorno; $W < 0$, si lo recibe el sistema de su entorno




## 1.4.- Propiedades y estado de un sistema. Variables y funciones de estado. Equilibrio.

### 1.4.1.- Propiedad y estado de un sistema. Variables y funciones de estado.

Se denomina ***propiedad termodinámica de un sistema***, a toda característica macroscópica, medible directa o indirectamente (a la que puede asignársele un valor numérico en un cierto instante) de un sistema, independientemente de las causas que la originaron (sin tener en cuenta la historia del sistema), como por ejemplo, volumen, presión, temperatura, masa, etc.

El cambio en el valor de una propiedad cuando el sistema se lleva de un estado a otro, viene determinado ***exclusivamente*** por los estados inicial y final, y es ***independiente del camino*** concreto por el que ha tenido lugar el cambio de estado. De modo inverso, si el valor de una magnitud es independiente del camino seguido por el sistema en el proceso entre dos estados, entonces esa magnitud representa el cambio de una propiedad. Así pues: ***una magnitud es una propiedad de un sistema, si y sólo si, la variación de su valor al pasar de un estado a otro, es independiente del proceso seguido por el sistema.***

[3] El concepto de temperatura se verá posteriormente en el capítulo 2.

Indusbol .com

* $\int_1^2 dz = z_2 - z_1$ y por tanto $\oint_1^{2=1} dz = 0$

(A.2) Variables de estado: nº mínimo de prop. termodinámicas con las que se pueden calcular las demás

[Postulado de estado => 2 var. estado en sist. homogéneo]

(A.3) $z = z[x_1, x_2, \text{—} x_k]$ ← $E_c$ nes Estado

Variables de Estado

(A.4) Propiedades:

- Extensivas: Dependen de (m o' n) m, n, V, U, H, S
- Intensivas: No dependen de (m o' n): T, p...

↳ $\frac{V}{m} = (v)$ $\frac{U}{n} = (u)$

Propiedades específicas (son intensivas)

Se llama ***estado de un sistema***, al conjunto de propiedades que lo determinan en un instante dado, es decir, sabemos en que estado se encuentra un sistema en un instante dado, por los valores de toman sus propiedades en dicho instante.

En general, para determinar el estado de un sistema, basta conocer un número reducido de propiedades del sistema, llamadas ***variables de estado***, $\mathbf{X_i}$ (i = 1,2, ..., $k$). El número mínimo de variables de estado que definen el estado de un sistema se llama ***grados de libertad*** (este número está perfectamente definido, como se verá, por el *Postulado de Estado*).

El resto de propiedades, que llamaremos ***funciones de estado***, podrán obtenerse a partir de los valores $\mathbf{X_i}$ de las variables de estado a partir de relaciones funcionales del tipo,

$$\mathbf{Z} = F(\mathbf{X_i}), \qquad (i = 1,2, ..., k)$$

que denominaremos ***ecuaciones de estado***.

Desde un punto de vista matemático, una función de estado es una ***función de punto***, de modo que si llamamos $\mathbf{Z}$ a la función de estado y $\mathbf{X_i}$ (i = 1,2, ..., $k$) a las variables de estado, se cumplen las propiedades,

$$dZ = \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial Z}{\partial X_i} dX_i ,$$

que es una diferencial exacta, y por tanto verifica el teorema de Schwarz de igualdad de derivadas cruzadas,

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial X_i \, \partial X_j} = \frac{\partial^2 Z}{\partial X_j \, \partial X_i} , \tag{1.1}$$

pudiendo asegurar que la integral cíclica a lo largo de una línea cerrada es nula,

$$\oint dZ = 0 , \tag{1.2}$$

de modo que el valor de la variación de la función entre dos estados es independiente del camino recorrido,

$$\forall \alpha: \quad \int_1^{\alpha} dZ + \int_{\alpha}^{2} dZ = \mathbf{Z_2} - \mathbf{Z_1} . \tag{1.3}$$

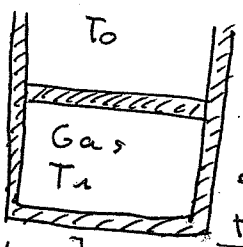
Si $\mathbf{Z}$ no fuese una función de estado, es decir, si su valor en cada punto dependiera de la trayectoria seguida para alcanzar ese punto, no se verificarían las ecuaciones (1.1 – 1.2 – 1.3.). Para representar un cambio diferencial de una magnitud $\mathbf{Z}$ que no es función de estado se utilizará el símbolo $\delta$ que indica que, en este caso, $\delta Z$ no es una diferencial exacta y su integración depende de la trayectoria (integral de línea).

### 1.4.2.- Clasificación de las propiedades.

a) ***Propiedades intensivas***: Independientes de la cantidad de materia del sistema (presión, temperatura, composición química, etc.).

## 1.4.3 Estado de Equilibrio (Térmico)

Deben cumplirse
* Eq. mecánico
* Eq. térmico
* Eq. químico (Siempre en termo I)
* Eq. de fases [sin cambios] (a partir del tema 7)




$T_1 \neq T_o$ pero hay equilibrio térmico

b) ***Propiedades extensivas***: Dependen directamente de la cantidad de materia presente en el sistema. Su valor para el sistema en conjunto, es suma de los valores correspondientes a cada parte en que puede dividirse el sistema (volumen, masa, energía, etc.), es decir, ***toda variable extensiva es aditiva***.

Las propiedades intensivas pueden ser función tanto de la posición (coordenadas espaciales) como del tiempo, mientras que las extensivas dependen, como mucho, del tiempo.

Matemáticamente, se puede formular todo lo dicho anteriormente recurriendo al concepto de función homogénea. Una función $F$ se dice que es homogénea de grado $\alpha$ en las *variables extensivas* $X_k$, con $k = (1, 2, \ldots, n)$ cuando se verifica:

$$F[\lambda X_1, \lambda X_2, \ldots, \lambda X_n, x_{n+1}, x_{n+2}, \ldots, x_m] = \lambda^{\alpha} F[X_1, X_2, \ldots, X_n, x_{n+1}, x_{n+2}, \ldots, x_m],$$

y estas funciones verifican el ***teorema de Euler***:

$$\alpha F = \sum_{k=1}^{n} X_k \left.\frac{\partial F}{\partial X_k}\right|_{X_{j(\neq k)}}$$

También se verifica que si una función es homogénea de grado $\alpha$ su derivada respecto a una variable extensiva es también una función homogénea de grado $\alpha - 1$.

*Todas las funciones de estado extensivas en Termodinámica*, expresadas en función de sus variables de estado, *son funciones homogéneas de grado uno respecto a las variables de estado extensivas y las propiedades intensivas son funciones homogéneas de grado cero*. Así, cuando una propiedad termodinámica extensiva se derive respecto a una variable de estado extensiva, se obtendrá una propiedad intensiva, ya que el grado de la función homogénea resultante es cero.

En Termodinámica con frecuencia se estudian las transformaciones que experimenta la materia de masa unidad o de cantidad de sustancia unidad, por lo que *las propiedades extensivas se convierten en intensivas al dividirlas por la masa* ($m$), *o por la cantidad de sustancia* ($n$ = moles de sustancia), obteniéndose las llamadas ***propiedades específicas***.

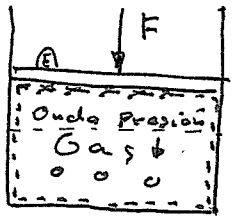
### 1.4.3.- Estado de equilibrio.

Se dice que un sistema se encuentra en un ***estado de equilibrio termodinámico*** si, *al aislarlo de su entorno, no se observa cambio en los valores de ninguna de las propiedades termodinámicas* durante el tiempo de observación. Se admite como ***postulado básico*** que: ***Todo sistema aislado alcanza espontáneamente un único estado de equilibrio.***

- La condición de equilibro termodinámico engloba la existencia de tres tipos de equilibrios físico – químicos; ***equilibrio mecánico, térmico, químico y de fases.***
- En el equilibrio la temperatura es uniforme en todo el sistema y, en ausencia de campos de fuerzas, la presión también lo es. *En el equilibrio no hay*, pues, *variaciones temporales ni espaciales de las propiedades del sistema y se pueden aplicar cualesquiera de las ecuaciones de estado.*
- *Sólo tiene sentido hablar de propiedades del sistema, si éste se encuentra en equilibrio*, y sin embargo, desde el punto de vista de la ingeniería son los procesos los que tienen interés; esto plantea un problema que puede ser evitado en ciertas ocasiones mediante la modelización de los procesos como cuasiestáticos.

## 1.5.1.a. - Procesos cuasiestáticos / No-estáticos

**Proceso Cuasiestático**: En todo instante del procesa, están definidas ("se conocen") las prop. termodinámicas ("las variables de estado") y toman valores uniformes a lo largo del sistema.




* $t_p \equiv$ tiempo del proceso:
Tiempo en llevar al sistema del estado inicial al final.

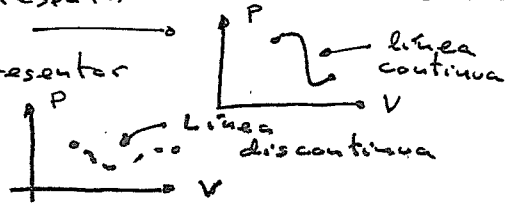
* Sea $y$ una propiedad termodinámica:
$\tau_y \equiv$ Tiempo de relajación de $y$: Tiempo necesario para que "$y$" tome un valor uniforme a lo largo de todo el sistema.

- $\tau_p \ll \tau_T \ll t_p \Rightarrow$ Proceso cuasiestático (sabiendo 2 prop. podemos fijar el resto) (En la práctica)
- $\tau_y \ll t_p, \forall y \Rightarrow$ Proceso cuasiestático

En la práctica, nos dirán que es un proceso lento.

- Caso particular: $\tau_p \ll t_p \ll \tau_T$ ($p$ es uniforme; $T$ no uniforme)
  - No cuasiestático ≡ No estático
  - Pero casi seguro

* Procesos
  - Cuasiestáticos: Se pueden representar en un diagrama → que son adiabáticas
  - No estáticos: No se pueden representar en un diagrama.



## 1.5.- Proceso termodinámico.

Si un sistema cerrado se encuentra en un estado de equilibrio y se produce una modificación en las ligaduras de su contorno (restricciones existentes) o una interacción energética con su entorno, tiene lugar un cambio continuado en el valor de una o varias de las propiedades del sistema, es decir, cambia el estado del sistema, y se dice que el sistema realiza un ***proceso termodinámico***. En todo proceso:

- El sistema pasa por una *sucesión continua de estados* (se produce una variación de estado).
- Se produce una *interacción sistema – entorno o entre subsistemas*, la cual viene medida por un conjunto de magnitudes físicas que no son funciones de estado, sino *funciones de línea*, es decir, dependen de la forma concreta de generar la sucesión de estados (calor y/o trabajo).

### 1.5.1.- Clasificación de los procesos según la naturaleza de la sucesión de estados.

#### 1.5.1.a.- Procesos cuasiestáticos.

Un ***proceso*** se denomina ***cuasiestático*** si, ***en cualquier instante del proceso las variables de estado del sistema adquieren valores uniformes a lo largo de todo él, representando el proceso una sucesión continua de estados, muy próximos al equilibrio, e infinitamente próximos entre sí.***

Para comprender las circunstancias bajo las cuales se producen este tipo de procesos es preciso considerar las siguientes definiciones:

- ***Proceso de relajación***: Proceso durante el que un sistema pasa de un estado de no equilibrio a un estado de equilibrio.
- ***Tiempo de relajación, $\tau_y$, de una variable "y"***: Tiempo invertido por cada variable de estado del sistema en hacerse uniforme a lo largo de él.
- ***Tiempo del proceso, $t_p$***: Tiempo empleado en completarse totalmente el proceso que sufre un sistema.

A la vista de las definiciones anteriores, un proceso será cuasiestático, si los tiempos de relajación, $\tau_y$, de todas las variables de estado del sistema, son mucho más pequeños que el tiempo del proceso, $t_p$, es decir, si $\tau_y << t_p$, $\forall y$, variable de estado. En estos procesos las diferencias entre las variables intensivas del sistema y de su entorno y/o los gradientes interiores al sistema, que inducen el proceso, deben ser pequeños.

Por poner un ejemplo, si $L_c$ es una longitud característica del sistema, para que el proceso sea cuasiestático en presiones, la velocidad del proceso debe ser mucho menor que la velocidad de relajación de la variable presión ($c$ = velocidad local del sonido), es decir,

$$\frac{L_C/t_p}{L_C/\tau_{presion}} \approx \frac{v_P}{c_{local}} << 1.$$

En la mayor parte de los procesos se verifica que el tiempo de relajación de la variable presión, $\tau_P$, y de la variable temperatura, $\tau_T$, son distintos, pudiendo verificarse:

- $\tau_P << \tau_T << t_p$: procesos cuasiestáticos en presiones y temperaturas. Típico en ***procesos lentos***.
- $\tau_P << \tau_T \approx t_p$: procesos cuasiestáticos en presiones, pero no cuasiestáticos en temperaturas.

Indusbol .com

## I.S.2.a - Proceso reversible

Aquellos que cumplen ser:

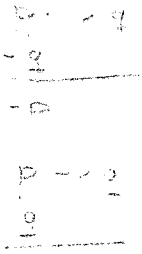
- Reproducible: $\forall t$, El sistema puede ser devuelto a su estado inicial por la misma sucesión de estados.
- Restitutorio: El entorno también debe ser devuelto a su estado inicial ("hay que devolverle todo el Q y/o W que comunicamos al sistema =)

## I.S.2.b - Proceso irreversible

Todo proceso no estático => Es irreversible (pues no es reproducible)

Es cuasiestático <= Es reversible

Cuasiestático $\not\Leftrightarrow$ Es reversible



### Causas típicas de Irreversibilidad

* Comunicar Welec con una resistencia.
* Agitar un fluido con una paleta.
* Fricción entre sólidos.
* Expansión libre de un gas hacia el vacío.
* Transferencias de calor con salto finito de Temperatura.

**1.5.1.b.- Procesos no – estáticos.**

Aquellos en los que, por no darse las condiciones anteriores, el sistema está muy alejado del equilibrio, no estando definidas las variables de estado en todo instante a lo largo del proceso. Estos procesos no son representables en los distintos diagramas termodinámicos que se utilizarán en la asignatura, excepto sus extremos, si suponemos que estos son estados de equilibrio.

**1.5.2.- Clasificación de los procesos según la reversibilidad.**

**1.5.2.a.- Procesos reversibles.**

Se define ***proceso reversible***, *como aquel en el que, al invertir el sentido del mismo, el sistema pasa por cada uno de los estados anteriores* (el proceso es ***reproducible***), *regresando al estado inicial sin que se haya producido ninguna variación en el entorno* (el proceso es ***restitutorio***, pues sistema y entorno pueden ser devueltos, en cualquier instante del proceso, a sus estados originales respectivos).

Así pues, ***la condición necesaria y suficiente de proceso reversible es que pueda haber por lo menos un proceso de retorno al estado inicial tanto del sistema como del entorno***.

**1.5.2.b.- Procesos irreversibles.**

Se define ***proceso irreversible***, como aquel que no cumple las condiciones de reversibilidad, es decir, resulta imposible devolver al sistema y/o a su entorno a sus respectivos estados iniciales, de modo que *el proceso **no es restitutorio***.

***Todo proceso no – estático es irreversible***, pues no es reproducible. ***La exclusión anterior obliga a que los procesos reversibles sean cuasiestáticos, pero el recíproco es falso***, es decir, ***hay procesos cuasiestáticos que no son restitutorios*** y, por tanto, serán irreversibles.

Como ***causas típicas de irreversibilidad*** pueden citarse:

- ***Fenómenos de disipación de energía mecánica, eléctrica, etc.*** (Ej.: Agitación o detención de un fluido viscoso, fricción entre sólidos, deformación inelástica de un sólido, paso de una intensidad de corriente por una resistencia).
- *Magnetización o polarización con histéresis.*
- ***Expansión adiabática en el vacío de un gas*** (Transformación de energía interna de un sistema en energía mecánica y después, en energía interna nuevamente).
- *Procesos de igualación de temperatura* (***transferencias de calor con salto finito de temperaturas*** [4]).
- ***Reacciones químicas*** (Ej.- reacciones de combustión).
- ***Difusión entre gases inertes distintos. Mezclas de líquidos y gases.***
- ***Disolución de una fase en otra*** (Ej.- de un sólido en un líquido).

Las clasificaciones anteriores pueden resumirse en el cuadro siguiente:

| Procesos | Cuasiestáticos | No - estáticos |
|---|---|---|
| Reversibles | Sí | No |
| Irreversible | Sí | Sí |

[4] Hay que destacar que la transferencia de calor con salto infinitesimal de temperaturas entre dos sistemas no es una causa de irreversibilidad puesto que este proceso no viola ninguno de los enunciados del segundo principio, como se verá en el capítulo 4.

# PRINCIPIO CERO

## ASPECTOS DE INTERÉS Y CUESTIONES TIPO

### 1 Principio cero

"Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí"

### 2 Escalas de temperatura

$$\theta - \theta_1 = \frac{X - X_1}{X_2 - X_1}(\theta_2 - \theta_1)$$

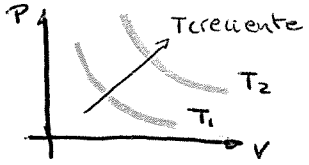
- Punto triple del agua $\theta_c = \theta_K - 273{,}15$ $\begin{cases} \theta_{c\,PT} = 0{,}01\ ^\circ C \\ \theta_{K\,PT} = 273{,}16\ K \end{cases}$

- Fijamos el valor de la temperatura del punto triple para establecer la escala termométrica

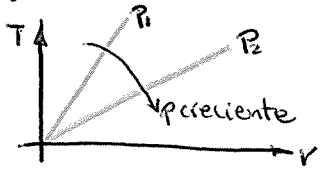
$$\theta(x) = 273{,}16\,\frac{X}{X_{PT}} \xrightarrow{\text{En termómetros de gas a V cte.}} \theta(p) = 273{,}16\,\frac{p}{p_{PT}}$$

### 3 Gas ideal

- Ley de Boyle $p \cdot v = C_1(\theta) \rightarrow \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T = \frac{-C_1(\theta)}{p^2} = -\frac{v}{p}$




- Ley de Gay-Lussac $v = C_1(p) \cdot T \rightarrow \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = C_1(p) = \frac{v}{T}$




- Ecuación de estado del gas ideal

$$v = v(T,p);\ \left(dv = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T dp = \frac{v}{T}dT - \frac{v}{p}dp\right)\cdot\frac{1}{v} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \rightarrow d\ln(v) - d\ln(T/p) = 0;\ pv/T = cte \xrightarrow{v = V/n}$$

$$\rightarrow p\frac{V}{n}\frac{1}{T} = cte = \mathcal{R}\begin{cases} R = 0{,}082\ atm\,l\,mol^{-1}K^{-1} \\ R = 8{,}314\ J/mol\,K \end{cases} \rightarrow p \cdot V = n\mathcal{R}T$$

$$p \cdot V = m\left(\frac{\mathcal{R}}{M_{molec}}\right)T \sim R_g$$

# 4 Ecuación de estado térmica de un sistema homogeneo

Para sistemas monocomponentes homogeneos → $T = T(p, v)$

→ $v = v(p, T)$

Coeficientes $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ Coef. de expansión isóbaro (o de dilatación)

$K = K_T = \frac{-1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ Coef. de compresibilidad isotermo

$\beta = \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_v = \frac{\alpha}{pK}$ Coef. piezométrico

$v = v(p,T) \rightarrow dv = \frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p \cdot dT + \frac{\partial v}{\partial p}\Big|_T \cdot dp = \alpha v dT - Kv dp$

$\frac{dv}{v} = \alpha(p,T)dT - K(p,T)dp$ ; $\frac{\partial \alpha}{\partial p}\Big|_T = -\frac{\partial K}{\partial T}\Big|_p$

# CUESTIONES TEMA 2

Indusbol .com

● Libro 1.7: Termómetro de gas a v=cte. Θ?
$P_0 = 2\,bar$; $P_{PT} = 1{,}5\,bar$

Usamos la ecuación termométrica $\Theta(x) = 273{,}16 \frac{x}{x_{PT}}$ que para termómetros de gas a volumen constante $\Theta(p) = 273{,}16 \frac{P}{P_{PT}}$ $\left.\begin{matrix} P = 2\,bar \\ P_{PT} = 1{,}5\,bar \end{matrix}\right\}$

$\boxed{\Theta(p) = 273{,}16 \cdot \frac{2}{1{,}5} = 364{,}21\,K}$

● Libro 1.8: Demuéstrese que con un gas de van der Waals se puede obtener la temperatura de la escala de gas ideal mediante un termómetro a v=cte haciendo: $t = (\Theta_t - \Theta_1)\frac{P - P_1}{P_t - P_1} + \Theta_1$

$\Theta_t = 273{,}16\,K$

ECUACIÓN TÉRMICA DEL GAS DE VAN DER WAALS
$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\Theta$

Partiendo de la ecuación de estado térmica

$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\Theta \longrightarrow P = \frac{R\Theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}$

$P - P_1 = \frac{R\Theta}{v - b} - \frac{a}{v^2} - \left(\frac{R\Theta_1}{v - b} - \frac{a}{v^2}\right) = \frac{R}{v - b}(\Theta - \Theta_1)$ (v = cte!!)

Del mismo modo $P_t - P_1 = \frac{R}{v - b}(\Theta_t - \Theta_1)$

Sustituyendo en la expresión:

$t = (\Theta_t - \Theta_1)\frac{\frac{R}{v-b}(\Theta - \Theta_1)}{\frac{R}{v-b}(\Theta_t - \Theta_1)} + \Theta_1 = \Theta$ // cqd

● Libro 1.9: Escala Farenheit. Congelación del agua — 32°F Ebullición del agua — 212°F Se pide:

a) Correspondencia con la escala Celsius
b) La temperatura mínima de la escala
c) ¿A que temperatura coinciden los valores numéricos de la Celsius y la Farenheit?

a) La ecuación lineal para la escala es:

$$\theta-\theta_1=\frac{x-x_1}{x_2-x_1}(\theta_2-\theta_1)\Rightarrow\frac{t(°F)-32}{212-32}=\frac{t(°C)-0}{100-0}$$

$$t(°F)-32=1{,}8\,t(°C);\qquad \boxed{t(°F)=1{,}8\,t(°C)+32}$$

b) La temperatura mínima en la escala absoluta son $0K=-273{,}15\,°C$

$$t(°C)=-273{,}15°C\longrightarrow \boxed{t(°F)=1{,}8\cdot(-273{,}15)+32=-459{,}67°F}$$

c) $t(°F)=t(°C)=x$

$$x=1{,}8x+32;\quad x(1-1{,}8)=32,\quad x=-40\longrightarrow \boxed{-40°C=-40°F}$$

- Libro 1.10: -No se puede vivir con más de 44 grados → Explicar
  -Yo tengo 102

Una cifra sin unidades no dice nada $102\longrightarrow °F$, $44\longrightarrow °C$

Farenheit - Celsius: $t(°F)=1{,}8\,t(°C)+32$

Aplicamos la ecuación de escala:

$$t(°F)=1{,}8(t°C)+32;\quad t(°C)=\frac{102-32}{1{,}8}=38'9\,°C$$

- Libro 1.11: $v=a+bt$ $(0-100°C)$ ¿Cuál es la verdadera temperatura Celsius cuando el termómetro comercial marca $50°C$?

Datos: $a=2\cdot10^{-4}\,K^{-1}$, $b=5\cdot10^{-8}\,K^{-2}$

Líquidos $\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T\approx0$

$$v=a+bt=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$v=v(T,p)$, $dv=\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p dT+\cancel{\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T dp}^{\,\to 0}$, por ser líquido $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\approx0$

$$\frac{dv}{v}=\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial t}\right|_p dT=(a+bt)\,dT;\quad \ln\frac{v}{v_0}=at+\frac{bt^2}{2}$$

$$v=v_0e^{\left(at+\frac{bt^2}{2}\right)}$$

Aplicando la ecuación de escala

$$\frac{t-t_0}{t_1-t_0}=\frac{50-0}{100-0}=\frac{l-l_0}{l_1-l_0}=\frac{v-v_0}{v_1-v_0}=\frac{e^{\left(at+\frac{bt^2}{2}\right)}-1}{e^{\left(at_1+bt_1^2/2\right)}-1}$$

$$0{,}01015=e^{\left(2\cdot10^{-4}t+\frac{2\cdot10^{-8}t^2}{2}\right)}-1;\quad 2\cdot10^{-4}t+\frac{2\cdot10^{-8}}{2}\cdot t^2=0{,}0101$$

$t_1=50{,}37$ ⟶ $\boxed{t=50{,}37\,^\circ C}$

$t_2=-20050{,}37$ ← No posible

● Libro 1.13: Termómetro de gas a $v=cte$ marca $t=800\,K$. Calcular su temperatura de termómetro de gas ideal $\Theta$ sabiendo que el gas termométrico obedece a la ecuación del virial truncado: $\frac{Pv}{R\Theta}=1+\frac{B(\Theta)}{v}$

Datos: $\Theta=273{,}16\,K \Rightarrow B_t=11{,}7\,cm^3/mol$

$t=800\div820\,K \Rightarrow B=10{,}5\,cm^3/mol$, $v=22{,}4\,l/mol$

La ecuación termométrica de un termómetro de gas a $v=cte$ es:

$$\Theta_K=273{,}16\,\frac{P}{P_t},\quad \frac{\Theta_K}{273{,}16}=\frac{Pv}{P_t v}=\frac{(1+B(\Theta)/v)R\Theta}{(1+B_t(\Theta_t)/v)R\Theta_t}\quad \Theta_t\equiv 273{,}16$$

$$\frac{\Theta}{\Theta_K}=\frac{1+B_t/v}{1+B/v};\quad \Theta=t\,\frac{1+11{,}7\,cm^3/mol\,/\,22{,}4\cdot10^3\,cm^3/mol}{1+10{,}5\,cm^3/mol\,/\,22{,}4\cdot10^3\,cm^3/mol}$$

$\Theta_K=t=800\,K$

$\boxed{\Theta=800{,}043\,K}$

● Libro 1.14/JC-Cu.3: $\alpha=3aT^3/v$, $K_T=b/v$. Calcular su ecuación de estado térmica a falta de una constante.

$$\alpha=\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p=3aT^3/v \qquad \beta=\frac{-1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}\Big|_T=\frac{b}{v}$$

Ecuación de estado: $v=v(T,p)\longrightarrow dv=\underbrace{\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p}_{=3aT^3}dT+\underbrace{\frac{\partial v}{\partial p}\Big|_T}_{=-b}dp$

Integrando: $\boxed{v=\frac{3}{4}aT^4-bp+q}$

Indusbol .com

- JC-Cu.2: Demostrar $\beta = \frac{\alpha}{\rho K_T}$ para un sistema homogeneo monocomponente

$$\alpha = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \; ; \; K_T = -\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial P}\right|_T \; ; \; \beta = \frac{1}{P}\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_v$$

$$-1 = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_v \cdot \underbrace{\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_P \cdot \left.\frac{\partial v}{\partial P}\right|_T}_{= \frac{1}{\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_P}}$$

$$-1 = (\beta \cdot P)\cdot\left(\frac{1}{v\alpha}\right)\cdot(-K_T v)$$

$$1 = \beta P \frac{1}{\alpha} K_T \; , \; \beta = \frac{\alpha}{\rho K_T} \; ; \; \text{cqd.}$$

**RELACIÓN CÍCLICA**

$w = w(x,y)$

$$\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y \cdot \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_w \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial w}\right|_x = -1$$

$$\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y = \frac{1}{\left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_y}$$

- JC-Cu.4: $\alpha = 0{,}004\ K^{-1}$; $K_T = 0{,}8\ \text{bar}^{-1}$. Se enfría un depósito rígido y se observa que la presión baja 2 bar $\longrightarrow$ 178 KPa. Hallar $\Delta T$ en K.

$v = v(P,T)$; $dv = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_P dT + \left.\frac{\partial v}{\partial P}\right|_T dP$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_P \\ K_T = -\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial P}\right|_T \end{array} \right.$$

$dv = v\alpha\, dT - v K_T dP$; $\frac{dv}{v} = \alpha\, dT - K_T\, dP$; integrando:

$$\ln\frac{v_f}{v_0} = \alpha\Delta T - K_T \Delta P$$

Depósito rígido $\longrightarrow v_f = v_0$

$$\alpha\Delta T = K_T \Delta P \; ; \; \Delta T = \frac{0{,}8\ \text{bar}^{-1}\cdot(1{,}78-2)\ \text{bar}}{0{,}004\ K^{-1}}$$

$$\boxed{\Delta T = -44\,K}$$

Indusbol .com

JC
Ingeniería, Arquitectura,
Formación Técnica.

# Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

# Termodinámica I

## (TEMA 2) PRINCIPIO CERO. TEMPERATURA EMPÍRICA. GAS IDEAL.


| | Pág. |
|---|---|
| ~~2.1.~~- EQUILIBRIO TÉRMICO. | 8 |
| ~~2.2.~~- PRINCIPIO CERO. | 8-9 |
| ~~2.3.~~- CONCEPTO EMPÍRICO DE TEMPERATURA. | 9-10 |
| ~~2.4.~~- ESCALAS TERMOMÉTRICAS O DE TEMPERATURAS. | 10-13 |
| ~~2.5.~~- TEMPERATURA EN LA ESCALA DE GAS IDEAL. | 13-14 |
| 2.6.- GAS IDEAL. | 15-17 |
| 2.7.- ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA DE UN SISTEMA HOMOGÉNEO. | 17 |
| ~~2.8.~~- Apéndice I. Concepto matemático de temperatura empírica. | 18 |


Los Apéndices no se dan en la escuela

Oscar Sanz.

## 2.1.- Equilibrio térmico.

Para simplificar el concepto, supongamos que se tienen dos sistemas cerrados **A** y **B**, de composición constante, cuyo estado queda definido por el conocimiento de dos variables de estado $(x, y)$.

Supongamos que los sistemas A y B, rodeados por contornos rígidos y adiabáticos, están en estados de equilibrio cualesquiera, definidos por las variables de estado, $(x_{A0}, y_{A0})$ para A y $(x_{B0}, y_{B0})$ para B. La experiencia demuestra que en estas circunstancias dichos estados de equilibrio son independientes entre sí, es decir, no existe relación alguna entre los valores de $x_{A0}$, $y_{A0}$, $x_{B0}$, ý $y_{B0}$.

Si se sustituye la pared adiabática que los pone en contacto por una pared diatérmana (ver Figura 1.) se observa experimentalmente que se rompe el equilibrio existente y tanto A como B varían su estado hasta alcanzar estados de un nuevo equilibrio, con valores $(x_{A1}, y_{A1})$ para A y $(x_{B1}, y_{B1})$ para B, que llamaremos ***equilibrio térmico***. Los nuevos valores de las variables de estado que definen dicho estado de equilibrio térmico ya no son independientes entre sí, sino que están ligados por una relación del tipo,

$$F(x_{A1}, y_{A1}, x_{B1}, y_{B1}) = 0, \tag{1}$$

llamada ***ecuación de equilibrio térmico*** [1].

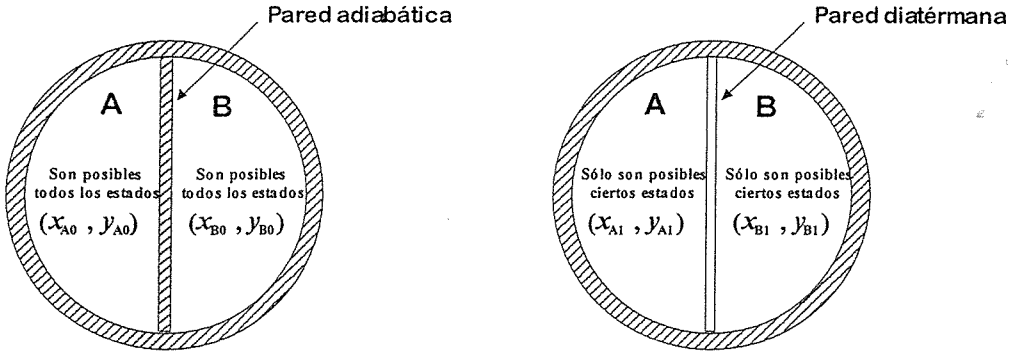



**Figura 1. Equilibrio térmico de los sistemas A y B.**

## 2.2.- Principio Cero.

Consideremos ahora tres sistemas cerrados **A**, **B** y **C**, dos de ellos, A y B separados por un contorno adiabático, mientras que C está separado de A y B por contornos diatérmanos (ver Figura 2.).

Se observa experimentalmente que, si en virtud del concepto de equilibrio térmico expuesto, A – C y B – C están en equilibrio térmico, *también lo están* A y B, a pesar de no estar separados por un contorno diatérmano, lo que puede comprobarse permutando el tipo de contorno entre A – B – C, comprobando que no se produce cambio en los valores de las variables de estado de ninguno de los tres sistemas, es decir, no hay cambio de estado ni de A, ni de B, ni de C. Por tanto la propiedad de "equilibrio térmico" es transitiva:

***"Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí",***

que constituye el enunciado del llamado ***Principio Cero*** de la Termodinámica (Fowler, 1931).

[1] Así pues, puede definirse el equilibrio térmico entre sistemas como, el estado de equilibrio alcanzado por dos o más sistemas después de haber sido puestos en contacto a través de contornos rígidos y diatérmanos, caracterizado por un conjunto concreto de valores de las variables de estado.

Este principio establece que la existencia de equilibrio térmico entre dos sistemas puede verificarse a través de un sistema intermediario, llamado ***termómetro***, sin necesidad de estar en contacto dichos sistemas a través de una pared diatérmana.

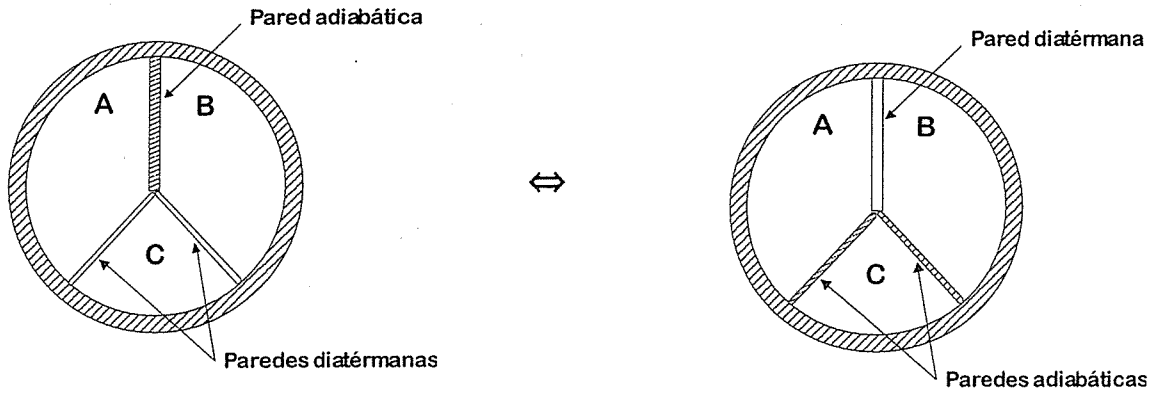



**Figura 2. Principio Cero: Dos sistemas A y B, en equilibrio térmico con un tercero, C, están en equilibrio térmico entre sí.**

## 2.3.- Concepto empírico de temperatura.

Consideremos dos sistemas cerrados, A y B, que se encuentran en equilibrio térmico inicial con valores de las variables de estado $(x_{A1}, y_{A1})$ para A y $(x_{B1}, y_{B1})$ para B.

Si se modifica el estado del sistema A variando una o más de sus variables de estado, mientras permanece en contacto con B mediante una pared diatérmana, es decir, en equilibrio térmico con B, sin modificar el estado inicial de B, se observa que pueden encontrase un conjunto de estados de A, caracterizados por $(x_{A2}, y_{A2})$, $(x_{A3}, y_{A3})$,...., todos en equilibrio térmico con el mismo estado inicial de B, dado por $(x_{B1}, y_{B1})$ y que, de acuerdo con el Principio Cero, estarán en equilibrio térmico entre sí. Todos estos estados aparecen en un lugar geométrico en un diagrama $(x_A, y_A)$ para A, llamado ***isoterma*** (***"lugar geométrico de todos los estados en los cuales un sistema se encuentra en equilibrio térmico con un estado definido de otro sistema"***).

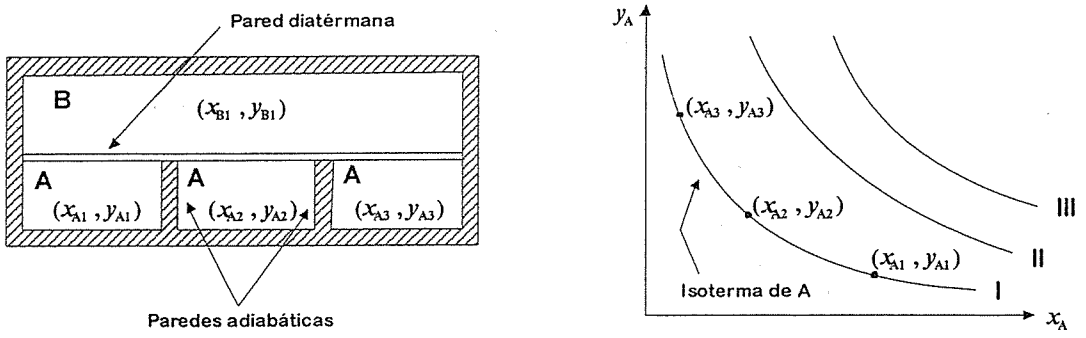



**Figura 3. Estados del sistema A en equilibrio térmico con el sistema B. Isoterma de equilibrio en los estados del sistema A.**

De forma análoga, si se modifica el estado del sistema B variando una o más de sus variables de estado, mientras permanece en contacto con A mediante una pared diatérmana, es decir, en equilibrio térmico con A, sin modificar el estado inicial de A, se observa que pueden encontrase un conjunto de estados de B, caracterizados por $(x_{B2}, y_{B2})$, $(x_{B3}, y_{B3})$,...., todos en equilibrio térmico con el mismo estado inicial de A, dado por $(x_{A1}, y_{A1})$ y que, de acuerdo con el Principio Cero, estarán en equilibrio térmico entre sí. Todos estos estados aparecen en un lugar geométrico en un diagrama $(x_B, y_B)$ para B, llamado ***isoterma***.

Los estados de la isoterma I del sistema A están en equilibrio térmico con los estados de la isoterma I* del sistema B, gracias al Principio Cero. A las isotermas I y I* se les llama ***isotermas correspondientes***.

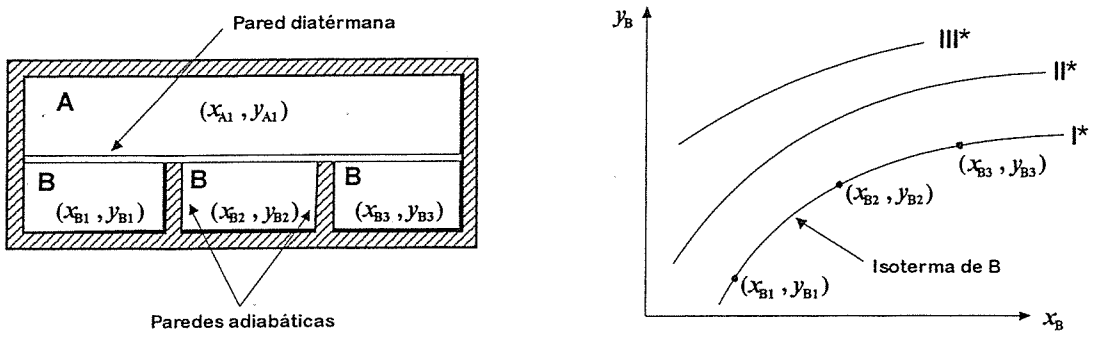



**Figura 4. Estados del sistema B en equilibrio térmico con el sistema A. Isoterma de equilibrio en los estados del sistema B.**

Si todo lo expuesto anteriormente fuese repetido para distintos estados iniciales de A y B, se encontrarían otros pares de isotermas correspondientes, como las II – II* y las III y III* de las figuras 3 y 4.

Puesto que todos los estados de dos isotermas correspondientes, de todos los sistemas A, B, C, D, ..., deben de estar en equilibrio térmico entre sí, se puede decir que, todos los sistemas, en los distintos estados de sus isotermas correspondientes, tienen una propiedad termodinámica que asegura que están en equilibrio térmico, y a dicha propiedad se le llama ***temperatura empírica*** ("propiedad termodinámica que determina si un sistema se encuentra o no en equilibrio térmico con otros").

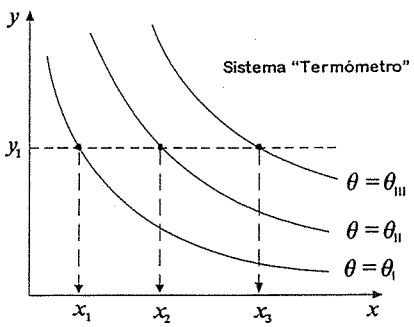
Se demuestra (ver apéndice) que existe una función de cada conjunto de variables de estado, distinta para cada sistema, en general, pero todas ellas adoptan el mismo valor numérico para todos los sistemas que se encuentran en equilibrio térmico, y ***dicho valor numérico común es la temperatura empírica***, $\theta$, permaneciendo constante a lo largo de cada isoterma, es decir, $\theta_{I} = \theta_{I^*}$, $\theta_{II} = \theta_{II^*}$, etc.

$$\theta = f_A(x_A, y_A) = f_B(x_B, y_B) = f_C(x_C, y_C), \tag{2}$$

## 2.4.- Escalas termométricas o de temperatura.

Establecer una escala de temperaturas consiste en asignar un valor numérico a cada conjunto de isotermas correspondientes, siendo diferente en cada conjunto de isotermas.

Para ello se elige un cierto sistema como patrón, al que se le llama ***termómetro***, y se adoptan una serie de reglas para asignar un valor numérico a la temperatura asociada a cada una de las isotermas. A la temperatura de cualquier otro sistema en equilibrio térmico con el termómetro se le asignará el mismo valor numérico.




En el diagrama $x - y$ del sistema termómetro se elige una trayectoria cómoda, por ejemplo, $y = y_1$, que corta a las isotermas en distintos valores de $x$, por lo que en cada punto de $y = y_1$ hay una temperatura empírica $\theta$ diferente, es decir, $\theta = f(x, y_1)$.

A la variable $x$ se le llama ***variable o magnitud termométrica*** que define al termómetro y a la relación $\theta = f(x, y_1)$, se le llama ***ecuación termométrica***.

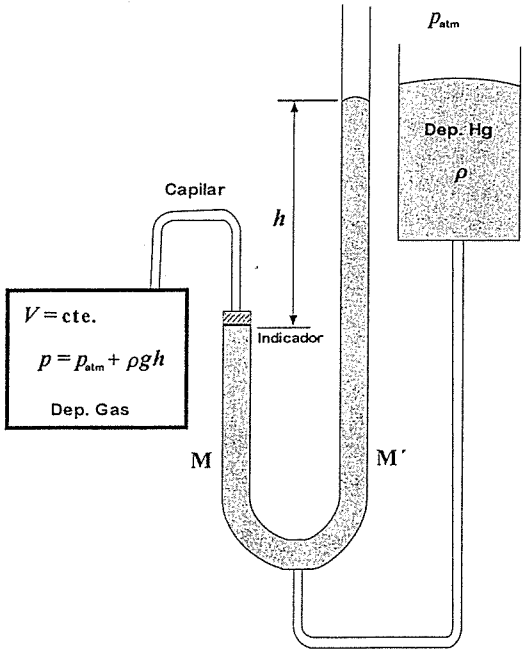
La función que asigna un valor o temperatura empírica $\theta$ a cada isoterma, para cada valor de la variable termométrica $x$, debe cumplir las siguientes condiciones:

- Que sea ***continua*** y sin puntos singulares.
- Que sea ***biunívoca***.
- Que sea ***monótona***, en general de derivada positiva, para que sean del mismo signo el crecimiento de $\theta$ y de $x$.

Como ejemplos típicos de termómetros utilizados en la práctica podemos mencionar:

| Termómetro | Magnitud termométrica; $x$ |
|---|---|
| *Gas mantenido a volumen cte.* | $x = p$ (presión del gas) |
| *Gas mantenido a presión cte.* | $x = V$ (presión del gas) |
| *Columna líquida en tubo capilar.* | $x = L$ (longitud de líquido en tubo) |
| *Resistencia eléctrica* | $x = R$ (resistencia eléctrica) |
| *Par termoeléctrico (Termopar)* | $x = \epsilon$ (f.e.m. térmica) |

En la figura 5 se representa el esquema básico de un termómetro de gas a volumen constante.




El gas está contenido en un depósito rígido que comunica con la columna de mercurio M a través de un tubo capilar; el volumen de gas se mantiene constante obligando a que el mercurio siempre alcance la posición del indicador situado en el "espacio muerto" de la columna M, lo que se consigue ajustando la altura del depósito de Hg.

La diferencia de altura $h$ entra las columnas de mercurio M y M' se mide cuando el depósito de gas está en equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura se desea medir, tomando la presión del gas el valor $p = p_{atm} \pm \rho gh$, siendo $x = p$ la variable termométrica de este termómetro.

Con los termómetros de gas a volumen constante presentan distintas fuentes de error: presencia de gas en algunos espacios muertos, en el capilar hay un ligero gradiente de presiones y temperaturas, algo de gas es absorbido por las paredes del depósito y del tubo capilar, sobre todo cuanto menor es la temperatura que se desea medir. Además, los resultados dependen de la naturaleza del gas y de la cantidad de masa de éste.

**Figura 5. Esquema básico de un termómetro de gas a volumen constante**

El conjunto de valores numéricos obtenidos a partir de las ecuaciones termométricas $\theta = f(x, y_1)$ reciben el nombre de ***escala de temperatura empírica***. No debe extrañar que el valor de $\theta$ sea diferente para un mismo valor de $x$ e $y_1$ del sistema, pues depende de cuál haya sido el termómetro utilizado, de ahí que el valor de $\theta$ sea *empírico*.

En la construcción de las escalas termométricas o de temperatura hay dos etapas históricas muy marcadas:

***.- Antes de 1954:**

Se adoptaba una ecuación termométrica de tipo lineal, $\theta = ax + b$, cuya definición obligaba a determinar ***dos puntos fijos***, utilizándose normalmente:

- El punto de fusión del hielo (agua) a la presión ambiente (punto de fusión normal), $x_1$, asignándole en la escala Celsius $\theta_1 = 0$ y en la escala Fahrenheit $\theta_1 = 32$.
- El punto de ebullición del agua a la presión ambiente (punto de ebullición normal), $x_2$, asignándole en la escala Celsius $\theta_2 = 100$ y en la escala Fahrenheit $\theta_2 = 212$.

La forma de la ecuación termométrica será la de una recta que pasa por dichos puntos fijos,

$$\theta - \theta_1 = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}(\theta_2 - \theta_1). \qquad (3)$$

Llamando $\overline{\alpha}_{12} = \{(x_2 - x_1)/[x_1(\theta_2 - \theta_1)]\}$, la expresión (3) queda, para la escala Celsius ($\theta_1 = 0$),

$$\theta = \frac{(x/x_1) - 1}{\overline{\alpha}_{12}}, \qquad (4)$$

En un líquido el valor de $\overline{\alpha}_{12}$ varía de un fluido a otro, pero en un gas es *casi* constante y de valor **1/273.15**, lo que hace mucho más fiables las mediciones con termómetros de gas. En concreto, con termómetros de gas a volumen constante, con $x = p$, podemos afirmar que la escala tiene una escala inferior natural (no necesariamente accesible) que correspondería a $x = p = 0$, es decir, $\theta = -1/\overline{\alpha}_{12} = -273{,}15$ °C.

Esto nos permite formular una nueva ***escala***, llamada ***absoluta o Kelvin***, en contraposición a la relativa o Celsius, anterior, puesto que el origen coincide con el límite natural de la escala (y permite por tanto establecer relaciones de proporcionalidad, al contrario que la relativa), dada por:

$$\theta_K = \theta_C + 273{,}15\ \text{K}. \quad \text{(grados Kelvin)} \qquad (5)$$

***.- Después de 1954:**

En la X Conferencia Internacional de Pesas y Medidas celebrada en 1954 se tomó el acuerdo de usar como ***puntos fijos de la escala***:

- El ***punto triple del agua*** (estado del agua pura en el que coexiste en equilibrio una mezcla de hielo, líquido y vapor), en el que, por estar en equilibrio las tres fases, la temperatura es ***rigurosamente fija***, a diferencia de los anteriores, donde podían darse pequeñas variaciones debido a la variación de la presión del sistema en el lugar de calibración o por cambio de lugar. El punto triple del agua se hizo coincidir con el que tenía en la escala Celsius $\theta_C = 0{,}01$ °C, luego en la escala absoluta $\theta_K = 273{,}16$ K, valor no sujeto a futuros ajustes experimentales, sino que se toma como ***constante universal*** de la termometría. Así queda redefinida la escala Celsius en la forma:

$$\theta_C = \theta_K - 273{,}15\ \text{K}, \qquad (6)$$

ya sin ninguna referencia a los puntos de fusión y ebullición del agua como anteriormente.

- El ***punto cero*** de la escala, pues como veremos en el Segundo Principio, dicho punto queda fijado de forma absoluta en la escala termodinámica que se verá en el capítulo 4.

Como, en principio, para establecer una escala se puede asignar una función $\theta = \theta(x)$ de forma arbitraria, ésta se podría elegir de manera que $\theta$ sea directamente proporcional a $x$, es decir,

$$\theta = ax \tag{7}$$

siendo $a$ una constante arbitraria, $x$ la variable termométrica y $\theta(x)$ la temperatura del termómetro, temperatura que es común a cualquiera de los sistemas en equilibrio térmico con él. Si con esta función se calcula la razón entre dos temperaturas,

$$\theta(x_1)/\theta(x_2) = x_1/x_2 \tag{8}$$

resulta igual a la razón entre los correspondientes valores de la propiedad termométrica $x$. La determinación de la constante arbitraria $a$ se hace eligiendo un sistema patrón arbitrario en un estado fácilmente reproducible; ese estado del sistema patrón se llama ***punto fijo***. Si en el punto fijo la variable termométrica tomase un valor $x_{PF}$ y se le asignase a la temperatura un valor $\theta_{PF}$, a partir de (8) se obtendrían los valores de la temperatura $\theta$ para otros valores $x$ de la variable termométrica, es decir,

$$\theta(x) = [\theta_{PF}/x_{PF}]\, x \tag{9}$$

En 1954 se estableció como punto fijo el punto triple del agua, estado del agua pura en el que coexiste en equilibrio una mezcla de hielo, líquido y vapor. Como temperatura de este punto se fijó **273,16 K**, de modo que la expresión (9) vendría dada por,

$$\theta(x) = 273{,}16\ [x/x_{PT}]\ \text{K}. \tag{10}$$

En el caso de un termómetro de gas a volumen constante, la ecuación termométrica (10) sería,

$$\theta(p) = 273{,}16\ [p/p_{PT}]\ \text{K}, \tag{11}$$

siendo $p_{PT}$ la presión del gas del depósito cuando éste se pone en contacto con una célula en la que se ha reproducido el punto triple del agua y $p$ la presión del gas en el depósito cuando éste se encuentra en equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura se desea medir.

La escala de temperaturas dada por (11) continúa siendo empírica porque el valor de $p$ de la variable termométrica varía ligeramente de un gas a otro para un mismo sistema en equilibrio térmico. Un ***procedimiento para medir la temperatura de un sistema de modo que no dependa de la sustancia de trabajo utilizada***, es manejar la que se conoce como ***escala del gas ideal***.

## 2.5.- Temperatura en la escala del gas ideal.

Supongamos que se introduce una cierta cantidad de masa de un gas A, $m_{A1}$, en el depósito de un termómetro de gas a volumen constante, poniéndolo en contacto con una célula que reproduce el punto triple del agua, midiéndose (para esta cantidad de masa del gas A) una presión en el gas, $(p_{PT})_{A1}$. Una vez hecha esta medición se llevan a cabo los siguientes pasos:

- Con una masa $m_{A1}$ en el depósito, se pone éste en contacto con vapor de agua saturado a 100 kPa (punto de ebullición normal del agua o PEN), determinando la presión del gas $(p_v)_{A1}$, y se calcula el valor de la temperatura según la ecuación termométrica (11), $(\theta_v)_{A1} = 273{,}16\ [(p_v)_{A1}/(p_{PT})_{A1}]$ K.

- Reducimos la masa de gas, pasando a un valor $m_{A2} < m_{A1}$ en el depósito, volviendo a medir la presión de esta nueva masa de gas en el punto triple, obteniéndose $(p_{PT})_{A2} < (p_{PT})_{A1}$. Con esta nueva masa se

vuelve a medir la presión del gas en el PEN, obteniéndose para el gas $(p_v)_{A2} < (p_v)_{A1}$, y se calcula el valor de la temperatura según la ecuación termométrica (11), $(\theta_v)_{A2} = 273{,}16\ [(p_v)_{A2}/(p_{PT})_{A2}]$ K.

- Continuamos reduciendo la masa de gas, pasando por valores $m_{Ai} < \ldots < m_{A3} < m_{A2} < m_{A1}$ en el depósito, volviendo a medir en cada caso la presión de esta nueva masa de gas en el punto triple, obteniéndose $(p_{PT})_{Ai} < \ldots < (p_{PT})_{A3} < (p_{PT})_{A2} < (p_{PT})_{A1}$. Con esta nueva masa se vuelve a medir la presión del gas en el PEN, obteniéndose en cada caso $(p_v)_{Ai} < \ldots < (p_v)_{A3} < (p_v)_{A2} < (p_v)_{A1}$, y se calcula el valor de la temperatura según la ecuación termométrica (11), $(\theta_v)_{Ai} = 273{,}16\ [(p_v)_{Ai}/(p_{PT})_{Ai}]$ K.

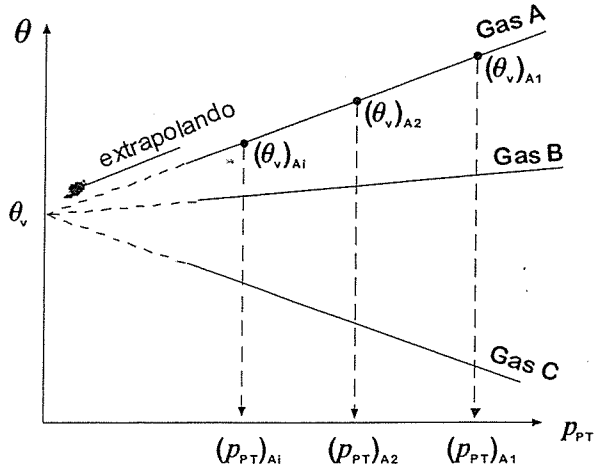



**Figura 6. Obtención de la temperatura de gas ideal.**

Representando los valores de $(\theta_v)_{Ai}$ en función de $p_{PT}$, y extrapolando los puntos de la curva resultante cuando $p_{PT} \to 0$, leeríamos en el gráfico (ver figura 6):

$$(\theta_v)_A = \lim_{p_{PT}\to 0}\left(273{,}16\frac{(p_v)_{Ai}}{(p_{PT})_{Ai}}\right) = \lim_{p_{PT}\to 0}(\theta_v)_{Ai}. \quad (12)$$

Se observa que, cualquiera que sea el gas utilizado, todos señalan el mismo valor de $[(p_v)_i/(p_{PT})_i]$ cuando $p_{PT} \to 0$, es decir, la misma temperatura $\theta_v$ al hacer tender $p_{PT} \to 0$. Pero además, esto ocurre no sólo midiendo la temperatura de ebullición normal del agua, sino para cualquier otra temperatura $\theta$ de un sistema con el que pongamos en contacto el depósito del termómetro, pudiendo escribir:

$$T = 273{,}16\ \lim_{p_{PT}\to 0}\left(\frac{p}{p_{PT}}\right), \quad (13)$$

que es la definición de ***temperatura de gas ideal***.

Esta forma de medir la temperatura resulta incómoda ya que obliga a realizar, para cada medición de la temperatura de un sistema, un conjunto de determinaciones utilizando cada vez menos cantidad de gas y extrapolar los resultados a cero.

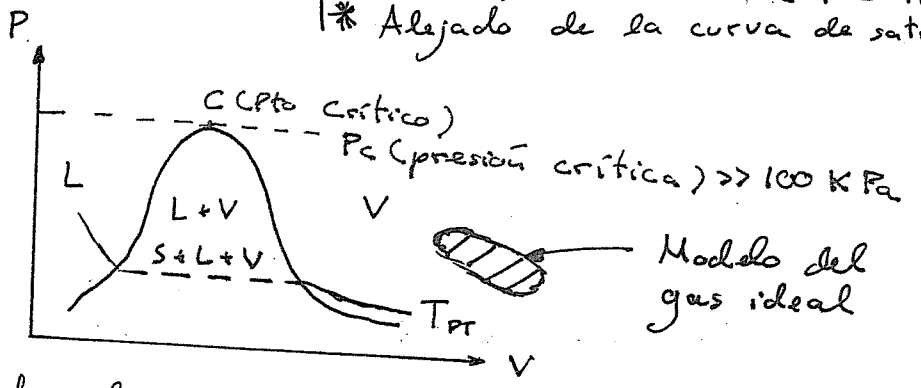
Además, aunque la ***escala de temperaturas de gas ideal***, así concebida, es independiente del tipo de gas utilizado, sin embargo, no es independiente de la naturaleza del gas. El Helio, He, es el gas más útil para la termometría, pues a altas temperaturas no se difunde con el material del depósito que lo contiene, y licua a una temperatura inferior a la de cualquier otro gas, permitiendo la medición de temperaturas más bajas que con cualquier otro gas (se puede medir hasta 0,5 K con $^3$**He** a baja presión).

Con el Segundo Principio de la Termodinámica se definirá una escala absoluta de temperaturas, que será independiente de las propiedades y de la naturaleza de cualquier sustancia particular con la que se trabaje. Se demostrará que, ***en el intervalo de temperaturas en el que se puede utilizar un termómetro de gas a volumen constante, la escala de temperatura de gas ideal y la escala de temperatura absoluta o escala Kelvin, son idénticas***.

Tema 2

## 2.6 - Modelo de Gas ideal

a) Sólo es válido { * A presiones bajas ($p < 200$ KPa) ; * A Temp. Moderadas ($T < 400$ K) ; * Alejado de la curva de saturación L-V



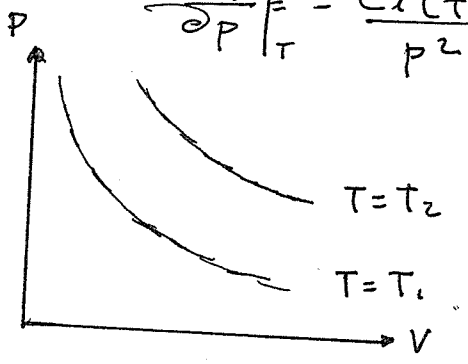

b) Todos los gases en esas condiciones cumplen:

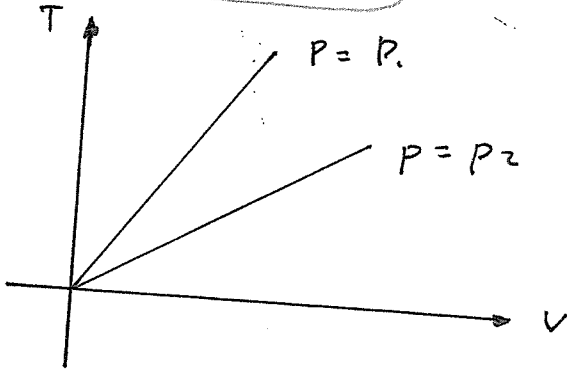
Ley Boyle: $pV = (C_1(T))$

$$\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T = -\frac{C_1(T)}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

Ley de Gay-Lussac: $V = (C_2(p))\,T$

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = C_2(p) = \frac{V}{T}$$




Si $v = v(T, p) \Rightarrow dv = \underbrace{\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p}_{\frac{v}{T}} dT + \underbrace{\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T}_{-\frac{v}{p}} dp \quad \cdot\frac{1}{v}$

$$\longrightarrow \underbrace{\frac{dv}{v}}_{d(\ln v)} = \underbrace{\frac{dT}{T}}_{d(\ln T)} - \underbrace{\frac{dp}{p}}_{d(\ln p)} \longrightarrow \underbrace{d\ln(v) - d\ln\frac{T}{p} = 0}_{d\left(\ln\frac{pv}{T}\right)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \frac{pV}{T} = cte \longrightarrow v = \frac{V}{n} \quad \frac{p\cdot V}{nT} = cte = R = \begin{cases} 0{,}082 \text{ ata}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ 8.314 \ \frac{J}{mol\cdot K} \end{cases}$$

(R: Ley Avogadro)

$$\longrightarrow \boxed{pV = nRT} \quad \frac{m}{n} = M \longrightarrow \boxed{p\bar{V} = m\left(\frac{R}{M}\right)T}$$

$M\left(\frac{kg}{mol}\right)$ es dato

$\frac{R}{M} = R_g$ (R del gas)

Ec. Térmica de Estado

## 2.6.- Gas ideal.

Aunque el gas ideal propiamente dicho es un modelo matemático, históricamente su ecuación de estado térmica se obtuvo por vía empírica, estudiando el comportamiento de los gases reales en el límite de presión infinitamente baja.

### *.- Ecuación de estado térmica.

Para los gases, en estados donde las ***presiones son muy bajas, temperaturas moderadas*** (baja densidad) ***y en la zona alejada de las curvas de vaporización y sublimación,*** el comportamiento de los gases es casi idéntico, según demuestra la experimentación, apoyándose en la Teoría Cinética de los Gases [2], cumpliéndose las leyes:

- ***Ley de Boyle*** **(1662)**: "*Para cada gas, en el límite de presión tendiendo a cero, el producto de la presión por el volumen específico depende sólo de la temperatura empírica*".

$$\lim_{p\to 0}(pv) = C_j(\theta) \neq 0, \qquad (14)$$

donde $C_j(\theta)$ es una función distinta para cada gas **j**. Luego, si $p \to 0$, se cumple $pv = C_j(\theta)$, de modo que se verificará (ver Figura. 4.a):

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{\theta, p\to 0} = -C_j(\theta)/p^2 = -v/p \quad \text{y} \quad \lim_{p\to 0}\rho = \lim_{p\to 0}\frac{p}{C_j(\theta)} = 0 \qquad (15-16)$$

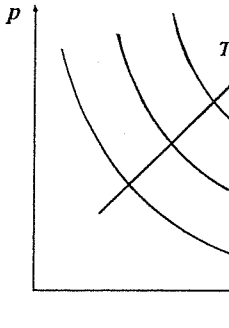



Fig. 4a

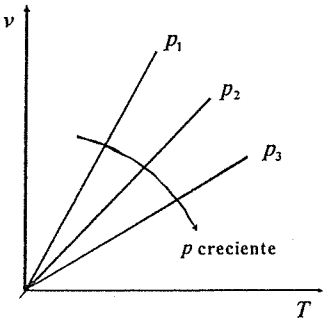



Fig. 4b

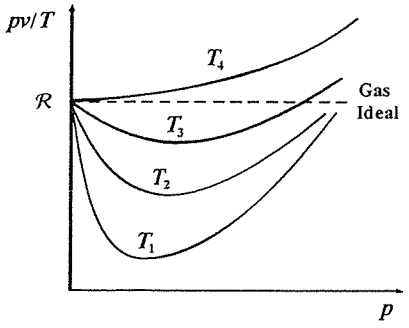



Fig. 4c

- ***Ley de Gay – Lussac*** **(1802)**: "*El coeficiente relativo de incremento de presión (a volumen constante) para una misma variación de temperatura es independiente de la naturaleza del gas, en el límite de presión infinitamente baja*". Es decir, llamando $\theta'$ a una temperatura empírica cualquiera y $\theta_j$ a la temperatura medida con un termómetro de gas **j** a volumen constante,

$$\forall \mathbf{j} \quad \lim_{p_1\to 0}\left(\frac{p_2 - p_1}{p_1}\right)_j = \phi(\theta'_2 - \theta'_1) \quad \Leftrightarrow \quad \lim_{p_1\to 0}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)_j = \psi(\theta'_2 - \theta'_1) \qquad (17)$$

[2] En el comportamiento de gas ideal, $pv = \mathcal{R}T$, la teoría cinética de gases supone que las moléculas no ocupan volumen (o lo que es lo mismo, el volumen que ocupa cada molécula es infinitamente pequeño comparado con el volumen total) y también que las fuerzas intermoleculares (atractivas – repulsivas) entre ellas son despreciables.

Indusbol .com

## 2.7 - Ec. Térmica de Estado Sist. Homogéneos

* $\alpha = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \begin{cases} >0 \\ <0 \\ =0 \end{cases}$ $[K^{-1}]$ Leche vs $H_2O$

* $K_T = \frac{-1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T \geq 0$ $[Pa^{-1}]$ $\leq 0$ (Tema 6)

* $\beta = \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v \quad [K^{-1}]$

* Si $v = v(T, p) \Rightarrow dv = v\alpha\, dT - v K_T\, dp \Rightarrow$

$$\Rightarrow \underbrace{\int \frac{dv}{v}}_{\ln v} = \int \underbrace{\alpha(T,p)}_{\text{Dato}}\, dT - \int \underbrace{K_T(T,p)}_{\text{Dato}}\, dp + cte \rightarrow \boxed{v = v(T,p)}$$

Si identificamos el estado **1** de (17) con el del equilibrio térmico con el agua en su punto triple, serán $p_1 = p_{PT}$ y $\theta'_1 = \theta'_{PT}$, y considerando al estado **2** como un estado cualquiera ($p$, $\theta'$), la expresión (17) adopta la forma:

$$\forall \mathbf{j} \qquad \lim_{p_{PT}\to 0}\left(\frac{p}{p_{PT}}\right)_j = \psi(\theta' - \theta'_{PT}) \tag{18}$$

de modo que, utilizando el concepto de *temperatura de gas ideal* expuesto en el epígrafe anterior, (18) permite deducir

$$\forall \mathbf{j} \qquad T = \lim_{p_{PT}\to 0}\theta_j = \lim_{p_{PT}\to 0} 273{,}16\left(\frac{p}{p_{PT}}\right)_j = \mathbf{273{,}16\ K}\,\psi(\theta' - \theta'_{PT}) \tag{19}$$

donde queda garantizado que $T$ es un función universal de $\theta'$, pues es válida para todo gas termométrico **j**, y por consiguiente es una *temperatura absoluta.*

A partir de (19) y (14) podemos escribir,

$$\lim_{p_{PT}\to 0}\frac{pV}{mT} = \lim_{p_{PT}\to 0}\frac{p_{PT}V}{m\,273{,}16\ \mathrm{K}} = \frac{C_j(273{,}16\ \mathrm{K})}{273{,}16\ \mathrm{K}} = R_j, \tag{20}$$

siendo $R_j$ una constante, pero distinta para cada gas.

- ***Ley de Avogadro* (1811)**: "*Para una misma presión, volumen y temperatura, el número de moles de cualquier gas es el mismo, en el límite de presión nula*". Manteniendo varios gases **j** en depósitos del mismo volumen y a la misma temperatura, con cantidades de masa $m_j$ (todas decrecientes) tales que la presión $p$ sea en todos la misma (y decreciente), de (20) se tiene,

$$\forall \mathbf{j} \qquad \lim_{p\to 0}\frac{pV}{m_j T} = R_j \qquad \Rightarrow \qquad \lim_{p\to 0}\frac{pV}{T} = m_j R_j = n_j M_j R_j \tag{21}$$

siendo $M_j$ la masa por mol. Por tanto, $M_j R_j = \mathcal{R} = \mathbf{0{,}082\ atm\ \ell\ mol^{-1}\ K^{-1}} = \mathbf{8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$ es una ***constante universal*** (su valor se ha obtenido imponiendo que para una gas ideal, a temperatura 273,15 **K** y presión 1 **atm** = 101,325 **kPa**, el volumen de un mol de gas ideal vale $\mathbf{22{,}415\ 10^{-3}\ m^3}$).

La ecuación (21) y, por consiguiente, el valor de $\mathcal{R}$, puede deducirse también experimentalmente a partir de los datos tomados para gases reales. Como éstos sólo se comportan como ideales a presiones bajas y temperaturas moderadas, pueden tomarse datos del cociente ($pv/T$) a presiones finitas para un mol de gas, representarlos en función de la presión $p$, y extrapolarlos para el límite de presión nula, $p \to 0$. Como puede observarse en la gráfica de la figura 4c. (diagrama de Amagat), las curvas isotermas, cuando $p \to 0$, convergen a un punto fijo, que es el mismo para todos los gases, y que vale $\mathbf{8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$.

A la vista de la ecuación (21), si $p$ = **cte.**, se cumple $v = \mathbf{D_j}(p)T$, relación lineal entre $v$ y $T$, donde $D_j(p)$ es una función distinta para cada gas **j** (ver figura.4.b).

Como conclusión, la ***ecuación de estado térmica del modelo gas ideal*** es,

$$\boxed{p\,v = \mathcal{R}T} \qquad (22)$$

donde $\mathcal{R}$ es una constante universal de valor, $\mathcal{R} = \mathbf{0{,}082\ at\ell\ mol^{-1}\ K^{-1} = 8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$.

## 2.7.- Ecuación de estado térmica de un sistema homogéneo.

A partir de ahora se tomará la escala de temperatura del gas ideal para determinar la temperatura de un sistema, por su carácter absoluto.

La ecuación de estado térmica para un ***sistema monocomponente homogéneo***, adopta la forma,

$$T = T(p, v) \qquad \text{ó} \qquad v = v(p, T) \qquad (23)$$

***.- Coeficientes térmicos**:

a) *Coeficiente de expansión isóbaro* (*o de dilatación cúbica*), $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$.

b) *Coeficiente de compresibilidad isotermo*, $\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$.

c) *Coeficiente piezométrico*, $\beta = \left.\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v$ $\xrightarrow{\text{Relación cíclica}}$ $\beta = \frac{\alpha}{p\kappa}$

En Gas ideal

$$\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_p = \frac{V}{T}$$

$$\left.\frac{\partial U}{\partial P}\right|_T = \frac{-V}{P^2}$$

Diferenciando la ecuación de estado térmica expresada en la forma $v = v(p, T)$, es posible expresar las variaciones elementales de volumen en función de los coeficientes $\alpha$ y $\kappa$ en la forma,

$$dv = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T dp = \alpha v\, dT - \kappa v\, dp. \qquad \Rightarrow \qquad dv/v = \alpha(p, T)\, dT - \kappa(p, T) dp \qquad (24)$$

Al ser $d(\mathbf{Ln}\ v)$ diferencial exacta, de la expresión (24) queda garantizado que,

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_p \qquad (25)$$

Indusbol
.com

## 2.8.- Apéndice. Concepto matemático de temperatura empírica.

Por sencillez, pero sin perder generalidad, se supone que se tienen tres sistemas cerrados A, B y C, cuyos estados se fijan con dos variables de estado $(x, y)$.

Si A y C están en equilibrio térmico se cumplirá,

$$F_{AC}(x_A, y_A, x_C, y_C) = 0, \quad \Rightarrow \quad y_C = G_{AC}(x_A, y_A, x_C) \qquad [a]$$

Si B y C están en equilibrio térmico se cumplirá,

$$F_{BC}(x_B, y_B, x_C, y_C) = 0, \quad \Rightarrow \quad y_C = G_{BC}(x_B, y_B, x_C) \qquad [b]$$

Se sabe que cualquier propiedad termodinámica del sistema C, llamémosla por ejemplo $h$, debe poder ser escrita en la forma $h = h(x_C, y_C)$, y atendiendo a los resultados de [a] y [b], se tendrá,

$$h = h\{x_C, G_{AC}(x_A, y_A, x_C)\} = h\{x_C, G_{BC}(x_B, y_B, x_C)\}, \qquad [c]$$

donde la igualdad [c] debe ser cierta para toda propiedad del sistema C y tiene en cuenta el equilibrio térmico de A con C y de B con C. Pero por otro lado, de todas estas propiedades $h$ habrá alguna, llamémosla $\varphi$, que tenga en cuenta que A y B también deben estar en equilibrio térmico, como asegura el Principio Cero, es decir,

$$\varphi\{x_C, G_{AC}(x_A, y_A, x_C)\} = \varphi\{x_C, G_{BC}(x_B, y_B, x_C)\} \quad \Leftrightarrow \quad F_{AB}(x_A, y_A, x_B, y_B) = 0, \qquad [d]$$

y como en [c] no aparece la variable $x_C$, esto obliga a que la función $\varphi$ (propiedad del sistema C) tenga la forma,

$$\varphi\{x_C, G_{AC}(x_A, y_A, x_C)\} = \theta_A(x_A, y_A)\, \eta(x_C) + \xi(x_C),$$

$$\varphi\{x_C, G_{BC}(x_B, y_B, x_C)\} = \theta_B(x_B, y_B)\, \eta(x_C) + \xi(x_C),$$

y de la igualdad [c],

$$\theta = \theta_A(x_A, y_A) = \theta_B(x_B, y_B) = \theta_C(x_C, y_C).$$

Para cada sistema, las propiedades de estado $(x_k, y_k)$ y las funciones $\theta_k$ pueden ser diferentes, pero dichas funciones adoptan el mismo valor numérico $\theta$ en el equilibrio térmico entre los distintos sistemas.

# PRIMER PRINCIPIO

## ASPECTOS DE INTERÉS Y CUESTIONES TIPO

### 1 Trabajo

El trabajo en termodinámica suele ser siempre trabajo mecánico de variación de volumen:

$$W = \int_i^f p_e \, dV$$

Buscaremos por tanto $p_e = p_e(V)$ para poder integrar

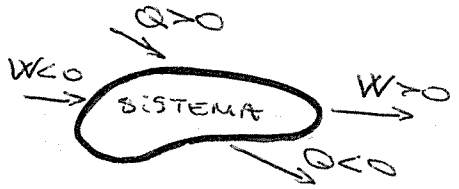
Generalmente $p_e = p_a + (F + F_r)/A$

Otro tipo de trabajo podría ser por deformación elástica $\partial W = -K\delta d\delta$

$\delta = l - l_0$, elongación

### 2 1er principio $\Delta U = Q - W$

Criterio de signos: sistemas friolero y trabajadores




### 3 Energía interna y entalpía

Ecuación calórica $U = U(T, V(T,p))$ para un sist. simple

$U = U(T, x_i)$ " sistemas multiples

Entalpía (en sistemas simples con 1 var. métrica V) $H = H(T,p) = U + p \cdot V$

### 4 Coeficientes calóricos

$u(T,v) \longrightarrow du = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v dT + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T dv$

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

Calor específico isobaro $c_p(T,p) = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p$

Coeficiente energético de compresión isoterma $\lambda_0(T,p) = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T$

Calor específico isócoro $c_v(T,v) = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v$

Coef. energético de expansión isoterma $l_0(T,v) = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T$

$\Rightarrow$ Cumplen Swartz

$$\left.\frac{\partial c_v}{\partial v}\right|_T = \left.\frac{\partial l_0}{\partial T}\right|_v$$

$$\left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial \lambda_0}{\partial T}\right|_p$$

Exponente adiabático $\gamma = c_p / c_v$

## 5 Gas ideal. Ecuación calórica*

$$\left.\begin{array}{l} u^* = u^*(T) \\ h^* = h^*(T) \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{—} \; l_\theta^* = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T = 0 \Rightarrow c_v^* = c_v^*(T) = \frac{du^*}{dT} \\ \text{—} \; \lambda_\theta^* = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T = 0 \Rightarrow c_p^* = c_p^*(T) = \frac{dh^*}{dT} \end{array}$$

$$\Delta U^* = n \int_1^2 c_v(T)\, dT \qquad c_p^* - c_v^* = R$$

$$\Delta H^* = n \int_1^2 c_p(T)\, dT$$

## 6 Sólidos y líquidos incompresibles, calóricamente perfectos

Ecuación de estado térmica $v = cte$ o $\rho = cte$

Ecuaciones calóricas $c_p \approx c_v \approx c = cte$

$$du = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v dT = c_v dT \; ; \; dv = 0$$

$$dh = du + v\,dp = c_v dT + v\,dp = c dT + \frac{dp}{\rho}$$

$$\Delta U = n c \Delta T$$

$$\Delta H = n \left( c \Delta T + \frac{\Delta p}{\rho} \right)$$

# CUESTIONES TEMA 3

Indusbol .com

● JC-Cu1: Para un sistema simple, homogeneo monocomponente obtener

$$c_p = f_1(c_v, \alpha, l_\theta)$$
$$\lambda_\theta = f_2(K_T, l_\theta)$$

① Sabemos que $c_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p \longrightarrow \begin{cases} c_v = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v \\ \alpha = \frac{1}{v}\cdot\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \\ l_\theta = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \end{cases}$

$h = u + pv$

$$c_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_p + p\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \cdot \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p + p\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p$$

$u = u(T, v(p,T))$

$u \lessdot {}^{T}_{v} \lessdot {}^{p}_{T}$

$$c_p = c_v + l_\theta \alpha v + p\alpha v$$

$$\boxed{c_p = c_v + \alpha v(p + l_\theta)}$$

② Sabemos que $\lambda_\theta = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T \longrightarrow \begin{cases} K_T = \frac{-1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T \\ l_\theta = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \end{cases}$

$$\lambda_\theta = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial u}{\partial p}\right|_T + v + p\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \cdot \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T + v + p\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$$

$u = u(T, v(p,T))$

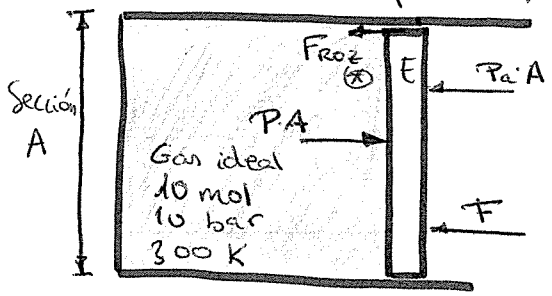
$u \lessdot {}^{T}_{v} \lessdot {}^{p}_{T}$

$$\lambda_\theta = l_\theta(-K_T v) + v + p(-K_T v) \longrightarrow \boxed{\lambda_\theta = v\left[1 - K_T(l_\theta + p)\right]}$$

Indusbol .com

**OJC-W.5**: Expansión isoterma 10 bar → 230 KPa (2,3 bar), r = 0,1 bar

Se pide $W$, $Q$. $C_{sólidos} \to 0$




300 K
1 bar

*$F_{roz} = r \cdot A$

$P_e = P_a + \frac{F}{A}$ } Necesito $P_e(V)$

$W_v = \int_i^f P_e \, dV$

Aplico teorema de la cantidad de movimiento al embolo

$$m_{emb} \frac{\partial^2 x_E}{\partial t^2} = P \cdot A - (A P_a + F) - F_{roz} = 0$$

$\frac{\partial^2 x_E}{\partial t^2} = 0 \to$ proceso cuasiestático

$(A P_a + F) = P_e \cdot A$

$\to P \cdot A - P_e A - r A = 0$, $P_e = P - r$ : entramos en la integral:

$$W_v = \int_i^f (P - r) dV = \int_i^f P \, dV - r \int_i^f dV$$

Tenemos G. ideal, por tanto $P \cdot V = nRT$ y $T_0 = T_1 = T_2 = 300K$

$P = \frac{nRT}{V} \longrightarrow W_v = nRT \int_i^f \frac{dV}{V} - r(V_f - V_i) = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} - r(V_f - V_i)$

$\frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f}$

$V_f - V_i = nRT\left(\frac{1}{P_f} - \frac{1}{P_i}\right)$ } $\to W_v = nRT\left(\ln \frac{P_i}{P_f} - r\left(\frac{1}{P_f} - \frac{1}{P_i}\right)\right) =$

$= 10 \cdot 8{,}314 \cdot 300 \left(\ln\left(\frac{10}{2{,}3}\right) - 0{,}1\left(\frac{1}{2{,}3} - \frac{1}{10}\right)\right)$

$W_v = 35{,}821 \, KJ$

1er principio al sistema:

$\Delta U = Q - W_v$

Por G. ideal: $\Delta U = n C_v^{\circ} (T_2 - T_1) = 0$ por $T_2 = T_1$ } $\Rightarrow$

$\Rightarrow Q = W_v = 35{,}821 \, KJ$

Indusbol .com

○ JC-Cu7 : Gas ideal : $\gamma = 1,4$

Inicial: 20 bar, 650 K $\xrightarrow[\text{politrópica}]{\text{Expansión } K=1,5}$ Final: 200 KPa

Se pide calor específico intercambiado por el sistema ($r = 20$ KPa)

| Estado inicial | Estado final |
|---|---|
| $P_1 = 20$ bar | $P_2 = 200$ KPa $= 2$ bar |
| $T_1 = 650$ K | $T_2 = ??$ |

NOTA Expansión politrópica

$P_1 V_1^K = P_2 V_2^K$

SIEMPRE CUASIESTÁTICO

Vamos a definir perfectamente los estados inicial y final para luego aplicar el 1er principio al sistema

Por ser Gas Ideal se cumple la Ley de Boyle → $P\frac{V}{T} = cte$

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}, \quad T_2 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1} = \frac{P_2 \cdot \sqrt[K]{10} \cdot V_1 T_1}{P_1 V_1} = 301,7 \text{ K}$$

$$P_1 V_1^K = P_2 V_2^K, \quad V_2 = \sqrt[K]{\frac{P_1}{P_2}} V_1 = \sqrt[K]{10} \cdot V_1$$

Aplico 1er principio al gas: $\Delta U = Q - W \rightarrow Q = \Delta U + W$ y se pide $q = \frac{Q}{n}$

$$W = \int_1^2 P_e \, dV \overset{\text{cuasiestat.}}{=} \int_1^2 (P - r)\, dV = \int_1^2 P \, dV - r \int_1^2 dV = P_1 V_1^K \int_1^2 \frac{1}{V^K} dV - r\Delta V =$$

$$= P_1 V_1^K \left. \frac{V^{-K+1}}{-K+1} \right|_1^2 - r(V_2 - V_1) = \frac{P_1 V_1^K}{-K+1} \left( V_2^{-K+1} - V_1^{-K+1} \right) - r(V_2 - V_1) =$$

$$= \underbrace{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}_{nR(T_2 - T_1)} \frac{1}{-K+1} - r \underbrace{(V_2 - V_1)}_{nR\left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1}\right)}$$

Por G I

$$\Delta U \overset{\downarrow}{=} n C_v^* (T_2 - T_1) = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\left.\begin{array}{l} C_p^* - C_v^* = R \\ C_p^* = \gamma C_v^* \end{array}\right\} \longrightarrow C_v^* (\gamma - 1) = R$$

Por dato

$$q = \frac{Q}{n} = \frac{\Delta U + W}{n} = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) - \frac{1}{K-1} R (T_2 - T_1) - R \left( \frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1} \right) r$$

$$q = \frac{8,314}{1,4 - 1}(301,7 - 650) - \frac{1}{1,5-1} 8,314 (301,7 - 650) - 8,314 \left( \frac{301,7}{200\,10^3} - \frac{650}{20\,10^3} \right)$$

$$\boxed{q = -1644,7 \text{ J/mol}}$$

Industbol .com

JC
Ingeniería, Arquitectura,
Formación Técnica.

# Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

# Termodinámica I

## (TEMA 3) PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA


Pág.

3.1.-CONCEPTO DE TRABAJO MECÁNICO Y TERMODINÁMICO.

* .- Concepto de trabajo mecánico y Termodinámico. 1
3.1.1.- Criterio fundamental. 2
3.1.2.- Criterio de signos. 2
3.1.3.- Clasificación de las fuerzas. 2-3
3.1.4.- Trabajo mecánico de variación del volumen. 3-4
3.1.5.- Generalización del trabajo. 4-5

3.2.- PRIMER PRINCIPIO PARA SISTEMAS CERRADOS.

3.2.1.- Expresión axiomática del Primer Principio. 5
3.2.2.- Concepto axiomático de calor. Enunciado del Primer Principio. 6

3.3.- ENERGÍA INTERNA Y ENTALPÍA.

*.- Definición de las ecuaciones de estado calóricas. 6

3.4.- COEFICIENTES CALÓRICOS. 7

3.5.- ECUACIÓN DE ESTADO CALÓRICA DEL GAS IDEAL. 7-8

3.6.- SÓLIDOS Y LÍQUIDOS INCOMPRESIBLES, CALORÍFICAMENTE PERFECTOS. 8

3.7.- APÉNDICE.

3.7.1.- Evaluación del trabajo en la superficie de contacto. 9-10
3.7.2.- Ecuación de la energía mecánica para un sistema deformable. 10-11


Oscar Sanz.

# Tema 3: Primer principio de la Termodinámica

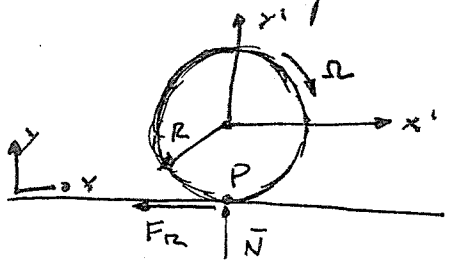
## 3.1- Concepto de Trabajo:

**A** Trabajo mecánico:

$$\delta W = \bar{F} d\bar{r} = \bar{F} \cdot \bar{v}\, dt$$

↑ v reservada para $v = \frac{1}{\rho}$ en termo

* Para tener trabajo necesito $\bar{F} \neq 0$ y $d\bar{r} \neq 0$ (respecto de cierto sistema de referencia).

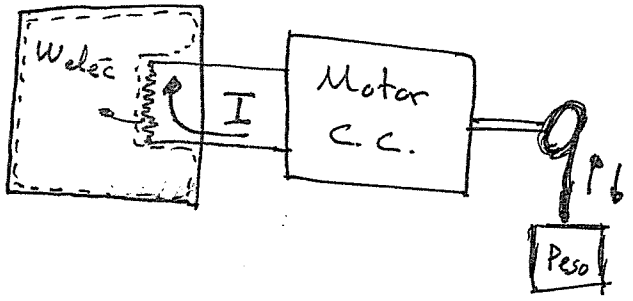



$$\bar{v}^P = 0 \qquad \bar{v}^P = -\Omega \cdot R\, \bar{j}'$$

* $W_{a-b} = \int_a^b \bar{F} d\bar{r}$ ⟵ { Depende de estado inicial y final y "Camino" entre a y b

↳ En general, W no es prop. termodinámica

**B** Trabajo termodinámico



Industrial .com



## 3.1.- Concepto de trabajo mecánico y termodinámico.

Desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, el ***trabajo mecánico***, se define como el producto escalar de la fuerza por el desplazamiento de su punto de aplicación,

$$\delta W = \bar{F} \cdot d\bar{r} = \bar{F} \cdot \bar{\omega}\, dt, \tag{3.1a}$$

El trabajo realizado al recorrer la trayectoria a – b viene dado por,

$$W_{a\text{-}b} = \int_a^b \bar{F} \cdot d\bar{r} = \int_a^b \bar{F} \cdot \bar{\omega}\, dt, \tag{3.1b}$$

donde debe tenerse precaución a la hora de calcular la verdadera velocidad del punto de aplicación de la fuerza.

- ***Sólo hay trabajo si hay desplazamiento del punto de aplicación de la fuerza.***
- ***El trabajo, en general, depende de los estados mecánicos inicial y final, y del camino que los une, por lo que no es una propiedad del sistema.*** En el caso particular de que $\bar{F} \cdot d\bar{r}$ sea una diferencial exacta, $W_{ab}$ es independiente del proceso y sólo depende de los estados inicial y final.
- ***El trabajo es una magnitud que depende del sistema de referencia en el que se evalúa el desplazamiento.***

De manera análoga al trabajo mecánico, dependiendo del tipo de fuerza, se podrá hablar de ***trabajo eléctrico***, ***magnético***, etc. Por ejemplo (ver figuras 1a y 1b), considérese el trabajo eléctrico comunicado a una resistencia eléctrica colocada en el interior de un recipiente lleno de un fluido, según se muestra en la figura 1a. Si el recipiente original se sustituyera por un motor eléctrico, se obtendría la configuración de la figura 1b. Se observa que con esta última configuración, y debido al paso de la corriente eléctrica, se conseguiría elevar un peso, ya que el motor puede hacer girar un eje en el que esté colgado, por medio de un cable inextensible, dicho peso.

Es debido a este tipo de interacciones por lo que es más adecuada en Termodinámica la definición de trabajo propuesta por la bibliografía anglosajona (Gibbs, 1876):

***Se denomina trabajo, a la interacción entre un sistema y su entorno tal que, cuando es realizada por el sistema, su único efecto sobre el entorno podría reducirse exclusivamente a la elevación de un peso*** [1].

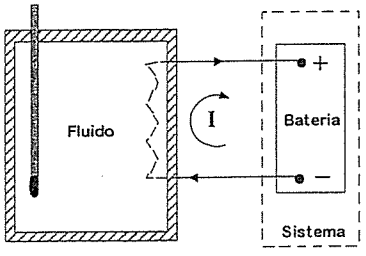



Fig. 1a.

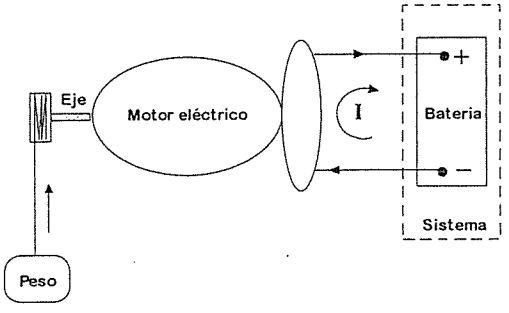



Fig. 1b.

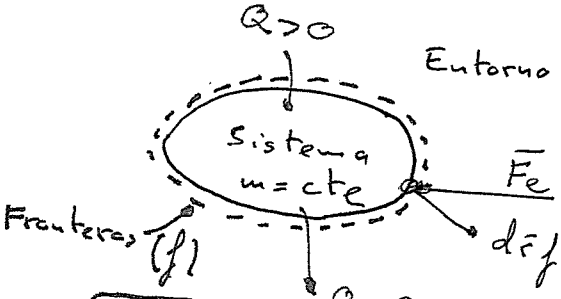
[1] Hay que resaltar que se dice "***podría haber sido***", lo cual significa que, en realidad, no tiene por qué darse la elevación de un peso.

Indusbol .com

## 3.1.1- Criterio fundamental:

En termodinámica **sólo** se contabiliza como trabajo el de los $\bar{F}_{ext}$ (fuerzas exteriores) que realiza el entorno sobre las fronteras del sistema.

## 3.1.2- Criterio de signos



"Sistemas griegos trabajadores"

$$\delta W = -\bar{F}_e \cdot d\bar{r}_f$$

- $>0$, si nos desplazamos "contra" $\bar{F}_e$
- $<0$, si " " "a favor" de $\bar{F}_e$

### 3.1.1.- Criterio fundamental.

En Termodinámica nos fijamos en el trabajo que el sistema intercambia con su entorno, ***observando siempre al sistema desde su entorno***, y ***considerando solamente el trabajo de las fuerzas exteriores que actúan sobre las fronteras del sistema.*** La dinámica interna al sistema ***no*** genera trabajo en el sentido termodinámico, es decir, las fuerzas cuyo punto de aplicación está dentro del sistema y que mueven partes interiores, o los subsistemas que cambian de lugar dentro del sistema, ***no*** realizan trabajo termodinámico.

### 3.1.2.- Convenio de signos.

De forma arbitraria y por convenio se utilizará el siguiente criterio de signos (ver figura 2):

- $Q > 0$, si lo recibe el sistema de su entorno; $Q < 0$, si lo cede el sistema a su entorno
- $W > 0$, si lo realiza el sistema contra la fuerza exterior, $\vec{F}_e$.
- $W < 0$, si lo realiza el exterior sobre el sistema, a favor de la fuerza exterior, $\vec{F}_e$.

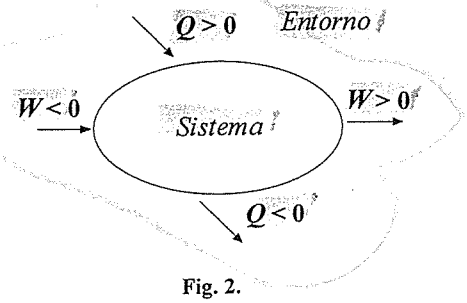



**Fig. 2.**

Asumiendo este criterio de signos, se tiene:

$$\delta W = -\vec{F}_e \cdot d\vec{r}_f = -\vec{F}_e \cdot \vec{\omega}_f \, dt \qquad (3.1c)$$

siendo $d\vec{r}_f = \vec{\omega}_f \, dt$ el desplazamiento del punto de aplicación, sobre la frontera, de la fuerza exterior $\vec{F}_e$.

### 3.1.3.- Clasificación de las fuerzas.

*.- Según el lugar de aplicación:

- ***Fuerzas exteriores***: Actúan desde el entorno sobre las fronteras o contornos del sistema.
- ***Fuerzas interiores***: Actúan en el interior del sistema:

*.- Según su naturaleza:

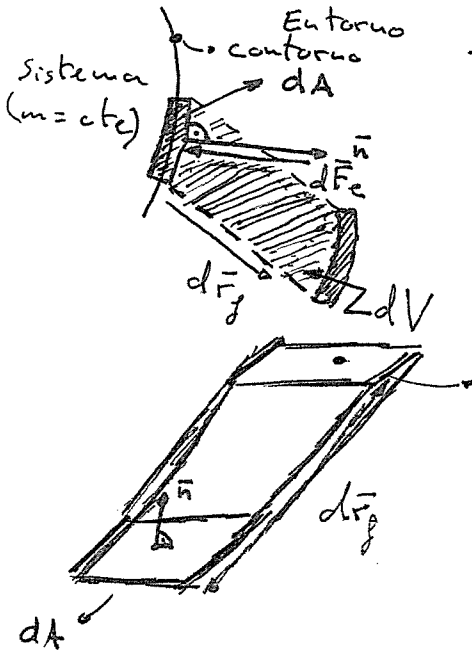
- ***Fuerzas de superficie***: Fuerzas de contacto con el contorno del sistema.
  - Fuerzas normales o tangenciales que dan origen a ***trabajo conservativo***.
  - Fuerzas tangenciales que dan origen a ***trabajo disipativo***.
- ***Fuerzas de volumen***: Fuerzas originadas por campos de fuerzas a distancia, o inerciales en un sistema de referencia no inercial (en general dependen de la masa, de la carga eléctrica o magnética, o del tipo de aceleración).

Indusbol .com

## 3.1.4 - Trabajo mecánico de variación de volumen (Pág. 3)

*Es el trabajo del sistema contra una presión exterior, uniforme, $p_e$

* $d\bar{A} = dA \cdot \bar{n}$ ; $d\bar{F}_e = -p_e\, d\bar{A} = -p_e\, dA \cdot \bar{n}$




* $\delta W = -\left(-p_e \overbrace{dA \cdot \bar{n}}^{(*)\, dV_{sist}}\right) d\bar{r}_j = p_e\, dV$

$$W_{1 \to 2} = \int_1^2 \overbrace{p_e(\bar{V})}^{??}\, dV$$




Indica en terno Trabajo mecánico

(*) $\begin{cases} d\bar{r}_j \cdot \bar{n} = \text{"Altura del prisma"} \\ (d\bar{r}_j \cdot \bar{n}) \times d\bar{A} = \text{"Volumen del prisma"} \end{cases}$

### 3.1.4.- Trabajo mecánico de variación del volumen.

El trabajo mecánico que con más frecuencia nos va a interesar será el de una presión exterior uniforme actuando sobre el contorno del sistema, $p_e$. La fuerza elemental que actúa sobre un elemento diferencial de superficie $d\vec{A} = dA\,\vec{n}$, puede ser escrita en la forma, $d\vec{F}_e = -p_e d\vec{A} = -p_e\, dA\,\vec{n}$ (ver figura 3), y si durante el proceso el elemento de superficie $d\vec{A}$ realiza un desplazamiento $d\vec{r}_f$, ***el trabajo realizado por el sistema*** será,

$$\delta W = -\vec{F}_e \cdot d\vec{r}_f = p_e d\vec{A} \cdot d\vec{r}_f = p_e\, dV, \qquad (3.2)$$

donde $dV$ es el volumen barrido por el elemento $d\vec{A}$ al desplazarse éste un $d\vec{r}_f$ ***hacia el exterior***, cuando el sistema se expande.

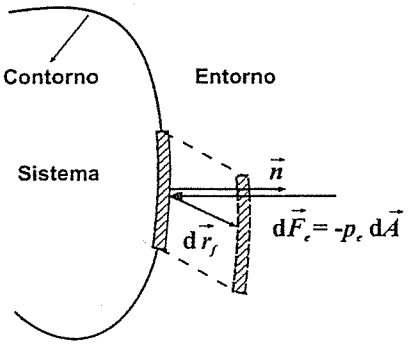


Fig. 3.

El trabajo realizado por el sistema durante un proceso entre los estados inicial ***i*** y final ***f*** será,

$$W = \int_i^f p_e\, dV, \qquad (3.3)$$

Para realizar la integral (3.3) es preciso conocer la relación $p_e = p_e(V)$, lo cual no suele suceder en un caso general. Sólo en casos muy simplificados se puede relacionar $p_e$ con la presión del sistema, $p$, y ésta con $V$ mediante la ecuación de estado térmica, para tener $p_e = f[p(V)]$.

Un caso típico que se presenta es el trabajo de compresión o expansión sobre un gas contenido en un cilindro inmóvil (ver figura 4) limitado por un émbolo de área $A$. El émbolo recibe una fuerza de rozamiento $F_r$ por desplazamiento relativo con el cilindro, dispone de un vástago para transmisión de esfuerzos, y siempre está sometido a la presión atmosférica, $p_a$.

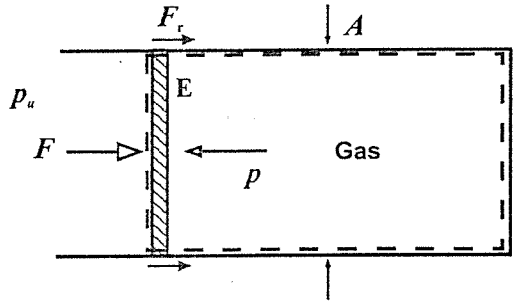


Fig. 4.

Tomando como sistema al conjunto gas – émbolo, el valor de $p_e$ viene dado por, $p_e = p_a + (F + F_r)/A$.

*.- Proceso cuasiestático sin rozamiento.

Al ser $F_r/A = r = 0$, y ser un proceso ***cuasiestático***, habrá equilibrio de fuerzas sobre el émbolo en todo instante, de modo que, en primera aproximación, $p \approx p_e = p_a + F/A$, pudiendo expresar el trabajo (3.3) mediante

$$\delta W = p_e\, dV = p\, dV, \qquad \Rightarrow \qquad W = \int_i^f p\, dV \qquad (3.4)$$

Indusbol .com

## 3.1.5 - Trabajo generalizado

Cualquier otra forma de W que no sea $W_v$ (trabajo de variación de volumen) se podría expresar:

$$\delta W = \sum_i (y_{ext})_i (d\chi)_i$$

$\delta W$ = $\delta W_v$ + Fuerza generalizada + Desplazamiento generalizado. variable métrica de configuración

Caso particular → $\delta W_{MUELLE}$ → $\delta W_{Muelle} = -k\,\delta d\chi$

Es preciso conocer $p = p\ (V)$ para realizar la integral. Como es cuasiestático, la propiedades termodinámicas están definidas en todo instante, pudiendo representar el proceso en un diagrama $p - V$, siendo $W$ el área bajo la curva (ver figura 5a).

*.- Proceso no estático sin rozamiento.

Al ser $F_r/A = r = 0$, será $p_e = p_a + F/A$, pero al ser ***no estático*** el proceso, $p \neq p_e$, de modo que el trabajo viene dado por la expresión (3.3),

$$\eth W = p_e\, dV, \qquad \Rightarrow \qquad W = \int_i^f p_e\, dV \tag{3.3}$$

No es posible expresar $p_e$ en función de las propiedades del gas, pues al ser un proceso no estático, no están definidas las propiedades termodinámicas en todo instante, en concreto la presión, sino sólo en los estados inicial y final, no pudiendo representar el proceso en un diagrama $p - V$ (se representarán con una línea a trazo discontinua con el único fin de indicar los estados inicial y final, ver figura 5b).

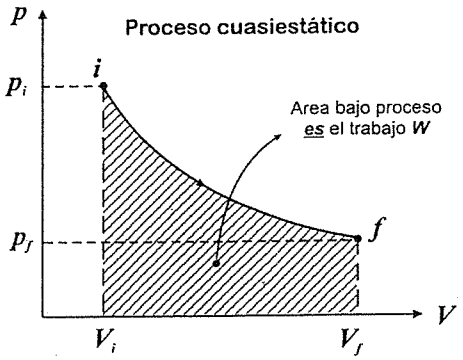


Fig. 5a.

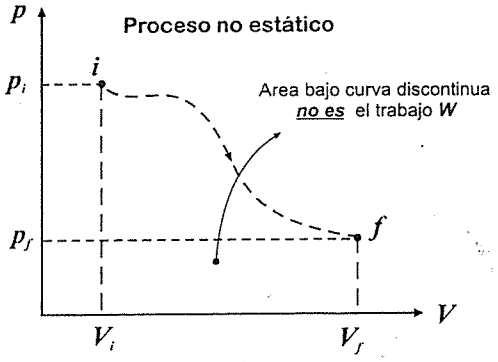


Fig. 5b.

### 3.1.5.- Generalización del trabajo.

Además del trabajo por variación del volumen, hay otros tipos de trabajo, pues el sistema puede interaccionar con su entorno eléctrica y/o magnéticamente, intercambiar trabajo a través de un eje de rotación, efectos de tensión superficial, etc.

En general, la fuerza se puede expresar mediante una ***variable intensiva***, $y_{ex}$ (distinta de la presión exterior equivalente), llamada ***fuerza generalizada***, que opera a un nivel microscópico, no siendo posible su medición, sino que sólo cabe medir su trabajo o identificarlo con su efecto energético sobre el sistema donde interacciona, teniéndose:

$$\eth W = y_{ex}\, dX \tag{3.5}$$

siendo $dX$ el ***desplazamiento generalizado o variable de configuración*** (***variable extensiva***).

En sistemas con más de una variable métrica, se tendrá:

$$\eth W = \sum_{i=1}^{n} (y_{ex})_i\, dX_i \,. \tag{3.6}$$

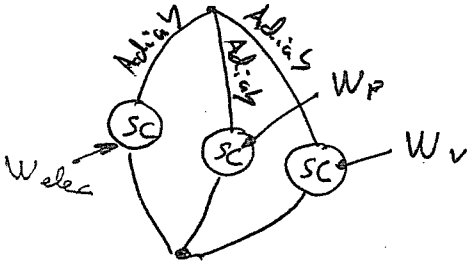
Como ejemplos más significativos de formas de trabajo no coincidentes con "trabajo por variación de volumen", se tienen:

# 3.2 - 1er Principio de la Termodinámica para sist. cerrados

**A** Proceso adiabático: Aquel en el que las interacciones energéticas entre sistema y su entorno cumplen la def. de trabajo (mecánica o termodinámico).

**B** Expresión axiomática: (del 1er Ppio)

i ≡ Estado inicial




f ≡ Estado final

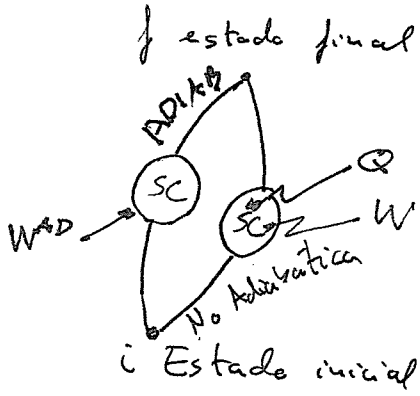
$$-W_{elec} = -W_P = -W_V = -W^{AD} = \Delta[\text{Prop. termo}]$$

(AD: Adiabática)

u: Energía interna

$$\Delta u = u_f - u_i$$

**C** Concepción axiomática de calor. Enunciado del 1er Ppio.




* $-W^{AD} = u_f - u_i$ Como $-W \neq u_f - u_i$; $u_f - u_i - (-W) \neq 0 \rightarrow$

* $-W \neq u_f - u_i \rightsquigarrow Q = (u_f - u_i) - (-W) = \Delta u + W$

Conclusión: $\boxed{Q - W = \Delta u = u_f - u_i}$

| SISTEMA | TRABAJO REVERSIBLE | OBSERVACIONES |
|---|---|---|
| *Trabajo eléctrico* | $\delta W = -\epsilon\, dQ_e$ | $\epsilon$, fuerza electromotriz o d.d.p. a la que se intercambia $Q_e$.<br>$Q_e$, carga eléctrica. |
| Tensión superficial | $\delta W = -\sigma\, dA$ | $\sigma$, tensión superficial.<br>$A$, área. |
| *Deformación elástica* | $\delta W = -k\delta\, d\delta$ | $k$, cte. elástica.<br>$\delta = (L - L_0)$, elongación. |
| *Componente químico* | $\delta W = \mu\, dn$ | $\mu$, potencial químico.<br>$n$, n° de moles. |
| *Trabajo de eje motriz* | $\delta W = M\, d\theta$ | $M$, momento torsor o de un par de fuerzas.<br>$\theta$, ángulo de giro. |

### 3.2.- Primer principio para sistemas cerrados.

Se define *proceso adiabático* como aquel en el que, *"para llevar un sistema desde un estado a otro, sólo existen interacciones energéticas en forma de trabajo a través de las fronteras del sistema"*, es decir, *es todo proceso sufrido por un sistema cuyos contornos son adiabáticos.*

#### 3.2.1.- Expresión axiomática del Primer Principio.

Se pueden utilizar muchos procesos adiabáticos distintos para unir dos estados de equilibrio determinados [2]. La experiencia demuestra [3] que la cuantía de trabajo adiabático comunicado al sistema en cualquiera de dichos procesos, mientras sean adiabáticos, es la misma, lo que nos permite afirmar que el valor del trabajo neto comunicado a un sistema cerrado en un proceso adiabático entre dos estados de equilibrio depende sólo de los estados inicial y final y no de cómo se haya llevado a cabo el proceso. A partir de esta evidencia experimental, se enuncia el *Primer Principio* (Clausius, 1850) diciendo:

> ***El trabajo desarrollado por un sistema cerrado en reposo, en cualquier proceso adiabático, coincide con la variación de una función de estado que llamaremos energía interna U, continua y derivable.***

Por tanto, se puede escribir,

$$-\delta W^{AD} = dU \quad \Rightarrow \quad -W^{AD} = \Delta U = U_2 - U_1 \tag{3.7}$$

donde el signo negativo " – "se debe al criterio de signos adoptado para el trabajo.

---

[2] Supongamos por ejemplo la evolución de un sistema cerrado, con fronteras adiabáticas, que evoluciona entre dos estados de equilibrio definidos, 1 y 2. Esta evolución puede llevarse a cabo entre dichos estados de equilibrio, bien comunicando trabajo adiabático mecánico (mediante rueda de paletas), bien comunicando trabajo adiabático eléctrico (mediante resistencia eléctrica), o bien una combinación simultánea de ambos modos de trabajo adiabático.

[3] Introducción histórica.

La base experimental de la formulación del Primer Principio se encuentra en las *experiencias* de Mayer (1842), Holtzmann y Joule (1845), *con procesos cíclicos*, en los que se aporta trabajo en una parte del ciclo, $W_{1\text{-}2}$, sin intercambio de calor para, a continuación, volver al estado inicial liberando calor, $Q_{2\text{-}1}$, sin intercambio de trabajo. Las conclusiones fueron:

- ***Interconvertibilidad de calor y trabajo***: Dos formas diferentes de intercambio de la magnitud física energía entre sistema y entorno, de modo que $[W_{1\text{-}2}/Q_{1\text{-}2}] = 4{,}1868\ \text{J cal}^{-1}$, ***constante universal*** (no depende de la naturaleza del sistema) llamada "*Equivalente mecánica del calor*".
- El trabajo intercambiado en cualquier proceso adiabático, $W^{AD}$, es el mismo cualesquiera que sean los estados $\alpha$ intermedios entre un estado inicial (1) y otro final (2), es decir, $W^{AD}(1,2) = W^{AD}(1, \alpha, 2)\ \forall\alpha$.

Indusbol .com

## 3.3 - Energía interna y entalpía

**A** A la ec. $U = U(T, \overline{X_i}) \Rightarrow$ Ec. Calórica de estado.
Para sistemas simples, con un único desplazamiento generalizado (una única variable métrica) que sea $\overline{X_i} = V \Rightarrow \boxed{U = U(T, V)}$

**B** Para sistemas simples con una única variable métrica, $\overline{X_i} = V$, se llama Entalpía $\equiv H = U + PV$ y a $\boxed{H = H(T, P)}$ Ec. calórica de estado conjugada de $U = U(T, V)$

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T dV$$

lo

$c_V(T, V)$

Si $U = U(T, V)$

si $h = h[T, P] \rightarrow dh = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_P dT + \left.\frac{\partial h}{\partial P}\right|_T dP$

$c_P$ $\lambda_\alpha$

### 3.2.2.- Concepto axiomático de calor. Enunciado del Primer Principio.

La energía interna es una propiedad termodinámica, y por tanto, su variación es la misma para dos procesos, uno adiabático y otro no adiabático, ambos entre los mismos estados inicial y final de equilibrio, luego la interacción neta a través de la frontera del sistema debe ser también la misma. ***A la interacción energética a través de la frontera del sistema, en un proceso no adiabático, distinta a la de trabajo, y que contribuye a la variación de la energía interna del sistema se le llama interacción térmica o calor, $Q$, y es igual a la variación de la energía interna del sistema más el trabajo intercambiado por el sistema con su entorno durante el proceso.***

Así, para cada proceso no adiabático se verificará:

$$\boxed{\delta Q = dU + \delta W} \quad \Rightarrow \quad \boxed{Q = (U_2 - U_1) + W}. \tag{3.8}$$

Esta es la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados:

> ***Todo sistema cerrado en reposo posee una variable de estado llamada energía interna, $U$, tal que en todo proceso su variación es igual a la suma algebraica del calor y del trabajo intercambiados por el sistema con su entorno.***

*.- Consideraciones adicionales:

1. ***Calor y trabajo*** son formas de energía en tránsito entre sistema y entorno. Son ***funciones de línea*** y en procesos elementales, formas diferenciales, pero no diferenciales exactas.

2. ***En todo sistema aislado se verificará que*** $U_{sist} = \text{cte}$.

3. Establecer una escala de valores para $U$ exige definir un ***estado de referencia***, en el que se le asigna valor nulo a $U$.

4. En procesos de trabajo nulo, $W = 0$, se verificará, $(U_2 - U_1) = Q(1,2) = Q(1, \alpha, 2)$, $\forall \alpha$, luego el calor intercambiado por el sistema con su entorno, es el mismo cualesquiera que sean los estados $\alpha$ intermedios entre un estado inicial (1) y otro final (2).

5. La ***energía interna*** es una función o variable de estado que ***es aditiva y extensiva***, es decir, depende de la masa o cantidad de sustancia del sistema, y se puede calcular como suma de las energías internas de cada una de las partes en las que deseemos subdividir el sistema.

### 3.3.- Energía interna y entalpía.

La ecuación $U = U(T, X_i)$ se llama ***ecuación de estado calórica*** del sistema, función de la temperatura absoluta y de las variables métricas $X_i$ del sistema. Esta función se supone que ***es unívoca, continua y diferenciable***. ***Para un sistema simple, con una única variable métrica que sea el volumen***, $X_i = V$, la ecuación de estado calórica ***es*** $U = U(T, V)$.

Se define ***entalpía***, $H$, ***para un sistema simple con una única variable métrica que sea el volumen***, $X_i = V$, como $H = U + pV$, donde $H = H(T, p)$ se llama ***ecuación de estado calórica conjugada*** de la ecuación $U = U(T, V)$. ***La entalpía*** también ***es aditiva y extensiva***, al serlo tanto $U$ como $V$.

## 3.4 - Coeficientes adiabáticos

$\frac{U}{n} = u \ [J/mol]$ $\qquad c_v(T,v)$

- Si $u = u(T,v) \rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\Big|_v\right) dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\Big|_T\right) dv$ $\qquad l_\theta(T,v)$

$\frac{H}{n} = h \ [J/mol]$

- Si $h = h(T,p) \rightarrow dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\Big|_p\right) dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\Big|_T\right) dp$

$c_p(T,p)$ $\qquad \lambda_\theta(T,p)$

$n \cdot c_v = C_v \equiv$ Capacidad calorífica a Volumen constante

$n \cdot c_p = C_p \equiv$ Capacidad calorífica a presión constante

a) Como $u$ y $h$ son prop. termodinámicas:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\underbrace{\frac{\partial u}{\partial T}\Big|_v}_{c_v}\right)\Big|_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\underbrace{\frac{\partial u}{\partial v}\Big|_T}_{l_\theta}\right\}_v \rightarrow \boxed{\frac{\partial c_v}{\partial v}\Big|_T = \frac{\partial l_\theta}{\partial T}\Big|_v}$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\underbrace{\frac{\partial h}{\partial T}\Big|_p}_{c_p}\right)\Big|_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\underbrace{\frac{\partial h}{\partial p}\Big|_T}_{\lambda_\theta}\right\}_p \rightarrow \boxed{\frac{\partial c_p}{\partial p}\Big|_T = \frac{\partial \lambda_\theta}{\partial T}\Big|_p}$$

## 3.5 - Ec. calórica de estado para el gas ideal

$$v = \frac{RT}{p}$$

(A) En tema 5 se verá:

*: prop. termo. Gas Ideal

$$\frac{\partial h}{\partial p}\Big|_T = \lambda_\theta = \left\{v - T\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p\right\}_{Ideal} = 0 \rightarrow h^* = h^*(T) \rightarrow$$

$$\rightarrow c_p^* = \frac{\partial h^*}{\partial T}\Big|_p = \frac{dh^*}{dt} = c_p^*(T)$$

$$\frac{\partial u}{\partial v}\Big|_T = l_\theta = \left\{T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_v - p\right\}_{Ideal} = 0 \rightarrow u^* = u^*(T) \rightarrow$$

$$\rightarrow c_v^* = \frac{\partial u^*}{\partial T}\Big|_v = \frac{du^*}{dT} = c_v^*(T)$$

### 3.4.- Coeficientes calóricos.

Como $U$ y $H$ son ***aditivas, continuas y derivables***, podemos diferenciar sus variables específicas. Así:

$$\text{.- } U/n = u = u(T, v) \quad \Rightarrow \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \tag{3.9a}$$

$$\text{.- } H/n = h = h(T, p) \quad \Rightarrow \quad dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \tag{3.9b}$$

$H = U + pV$

donde, por definición, se llaman:

$$\underline{\textit{Calor específico isócoro}}: c_v(T, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \Rightarrow \quad C_v = nc_v \quad \textit{Capacidad calorífica isócora} \tag{3.10}$$

$$\underline{\textit{Calor específico isóbaro}}: c_p(T, p) = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \quad C_p = nc_p \quad \textit{Capacidad calorífica isóbara} \tag{3.11}$$

$$\underline{\textit{Coeficiente energético de expansión isoterma}}: \ell_\theta(T, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \tag{3.12}$$

$$\underline{\textit{Coeficiente energético de compresión isoterma}}: \lambda_\theta(T, p) = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \tag{3.13}$$

$$\underline{\textit{Exponente adiabático}}: \gamma = c_p / c_v \tag{3.14}$$

Como $u$ y $h$ son funciones de estado, $du$ y $dh$, son diferenciales exactas, de modo que verifican el teorema de Schwarz de igualdad de derivadas cruzadas, de modo que:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \ell_\theta}{\partial T}\right)_v \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \lambda_\theta}{\partial T}\right)_p \tag{3.15 – 3.16}$$

Cálculo de $c_p = f_1(c_v, \ell_\theta)$ y $\lambda_\theta = f_2(c_v, \ell_\theta)$.

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_p + p\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p + p\alpha v = c_v + \alpha v\,(p + \ell_\theta). \tag{3.19}$$

$$\lambda_\theta = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \left.\frac{\partial u}{\partial p}\right|_T + v + p\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T + v - vp\kappa_T = v\,[1 - \kappa_T(p + \ell_\theta)]. \tag{3.18}$$

### 3.5.- Ecuación de estado calórica del gas ideal.

El modelo de gas ideal está definido por la ***ecuación de estado térmica***, $pv^* = \mathcal{R}T$ (en adelante se identificará mediante un superíndice * el estado de gas ideal), y debe ser completado por las ***ecuaciones de estado calóricas*** $u^* = u^*(T)$ ó $h^* = h^*(T)$, pues, como será demostrado en capítulos posteriores, para un gas ideal se cumple que:

$$(\ell_\theta)_{ideal} = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_{T,ideal} = 0 \quad \text{y} \quad (\lambda_\theta)_{ideal} = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_{T,ideal} = 0$$

(B) $du^* = c_v^*(T)\,dT \longrightarrow u_2^* - u_1^* = \int_1^2 c_v^*(T)\,dT = c_v^*(T_2 - T_1)$

$dh^* = c_p^*(T)\,dT \xrightarrow{\int_1^2} h_2^* - h_1^* = \int_1^2 c_p^*(T)\,dT = c_p^*(T_2 - T_1)$

$h^*$ en J/mol

Calorífico perfecto: $c_p^* = cte$ y $c_v^* = cte$

(C) En Tema 5:

C.1) Def: $\boxed{\gamma = \frac{c_p}{c_v}}$

C.2) $c_p - c_v = T \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v \xrightarrow{\text{Gas ideal}} \boxed{c_p^* - c_v^* = R}$

Nota: $u^* - u^*_{ref} = \int_{T_{ref}}^{T} c_v^*(T)\,dT \longrightarrow u^*(T) = \int_0^T c_v^*(T)\,dT =$

$u^*_{ref} = 0$ (J/mol) $T_{ref}$ 0K

¡ojo! Nos pueden dar $u^*_{ref} \neq 0$ $T \neq 0K$

$u^*(T) = c_v^* \cdot T$

3.6 - Sólidos y líquidos, incompresibles, caloríficos perfectos

* Incompresible: $v = \frac{1}{\rho} = cte \Rightarrow c_p = c_v = c$ ojo incompresible $\not\Rightarrow \rho = 0$

* Al ser $v = cte \Rightarrow du = c(T)\,dT \longrightarrow u_2 - u_1 = \int_1^2 c(T)\,dT \longrightarrow$

Calorífico perfecto $c(T) = cte$ $\longrightarrow \boxed{u_2 - u_1 = c(T_2 - T_1)}$ J/mol

* $h_2 - h_1 = \Delta(u + p\underbrace{v}_{\frac{1}{\rho}cte}) = (u_2 - u_1) + \frac{(p_2 - p_1)}{\rho} \longrightarrow$

$\longrightarrow \boxed{h_2 - h_1 = c(T_2 - T_1) + \frac{(p_2 - p_1)}{\rho}}$ J/mol

* Nota: n.c = C, capacidad calorífica

Como ***consecuencias inmediatas*** de las ecuaciones anteriores, particularizadas ***para un gas ideal***:

$$h^* = u^* + pv^* = u^*(T) + \mathcal{R}T \;\Rightarrow\; h^* = h^*(T) \tag{3.19}$$

$$\ell_0 = 0 \;\Rightarrow\; c_v^* = c_v^*(T) = \frac{du^*}{dT} \tag{3.20}$$

$$\lambda_0 = 0 \;\Rightarrow\; c_p^* = c_p^*(T) = \frac{dh^*}{dT} \tag{3.21}$$

$$c_p^* - c_v^* = \mathcal{R} \quad (\textit{Relación de Mayer para gases ideales}) \tag{3.22}$$

$$\Delta U^* = n\Delta u^* = n\int_1^2 c_v^*(T)dT \xrightarrow{\text{Calorificamente perfecto}} \Delta U^* = n\Delta u^* = nc_v^*(T_2 - T_1) \tag{3.23}$$

$$\Delta H^* = n\Delta h^* = n\int_1^2 c_p^*(T)dT \xrightarrow{\text{Calorificamente perfecto}} \Delta H^* = n\Delta h^* = nc_p^*(T_2 - T_1) \tag{3.24}$$

### 3.6.- Sólidos y líquidos incompresibles, caloríficamente perfectos (Ideales).

En un gran número de aplicaciones técnicas, suponer que el volumen específico de los sólidos y líquidos permanece constante (***sustancias incompresibles***), no altera de forma apreciable las magnitudes fundamentales que rigen los procesos en que intervienen, por lo cual es interesante desarrollar el estudio de los llamados sólidos y líquidos ideales.

*.- Ecuación de estado térmica: $v = \textbf{cte.}$, ó $\rho = \textbf{cte.}$

*.- Energía interna y entalpía específicas. Capacidades térmicas específicas.

La influencia de la temperatura en las capacidades térmicas específicas es considerable, por lo que sería necesario conocer $c_p = f(T)$, $c_v = f(T)$. A pesar de ello, en aquellas aplicaciones en las que las variaciones de temperatura no son elevadas, se suelen tomar calores específicos constantes, $(c_p, c_v) = \textbf{ctes.}$ (***sólidos y líquidos caloríficamente perfectos***).

Como se demostrará en capítulos posteriores, para una sustancia incompresible, $c_p \approx c_v = \textbf{cte.} = c$, de modo que tratando a estas sustancias como ***un sistema simple, con una única variable métrica que sea el volumen***, $X_i = V$, se tendrá:

.- $u = u(T, v)$ $\Rightarrow$ $du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = c_v\, dT = c\, dT$, ya que $dv = 0$.

.- $h = h(T, p)$ $\Rightarrow$ $dh = du + vdp = c_v\, dT + vdp = c\, dT + dp/\rho$.

y por tanto:

$$\Delta U = n\Delta u = n\int_1^2 c(T)dT \xrightarrow{\text{Calorificamente perfecto}} \Delta U = nc(T_2 - T_1) \tag{3.25}$$

$$\Delta H = n\Delta h = n\{\int_1^2 c(T)dT + (p_2 - p_1)/\rho\} \xrightarrow{\text{Calorificamente perfecto}} \Delta H = n\{c(T_2 - T_1) + (p_2 - p_1)/\rho\} \tag{3.26}$$

## 3.7.- Apéndice.

### 3.7.1.- Evaluación del trabajo en la superficie de contacto.

Sean dos sistemas (1) y (2); sea una superficie, no siempre real, que separa a ambos sistemas, que llamaremos ***superficie de contacto*** entre ambos sistemas. Sea P uno de los puntos de contacto entre los sistemas 1 y 2 a través de la superficie de contacto y estudiemos las interacciones de trabajo en un elemento de superficie diferencial, $d\sigma$, en el que se encuentra **P** (la velocidad del punto P se supone distinta según pertenezca a uno o a otro de los sistemas).

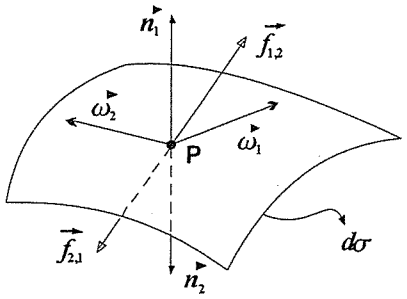



Fig. 2.

En el $d\sigma$ hay definidas dos fuerzas por unidad de superficie, $\vec{f}_{12}$ y $\vec{f}_{21}$, donde el primer subíndice corresponde al sistema que ejerce la fuerza y el segundo sobre el que se ejerce esa fuerza.

a) $\vec{f}_{12}$; fuerza por unidad de superficie que 1 ejerce sobre 2.

b) $\vec{f}_{21}$; fuerza por unidad de superficie que 2 ejerce sobre 1.

c) Ambas están relacionadas por: $\vec{f}_{12} = -\vec{f}_{21}$.

Respecto a un sistema de referencia fijo existen dos desplazamientos diferenciales del punto P, $\vec{\omega}_1\, dt$ y $\vec{\omega}_2\, dt$, condicionados por la igualdad de velocidades normales, $\vec{\omega}_1 \cdot \vec{n}_1 = \vec{\omega}_2 \cdot \vec{n}_1$, al tratarse de sistemas obligados a estar en contacto.

Se definen sobre el $d\sigma$, dos trabajos diferentes:

- $\delta W_{12} = \vec{f}_{12} d\sigma \cdot \vec{\omega}_2 dt$ ***Trabajo comunicado por* 1 *a* 2** (o recibido por 2 de 1).
- $\delta W_{21} = \vec{f}_{21} d\sigma \cdot \vec{\omega}_1 dt$ ***Trabajo comunicado por* 2 *a* 1** (o recibido por 1 de 2).

Teniendo en cuenta que $\vec{f}_{12} = -\vec{f}_{21}$ se cumple la relación,

$$\boxed{\delta W_{12} + \delta W_{21} + \delta \epsilon^{\sigma} = 0} \qquad (3.27)$$

donde, $\delta \epsilon^{\sigma}$, es el *trabajo mecánico disipado por fricción en la frontera de contacto entre los dos sistemas*,

$$\delta \epsilon^{\sigma} = \vec{f}_{12} d\sigma \cdot (\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2) dt = \vec{f}_{12t} d\sigma \cdot (\vec{\omega}_{1t} - \vec{\omega}_{2t}) dt \geq 0, \qquad (3.28)$$

ya que al ser $\vec{\omega}_{1n} = \vec{\omega}_{2n}$, sólo intervienen en la expresión (3.28) el producto de las fuerzas y velocidades tangenciales al desplazamiento de los dos sistemas en contacto, lo que nos permite asegurar que:

***$\delta \epsilon^{\sigma}$ es el trabajo de la fuerza tangencial de fricción, que tiene igual dirección y sentido que la velocidad relativa del sistema* 1 *respecto al sistema* 2.**

La expresión (3.27) permite garantizar que, en general, la transformación de trabajo entre dos sistemas a través de la frontera de contacto entre ambos no será completa, pues al ser $\delta \epsilon^{\sigma} \geq 0$, se tiene $\delta W_{12} + \delta W_{21} \leq 0$. Como idea general se puede decir que ***la superficie de contacto es una especie de "sumidero de trabajo". Por eso a esta superficie, se le llama, frontera disipativa.***

Como caso particular, si $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_2$ (no existe velocidad relativa de un sistema respecto del otro), será $\delta\epsilon^{\sigma} = 0$. Este es el caso del ***contacto entre fluidos y sólidos*** (*condición de adherencia cinemática*), condición que será demostrada en el curso de Mecánica de Fluidos.

### 3.7.2.- Ecuación de la energía mecánica para un sistema deformable.

Sabemos según Newton que si llamamos $\vec{F}_j$ a la resultante de todas las fuerzas, tanto interiores como exteriores, sobre la partícula *j* de un sistema material, será:

$$\vec{F}_j \cdot d\vec{r}_j = m_j \ddot{\vec{r}}_j \cdot d\vec{r}_j = d(\tfrac{1}{2} m_j v_j^2) = dE_{c,j}.$$

Conviene clasificar las fuerzas $\vec{F}_j$ en:

- $\vec{F}_{\sigma j}$: Resultante de las fuerzas que el exterior ejerce sobre cada punto de la frontera $\sigma$ del sistema.
- $\vec{F}_{pj}$: Resultante de las fuerzas másicas o volumétricas que derivan de un potencial.
- $\vec{F}_{ij}$: Fuerza sobre la partícula *j* que ejerce cualquier otra partícula *i* (fuerzas internas de interacción entre partículas).

Los trabajos realizados por dichas fuerzas serán:

- $\sum_j \vec{F}_{\sigma j} \cdot d\vec{r}_j = \eth W_{e,s}$, trabajo que el exterior comunica al sistema a través de su frontera.
- $\sum_j \vec{F}_{pj} \cdot d\vec{r}_j = -dE_p$, trabajo de las fuerzas másicas que derivan de un potencial.
- $\sum_j \sum_i \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{r}_j = \eth W_{int}$, trabajo de las fuerzas interiores.

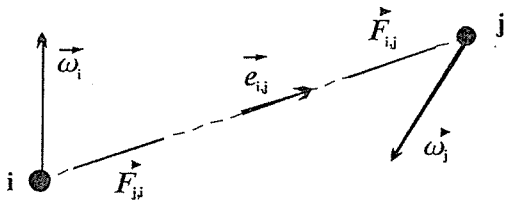



Fig. 5

Para desarrollar el trabajo de las fuerzas interiores de manera más concreta debemos tener en cuenta que, $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$ y $\vec{F}_{ij} \cdot d\vec{r}_j = \vec{F}_{ij} \cdot \vec{\omega}_j dt = F_{ij} (\vec{\omega}_j \cdot \vec{e}_{i,j})\, dt$, donde $\vec{\omega}_j \cdot \vec{e}_{i,j}$ es la proyección de $\vec{\omega}_j$ en dirección y sentido de la partícula *i* a la *j*, de modo que el trabajo generado por las fuerzas interiores entre las dos partículas será:

$$(\eth W_{int})_{i,j} =, \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{r}_j + \vec{F}_{ji} \cdot d\vec{r}_i = \vec{F}_{ij} \cdot (\vec{\omega}_j - \vec{\omega}_i) dt = F_{ij} (\vec{\omega}_j - \vec{\omega}_i) \cdot \vec{e}_{i,j}\, dt$$

En los ***sistemas indeformables*** (sólido rígido) se verifica, $(\vec{\omega}_j - \vec{\omega}_i) \cdot \vec{e}_{i,j} = 0$, luego el ***trabajo neto interno es nulo***, $\eth W_{int} = 0$.

En los ***sistemas deformables*** se verifica, $(\vec{\omega}_j - \vec{\omega}_i) \cdot \vec{e}_{i,j} \neq 0$, luego el ***trabajo neto interno no es nulo***, $\eth W_{int} \neq 0$. En los sistemas deformables podemos identificar ***de forma cualitativa*** el trabajo interno neto (trabajo de las fuerzas interiores) de dos modos:

- Un trabajo procedente de ***fuerzas internas disipativas***, $\eth W_{\text{f int dis}}$, transformado en energía térmica.

- Un trabajo procedente de ***fuerzas internas no disipativas***, $\eth W_{\text{f int no-dis}}$, que da lugar a lo que se llamará de forma genérica "***trabajo de deformación elástica***", es decir, trabajo que se invierte en "deformar" el sistema de forma elástica, sin disipar energía.

Por tanto, con las consideraciones efectuadas sobre del trabajo de las fuerzas internas, podemos escribir para sistemas deformables:

$$\boxed{\eth W_{e,s} + \eth W_{\text{int}} = d(E_c + E_p)} \qquad (3.29)$$

*(Ecuación de la Energía Mecánica)*

***En los fluidos***, el único modo de provocar deformación elástica es la deformación debida al cambio de volumen mediante fuerzas de presión (sin considerar efectos electromagnéticos ni de tensión superficial)[4]. Cada elemento de fluido $dV$, ***si la presión es uniforme***, se deforma elásticamente con un trabajo $\eth W_{\text{f int no-dis}} = -p\,dV$.

La Mecánica de Fluidos enseña que al deformarse un fluido en un caso general, la presión no es uniforme, siendo la $p$ de la expresión anterior la presión local del fluido en el volumen $dV$ y aparece disipación de energía mecánica $\eth W_{\text{f int dis}} \neq 0$. Sin embargo, en muchas aplicaciones se puede considerar que las velocidades inducidas en el fluido son pequeñas y que su evolución transcurre por sucesivos estados, próximos al equilibrio, ***procesos cuasiestáticos***, en los que $\eth W_{\text{f int dis}} \approx 0$.

Por tanto, la ***ecuación de la energía mecánica para fluidos*** quedará expresada (despreciando los efectos electromagnéticos y de tensión superficial) como,

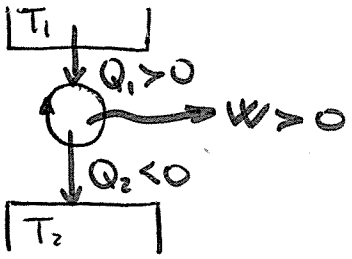
$$\boxed{\delta W_{e,s} + \eth W_{\text{f int dis}} - p\,dV = d(E_c + E_p)} \qquad (3.30)$$

[4] En el curso de Mecánica de Fluidos se estudiarán con detenimiento los distintos modos en los que un fluido puede deformarse atendiendo al tensor de esfuerzos. ***La deformación por fuerzas de presión*** (tensor esférico de presiones) ***y la debida a los efectos de tensión superficial en las superficies libres*** (que quedan fuera de nuestro estudio en el curso de Termodinámica), ***son las únicas que provocan deformaciones elásticas en un fluido*** (sin disipación de energía mecánica), mientras que ***los esfuerzos viscosos*** (tensor de esfuerzos viscosos) ***presentes en el seno del fluido, lo deforman, disipándose parte de la energía mecánica de éste*** (el estudio del tensor de esfuerzos viscosos y sus efectos sobre el movimiento y deformación del fluido se analizará con detalle en la Mecánica de Fluidos, quedando muy alejado de las capacidades de la Termodinámica).

# SEGUNDO PRINCIPIO

## 1 Máquina biterma directa e inversa

- Directa ≡ Motor térmico: Recibe calor $Q_1$ del foco caliente a $T_1$, cede calor $Q_2$ a foco frío $T_2$. Cede un trabajo al entorno $W$.



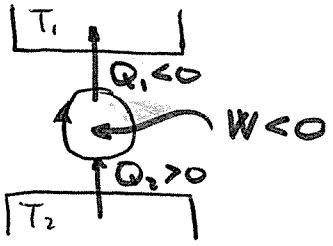

1er principio a la máquina

$$Q_1 + Q_2 - W = \Delta U_{ciclo} = 0$$

$$\underbrace{Q_1}_{>0} + \underbrace{Q_2}_{<0} = W > 0 \; ; \quad Q_1 > |Q_2| = -Q_2$$

Rendimiento $$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

- Inversa ≡ Máquinas frigoríficas o bombas térmicas: Recibe calor $Q_2$ del foco frío a $T_2$, cede calor $Q_1$ a foco caliente a $T_1$. Recibe trabajo desde el entorno $W$




1er principio a la maquina:

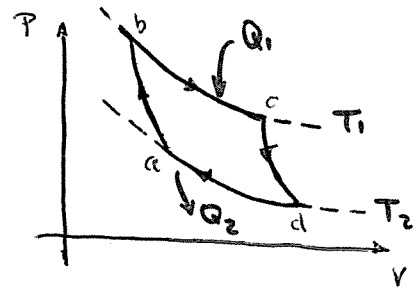
$$Q_1 + Q_2 - W = \Delta U_{ciclo} = 0$$

$$\underbrace{Q_1}_{<0} + \underbrace{Q_2}_{>0} = W < 0 \; ; \quad |Q_1| = -Q_1 > Q_2$$

Eficiencia $$\epsilon_{MF} = \frac{Q_2}{-W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} > 0$$

$$\epsilon_{BT} = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = 1 + \epsilon_{MF} > 1$$

## 2 Ciclo de Carnot




Sean dos maquinas biternas cualesquiera que operan entre los mismos dos focos con ciclos reversibles $$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1^*}{Q_2^*} = F(T_1, T_2) = -\frac{T_1}{T_2}$$

$$\eta_{C}^{Rev} = 1 + \underbrace{\frac{Q_2}{Q_1}}_{\frac{1}{F(T_1,T_2)}} \longrightarrow \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

↑ Podrá tomar otra expresión !!!

Igualdad de Carnot $$\frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)} = -\frac{Q_1}{Q_2}$$

## 3 Igualdad y desigualdad de Clausius

Sistema cerrado evolucionando en proceso cíclico y con temperatura T definida en la zona de sus fronteras por las que intercambia un calor $\delta Q$ con su entorno

Ciclos reversibles $\oint \frac{\delta Q}{T}\Big|_{Rev} = 0$

Ciclos irreversibles $\oint \frac{\delta Q}{T}\Big|_{IRREV} < 0$

## 4 Entropía. Balance entrópico

El valor de $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\Big|_{Rev}$ no depende del proceso reversible que realice el sistema entre los estados. Por tanto estamos ante una propiedad termodinámica, la entropía: S

$$\Delta S_{Rev} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q^R}{T}$$

DEFINIDOS LOS ESTADOS INICIAL Y FINAL SE PUEDE IDEAR ENTRE ELLOS UN PROCESO REVERSIBLE AL QUE PODEMOS APLICAR LA ECUACIÓN ANTERIOR, CON INDEPENDENCIA DE QUE EL PROCESO REAL HAYA SIDO REVERSIBLE O IRREVERSIBLE

Sea el proceso cíclico $\underbrace{1 \longrightarrow 2}_{Irrev.} \longrightarrow \underbrace{1}_{Rev.} \rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\Big|_{IRR} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T}\Big|_{Rev} =$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\Big|_{IRR} < S_2 - S_1 \quad \Longleftarrow \quad = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\Big|_{IRR} + (S_1 - S_2) < 0$$

La variación de entropía de un sistema que sufre un proceso irreversible es superior al valor de la integral $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

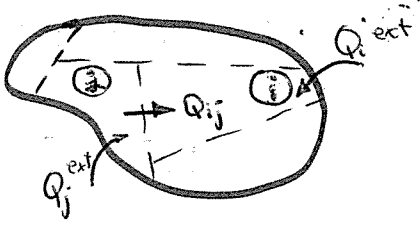
- Generación entrópica interna $\delta\sigma = ds - \frac{\delta Q^{IRR}}{T} \geq 0 \Rightarrow \delta\sigma + \frac{\delta Q}{T} = ds$

  $\delta\sigma = 0 \Rightarrow$ Proceso endoreversible

- $\frac{\delta Q}{T} = \delta J_S$ = Flujo entrópico calorífico $\gtrless 0 \Rightarrow \delta\sigma + \delta J_S = dS$

  En procesos adiabáticos $\delta Q = 0 \Rightarrow dS^{AD} = \delta\sigma \geq 0$

# 5 Balance entrópico de sistemas compuestos




Balance entrópico al sist. compuesto

$$dS = \delta\sigma + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ext}}{T_i}$$

$\delta\sigma$: generación entrópica interna del sistema compuesto

$$dS_i = \delta\sigma_i + \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

$\delta\sigma_i$: generación entrópica del subsistema $i$

$$dS = \delta\sigma + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ext}}{T_i} \Leftarrow \begin{cases} dS = \sum dS_i \\ \sum dS_i = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} \end{cases}$$

$$\delta Q_i - \delta Q_i^{ext} = \sum \delta Q_{ij}$$

$$\delta\sigma = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \frac{(\delta Q_i - \delta Q_i^{ext})}{T_i} = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \left\{ \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}} \frac{\delta Q_{ij}}{T_i} \right\} =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i} \left\{ \delta Q_{ij} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right) \right\} = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \delta\sigma_e = \delta\sigma$$

Por tanto $$dS = \delta\sigma + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ext}}{T_i} = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \delta\sigma_e + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ext}}{T_i}$$

* Caso particular: Sistema compuesto adiabático formado por dos subsistemas a distinta temperatura

$$\delta\sigma_e = \delta Q_{12} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 + \delta Q_{12} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$dS = \delta\sigma + \sum_{i=1}^{2} \frac{\delta Q_i^{ext}}{T_i} \quad (\text{los } \delta Q_i^{ext} = 0) \rightarrow dS = \delta\sigma$$

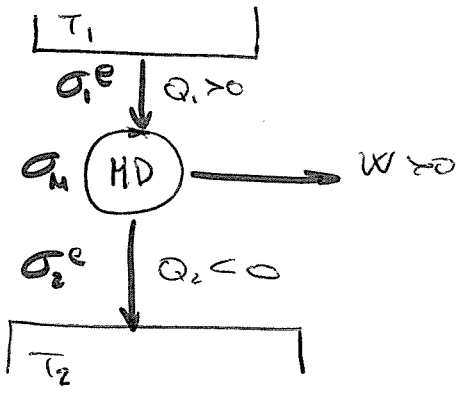
* Caso particular: Sistema adiabático: Subsistema $T$, foco $T_F \neq T$

$$\delta\sigma^e = \delta Q_{SIST} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} \right)$$

$$\delta\sigma = \delta\sigma_{SIST} + \delta\sigma_F + \delta Q_{SIST} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} \right) \rightarrow \delta\sigma_F = 0$$

## 6 Máquinas biternas

- Motor térmico

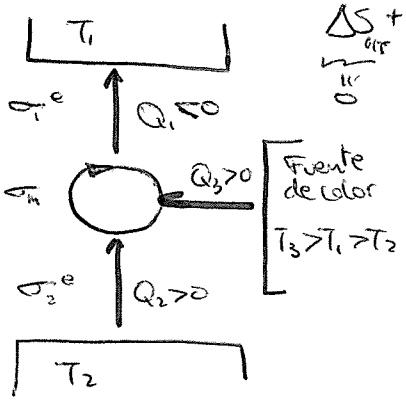



$\sigma_M$ : Gen. entrópica interna de la máquina
$\sigma_1^e$ : Gen. entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco a $T_1$.
$\sigma_2^e$ : Gen. entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco a $T_2$

$$\underbrace{\Delta S_{MD}}_{0} + \Delta S_{F_1} + \Delta S_{F_2} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \sigma_{MD} + \underbrace{\sigma_{F_1}}_{0} + \underbrace{\sigma_{F_2}}_{0} + \sigma_1^e + \sigma_2^e = \sigma \geq 0$$

- Maq frigorífica / bomba térmica: Mismo razonamiento

## 7 Máquinas triternas




$$\underbrace{\Delta S}_{0} + \Delta S_{F_1} + \Delta S_{F_2} + \Delta S_{F_3} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_3}{T_3} = \sigma_{M_1} + \sigma_1^e + \sigma_2^e + \sigma_3^e = \sigma$$

Eficiencia

$$\epsilon_{Trit} = \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3}\left(\frac{T_3 - T_1}{T_1 - T_2}\right) - \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\frac{\sigma}{Q_2}$$

## 8 Gibbs

Sistemas cerrados y homog. con var. métrica (V) $\Rightarrow$ $S = S(T, V) \Rightarrow U = U(S, V)$
$U = U(T, V)$

$$ds = \frac{\delta Q^r}{T} = \frac{dU + \underbrace{p\,dV}_{\delta W}}{T} \Rightarrow$$

1ª de Gibbs: $dU = TdS - pdV$
CUASIESTÁTICO

$$dH = dU + pdV + Vdp \Rightarrow$$

2ª de Gibbs: $dH = Tds + Vdp$

## 9 Cálculo de $\Delta S$ en sistemas comunes

* Gases ideales

$$ds^* = \frac{du^*}{T} + \frac{p}{T}dv^* \quad (du^* = c_v^* dT,\ \frac{p}{T} = \frac{R}{v^*}) \longrightarrow (s_2 - s_1)^* = \int_1^2 c_v^* \frac{dT}{T} + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}^*\right)$$

$$ds^* = \frac{dh^*}{T} - \frac{v^*}{T}dp \quad (dh^* = c_p^* dT,\ \frac{v^*}{T} = \frac{R}{p}) \longrightarrow (s_2 - s_1)^* = \int c_p^*(T)\frac{dT}{T} - R\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

* Sustancias incompresibles

$$v = \frac{1}{\rho} = cte \quad ds = \frac{du}{T} = c\frac{dT}{T} \Longrightarrow \Delta s = \int_1^2 c(T)\frac{dT}{T}$$

Calorif. perfecto $\Rightarrow c(T) = cte = c$

* Focos térmicos

$$T_{FT} = cte \rightarrow \sigma_{FT} = 0 \qquad \Delta S_{FT} = \int_1^2 \frac{Q_F}{T_{FT}}\Big|_{REV} = \frac{Q_F}{T_{FT}} = \frac{-Q_{SIST}}{T_{FT}}$$

## 10 Función de disipación

Sistema $\equiv$ Foco térmico a $T_F$

Balance entrópico $\rightarrow T\,dS_{SIST} = \delta Q + T\delta\sigma_{SIST} = \delta Q + \delta\Psi$

1er principio al sist $\rightarrow dU_{SIST} = \delta Q - \delta W$

$$\Big\} \; T dS_{SIST} - dU_{SIS} = \delta W + \delta\Psi$$

$\Psi \equiv$ función disipación $= T\delta\sigma_{SIST} \geq 0$

Sist. homog. (V) $\Rightarrow pdV - \delta W = T\delta\sigma_{SIS} = \delta\Psi \geq 0$

$(dU = Tds - pdV)$

$$\underbrace{dS_{SIST} + dS_F}_{dU_{AIS}} = \delta\sigma_{SIST} + \delta Q_{SIS}\,1/T - \delta Q_{SIS}(1/T_F) = \delta\sigma_{SIST} + \delta Q_{SIS}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F}\right) = \delta\sigma_{SIS} + \delta\sigma^e$$

$$\Psi_{TOT} = T_F\, d\,S_{AIS} = T_F(\delta\sigma_{SIST} + \delta\sigma^e)$$

# 11 Exergía

- Trabajo útil = trabajo total − trabajo exp. contra ambiente

$$W_{util} = W - W_{amb} = W - p_a \Delta V_{sist}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_0 = \Delta S_{sist} - \frac{Q}{T_0} = \sigma_{sis} + \underbrace{\sigma_0}_{0} + \sigma^e$$

$$Q = \Delta S_{sist} \cdot T_0 - T_0 (\sigma_{sist} + \sigma^e)$$

(1er p

$$W = -(\Delta U_{sist} - T_0 \Delta S_{sist}) - T_0 (\sigma_{sist} + \sigma^e)$$

$$\Downarrow$$

$$W_{util} = -(\Delta U_{sist} - T_0 \Delta S_{sist} + p_0 \Delta V_{sist}) - T_0 (\sigma_{sist} + \sigma_e)$$

Para conseguir $W_{max}^{util} \longrightarrow T_0(\sigma_{sist} + \sigma^e) = \delta \Psi_t = 0$

Llamamos exergía: $\underbrace{\Delta B}_{B_2 - B_1} = -W_{util}^{opt} = \Delta U_{sis} - T_0 \Delta S_{sis} + p_0 \Delta V_{sist}$ ←

Define B a falta de una constante

Cálculo de la constante

Estado inerte → Eq. termodinámico $\begin{cases} T_{sist} = T_0 \\ p_{sist} = p_0 \end{cases}$ $E_c = E_p = 0$ $\begin{cases} V = V_0 \\ S = S_0 \\ U = U_0 \end{cases}$

$$q' = -(U_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0) \longrightarrow B = (U - U_0)_{sist} - T_0 (S - S_0)_{sist} + p (V - V_0)_{sist}$$

NOTA: Sistemas en movimiento

$$Q - W = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c \longrightarrow$$

$$\longrightarrow B = (U + E_c + E_p) - (U_0 + \cancel{E_{c0}}^{0} + \cancel{E_{p0}}^{0}) + p_0 (V - V_0) - T_0 (S - S_0)$$

# 12 Balance Exergía. Teorema Gouy-Stodola

Balance entrópico al sist $dS_{sist} = \delta\sigma_{sist} + \frac{\delta Q}{T}$

1er principio: $\delta Q = \delta W + dU_{sist}$

$$dB = \left\{ \underbrace{dU}_{\delta Q - \delta W} + p_0 dV - T_0 \underbrace{ds}_{\delta\sigma_{sis} + \frac{\delta Q}{T}} \right\} = -\left\{ \delta W - p_0 dV \right\} + \delta Q \left\{ 1 - \frac{T_0}{T} \right\} - T_0 \delta\sigma_{sist}$$

Integrando:

$$-W_{útil})^{opt} = (B_2 - B_1) = -\underbrace{(W - p_0 \Delta V)}_{(W_{útil})_{real}} + \underbrace{\int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}_{\text{Contenido exergético del calor}} - \underbrace{T_0 \cdot \sigma_{sist}}_{I}$$

(Contenido exergético del trabajo)

(Destrucción exergética en el interior del sistema)

$$I_T = T_0 \Delta S_{univ} = T_0 \sigma_{univ} = T_0 (\sigma_{sist} + \sigma^e) = I + T_0 \sigma^e$$

## (TEMA 4.1) SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.


| | Pág. |
|---|---|
| 4.1.- INTRODUCCIÓN. | 1 |
| 4.2.- CONCEPTO DE FOCO TÉRMICO Y FOCO MECÁNICO REVERSIBLE. | 1 |
| 4.3.- CONCEPTO DE MÁQUINA TÉRMICA SEGÚN CARNOT. | 1 |
| 4.4.- ENUNCIADOS CLÁSICOS DEL SEGUNDO PRINCIPIO. | 1-2 |
| 4.5.- MÁQUINA BITERMA DIRECTA E INVERSA. | 2-3 |
| 4.6.- CICLO DE CARNOT. | 3 |
| 4.7.- TEOREMA DE CARNOT (2º TEOREMA). | 4 |
| 4.8.- TEMPERATURA TERMODINÁMICA. ESCALA TERMODINÁMICA. | 4-5 |
| 4.9.- IGUALDAD Y DESIGUALDAD DE CLAUSIUS. | 5 |
| 4.10.-CONCEPTO DE ENTROPÍA. BALANCE ENTRÓPICO. | |
| 4.10.1.- Concepto de entropía. | 6 |
| 4.10.2.- Balance de entropía. Generación entrópica interna. | 6-7 |


Oscar Sanz.

4.2- Concepto de:

1) Foco térmico: Sistema ideal que:
- m = cte (luego es un sist. cerrado)
V = cte (luego $W_v = 0$)
Intercambian calor con "mi sistema" y lo hacen:
a) $T_F$ = cte
b) Sin generación de entropía en el interior del foco ($\sigma_F = 0$)

3) Foco Mecánico Reversible: Sistema ideal que:
- m = cte
- Contornos Adiabáticos ($Q = 0$)
Intercambian Trabajo con "mi sistema", sin generación de entropía en el interior del foco mecánico.

4.3 - Concepto de Maquina Térmica (según Carnot)
Sistemas compuestos por los subsistemas simples:
Máquina ≡ Sist. cerrado, en proceso cíclico
⊕
Foco térmico

4.4 - Enunciados clásicos del 2º ppio.
* Enunciado de Clausius
No existe una M.F./B.T. donde $W = 0$

* Enunciado de Kelvin:
No existe un $\frac{M.T.}{ciclo}$ donde $Q_2 = 0$; o bien $\eta_{MT} = 1 + \underbrace{\frac{Q_2}{Q_1}}_{<0} < 1$

## 4.1.- Introducción.

El Segundo Principio de la Termodinámica intenta abordar aquellos objetivos que no son posibles mediante el Primer Principio, como son:

- ***Valorar no sólo la cantidad de energía de un sistema, sino la calidad***, es decir, su capacidad de generar trabajo o, en general, de convertirse en cualquier otra forma de energía a voluntad.
- ***Conocer el sentido permisible de la evolución de los procesos***, y a través de él, fijar los criterios de equilibrio y estabilidad de un sistema.
- Poseer un ***modo de cuantificar la irreversibilidad*** de los procesos.

Hay dos vías clásicas de llegar a la formulación del Segundo Principio:

- A través de los procesos cíclicos (Carnot – Clausius – Kelvin).
- A través de los procesos adiabáticos (Caratheodory).

Vamos a desarrollar el ***método de los procesos cíclicos***, cuyo origen está en el concepto de máquina térmica que introdujo Carnot.

## 4.2.- Concepto de foco térmico y de foco de energía mecánica reversible.

En las aplicaciones de la Termodinámica es necesario sustituir el entorno por ***sistemas ideales*** que puedan transferir, de manera "reversible", cualquier cantidad finita de calor y trabajo. Estos sistemas reciben el nombre de ***focos térmicos y/o focos de energía mecánica reversible***.

Con el término ***foco térmico***, se designa a cualquier hipotético sistema de masa y volumen constantes (fronteras impermeables a la masa y rígidas), con una alta capacidad térmica que le permite intercambiar cualquier cantidad finita de calor, ***sin que cambie su temperatura y sin generación entrópica interna en el foco térmico***[1].

Con el término ***foco mecánico reversible***, se designa a cualquier hipotético sistema de fronteras impermeables y adiabáticas, que intercambie trabajo con otros sistemas, ***sin generación entrópica interna en el foco mecánico***.

## 4.3.- Concepto de máquina térmica según Carnot.

Según Carnot, una máquina térmica es un sistema compuesto formado por los subsistemas siguientes:

- ***Máquina***: Sistema cerrado que describe un proceso cíclico.
- ***Foco térmico***: Sistema de masa y volumen constantes, que puede intercambiar calor de forma continua, ***sin que cambie su temperatura y sin generación entrópica interna en el foco térmico***.

## 4.4.- Enunciados clásicos del segundo principio.

Basados en la experiencia de la irreversibilidad de la conducción del calor y de las operaciones de las máquinas térmicas.

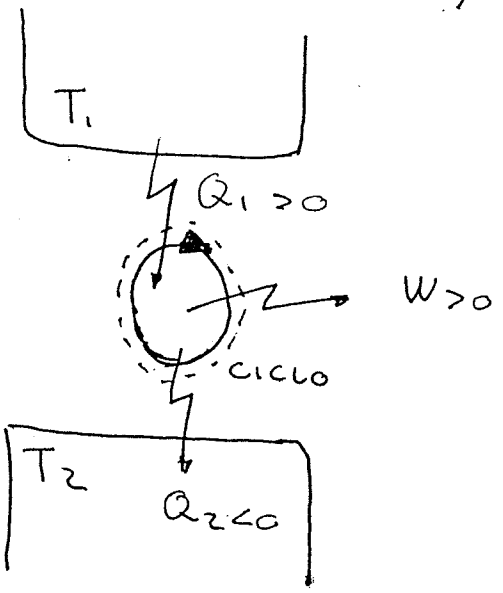
*.- Enunciado de Clausius (1850).

"***No es posible la transferencia de calor de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor temperatura sin realizar otro efecto***".

[1] El concepto de generación entrópica interna será definido en un epígrafe posterior.

# 1.5. Máquinas Bitermas (Es una máquina térmica con 2 focos térmicos)

## Máquinas bitermas directas (Motor térmico)




1er Ppio a la máquina:

$$Q_1 + Q_2 - \overbrace{W}^{>0} = \overbrace{\Delta U}^{=0\ (ciclo)}_{M+Q} = 0$$

$$\overbrace{Q_1}^{>0} + \overbrace{Q_2}^{<0} = W > 0 \longrightarrow$$

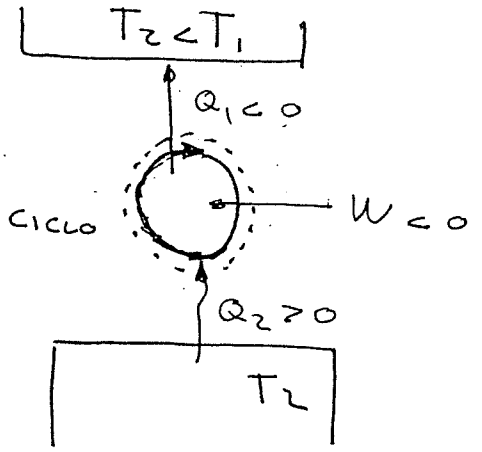
$$\longrightarrow Q_1 > |Q_2| = -Q_2$$

Rendimiento:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \boxed{\frac{Q_2}{Q_1}}_{<0}$$

"Lo que me da"
"Lo que me cuesta"

## Máquinas bitermas inversas (Máquinas frigoríficas / Bombas térmicas)




1er Ppio a la máquina:

$$Q_1 + Q_2 - W = \overbrace{\Delta U}^{=0}_{M/a} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underbrace{Q_1}_{<0} + \underbrace{Q_2}_{>0} = W < 0 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Q_2 < |Q_1| = -Q_1$$

* Eficiencia $= \epsilon$

$$\epsilon_{MF} = \frac{Q_2}{-W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} > 0$$

$$\epsilon_{BT} = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = 1 + \underbrace{\epsilon_{MF}}_{>0} > 1$$

*.- Enunciado de Kelvin – Planck (1851 – 1856).

"*No es posible todo proceso cíclico que no haga otro efecto que recibir calor de un foco térmico de temperatura uniforme y transformarlo íntegramente en trabajo*"[2].

*.- Enunciado de Caratheodory (1909).

"*En la vecindad de cualquier estado en un espacio termodinámico dado, existen estados que son inaccesibles por vía adiabática*".

*.- Enunciado de Sears – Kestin (1966).

"*La energía interna de un sistema cerrado que realiza un proceso adiabático e isométrico no puede disminuir*".

### 4.5.- Máquina biterma directa e inversa.

Una máquina biterma es un máquina térmica con dos focos térmicos, uno de mayor temperatura que otro, es decir, $T_1 > T_2$ (ver figuras 1 y 2).

Se llama *máquina biterma directa o motor térmico a toda máquina biterma que recibe un calor $Q_1$ del foco caliente a $T_1$, cede un calor $Q_2$ a un foco frío a $T_2$, proporcionando (cediendo al entorno) un trabajo $W$.*

Obsérvese que debe ser $Q_2 < 0$ (calor cedido), pues de lo contrario, el trabajo obtenido $W$ podría ser transformado en un calor $Q_1$* y cedido al foco caliente a $T_1$, en otro proceso cíclico (máquina M*) sin ningún otro efecto, de modo que el conjunto de ambas máquinas (M + M*), constituiría un sistema cíclico que incumple el postulado de Clausius del Segundo Principio.

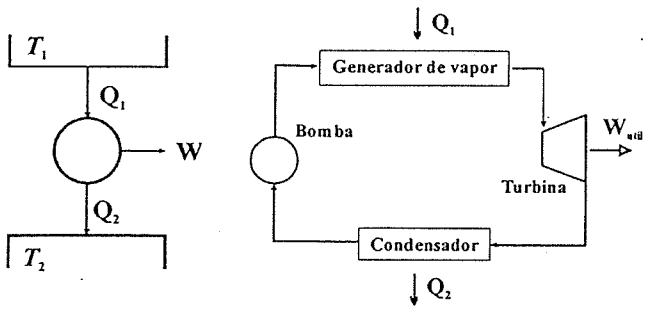



Fig. 1: Esquema de un **Motor Térmico**.

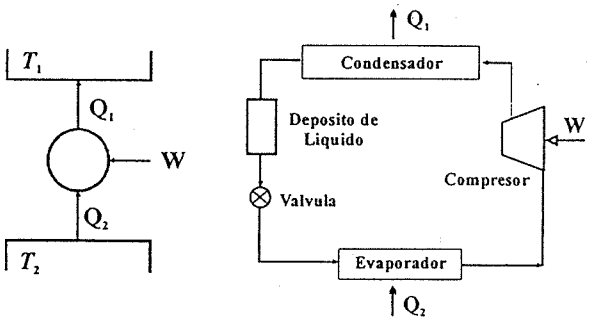



Fig. 2: Esquema de una **Máquina Frigorífica**.

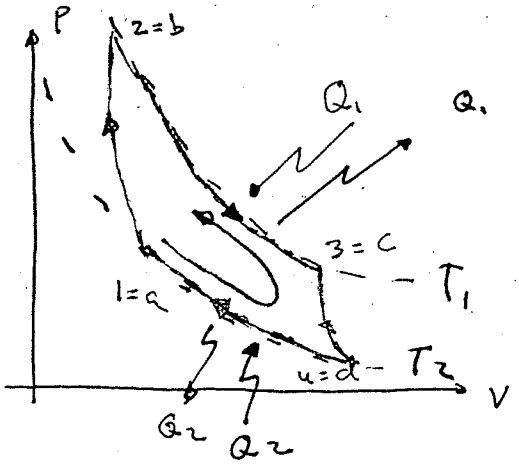
Un 1er PPIO al motor térmico, teniendo en cuenta que la evolución es cíclica, afirma, $Q_1 + Q_2 = W \geq 0$, de donde se obtiene que $Q_1 \geq -Q_2 = |Q_2|$.

Se define *rendimiento de un motor térmico* como la ***relación entre el trabajo proporcionado al entorno y el calor recibido del foco térmico de alta temperatura***:

$$\eta = \frac{W_{motor}}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \qquad (4.1)$$

[2] Este enunciado garantiza la "Imposibilidad del móvil perpetuo de segunda especie". Hay que destacar que si es posible la conversión íntegra de $W$ en calor $Q$ en una evolución cíclica monoterma (intercambiando calor con una única fuente térmica) de un sistema cerrado.

# 4.6 - Ciclo de Carnot (Reversible por definición)




Sea un sistema cerrado en un proceso cíclico (máquina) y dos focos a $T_1$ y $T_2$ / $T_1 > T_2$

Partimos de un estado en eq. térmico con el foco a $T_2$

MT Carnot → M.F. o B.T de Carnot

* Compresión + Q = 0 + Rev, hasta $T_1$ $(T_1 - dT_1)$

* Expansión + T = cte = $T_1$, recibiendo un calor $Q_1$ del foco a $T_1$ (es reversible, pues $T_1 - (T_1 - dT_1) \to 0$)

* Expansión + Q = 0 + Rev, hasta $T_2$ $(T_2 + dT_2)$

* Compresión + T = cte = $T_2$, cediendo un calor $Q_2$ al foco a $T_2$ (es reversible, pues $(T_2 + dT_2) - T_2 \to 0$)

Se llama ***máquina biterma inversa*** *a toda máquina biterma que recibe un calor $Q_2$ del foco frio a $T_2$, cede un calor $Q_1$ a un foco caliente a $T_1$, gracias al trabajo recibido desde el entorno $W < 0$.* Es lo que se conoce como ***máquina frigorífica*** (o ***bomba térmica***, si lo que se desea es ceder calor al foco caliente).

Un 1er PPIO a la máquina frigorífica (o a la bomba térmica), teniendo en cuenta que la evolución es cíclica, afirma, $Q_1 + Q_2 = W < 0$, de donde se obtiene que $Q_2 < -Q_1 = |Q_1|$.

Se define ***eficiencia (rendimiento) de una máquina frigorífica*** como la ***relación entre el calor recibido del foco térmico de baja temperatura y el trabajo recibido desde el entorno***:

$$\epsilon_{MF} = \frac{Q_2}{-W} = \frac{-Q_2}{Q_1 + Q_2} \qquad (4.2)$$

Si el fin primordial no es extraer calor de un foco frío, sino ceder calor a un foco caliente, la máquina biterma inversa recibe el nombre de ***bomba térmica***, y su eficiencia (rendimiento) viene definida por:

$$\epsilon_{BT} = \frac{-Q_1}{-W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = 1 + \epsilon_{MF} \qquad (4.3)$$

Las máquinas térmicas contienen un fluido que es el que realiza el ciclo termodinámico e intercambia calor con los focos térmicos. Este fluido se denomina ***sustancia de trabajo***. En las figuras 1 y 2 pueden verse los esquemas básicos de una planta de generación de potencia mediante turbina de vapor y de una planta de refrigeración por compresión de vapor, respectivamente.

### 4.6.- Ciclo de Carnot.

Sea una máquina biterma directa, ***totalmente reversible***. Los procesos de intercambio de calor, $Q_1$ y $Q_2$, con los focos térmicos a $T_1$ y $T_2$, respectivamente, son ***isotermos***, completándose el ciclo con dos procesos ***adiabáticos*** para pasar al sistema máquina de una temperatura a la otra.

Para un sistema cerrado simple, que tenga como única variable métrica el volumen $V$, el ***ciclo de Carnot***, si se parte del equilibrio (estado *a* de la figura 3) con un foco térmico frío a temperatura $T_2$, viene dado por:

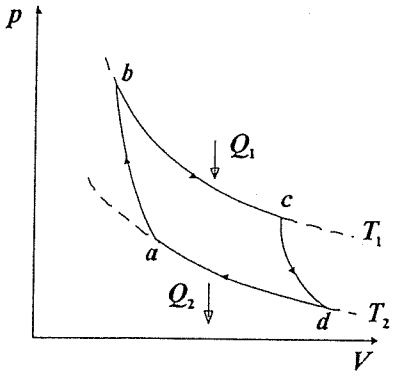
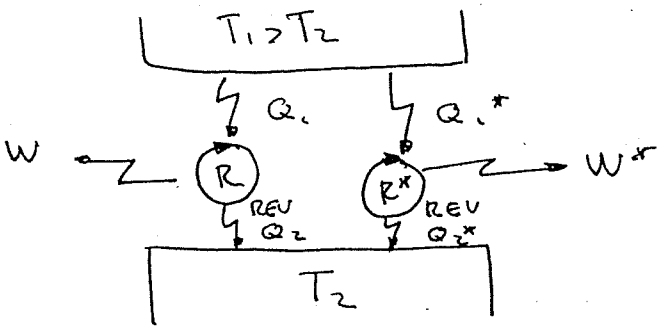



Fig. 3

- Compresión adiabática reversible en la que el sistema incrementa su temperatura, hasta alcanzar la temperatura $T_1$ del foco caliente.
- Expansión isoterma reversible a la temperatura $T_1$, mientras se recibe una cantidad de calor $Q_1$ del foco caliente.
- Expansión adiabática reversible en la que el sistema se enfría desde $T_1$ hasta $T_2$.
- Compresión isoterma reversible a la temperatura $T_2$, mientras se cede una cantidad de calor $Q_2$ al foco frío, hasta alcanzar el equilibrio inicial.

Las máquinas bitermas directas que funcionan según un ciclo de Carnot se llaman ***motores térmicos de Carnot***. *Este ciclo es reversible por serlo todos los procesos que intervienen en él, de modo que puede ser recorrido en sentido inverso*, siendo éste el funcionamiento de una ***máquina frigorífica o bomba térmica de Carnot*** (el ciclo es el mismo pero cambiando los sentidos de los intercambios de calor y trabajo en los procesos).

# 4.7 - Teorema de Carnot




Sean dos máquinas térmicas cualesquiera, que operan entre los mismos focos y ambas reversibles:

$$\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)_{<0} = \frac{Q_1^*}{Q_2^*} = F[T_1, T_2] \overset{\text{Epígrafe 4.8 ("Elección")}}{=} -\frac{T_1}{T_2}$$

Además, tendrán el mismo rendimiento

ejem: En M.T. $\eta_{M.T.} = 1 + \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)$ $\xrightarrow{\text{si es reversible}}$ $\eta_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$= \frac{1}{F(T_1, T_2)}$

¡OJO! Eso quiere decir que $\eta_{rev}$ valdrá numéricamente eso, pero podrá tener otra expresión $\eta = \ln T_1 \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_1^2 - T_2^2}$ (Dos sup. en el espacio que se cortan)

## 4.7.- Teorema de Carnot (2º Teorema).

Considérense ***dos máquinas bitermas***, R y R*, ***cualesquiera*** (por ejemplo, dos motores térmicos [3]), que desarrollan ***siendo ciclos reversibles entre los mismos focos térmicos*** a temperaturas $T_1$ y $T_2$, con $T_1 > T_2$ (ver figura 4). Carnot demostró la relación:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1^*}{Q_2^*} \tag{4.4}$$

de modo que:

- ***La razón de los calores intercambiados, con los focos térmicos a las temperaturas $T_1$ y $T_2$, en cualquier máquina biterma reversible que trabaje entre los mismos focos, es independiente de las características propias de cada máquina, y sólo dependen de lo que tienen en común, que son las isotermas de sus focos***, de ahí que:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \mathcal{T}(T_1, T_2), \tag{4.5}$$

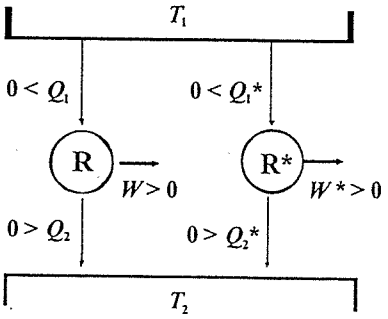


Fig. 4

siendo $\mathcal{T}(T_1, T_2)$, una ***función universal*** de las temperaturas de los focos térmicos.

- Por tanto, ***"todas las máquinas bitermas reversibles que operan entre los mismos focos térmicos, tienen el mismo rendimiento"***. En el caso de motores térmicos reversibles será:

$$\eta_R = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \mathcal{T}^{-1}(T_1, T_2) \tag{4.6}$$

## 4.8.- Temperatura termodinámica. Escala termodinámica de temperaturas.

La temperatura, definida a partir del principio cero como la propiedad que tienen en común varios sistemas cuando están en equilibrio térmico, depende de la sustancia de trabajo. Sin embargo, sería conveniente encontrar una escala que fuese independiente de ella. La escala así definida se denomina escala absoluta de temperatura.

Sean tres máquinas bitermas de Carnot (luego son reversibles), A, B y C, operando entre los focos térmicos a temperaturas $\theta_1 > \theta_3 > \theta_2$, según el esquema de la figura 5. Se impone a las máquinas las siguientes condiciones:

$$Q_3 = -Q_3^* \quad \text{y} \quad Q_1 = -Q_1^*. \tag{a}$$

El conjunto (B + C+ foco 3) puede considerarse una máquina biterma de Carnot operando entre los focos $\theta_1$ y $\theta_2$, al igual que A, de modo que al haber pedido las condiciones (a), se verificará $Q_2 = Q_2^*$.

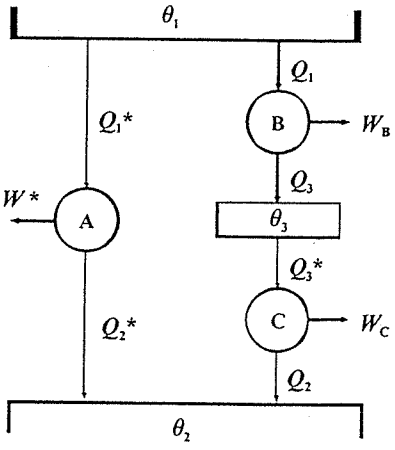


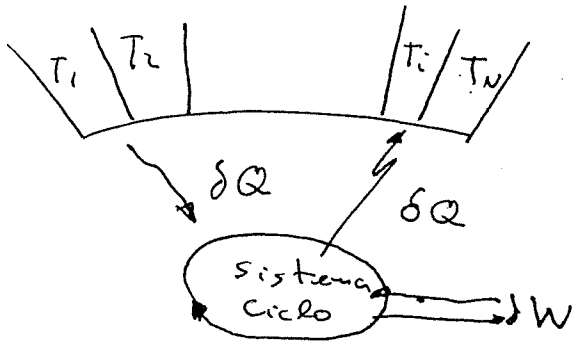
Fig. 5

Aplicando a cada máquina el 2º Teorema de Carnot, se tiene:

[3] La demostración del 2º Teorema de Carnot tiene igual validez con independencia de que sea realizada con dos motores térmicos, dos máquinas frigoríficas o dos bombas térmicas, siempre y cuando ambas sean reversibles y trabajen entre los mismos focos térmicos.

## 4.9 - Teorema: Desigualdad e igualdad de Clausius

Sist. cerrado con T uniforme (o bien, que T esté definida en las fronteras por las que se está produciendo $\delta Q$), proceso cíclico




Ciclo Reversible: $\oint \frac{\delta Q}{T}\Big|_{REV} = 0$

Ciclo irreversible $\oint \frac{\delta Q}{T}\Big|_{Irrev} < 0$

Nota: Si el sistema intercambia calor con un número finito de focos, con cada uno una $\delta Q_j$, y en ese $\delta Q_j$, el sistema esté a $T_j$, se cumple $\sum_{j=1}^{n} \frac{\delta Q_j}{T_j}\Big|_{ciclo} \leq 0$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \mathcal{T}(\theta_1,\theta_3) \quad \text{y} \quad \frac{Q_3^{\cdot}}{Q_2} = \frac{-Q_3}{Q_2} = \mathcal{T}(\theta_3,\theta_2) \quad \text{y} \quad \frac{Q_1^{\cdot}}{Q_2^{\cdot}} = \frac{Q_1}{Q_2} = \mathcal{T}(\theta_1,\theta_2) \qquad \text{(b)} - \text{(c)} - \text{(d)}$$

y del producto de las relaciones (b) × (c), comparando con (d), se obtiene:

$$\mathcal{T}(\theta_1,\theta_3) \times \mathcal{T}(\theta_3,\theta_2) = -\mathcal{T}(\theta_1,\theta_2), \qquad \text{(e)}$$

lo cual sólo puede cumplirse si la estructura de $\mathcal{T}(\theta_1,\theta_2)$ es de la forma:

$$\mathcal{T}(\theta_1,\theta_2) = \frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)}, \qquad \text{(f)}$$

siendo $T(\theta)$ la llamada ***temperatura termodinámica*** (Clausius – Kelvin, 1852).

La forma de la función $T(\theta)$ no queda determinada, pero su razón,

$$T(\theta_1)/T(\theta_2) = -Q_1/Q_2, \qquad \text{(Igualdad de Carnot)} \qquad (4.7)$$

puede medirse mediante la razón de los calores intercambiados en una máquina de Carnot ***cualquiera, independiente***, por tanto, ***de las propiedades del sistema que describe el ciclo, constituyendo***, por ello, ***una temperatura absoluta***, y todavía más general que la del gas ideal, por no estar limitado su rango al de existencia de ningún particular sistema termométrico.

Existen distintas funciones $T(\theta)$ que satisfacen la relación anterior. Kelvin propuso la función más sencilla, $T(\theta) = T$, denominándose ***escala Kelvin de temperaturas*** o ***escala absoluta de temperaturas***, obteniéndose para la expresión anterior, $Q_1/Q_2 = -T_1/T_2$ ***(condición general que debe cumplir cualquier máquina biterma de Carnot)***. Esta expresión sólo proporciona un cociente de temperaturas, siendo necesario fijar un único punto para definir completamente la escala. Como punto fijo se elige el punto triple del agua, es decir, $T_{PT} = 273{,}16$ K, obteniendo:

$$T = -273{,}16\,\frac{Q}{Q_{PT}}\ \text{K},$$

donde $Q$ y $Q_{PT}$ representan el calor que una máquina de Carnot intercambia respectivamente con una fuente a temperatura $T$ y con una fuente cuya temperatura es la del punto triple del agua.

### 4.9.- Igualdad y desigualdad de Clausius.

Sea un ***sistema cerrado*** que evoluciona en un ***proceso cíclico***, intercambiando calor y trabajo con su entorno, de modo que su ***temperatura T*** sea ***uniforme o esté definida en la zona de sus fronteras por las que intercambia un calor δQ con su entorno***. En estos casos se cumple:

Si el ***ciclo*** es ***reversible***: $$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{REV} = 0 \qquad (4.8)$$

Si el ***ciclo*** es ***irreversible***: $$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{IRREV} < 0 \qquad (4.9)$$

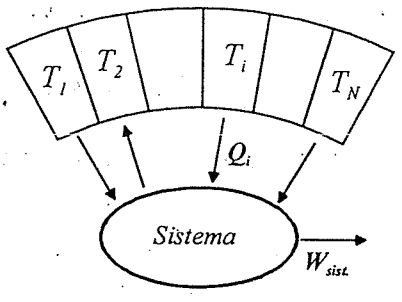
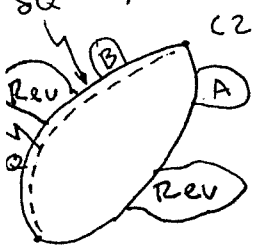



**Fig. 6**

# 1.10 - Concepto de Entropía; Balance entrópico.

## 1.10.1 - Sistema Cerrado, uniforme en T (o que esté definida en los fronteras por las que se produce el $\delta Q$) en un proceso cíclico + reversible.




$$0 \equiv \oint \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{Rev} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{REV}^{B} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{REV}^{B} =$$

$$= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{Rev}^{A} - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{Rev}^{B} = 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{Rev}^{A} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{Rev}^{B} \rightsquigarrow \boxed{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{Rev} = \Delta\{\text{Propiedad Termodinámica}\} = S_2 - S_1}$$

Entropía = S

## 1.10.2. -

Sea el ciclo irrev: $1 \xrightarrow{irrev} 2 \xrightarrow{rev} 1$

$$\oint \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{irrev} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{irrev} + \overbrace{\int_2^1 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{rev}}^{(S_1 - S_2)} < 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_1^2 \frac{dQ}{T}\bigg|_{irrev} < (S_2 - S_1) \text{ ó } \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{irrev} < dS \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{irrev} + \overbrace{\delta\sigma}^{>0} = dS, \text{ o bien, } \boxed{\frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\delta\sigma}_{\geq 0} = dS}$$

Lo que cambia la entropía es igual entre los mismos estados sea el proceso reversible o irreversible, pero en el proceso reversible se podrá calcular mediante la integral.

- $\delta\sigma = 0$; Proceso sin irreversibilidades en el int. del sistema $\Rightarrow$

$\Rightarrow$ Procesos endorreversibles.

- $\delta\sigma > 0$; Proceso con irreversibilidades en el int. del sistema

$\delta\sigma$ = Generación entrópica interna al sistema

$\delta\sigma$ no es prop. termodinámica

$\frac{\delta Q}{T} = \delta J_s \equiv$ Flujo entrópico calorífico $\geq 0$

## 4.10.- Concepto de entropía. Balance entrópico.

### 4.10.1.- Concepto de entropía.

Sea un sistema cerrado, ***uniforme en temperatura (o que esté definida en la zona de sus fronteras por las que intercambia un calor $\delta Q$ con su entorno), que realiza un ciclo reversible*** partiendo de un estado de equilibrio (1) y regresando a éste, pasando por un estado de equilibrio intermedio (2). Aplicando la igualdad de Clausius a este ciclo reversible del sistema, se tendrá:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{A,Rev} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{B,Rev} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{A,Rev} - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{B,Rev} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{A,Rev} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{B,Rev}$$

por lo tanto, el valor de $\int_1^2 (\delta Q/T)_{REV}$ ***no depende del proceso reversible que realice el sistema entre los estados de equilibrio (1) y (2), sino que sólo depende exclusivamente de dichos estados,*** por lo que podemos asegurar que la integral $\int_1^2 (\delta Q/T)_{REV}$ ***representa el cambio de una magnitud que es propiedad termodinámica o función de estado del sistema, que recibe el nombre de Entropía, S,*** y su cambio entre dos estados vendrá dado por:

$$dS = \frac{\delta Q^R}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q^R}{T}. \qquad (4.10)$$

***Definidos los estados inicial y final, entre ellos se puede idear un proceso o una serie de procesos reversibles a los que se les puede aplicar la expresión anterior, con independencia de que el proceso real haya sido reversible o irreversible.***

*.- Postulado de aditividad de la entropía.

La entropía es una ***propiedad aditiva,*** es decir, si se tiene un sistema compuesto, la entropía de todo el sistema se puede obtener por,

$$S = \sum_{j=1}^{n} S_j$$

siendo $S_j$, la entropía de cada uno de los subsistemas $j = (1, 2, \ldots, n)$, que configuran el sistema compuesto.

Aplicando esta propiedad a un sistema simple homogéneo, subdividido en partes, todas ellas a igual temperatura, se desprende que la $S$ es una ***propiedad extensiva***, siendo $S$ una función homogénea de grado uno, es decir, $S(T, \lambda X_i) = \lambda\, S(T, X_i)$, siendo $X_i = n, V, \ldots$, las variables extensivas independientes del sistema.

### 4.10.2.- Balance de entropía. Generación entrópica interna.

Sea un sistema cerrado, ***que realiza un ciclo irreversible*** partiendo de un estado de equilibrio (1) y regresando a éste, pasando por un estado de intermedio (2), de modo que el proceso parcial 1→2 es ***irreversible***, mientras que el 2→1 es ***reversible*** . Aplicando la desigualdad de Clausius se cumplirá:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{A,Irrev} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{B,Rev} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{A,Irrev} + (S_1 - S_2) < 0 \quad \Rightarrow \quad \int_1^2 \frac{\delta Q^{IR}}{T} < (S_2 - S_1) \quad \text{ó} \quad \frac{\delta Q^{IR}}{T} < dS$$

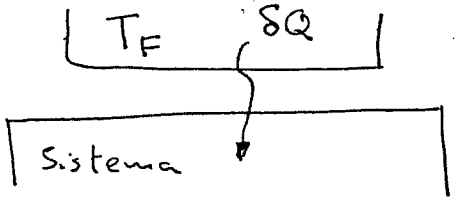
Por tanto podemos asegurar que ***en el curso de un proceso irreversible, la variación de entropía del sistema es superior al valor de la integral*** $\int \delta Q^{IR}/T$.

$$\frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma = dS \quad \text{o'} \quad \sum_{j=1}^{n} \frac{\delta Q_j}{T_j} + \delta\sigma = dS \quad \text{o'}$$

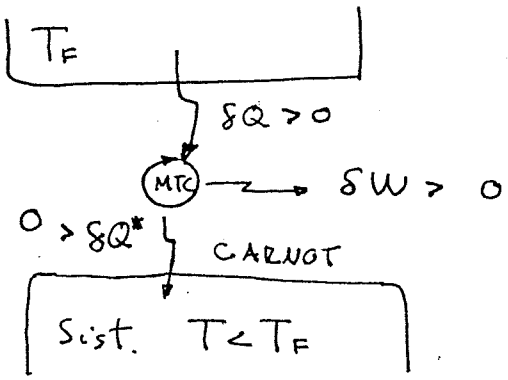
$$\sum_{j=1}^{n} \int \frac{\delta Q_j}{T_j} + \sigma = S_2 - S_1$$

Nota Iñaki: En procesos adiabáticos $\underbrace{\delta\sigma}_{\geq 0} = dS$, por tanto no se pueden alcanzar todos los estados (en los que entropía decrezca, con certeza) en dichos procesos (3er enunciado 2º PPio

Nota; "Lo real"




"Lo hipotético"




$$\eta_{MT}\Big|_{CARNOT} = \frac{\delta W}{\delta Q} = 1 - \frac{T}{T_F}$$

$$\delta W = \delta Q \left\{ 1 - \frac{T}{T_F} \right\}$$

Nota Iñaki: La Termo ve el proceso real como una oportunidad perdida de generar W.

Llamando $\delta\sigma$, a la diferencia ( $dS - \delta Q^{IR}/T$ ), con $\delta\sigma \geq 0$, llamada ***generación entrópica interna***, se tiene:

$$\boxed{\delta\sigma + \frac{\delta Q}{T} = dS} \qquad (4.11)$$

que es la formulación matemática del ***Segundo Principio para sistemas cerrados*** o ***Balance entrópico***.

El término ***generación entrópica interna, $\delta\sigma > 0$, cuantifica todas las irreversibilidades interiores al sistema cerrado presentes en el proceso de éste.*** No es una propiedad termodinámica, ***sino una función de línea*** (depende del camino). En una evolución sin irreversibilidades internas al sistema, $\delta\sigma = 0$, y la ***evolución*** se llamará ***endorreversible***.

Al término $\delta Q/T = \delta J_s$, se le llama ***flujo entrópico calorífico***, pudiendo escribir:

$$\boxed{\delta\sigma + \delta J_s = dS} \qquad (\text{con } \delta\sigma \geq 0) \qquad (4.12)$$

En el caso de que un sistema intercambie calor simultáneamente a varias temperaturas $T_j$, con cantidades de calor $\delta Q_j$, se podrá generalizar el balance entrópico a la forma:

$$\boxed{dS = \delta\sigma + \sum_{j=1}^{n} \frac{\delta Q_j}{T_j}} \qquad (4.13)$$

*.- Balance entrópico en sistemas aislados térmicamente.

El balance entrópico (4.11) particularizado para procesos de sistemas aislados térmicamente ($\delta Q = 0$) garantiza,

$$\boxed{dS^{Ad} = \delta\sigma \geq 0}, \qquad (4.14)$$

que indica que ***la entropía de un sistema cerrado en un proceso adiabático nunca decrece*** (es el conocido como ***Principio del incremento de entropía***).

Los procesos $dS^{Ad} < 0$ no son posibles y, por tanto, los estados a los que conducirían ***no son accesibles por vía adiabática***, lo que constituye una forma alternativa de formulación del Segundo Principio, llamada ***Postulado de Inaccesibilidad*** (Caratheodory, 1909)

Puesto que ***el universo*** (sistema + entorno) ***es considerado un sistema aislado térmicamente*** (también mecánicamente), podemos afirmar que todos los procesos reales (irreversibles) ocurren con aumento de la entropía del universo.

$$\boxed{\Delta S_{Sist} + \Delta S_{Ext} = \Delta S_{Univ} > 0}. \qquad (4.15)$$

## (TEMA 4.2) SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.


| | Pág. |
|---|---|
| 4.11.- BALANCE ENTRÓPICO EN SISTEMAS COMPUESTOS. | 8-9 |
| 4.12.- MÁQUINAS BITERMAS. | |
| 4.12.1.- Directa (motor térmico). | 9-10 |
| 4.12.2.- Inversa (máquina frigorífica / bomba térmica) | 10-11 |
| 4.13.- MÁQUINAS TRITERMAS. | 11-12 |
| 4.14.- ECUACIÓN DE GIBBS. RELACIÓN JACOBIANA. | 12-13 |
| 4.15.- VARIACIÓN DE ENTROPÍA DE SISTEMAS COMUNES. | |
| 4.15.1.- Gases ideales. | 13 |
| 4.15.2.- Sustancias incompresibles. | 13 |
| 4.15.3.- Focos térmicos. | 13 |
| 4.16.- FUNCIÓN DISIPACIÓN. | 14-15 |
| 4.17.- CONCEPTO DE EXERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS. | 15-16 |
| 4.18.- BALANCE DE EXERGÍA. TEOREMA DE GOUY – STODOLA. | 16-18 |

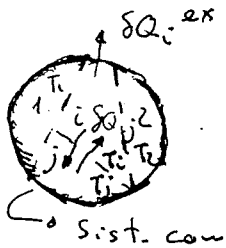

Sobre ej.

Oscar Sanz.

# 4.11 - Balance entrópico en sistemas compuestos

Sea un conjunto de sistemas simples, cada uno de ellas que sea uniforme en temperaturas, con temperatura $T_i$.

Entorno (del sist. compuesto)



Sist. compuesto

* $\delta Q_i \equiv$ Todo el calor intercambiado por el subsistema $i$ con su exterior.

* $\delta Q_i^{ext} \equiv$ El calor intercambiado entre el subsistema (i) y el entorno del sistema compuesto.

* $\delta Q_{ij} \equiv$ Calor intercambiado entre los subsistemas $i$ y $j$. visto desde el $i$.

(A) 2º P_pio al Sist. Compuesto: $dS_{sist.comp} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ext}}{T_i} + \delta\sigma_{sist.c}$

Gen. entrópica en el interior del sistema compue

(B) 2º P_pio. al subsistema $i$:

$dS_i = \delta\sigma_i + \frac{\delta Q_i}{T_i}$

Gen. entrópica en el interior del subsistema $i$.

Al ser $S$ una magnitud extensiva y aditiva:

$$\underbrace{\delta\sigma_{sist.comp} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ext}}{T_i}}_{} = dS_{sist.comp} = \sum_{i=1}^{n} dS_i = \underbrace{\sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i}}_{}$$

$$\delta\sigma_{sist.comp} = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \frac{(\delta Q_i - \delta Q_i^{ext})}{T} =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \left\{ \sum_{j\neq i} \frac{\delta Q_{ij}}{T_i} \right\} =$$

$\delta Q_i - \delta Q_i^{ext} = \sum_{j\neq i} \delta Q_{ij}$

$\delta Q_{ij} = -\delta Q_{ji}$

Gen. entrópica externa del sistema compuesto $= \delta\sigma^e$

(Viene de pág. siguiente) (*)

$$= \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i} \left\{ \delta Q_{ij} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right) \right\} = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \delta\sigma^e$$

$0 \leq \delta\sigma_{ij}^e$: Gen entrópica externa en la transf de Q entre $i$ y $j$

## 4.11.- Balance entrópico en sistemas compuestos.

Sea un sistema compuesto que realiza un proceso cuasiestático, de modo que la temperatura es uniforme en cada subsistema $i$, $T_i$. Sean:

- $\delta Q_i$, el calor total intercambiado por el subsistema $i$.
- $\delta Q_i^{ex}$, el calor intercambiado por el subsistema $i$ con el entorno del sistema compuesto (una parte del calor $\delta Q_i$, en general).

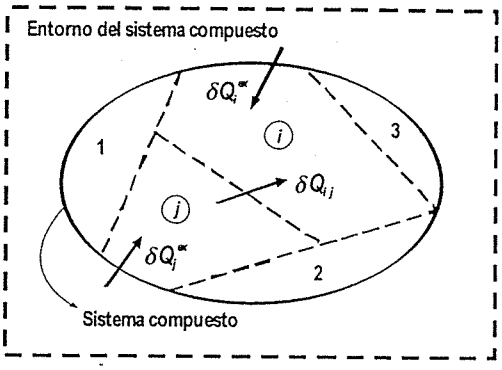



Fig. 7

Aplicando el balance entrópico al sistema compuesto:

$$dS = \delta\sigma + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ex}}{T_i}, \qquad (4.16)$$

donde $\delta\sigma$ es la ***generación entrópica interna en el sistema compuesto***.

Aplicando el balance entrópico a cada subsistema $i$ :

$$dS_i = \delta\sigma_i + \frac{\delta Q_i}{T_i}, \qquad (4.17)$$

donde $\delta\sigma_i$ es la ***generación entrópica interna en el subsistema $i$*** .

Teniendo en cuenta la aditividad de la propiedad termodinámica entropía, con (4.16) y (4.17), se tiene:

$$dS = \delta\sigma + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ex}}{T_i} = \sum_{i=1}^{n} dS_i = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} \qquad (4.18)$$

lo que permite asegurar que,

$$\delta\sigma = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \frac{(\delta Q_i - \delta Q_i^{ex})}{T_i} \qquad (4.19)$$

donde $(\delta Q_i - \delta Q_i^{ex})$ es el intercambio de calor interno que tiene el subsistema $i$, con todos los demás subsistemas $j$, $j \neq i$, del sistema compuesto. Llamando $\delta Q_{ij}$ al ***calor intercambiado entre los subsistemas $i$ y $j$, visto desde el sistema $i$***, y teniendo en cuenta que $\delta Q_{ij} = -\delta Q_{ji}$, se puede escribir,

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{(\delta Q_i - \delta Q_i^{ex})}{T_i} = \sum_{i=1}^{n} \left[ \sum_{j=1}^{n} \frac{\delta Q_{ij}}{T_i} \right] = \sum_{i>j} \left[ \sum \delta Q_{ij} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right) \right], \qquad (4.20)$$

donde $\delta\sigma_{ij}^{e} = \sum \delta Q_{ij} \left[ (1/T_i) - (1/T_j) \right]$ recibe el nombre de ***generación entrópica externa, en el intercambio de calor entre los subsistemas $i$ y $j$***.

La cantidad $\delta\sigma_{ij}^{e} \geq 0$, pues por aplicación del postulado de Clausius, si $T_i > T_j$ es $\delta Q_{ij} < 0$, y si $T_i < T_j$ es $\delta Q_{ij} > 0$ (el signo "= 0" sólo vale para el caso particular $T_i = T_j$, o para el caso trivial de ausencia de intercambio de calor, $\delta Q_{ij} = 0$).

Ejem: $i = 1, 2, 3$;

$$\frac{\delta Q_{12}}{T_1} + \frac{\delta Q_{13}}{T_1} + \frac{\delta Q_{21}}{T_2} + \frac{\delta Q_{23}}{T_2} + \frac{\delta Q_{31}}{T_3} + \frac{\delta Q_{32}}{T_3} = \delta Q_{12}\left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right\} + \delta Q_{13}\left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right\} + \delta Q_{23}\left\{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}\right\}$$

($\delta Q_{21} = -\delta Q_{12}$; $\delta Q_{31} = -\delta Q_{13}$; $\delta Q_{32} = -\delta Q_{23}$; $i=1$, $i=2$, $i=3$)

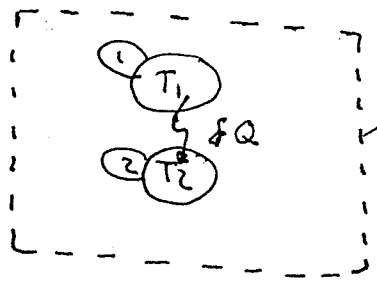
---

$$\delta \sigma_{\text{sist. comp}} = \sum_{i=1}^{n} \delta \sigma_i + \delta \sigma_e \qquad \delta\sigma_i \geq 0, \quad \delta\sigma_e \geq 0$$

Conclusión (de memoria)

$$dS_{comp} = \delta \sigma_{comp} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ex}}{T_i} = \sum_{i=1}^{n} \delta \sigma_i + \delta \sigma_e + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ex}}{T_i}$$

Caso particular 1




Sist. comp. (Sól. 1 + Sól. 2)

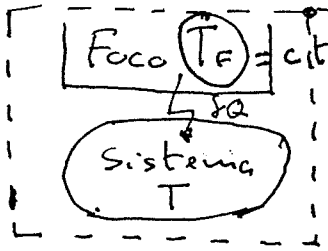
Sistema aislado térmicamente

* $\delta \sigma_e = \delta Q \left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right\}$

* $\delta \sigma_{1+2} = \delta \sigma_1 + \delta \sigma_2 + \delta \sigma_e$

* $dS_{1+2} = dS_1 + dS_2 = \delta \sigma_{1+2} + \sum_{i=1}^{2} \frac{\delta Q_i^{ex}}{T}$ ($\delta \sigma_{1+2} = 0$, $\delta Q_i^{ex} = 0$)

Caso particular 2




Sist. comp. (Sist. + foco) → Aislado Térmicamente

* $\delta \sigma_e = \delta Q \left\{\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T}\right\}$

* $\delta \sigma_{sist+F} = \delta \sigma_{sist} + \delta \sigma_F + \delta \sigma_e$ ($\delta \sigma_F = 0$ (Por def. de Foco Térmico))

* $dS_{univ} = dS_{sist} + dS_F = \underbrace{\delta \sigma_{sist+F}}_{\delta \sigma_{univ}} + \sum \frac{Q_i^{ex}}{T_i}$ ($Q_i^{ex} = 0$)

Por tanto podemos concluir que,

$$\delta\sigma = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n} \left\{ \sum_{j>i} \delta\sigma_{ij}^{e} \right\} = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \delta\sigma^{e} \tag{4.21}$$

de modo que l*a generación entrópica interna en un sistema compuesto es suma de las generaciones entrópicas internas en cada uno de los subsistemas más las generaciones entrópicas externas debidas al intercambio de calor entre los subsistemas*, pudiendo escribir (4.18) en la forma,

$$dS = \delta\sigma + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ex}}{T_i} = \sum_{i=1}^{n} \delta\sigma_i + \delta\sigma^{e} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ex}}{T_i} \tag{4.22}$$

que es la formulación del ***Segundo Principio o balance entrópico para un sistema compuesto***.

*.- Caso Particular 1.

Sea un sistema compuesto *adiabático*, formado por dos subsistemas a distinta temperatura. En este caso:

- $\delta\sigma^{e} = \delta Q_1 \{(1/T_1) - (1/T_2)\}$
- $\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 + \delta Q_1 \{(1/T_1) - (1/T_2)\}$
- $dS = dS_1 + dS_2 = \delta\sigma + \underbrace{\sum_{i=1}^{n} (\delta Q_i^{ex}/T_i)}_{=0} = \delta\sigma$

*.- Caso Particular 2.

Sea un sistema compuesto *adiabático*, formado por un sistema a temperatura $T$ y por un foco térmico a temperatura $T_F \neq T$. En este caso:

- $\delta\sigma^{e} = \delta Q_{sist} \{(1/T) - (1/T_F)\}$
- $\delta\sigma = \delta\sigma_{sist} + \underbrace{\delta\sigma_F}_{=0} + \delta Q_{sist} \{(1/T) - (1/T_F)\}$
- $dS_{Univ} = dS_{sist} + dS_F = \delta\sigma + \underbrace{\sum_{i=1}^{n} (\delta Q_i^{ex}/T_i)}_{=0} = \delta\sigma = \delta\sigma_{sist} + \delta Q_{sist} \{(1/T) - (1/T_F)\} \geq 0$

## 4.12.- Máquinas bitermas.

### 4.12.1.- Directa (motor térmico).

Denotaremos por:

- $\sigma_M$, a la generación entrópica interna de la máquina (pues su ciclo no tiene por qué ser reversible).
- $\sigma_1^{e}$, a la generación entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco térmico a $T_1$.
- $\sigma_2^{e}$, a la generación entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco térmico a $T_2$.

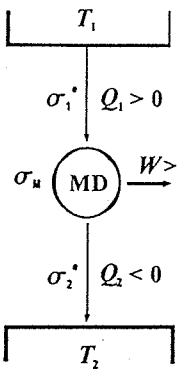


Fig. 8

El balance entrópico al sistema compuesto (MD + Foco 1 + Foco 2), que es aislado térmicamente, garantiza,

$$\Delta S_{\text{Univ}} = \underbrace{\Delta S_{\text{MD}}}_{=0} + \Delta S_{\text{F1}} + \Delta S_{\text{F2}} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \sigma_{\text{MD}} + \underbrace{\sigma_{\text{F1}}}_{=0} + \underbrace{\sigma_{\text{F2}}}_{=0} + \sigma_1{}^{\text{e}} + \sigma_2{}^{\text{e}} = \sigma \geq 0, \tag{4.23}$$

donde el signo " $> 0$ " es para un proceso irreversible, y el signo " $= 0$ " ***sólo*** es válido en procesos reversibles. Por tanto de (4.23) se tiene:

$$Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2} - T_1\,\sigma \qquad \text{ó} \qquad Q_2 = -Q_1 \frac{T_2}{T_1} - T_2\,\sigma. \tag{4.24}$$

El Primer Principio a la máquina directa MD garantiza,

$$Q_1 + Q_2 - W = \underbrace{\Delta U_{\text{MD}}}_{=0} \qquad \Rightarrow \qquad Q_1 + Q_2 = W, \tag{4.25}$$

e introduciendo las relaciones (4.24) en (4.25a) se obtiene:

$$W = Q_2\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) - T_1\,\sigma = Q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - T_2\,\sigma. \tag{4.26}$$

Puesto que el rendimiento de una máquina biterma directa viene dado por,

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - \underbrace{\frac{T_2\sigma}{Q_1}}_{\geq 0} \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \eta_{\text{Rev}} < 1, \tag{4.27}$$

queda probado que:

- "*No puede existir una máquina biterma directa que operando entre dos focos térmicos dados tenga mayor rendimiento que una de Carnot, operando entre los mismos focos térmicos*" (1er Tª de Carnot), es decir, el rendimiento de una máquina biterma directa de Carnot es el máximo posible.
- Se pone de manifiesto la limitación en la transformación de calor en trabajo en un proceso cíclico, puesto que al ser $\eta_{\text{Rev}} < 1$, se tiene $W < Q_1$.
- Además, $W < W_{\text{Rev}} = Q_1\,(1 - T_2/T_1)$, es decir, el trabajo obtenido en el ciclo irreversible, es menor que en el ciclo reversible, en la cantidad $\sigma T_2$, para el mismo $Q_1$.

### 4.12.2.- Inversa (máquina frigorífica / bomba térmica).

Denotaremos por:

- $\sigma_{\text{M}}$, a la generación entrópica interna de la máquina (pues su ciclo no tiene por qué ser reversible).
- $\sigma_1{}^{e}$, a la generación entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco térmico a $T_1$.
- $\sigma_2{}^{e}$, a la generación entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco térmico a $T_2$.

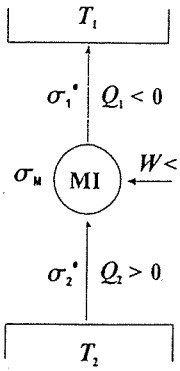


Fig. 9

Tanto el balance entrópico al sistema compuesto (MI + Foco 1 + Foco 2), que es aislado térmicamente, como el Primer Principio a la máquina inversa MI, son en todo análogos al de la máquina directa, por lo que:

$$\Delta S_{\text{Univ}} = \underbrace{\Delta S_{\text{MI}}}_{=0} + \Delta S_{\text{F1}} + \Delta S_{\text{F2}} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \sigma_{\text{MI}} + \underbrace{\sigma_{\text{F1}}}_{=0} + \underbrace{\sigma_{\text{F2}}}_{=0} + \sigma_1^{\,e} + \sigma_2^{\,e} = \sigma \geq 0, \tag{4.23}$$

luego,

$$Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2} - T_1\,\sigma \qquad \text{ó} \qquad Q_2 = -Q_1 \frac{T_2}{T_1} - T_2\,\sigma. \tag{4.24}$$

$$Q_1 + Q_2 = W \qquad \Rightarrow \qquad W = Q_2\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) - T_1\,\sigma = Q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - T_2\,\sigma. \tag{4.26}$$

Puesto que la eficiencia de una máquina biterma inversa, ***en el caso de máquina frigorífica***, viene dado por,

$$\epsilon_{\text{MF}} = \frac{Q_2}{-W} = \frac{-Q_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{(T_1/T_2) + (T_1\sigma/Q_2) - 1} \leq \frac{1}{(T_1/T_2) - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \epsilon_{\text{MF}}^{\text{Rev}}. \tag{4.28}$$

***o en el caso de una bomba térmica*** por,

$$1 < \epsilon_{\text{BT}} = \frac{-Q_1}{-W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 - (T_2/T_1) - (T_2\sigma/Q_1)} \leq \frac{1}{1 - (T_2/T_1)} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \epsilon_{\text{BT}}^{\text{Rev}}. \tag{4.29}$$

queda probado que:

- *"No puede existir una máquina biterma inversa que operando entre dos focos térmicos dados tenga mayor eficiencia que una de Carnot, operando entre los mismos focos térmicos"* (1er Tª de Carnot), es decir, la eficiencia de una máquina biterma inversa de Carnot es la máxima posible.
- $\boxed{\epsilon_{\text{BT}} = 1 + \epsilon_{\text{MF}} \geq 1}$, sean ciclos reversibles o irreversibles. Obsérvese que ***la eficiencia de una máquina frigorífica puede ser mayor o menor que*** 1.

## 4.13.- Máquinas tritermas.

Denotaremos por:

- $\sigma_{\text{M}}$, a la generación entrópica interna de la máquina (pues su ciclo no tiene por qué ser reversible).
- $\sigma_1^{\,e}$, a la generación entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco térmico a $T_1$.
- $\sigma_2^{\,e}$, a la generación entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco térmico a $T_2$.
- $\sigma_3^{\,e}$, a la generación entrópica externa debida a la transferencia de calor entre la máquina y el foco térmico a $T_3$.

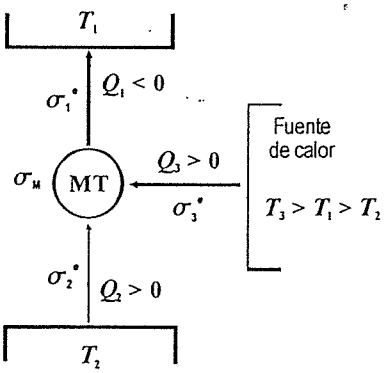



Fig. 10

El balance entrópico al sistema compuesto (MT + F1 + F2 + F3), que es aislado térmicamente, garantiza,

$$\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{F1}} + \Delta S_{\text{F2}} + \Delta S_{\text{F3}} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_3}{T_3} = \sigma_{\text{MT}} + \sigma_1^{\,e} + \sigma_2^{\,e} + \sigma_3^{\,e} = \sigma \geq 0, \tag{4.30}$$

4.14 Ecuación de Gibbs

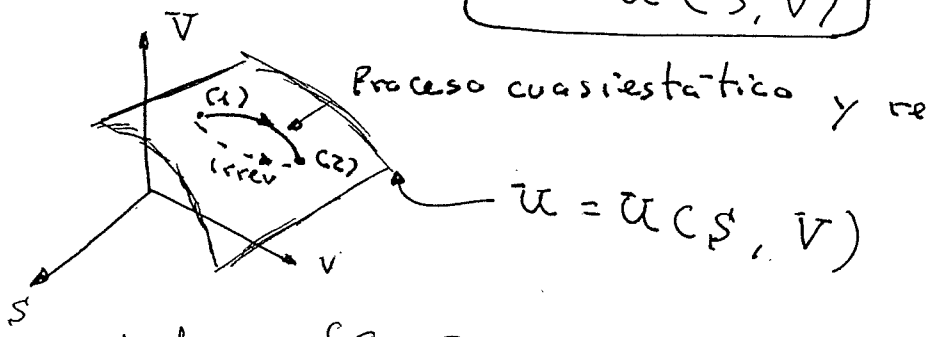
Sist. simple con una única variable métrica. que sea el volumen, $X_i = V$

a) Con el 2º Ppio. hemos definido la prop. termodinámica Entropía; $S = S(T, V)$

b) Ec. calórica de estado; $u = u(T, V)$

- eliminamos T

$$\boxed{u = u(s, v)}$$




Proceso cuasiestático y reversible.

$u = u(s, v)$

$$* \; ds = \frac{\delta Q}{T}\Big|^{Rev} = \frac{\delta u + \delta W}{T}\Big|^{Rev} = \frac{du + p\,dV}{T} \Rightarrow$$

si $\delta W = \delta W_v$

$$\Rightarrow \boxed{T\,ds - p\,dV = du}$$

1ª Ec. Gibbs

$$* \; H = u + pV \rightarrow dH = \underbrace{du + p\,dV}_{T\,ds} + V\,dp \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{T\,ds + V\,dp = dH}$$

2ª Ec. Gibbs

El Primer Principio a la máquina triterma garantiza,

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 - W = \underbrace{\Delta U_{MT}}_{=0} \quad \Rightarrow \quad Q_1 + Q_2 + Q_3 = W, \tag{4.31}$$

***En muchos casos prácticos***, como en las máquinas tritermas frigoríficas (frigoríficos de absorción), ***el trabajo es despreciable***, $W \approx 0$, de modo que (4.31) queda, $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$, pudiendo expresar (4.30) en la forma:

$$\Delta S_{Univ} = \frac{Q_2 + Q_3}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_3}{T_3} = Q_2 \underbrace{\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]}_{<0} + Q_3 \underbrace{\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right]}_{>0} = \sigma \geq 0, \tag{4.32}$$

Se define la ***eficiencia de una máquina triterma frigorífica***, como,

$$\epsilon_{Trit} = \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3}\left[\frac{T_3 - T_1}{T_1 - T_2}\right] - \frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)}\frac{\sigma}{Q_2} \leq \frac{T_2}{T_3}\left[\frac{T_3 - T_1}{T_1 - T_2}\right] = \epsilon_{Trit}^{Rev}. \tag{4.33}$$

Comparando la máquina triterma reversible con la máquina biterma inversa reversible (ambas como máquinas frigoríficas), se observa que sus eficiencias coinciden si $T_3 \to \infty$, es decir, como si el foco térmico a $T_3$ "aportase el trabajo $W$ de la máquina biterma inversa reversible", pero no se puede convertir todo el calor $Q_3$ en $W$ en la realidad.

## 4.14.- Ecuación de Gibbs. Relación Jacobiana.

Sea un ***sistema cerrado homogéneo, cuya única variable métrica sea el volumen*** (es decir, un sistema simple). En este caso, el descubrimiento de la función de estado entropía a través del Segundo Principio permitiría expresar, $S = S(T, V)$, que junto con la ecuación de estado calórica, $U = U(T, V)$, nos permite eliminar $T$, obteniendo la relación,

$$U = U(S, V) \tag{4.34}$$

que expresa el lugar geométrico de los estados de equilibrio de un sistema termodinámico en un espacio $U - S - V$.

La expresión diferencial de la superficie (4.34) podemos obtenerla considerando un ***proceso elemental cualquiera*** sobre dicha superficie; escogiendo por simplicidad procesos reversibles, y limitándonos al caso de un sistema homogéneo con una única variable métrica $V$,

$$dS = \frac{\delta Q^{Rev}}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \quad \Rightarrow \quad dU = TdS - pdV, \tag{4.35}$$

llamada ***1ª ecuación de Gibbs***, expresión diferencial de una sucesión elemental de estados. La expresión (4.35) ***es válida en cualquier proceso elemental cuasiestático***, en los que necesariamente el sistema evoluciona por estados de la superficie (4.34).

Puesto que $dH = dU + pdV + Vdp$, (4.35) también puede ser expresada en la forma,

$$dH = TdS + Vdp \tag{4.36}$$

llamada ***2ª ecuación de Gibbs***.

# 4.15 - Cálculo de $\Delta S$

## 4.15.1 - Gases Ideales

* $ds^* = \frac{du^*}{T} + \frac{P}{T} dv^*$ $\quad \frac{du^*}{T} = c_v^* dT$ $\quad \frac{P}{T} = \frac{R}{v^*}$ $\xrightarrow{\int_1^2}$ $\frac{J}{mol\,K}$

$$(s_2 - s_1)^* = \int_1^2 c_v^*(T)\,\frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2^*}{v_1^*}$$

* $ds^* = \frac{dh^*}{T} - \frac{v^*}{T} dp$ $\quad \frac{dh^*}{T} = c_p^* dT$ $\quad \frac{v^*}{T} = \frac{R}{P}$ $\xrightarrow{\int_1^2}$

$$\boxed{(s_2 - s_1)^* = \int_1^2 c_p^*(T)\,\frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

## 4.15.2 - Sustancias incompresibles (sólidos y líquidos)

* $v = \frac{1}{P} = cte$ y $c_p = c_v = c(T)$

* $ds = \frac{du}{T} = c(T)\,\frac{dT}{T} \longrightarrow \boxed{s_2 - s_1 = \int_1^2 c(T)\,\frac{dT}{T}}$

## 4.15.3 - Focos térmicos

2º Ppio al Foco (m=cte): $\Delta S_{\text{Univ}} = \sigma_F + \int \frac{\delta Q}{T_F} = \frac{Q_F}{T_F}$

$\sigma_F$: 0

$\int \frac{\delta Q}{T_F}$: $T_F$ = cte

$Q_F$: "Visto desde el Foco"

$= -\frac{Q_{sist}}{T_F}$ "Visto desde el sist"

La aplicación de la 1ª ecuación de Gibbs a una proceso cíclico cuasiestático de un sistema homogéneo con una única variable métrica $V$, proporciona:

$$\oint TdS = \oint pdV \quad \Rightarrow \quad \frac{\oint TdS}{\oint pdV} = 1 \tag{4.37}$$

expresión geométrica de que el Jacobiano $[\partial(T\,S)/\partial(p\,V)] = 1$ (ver apéndice matemático en tema 5).

## 4.15.- Variación de entropía de sistemas comunes.

### 4.15.1.- Gases Ideales.

Considerando un gas ideal como un sistema homogéneo con una única variable métrica $V$, se tiene:

$$ds^* = \frac{du^* + pdv^*}{T} = c_v^*(T)\frac{dT}{T} + R\frac{dv^*}{v^*} \quad \text{ó} \quad ds^* = \frac{dh^* - v^*dp}{T} = c_p^*(T)\frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p}$$

Integrando las expresiones anteriores entre un estado inicial (1) y otro final (2),

$$\Delta s^* = \int_1^2 c_v^*(T)\frac{dT}{T} + R\,Ln\frac{v_2^*}{v_1^*} \quad \text{ó} \quad \Delta s^* = \int_1^2 c_p^*(T)\frac{dT}{T} - R\,Ln\frac{p_2}{p_1} \tag{4.38}$$

y si el gas ideal es considerado caloríficamente perfecto, $(c_v^*; c_p^*)$ = **Ctes.**, se tiene:

$$\Delta s^* = c_v^*\,Ln\frac{T_2}{T_1} + R\,Ln\frac{v_2^*}{v_1^*} \quad \text{ó} \quad \Delta s^* = c_p^*\,Ln\frac{T_2}{T_1} - R\,Ln\frac{p_2}{p_1} \tag{4.39}$$

### 4.15.2.- Sustancias incompresibles.

Para estas sustancias (caso típico en líquidos y sólidos), con ecuación de estado térmica, $v = 1/\rho$ = Cte, admitiendo que se comportan como sistemas homogéneos con una única variable métrica $V$, se tiene:

$$ds = \frac{du}{T} = c\frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta s = \int_1^2 c(T)\frac{dT}{T}$$

y si la sustancia es considerada calorífica mente perfecta, $c_p \approx c_v = c$ = Cte, se tiene:

$$\Delta s = c\,Ln\frac{T_2}{T_1}. \tag{4.40}$$

### 4.15.3.- Focos térmicos.

Con el término foco térmico se designa a cualquier hipotético sistema de masa y volumen constantes, que puede intercambiar calor de forma continua, ***sin que cambie su temperatura*** ($T_{FT}$ = Cte.), ***y sin generación entrópica interna en el foco térmico*** ($\sigma_{FT} = 0$), de modo que, un Segundo Principio al sistema "foco térmico" garantiza:

$$\Delta S_{FT} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{FT}}{T_{FT}} \le \frac{Q_{FT}}{T_{FT}} = \frac{-Q_{Sist}}{T_{FT}} \tag{4.41}$$

## 4.16. Función disipación

Sea un sistema cerrado, cuyo entorno se pueda asimilar a un único foco térmico a temp $T_F$.

* Balance entrópico al sistema $dS_{sist} = \underbrace{\delta\sigma_{sist}}_{\geq 0} + \frac{\delta Q}{T}$;

$$T\,dS_{sist} = T\,\delta\sigma_{sist} + \delta Q \quad (a)$$

$$dU_{sist} = \delta Q - \delta W \quad (b)$$

} → Eliminando $\delta Q$ →

[* 1er ppio al sistema

$$\rightarrow \underbrace{\left\{T\,dS - dU\right\}_{sist}}_{p\,dV_{sist}} = \underbrace{T\,d\sigma_{sist}}_{=\delta\Psi} + \delta W \quad (c)$$

**Definición:** Función disipación de un sistema:

Función de línea (no es prop. termodinámica):

$$\Psi = \int_1^2 T\,\delta\sigma_{sist} \quad \text{o'} \quad \delta\Psi = T\,\underbrace{\delta\sigma_{sist}}_{\geq 0} \geq 0$$

3) **Caso particular:** Si el sist. cerrado es simple, homogéneo, con una única variable métrica, $X_i = V$, sabemos que la 1ª ec. de Gibbs $dU_{sist} = T\,dS_{sist} - p\,dV_{sist}$ en (c)

$$\rightarrow \underbrace{p\,dV_{sist}}_{(\delta W_v)_{rev}} - \underbrace{(\delta W)}_{(\delta W)_{real}} = T\,\delta\sigma_{sist} \geq 0$$

:) Sea C el sistema compuesto (Sistema + Foco) ≡ Universo

* Balance entrópico al sistema (Sistema + Foco)

$$dS_{univ} = dS_{sist} + dS_F = \delta\sigma_{sist} + \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_F} = \delta\sigma_{sist} + \underbrace{\delta Q\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F}\right\}}_{=\delta\sigma_{sist} + \delta\sigma_e} =$$

**Definición:** Función disipación total o del universo:

$$\Psi_t = T_F\,\Delta S_{univ} = T_F\left\{\underbrace{\sigma_{sist}}_{\int_1^2 \frac{\delta\Psi}{T}} + \sigma_e\right\} \geq 0 \longrightarrow$$

Caso particular → si $\sigma_e = 0$, $T \simeq T_F$ → $\Psi_t = \Psi_{sist}$

## 4.16.- Función disipación.

Sea un sistema cerrado cuyo entorno pueda asimilarse a un único foco térmico a la temperatura $T_F$. Se tiene:

*.- ***Balance entrópico al sistema:*** $T dS_{sist} = \delta Q + T\delta\sigma_{sist} = \delta Q + \delta\Psi$, con $\delta\Psi \geq 0$, (a)

*.- ***Primer Principio al sistema:*** $\delta Q - \delta W = dU_{sist}$ (b)

Eliminando $\delta Q$ entre ambas expresiones,

$$T dS_{sist} - dU_{sist} = \delta W + T\delta\sigma_{sist} = \delta W + \delta\Psi \tag{4.42}$$

de modo que, haciendo aplicación de (4.42) para un sistema homogéneo con una única variable métrica $V$, en un proceso cuasiestático cualquiera, como $dU = TdS - pdV$, se tiene:

$$pdV_{sist} - \delta W = T\delta\sigma_{sist} = \delta\Psi \geq 0 \tag{4.43}$$

A la función $\Psi$ se le llama ***función disipación***, pues ***representa la parte de la energía interna que, a causa de la generación entrópica interna en el sistema, se ha malogrado para desarrollar trabajo*** ($pdV_{sist}$ sería el trabajo que se podría obtener del sistema si el proceso fuese reversible, mientras que $\delta W$ es el trabajo que se obtiene en realidad, siendo $pdV_{sist} \geq \delta W$). La función disipación, $\Psi$, ***es una función de línea***.

Integrando las expresiones (a) y (4.43) para un proceso cuasiestático entre los estados (1) y (2), se tiene:

$$\int_1^2 TdS = Q + \Psi \qquad \text{y} \qquad \int_1^2 pdV = W + \Psi,$$

de modo que, el área bajo la curva en un ***proceso cuasiestático, pero con irreversibilidades***, representa la cantidad $W + \Psi$, en un diagrama $p - V$, y la cantidad $Q + \Psi$, en un diagrama $T - S$.

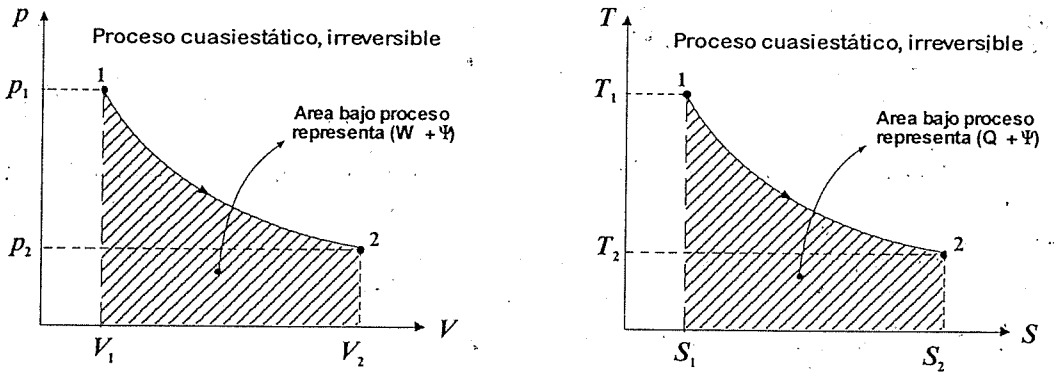



Fig. 11

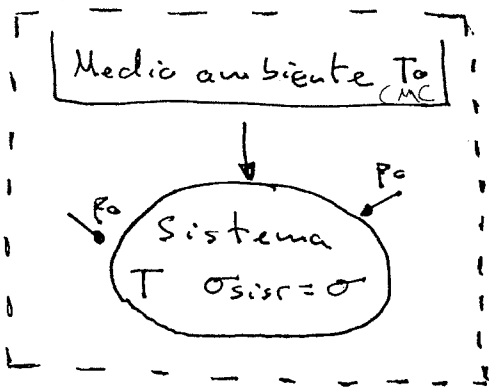
Considerando al sistema compuesto (Sistema + Foco) = Universo, como un sistema aislado térmicamente,

$$dS_{Univ} = dS_{sist} + dS_F = \delta\sigma_{sist} + \delta Q_{sist}\,(1/T) - \delta Q_{sist}\,(1/T_F) = \delta\sigma_{sist} + \delta Q_{sist}\,\{(1/T) - (1/T_F)\} = [\delta\sigma_{sist} + \delta\sigma^e] \geq 0,$$

pudiendo definir, de forma similar, ***función disipación total o del universo***, $\Psi_t$, dada por:

$$\delta\Psi_t = T_F\, dS_{Univ.} = T_F\,[\delta\sigma_{sist.} + \delta\sigma^e] \geq 0, \tag{4.44}$$

# 4.17 - Concepto de Exergía (para sistemas cerrados)




a) Trabajo útil:

$W_{útil} = W - W_{amb} = W - p_o \Delta V_{sist}$

*B. entrópica al Sist. compuesto (Sistema + Medio ambiente) ≡ Universo

$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_o =$

$= \Delta S_{sist} - \frac{Q}{T_o} = \sigma_{sist} + \sigma_i + \sigma_e \Rightarrow$

$\Rightarrow Q = T_o \Delta S_{sist} - T_o (\sigma_{sist} + \sigma_e)$ (a) $\Big\} \to 0$

1er Ppio al sistema: $Q = \Delta U_{sist} + W$ (b) (Función $\Psi_t$)

$\to W = -\{\Delta U_{sist} - T_o \Delta S_{sist}\} - T_o \cdot (\sigma_{sist} + \sigma_e)$

$W_{útil} = -\{\Delta U_{sist} - T_o \Delta S_{sist} + p_o \Delta V_{sist}\} - T_o (\sigma_{sist} + \sigma_e)$

($\Delta Z$ = ; $-\Delta Z$ ; $\geq 0$)

El mínimo $W_{útil}$ que das o el máximo $W_{útil}$ que recibes es la llave → Procesos reversibles

Óscar: Si se quiere obtener el $W_{útil}^{Max}$ es necesario que el proceso $\Psi_t = 0$ ($\sigma_{sist} + \sigma_e = 0$) y en ese caso

$(W_{útil})^{opt} \equiv -\{\Delta U + p_o \Delta V - T_o \Delta S\}_{sist} = -\Delta\{U + p_o V - T_o S\}_{sist}$

Podemos definir una función de estado, B, exergía total, tal que $(W_{útil})^{opt} = -\Delta B = -(B_2 - B_1)$

Por tanto $B = U + p_o V - T_o S + cte$?

Cálculo de la cte;

donde $\delta\sigma_{sist} = \delta\Psi / T$, es el trabajo destruido en el interior del sistema, y $\delta\sigma^e = \delta Q_{sist}\{(1/T) - (1/T_F)\}$ es el trabajo destruido en la transferencia de calor entre sistema y foco por ser $T \neq T_F$, ambos por unidad de temperatura del sistema.

*Si fuese un proceso adiabático e isócoro* para un sistema homogéneo con una única variable métrica $V$, existiendo la posibilidad de tener otras formas de trabajo distintas de las de cambio de volumen, se cumpliría,

$$dU\Big|_{V=Cte}^{AD} = TdS_{sist} = \delta\Psi \geq 0, \tag{4.45}$$

de modo que ***la energía interna de un sistema cerrado homogéneo con una única variable métrica V, en un proceso adiabático e isócoro, nunca decrece*** (*postulado de Sears – Kestin del Segundo Principio*).

### 4.17.- Concepto de exergía en sistemas cerrados.

En el análisis de sistemas energéticos presenta gran interés técnico ***conocer la máxima capacidad de producción de trabajo útil, y su cesión al entorno, interaccionando exclusivamente con el ambiente, caracterizado como un foco térmico y mecánico a*** $(p_0, T_0)$. De ahí el interés en combinar Primer y Segundo principios para obtener los mecanismos que nos permitan ***maximizar el trabajo obtenido*** (ó ***minimizar el trabajo comunicado*** a un sistema) a lo largo de la evolución de éste entre dos estados de equilibrio.

Se define *trabajo útil* como el trabajo total menos el trabajo de expansión contra el ambiente (trabajo de variación del volumen por expansión contra una presión exterior constante $p_e = p_0$), es decir,

$$W_{útil} = W - W_{amb} = W - p_0\,\Delta V_{sist}. \tag{4.46}$$

Sea un sistema cerrado cuyo entorno se limite exclusivamente al ambiente considerado foco térmico y mecánico a presión $p_0$ y temperatura $T_0$ (ver figura 12).

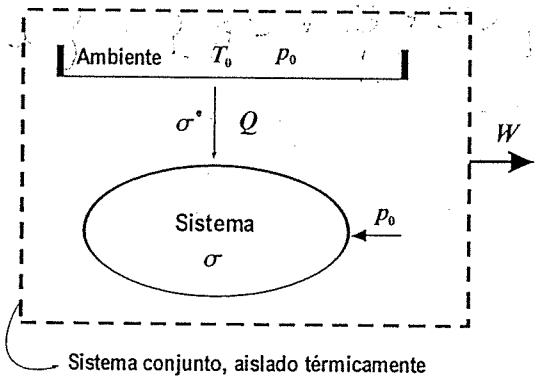



Fig. 12

El balance entrópico al sistema compuesto (Sistema + Ambiente) = Universo establece,

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_0 = \Delta S_{sist} - \frac{Q}{T_0} = \sigma_{sist} + \underbrace{\sigma_0}_{=0} + \sigma^e = (\sigma_{sist} + \sigma^e) \geq 0, \tag{4.46}$$

de donde se obtiene,

$$Q = T_0\,\Delta S_{sist} - T_0\,(\sigma_{sist} + \sigma^e); \tag{4.47}$$

El Primer Principio al sistema establece, $Q - W = \Delta U_{sist}$, y utilizando (4.47) para eliminar $Q$, se tiene,

$$W = -\{\Delta U_{sist} - T_0\,\Delta S_{sist}\} - T_0\,(\sigma_{sist} + \sigma^e); \tag{4.48}$$

y como $W_{útil} = W - W_{amb} = W - p_0\,\Delta V_{sist}$, podemos concluir,

$$W_{útil} = -\{\Delta U_{sist} - T_0\,\Delta S_{sist} + p_0\,\Delta V_{sist}\} - T_0\,(\sigma_{sist} + \sigma^e), \tag{4.49}$$

Cálculo de la cte

Definición: Estado inerte: Al estado en el que el sistema se encontraría en equilibrio termodinámico con el medio ambiente $\{T_{sist} = T_0 \text{ y } p_{sist} = p_0\}$ y con $E_c$ y $E_p = 0$

A los valores de $(u, v, s)$ del sistema en el estado inerte se les llama $(u_0, v_0, s_0)$, de modo que $cte = B_0 - \{U_0 + p_0 V_0 - T_0 S_0\}$ ($B_0$ por convenio)

$= -\{U_0 + p_0 V_0 - T_0 S_0\} \Rightarrow B = \{u - u_0\} + p_0 \{v - v_0\} - T_0 (s - s_0)$

$$B = \{u - u_0\} + p_0 \{v - v_0\} - T_0 (s - s_0)$$ para un sistema sin movimiento

Nota: Para un sistema en movimiento (sistema en movimiento en los que sea necesario tener en cuenta $\Delta E_c$ y/o $E_p$)

$$Q - W = \Delta u + \Delta E_p + \Delta E_c$$

Por tanto:

$$B = \{(u + E_c + E_p\} - \{u_0 + E_{c0} + E_{p0}\} + p_0 \{v - v_0\} - T_0 \{s - s_0$$

($u + E_c + E_p = u'$; $u_0 + E_{c0} + E_{p0} = u'_0$)

Para un cambio de estado fijado (es decir, fijados los incrementos de todas las propiedades termodinámicas), con $(p_0, T_0)$ fijados, como $T_0\,(\sigma_{sist} + \sigma^e) \geq 0$, el ***máximo trabajo útil***, $(W_{útil})^{máx} > 0$, viene expresado por:

$$(W_{útil})^{máx} = -\{\Delta U_{sist} - T_0\,\Delta S_{sist} + p_0\,\Delta V_{sist}\}, \tag{4.50a}$$

Del mismo modo, hay que observar que, si se comunica trabajo útil al sistema, es decir, $(W_{útil}) < 0$, para un cambio de estado fijado, con $(p_0, T_0)$ fijados, como $T_0\,(\sigma_{sist} + \sigma^e) \geq 0$, el ***mínimo trabajo útil***, $(W_{útil})^{mín} < 0$, viene expresado por:

$$(W_{útil})^{min} = -\{\Delta U_{sist} - T_0\,\Delta S_{sist} + p_0\,\Delta V_{sist}\}, \tag{4.50b}$$

Por tanto podemos concluir que, ***para extraer del sistema el trabajo útil máximo, o para comunicar al sistema el trabajo útil mínimo, debe ser un proceso íntegramente (interna y externamente) reversible***; es decir, $T_0\,(\sigma_{sist} + \sigma^e) = \delta\Psi_t = 0$, adoptando la expresión general:

$$\boxed{(W_{útil})^{ópt} = -\{\Delta U_{sist} - T_0\,\Delta S_{sist} + p_0\,\Delta V_{sist}\}} \tag{4.51}$$

La expresión (4.51) expresa la variación de una nueva ***función de estado***, para un ambiente fijado, $B$, llamada ***exergía total***,

$$\boxed{\Delta B = -(W_{útil})^{ópt} = \{\Delta U_{sist} - T_0\,\Delta S_{sist} + p_0\,\Delta V_{sist}\}}. \tag{4.52}$$

que define $B$ a falta de una constante,

$$B = U_{sist} - T_0\,S_{sist} + p_0\,V_{sist} + \text{Cte}. \tag{4.53}$$

Llamando ***estado inerte*** a *aquel en el que ya no es posible obtener más trabajo del sistema, interaccionando exclusivamente con el ambiente*, es decir, aquel *en el que el sistema alcance la temperatura* $T_0$ (si no fuese así, intercalando una máquina de Carnot entre el sistema y el ambiente, siempre podríamos obtener más trabajo) *y la presión* $p_0$ (ya que si no siempre podríamos obtener trabajo útil en el vástago de un pistón que se moviese entre el sistema y el ambiente), *con energía cinética y potencial nulas*, $E_c = E_p = 0$, queda identificada la constante, pues, siendo $U_0$, $S_0$, y $V_0$ los valores de las propiedades del sistema en el estado inerte, y $B_0$ el valor de la *exergía total en el estado inerte*, a la que *se le asigna* en este estado *valor nulo*, será Cte. $= -(U_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0)$, de modo que (4.53) adopta la forma:

$$\boxed{B - \underbrace{B_0}_{=0} = (U - U_0)_{sist} - T_0\,(S - S_0)_{sist} + p_0\,(V - V_0)_{sist}}, \tag{4.54}$$

***La función de estado exergía total***, $B \geq 0$, si el estado inerte ha sido establecido correctamente, y *mide la capacidad máxima de un sistema cerrado para producir trabajo útil, interaccionando sólo con el ambiente*.

## 4.18.- Balance de exergía. Teorema de Gouy – Stodola.

Sea un sistema cerrado homogéneo, con una única variable métrica $V$, cuyo entorno pueda asimilarse a un único foco térmico a la temperatura $T_F$. Se tiene:

*.- *Balance entrópico al sistema:* $T dS_{sist} = \delta Q + T\delta\sigma_{sist} = \delta Q + \delta\Psi$, con $\delta\Psi \geq 0$. (a)

*.- *Primer Principio al sistema:* $\delta Q - \delta W = dU_{sist}$ (b)

# 4.18 Balance de Exergía. Th. de Gouy - Stodola

Sea un sistema cerrado, homogéneo, simple, con una única variable métrica $X_i = V$, y cuyo entorno se puede asimilar a un único Foco Térmico, a $T_0$

* Balance entrópico al sistema: $dS_{sist} = \delta\sigma_{sist} + \frac{\delta Q}{T}$

* 1er Ppio al sistema: $\delta Q = \delta W + dU_{sist}$

* Sabemos: $dB = \{ \underbrace{dU}_{\delta Q - \delta W} + p_0 dV - T_0 \underbrace{dS}_{\delta\sigma_{sist} + \frac{\delta Q}{T}} \}_{sist} =$

$$= -\{\delta W - p_0 dV\} + \delta Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - T_0 \delta\sigma_{sist} \xrightarrow{\int_1^2} \leq 0$$

$$\rightarrow -(W_{útil})^{opt} = (B_2 - B_1) = -\underbrace{\{W - p_0 \Delta V\}}_{(W_{útil})\ real} + \int_1^2 \delta Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - \underbrace{T_0 \sigma_{sist}}_{I}$$

$(W_{útil})$ real: Contenido exergético del trabajo $(B_W)$

$\int_1^2 \delta Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$: Contenido exergético del calor $(B_q)$

$T_0 \sigma_{sist}$: I: Destrucción exergética en el interior del sistema

Nota: $I_t = T_0 \Delta S_{univ} = T_0 \sigma_{univ.} = T_0 \{\sigma_{sist} + \sigma_e\} = I + T_0 \sigma_e$

$\Delta S_{univ}$: Universo aislado térmicamente

$I_t$: Destrucción exergética total o del universo

De la definición de la función de estado exergía total, dada por (4.53), se tiene,

$$dB = dU_{sist} - T_0\, dS_{sist} + p_0\, dV_{sist} \qquad (c)$$

por lo que, introduciendo (a) y (b) en (c), obtenemos:

$$dB = \delta Q - \delta W - T_0\,[(\delta Q/T) + \delta\sigma_{sist}) + p_0\, dV_{sist} = \delta Q\,\{1 - (T_0/T)\} - (\delta W - p_0\, dV_{sist}) - T_0\,\delta\sigma_{sist} \qquad (4.55)$$

y para un proceso finito,

$$\Delta B = B_2 - B_1 = \int_1^2 \delta Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - (W - p_0\,\Delta V_{sist}) - T_0\sigma_{sist} \qquad (4.56)$$

donde los términos de (4.56) representan:

- $B_Q = \delta Q\,\{1 - (T_0/T)\}$ es el ***contenido exergético del calor***, y representa la parte de la $\Delta B$ [del $-(W_{útil})^{ópt}$] que se debe a las transferencias de calor que esté teniendo el sistema con el entorno. Tiene igual signo que $\delta Q$ si $T > T_0$, y signo contrario al $\delta Q$ si $T < T_0$.

- $B_W = \delta W_{útil} = (\delta W - p_0\, dV_{sist})$ es el ***contenido exergético del trabajo***, y representa la parte de la $\Delta B$ [del $-(W_{útil})^{ópt}$] que se debe a las interacciones de trabajo que esté teniendo el sistema con el entorno.

- $\delta I = T_0\,\delta\sigma_{sist} \geq 0$ es la ***destrucción exergética interna al sistema*** debida a la generación entrópica interna, y se corresponde con la pérdida de capacidad del sistema para desarrollar trabajo

La expresión $I = T_0\,\sigma_{sist} \geq 0$ representa el ***teorema de Gouy – Stodola***, que se enuncia: "***Cuando un sistema cerrado evoluciona irreversiblemente, destruye trabajo a un ritmo que es proporcional a la generación entrópica interna del sistema habida en el proceso***".

Se llama ***destrucción exergética total del universo*** a,

$$I_t = T_0\,\Delta S_{Univ} = T_0\,(\sigma_{sist} + \sigma^e) \geq 0, \qquad (4.57)$$

que tiene en cuenta la destrucción de exergía debida a todas las causas de irreversibilidad de un proceso, tanto internas como externas al sistema.

***Para sistemas compuestos multitermos***, cuyo entorno pueda asimilarse a un único foco térmico a la temperatura $T_F$. Se tiene:

*.- ***Balance entrópico al sistema compuesto***: $$dS_{sist} = \delta\sigma + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i^{ex}}{T_i}. \qquad (a)$$

*.- ***Primer Principio al sistema compuesto***: $$\sum_{i=1}^{n} \delta Q_i^{ex} - \delta W = dU_{sist}. \qquad (b)$$

y por tanto,

$$dB = dU_{sist} - T_0\, dS_{sist} + p_0\, dV_{sist} = \sum_{i=1}^{n} \delta Q_i^{ex}\,(1 - T_0/T_i) - (\delta W - p_0\, dV_{sist}) - T_0\,\delta\sigma\,, \qquad (4.58)$$

donde,

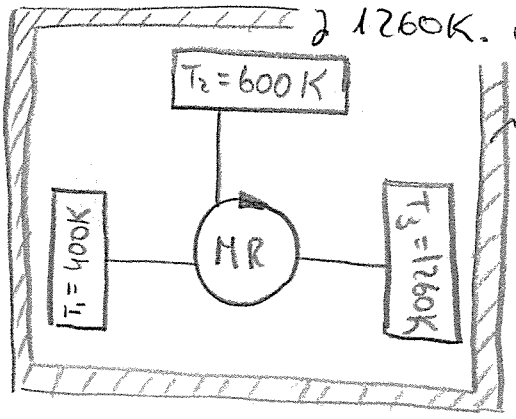
$$\boxed{\delta \mathbf{I} = T_0\,\delta\sigma = T_0\left[\sum_{i=1}^{n}\delta\sigma_i + \sum_i\left\{\sum_{j>i}\delta Q_{ij}\left(\frac{1}{T_i}-\frac{1}{T_j}\right)\right\}\right] = T_0\left[\sum_{i=1}^{n}\delta\sigma_i + \sum_{i=1}^{n}\left\{\sum_{j>i}\delta\sigma_{ij}^{\,e}\right\}\right]}, \qquad (4.59)$$

expresión que permite calcular la ***destrucción exergética en sistemas compuestos***, resultante de las irreversibilidades internas en cada uno de los subsistemas, del intercambio de calor entre los subsistemas a distintas temperaturas, y de los intercambios de calor de los subsistemas con el ambiente.

# CUESTIONES TEMA 4

Indusbol .com

● JC- Cu8: 3 cuerpos de $C = 10\,KJ/K$ que sólo intercambian calor con la máquina (reversiblemente): Temperatura 400 K, 600 K y 1260 K. Hallar $W_{máx}$ del sistema




Sistema aislado térmicamente

NOTA
Condición $W_{máx}$
$\sigma = 0$

- 1er principio al sistema

$$\cancel{Q} - W = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \cancel{\Delta U_M}^{\,0\ (ciclo)}$$

($Q = 0$: sistema aislado)

$$\Delta U_i = C_i \Delta T_i = C_i (T_e - T_i)$$

$\Rightarrow W_{máx} \rightarrow \sigma = 0$

$\rightarrow$ Estado de equilibrio = $T_{eq}$

$$W_{max} = -C\left(3T_e - (T_1 + T_2 + T_3)\right)$$

- 2º principio al sistema

$$\cancel{\sigma}^{\,0} + \sum \frac{Q_i}{T_i}^{ext} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \cancel{\Delta S_M}^{\,0}$$

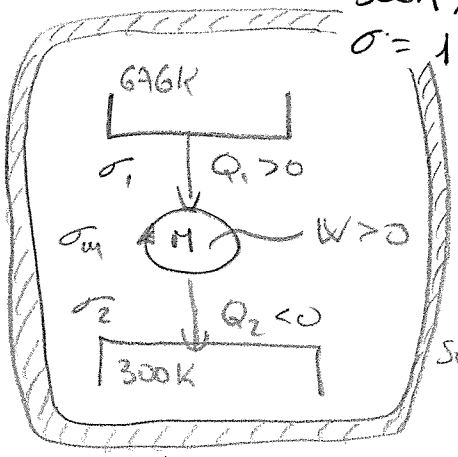
Sistemas calorífico perfectos: $\Delta S = C \ln(T_f/T_i)$

$$\Rightarrow C \ln\left(\frac{T_e^3}{T_1 T_2 T_3}\right) = 0 \rightarrow \frac{T_e^3}{T_1 T_2 T_3} = 1 \rightarrow T_e = \sqrt[3]{T_1 T_2 T_3}$$

$$\Rightarrow \boxed{W_{max} = -C\left(3\sqrt[3]{T_1 T_2 T_3} - (T_1 + T_2 + T_3)\right) = +7463{,}6\,KJ > 0}$$ Por realiz el sistema

Indusbol .com

○ JC-Cv9: $C = 10\ J/K$ → dos cuerpos rígidos adiabáticos 300K, 696K. M. biterma que iguale las temp. $\sigma = 1\ K/J$. Hallar $T_{final}$




Sistema comp.

Balance entrópico a 1, 2, M

$$\underbrace{\Delta S_1 + \Delta S_2}_{\downarrow} + \underbrace{\Delta S_M}_{0} = \sigma + \sum \frac{Q^{ext}}{T}$$

Sol. rígidos calorífugamente perfectos

$$\Delta S_i = C \ln\left(T_f / T_i\right)$$

$$C\left(\ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right) = \sigma \;;\; \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = e^{\sigma/C} \;;\; \boxed{T_f = \sqrt{e^{\sigma/C} \cdot T_1 T_2} = 473{,}42\ K}$$

○ JC-Cv10: Máquina biterma $T_{F1} = 773$, $T_{F2} = 300K$. $T_{M1} = 690K$, $T_{M2} = 305K$

$W_M = 120KJ$, $Q_2 = -100KJ$ (vistos desde la máquina)

$T_0 = 298\ K$

a) Destrucción exergética por irrev. internas y destrucción exerg. del univ.

b) Maq. endorreversible, se mantienen $T_{F1}, T_{F2}, T_{M1}, T_{M2}, T_0, Q_2$. Calcular $W_M$ y $I_{univ}$.

(a) Nos piden $I_M = T_0 \sigma_M$

· Balance entrópico a la máquina

$$\underbrace{\Delta S_M}_{0} = \sigma_M + \int \frac{\delta Q}{T_M} = \sigma_M + \frac{Q_1}{T_{H1}} + \frac{Q_2}{T_{H2}} = 0$$

(?)

· 1er principio a la máquina

$$\underbrace{\Delta U_M}_{0} = Q - W = Q_1 + Q_2 - W_M \longrightarrow Q_1 = 120 - (-100) = 220\ KJ$$

$$\Rightarrow \sigma_M = -\left(\frac{Q_1}{T_{M1}} + \frac{Q_2}{T_{M2}}\right) = -\left(\frac{220 \cdot 10^3}{690} - \frac{100 \cdot 10^3}{305}\right) = 9{,}028\ J/K$$

$$\boxed{I_M = T_0 \sigma_M = 2690{,}43\ J}$$

$I_{univ} = T_0 \sigma_{univ}$

- Balance entrópico al universo

$$\Delta S_M + \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} = \sigma_{univ} + \sum \left( \frac{Q_{ext\,i}}{T_i} \right) \Bigg\} \Longrightarrow$$

($\Delta S_M = 0$; $\sum \left( \frac{Q_{ext\,i}}{T_i} \right) = 0$)

$$\Delta S_{F1} = \frac{Q_1^{(F)}}{T_1} = \frac{-Q_1}{T_1} = \frac{-220 \cdot 10^3}{773} \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{F2} = \frac{Q_2^{(F)}}{T_2} = \frac{-Q_2}{T_2} = \frac{100 \cdot 10^3}{300} \text{ J/K}$$

$$I_{univ} = T_0 \cdot \sigma_{univ} = T_0 (\Delta S_{F1} + \Delta S_{F2}) = 298 \cdot \underbrace{48,7279}_{\sigma_{univ}} \text{ J/K} = 14,521 \text{ KJ}$$

**NOTA!!** $\sigma_{univ} = \sigma_M + \underbrace{\sigma_{F1}}_{=0} + \underbrace{\sigma_{F2}}_{=0} + \sigma_1^e + \sigma_2^e$

(b) Máquina endorreversible $\sigma_M = 0$

- Balance entrópico a la máquina: $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \frac{Q_1^*}{T_{M1}} + \frac{Q_2^*}{T_{M2}} = 0$

$$\begin{cases} Q_2^* = Q_2 \\ Q_1^* = -\frac{Q_2}{T_{M2}} T_{M1} \end{cases}$$

- 1er principio a la máquina: $\Delta U_M = Q - W_R \rightarrow W_R = Q_1^* + Q_2$

$$W_R = Q_2 \left( 1 - \frac{T_{M1}}{T_{M2}} \right) \longrightarrow \boxed{W_R = 126,23 \text{ KJ}}$$

Trabajo cedido por la máquina

- Balance entrópico al universo ($I = \sigma_{univ} T_0$)

$$\Delta S_M + \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} = \sigma_{univ} + \sum \frac{Q_{ext}}{T_i}$$

($\Delta S_M = 0$; $\sum \frac{Q_{ext}}{T_i} = 0$)

$$\frac{Q_{F1}^*}{T_1} + \frac{Q_{F2}^*}{T_2} = \frac{-Q_1^*}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{1}{T_1} \left( \frac{-Q_2}{T_{M2}} T_{M1} \right) - \frac{Q_2}{T_2} = \sigma_{univ}$$

$$\boxed{I_{univ} = \sigma_{univ} T_0 = 12,12 \text{ KJ} < 14,521 \text{ KJ}}$$

Indusbol .com

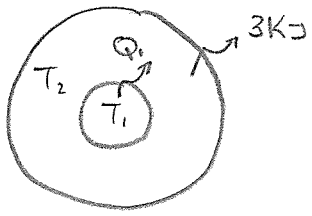
● JC-Cv 11: Foco esférico contenido dentro de otro. $T_0 = 300K$

$T_1 = 500K$, $T_2 = 400K$.

Calor visto desde el foco 1: $Q_1 = -1KJ$ y el que recibe el ambiente 3KJ

Se pide: $\Delta S_{sist\ F1,F2}$, $\sigma_{sist}$, $I_{univ}$

Amb, $T_0$




• $\Delta S_{F1+F2} = \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} = \frac{Q_{F1}}{T_1} + \frac{Q_{F2}}{T_2}$

$Q_{F1} = -1KJ$

$Q_{F2} = 1KJ - 3KJ$

$T_1 = 500K$, $T_2 = 400K$

$$\Delta S_{F1+F2} = \frac{-1}{500} + \frac{1-3}{400} = -7\,J/K$$

• Balance entrópico al sistema

$$\Delta S_{F1+F2} = \sigma_{sist} + \sum \frac{Q_{ext}}{T_i} \Rightarrow \sigma_{sist} = \overset{-7\,J/K}{\Delta S_{F1+F2}} - \frac{(-3000)J}{400\,K}$$

$$\sigma_{sist} = 0{,}5\,J/K$$

• Balance entrópico al universo

$$\underbrace{\Delta S_{F1+F2}}_{-7\,J/K} + \underbrace{\Delta S_0}_{\frac{Q_0}{T_0} = \frac{3000}{300}} = \sigma_{univ} + \sum \frac{Q_{ext}}{T_i}^{\,0}$$

$$I_{univ} = \sigma_{univ}\, T_0 = (-7+10)\,300 = 900\,J$$

● JC-Cv 12: Cilindro rígido y adiabático separado en 2 cámaras A y B por un émbolo adiabático

A: G.I, $c_{p,A} = 30\,J/mol\,K$, $V_{A1} = 0{,}03\,m^3$, 100°C, 25 bar.

B: G.I, $c_{p,B} = 40\,J/mol\,K$, $V_{B1} = 0{,}05\,m^3$, 0°C

Aplicamos trabajo a cámara A hasta $V_{2A} = 0{,}04$

Calcular, $W_{interiores}$ con B, $W_{agitador}$, $\Delta S_{conjunto}$.

Ecuación equilibrio inicial $P_{A1} = P_{B1} = P_1 = 700KPa$

Ecuación térmica de estado — Gas ideal

$$n_A = \frac{P_1 V_{A1}}{R T_{A1}} = 1{,}94\ mol$$

$$n_B = \frac{P_2 V_{B1}}{R T_{B1}} = 4{,}41\ mol$$

Comunicamos $W_p < 0$ lentamente → cuasiestático hasta $V_{A2} = 0{,}04\ m^3 < V_{A1}$

Equilibrio 2 → $V_{B2}$, $p_{A2} = p_{B2} = p_2$, $T_{A2}$, $T_{B2}$

- Por geometría $V_{A2} + V_{B2} = V_{A1} + V_{B1} = 0{,}08 \rightarrow V_{B2} = 0{,}04\ m^3$

$V_{A1} = V_2$ (1.4)

- Ecuación estado $p_2 V_2 = n_A R T_{A2}$ / $p_2 V_2 = n_B R T_{B2}$ → No funcionan

- 1er principio

$\Delta U_A = \cancel{Q_A}^{0} - (W_p + W_{VA})$ ?

$\Delta U_B = \cancel{Q_B}^{0} - (W_V)_B$ ?

Intentamos aplicar el 2º principio

Gas en B → Adiabática
→ Cuasiestática
Sin irrev. internas

} Endorreversible → 2º ppio a (B)

$\sigma_B = 0$

$\Delta S_B = \cancel{\sigma_B}^{0} + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_B}^{=0} = 0$

Por gas ideal

$c_{p,B} = 40\ J/mol \cdot K$

$\Delta S_B = \int_1^2 C_{p,B}(T)\frac{dT}{T} - R \ln\left(\frac{P_2^B}{P_1^B}\right) = 0$

$40 \ln\left(\frac{T_{B2}}{T_{B1}}\right) = +R \ln\left(\frac{P_2^B}{P_1^B}\right)$, $\frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \left(\frac{P_2^B}{P_1^B}\right)^{\frac{R}{40}}$ (?)

$\Delta S_B = \int_1^2 C_{v,B}\frac{dT}{T} + R \ln\left(\frac{V_2^B}{V_1^B}\right) = 0$

Mayer $c_p - c_v = R$

$\ln\left(\frac{T_{B2}}{T_{B1}}\right) = \frac{-R}{C_{v,B}} \ln\left(\frac{V_{B2}}{V_{B1}}\right)$, $\frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \left(\frac{V_{B1}}{V_{B2}}\right)^{R/C_{v,B}}$

$\frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \left(\frac{0{,}05}{0{,}04}\right)^{8{,}314/40 - 8{,}314}$ → $T_{B2} = 289{,}46\ K$

$T_{B1} = 0\ °C = 273{,}15$

Aplicando la ec. térmica a B

$T_{B2} = 289{,}46\ K$
$V_{B2} = V_2 = 0{,}04\ m^3$
$P_2 = ? = P_{B2} = P_{A2}$

$$P_2 = \frac{n_B \cdot R \cdot T_{B2}}{V_2} = 265{,}3\ KPa$$

Aplicando la ec. térmica a A

$T_{A2} = ?$
$V_{A2} = V_2 = 0{,}04$
$P_2 = 265{,}3\ KP$

$$T_{A_2} = \frac{P_2 \cdot V_{A2}}{n_A R} = 658\ K$$

Cálculo $W_B$. Primer principio al gas

$$\Delta U_B + \cancel{E_{M,B}}^{0\ (\text{cuasiestático})} = \cancel{Q}^{0\ (\text{adiabático})} - W_B \longrightarrow W_B = -\Delta U_B = -n_B \underbrace{C_p - R}_{C_{V,B}} (T_{B,2} - T_{B1})$$

$$W_B = -4{,}41 \cdot (40 - 8{,}314)(289{,}46 - 273) = -2300{,}04\ J$$

NOTA Sólido rígido + adiabático

1er principio $\cancel{Q}^{0} - W = \Delta U_{sol} + \Delta(E_p + E_c)_{sol}$ $\Rightarrow \Delta U_{sol,adiab} = 0$

Energía $\Delta E_{mec} = -W$

$T_{sol} = cte \rightarrow \Delta T = 0 \quad \Delta S_{sol} = n c \ln \frac{T_f}{T_i} = 0$

Balance entrópico $\Delta S_{sol} = \sigma_{sol} + \sum \frac{Q_{ext}}{T_{sol}}$ ($\Delta S_{sol} = 0$, $\sum \frac{Q_{ext}}{T_{sol}} = 0$) $\longrightarrow \sigma_{sol,adiab} = 0$

Trabajo $W_{RP}$ ≡ Trabajo del agitador o rueda de paletas

1er principio al sist completo. — sólidos rígidos adiabáticos !!

$$\Delta U_A + \Delta U_B + \cancel{\Delta U_{emb}}^{0} + \cancel{\Delta U_{cilind}}^{0} + \cancel{\Delta E_{SIST}}^{\approx 0} = \cancel{Q_{SIST}}^{0\ (\text{adiab})} - W_{SIST}$$

$W_{SIST} = W_{RP} - W_V$, $W_V = 0 \rightarrow V_{SIST} = cte$

$$W_{RP} = -(\Delta U_A + \Delta U_B) = -n_A C_{VA}(T_{2A} - T_{1A}) - n_B C_{VB}(T_{2B} - T_{1B}) = -14{,}3\ KJ$$

Para calcular $\Delta S_{conjunto}$ haremos un balance entrópico a todo el sistema

$\Delta S_{sist} = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_{embolo} + \Delta S_{cilin}$ (0 → 0 → sol. adiab.)

$\Delta S_B = 0$ (por ap. 1)

$$\boxed{\Delta S_{sist} = \Delta S_A = n_A \left[ C_{p,A} \ln\left(\frac{T_{A,2}}{T_{A,1}}\right) + R \ln\left(\frac{P_{A2}}{P_{A1}}\right)\right] = 28{,}47 \text{ J/K}}$$

- JC-Cu 13: Mantener habitación a 20°C. Bomba de calor que opera entre la habitación y el exterior a 0°C

  Pérdidas: 10000 Kcal/h

  a) Calcular la potencia que consume la bomba de calor

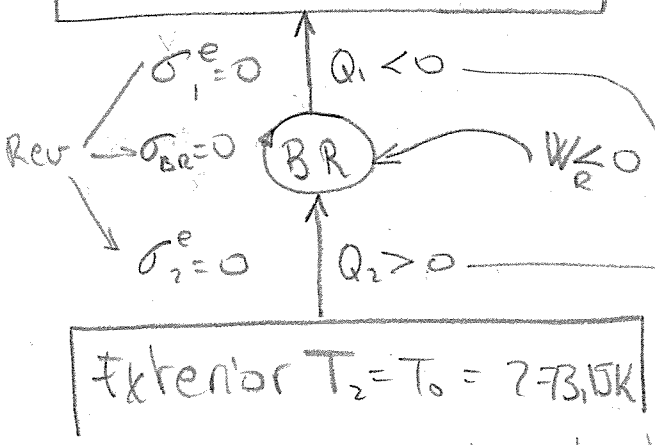
  b) Calcular la relación entre dicha potencia y la que se consumiría para mantener la temperatura de la habitación constante mediante calentadora de resistencia eléctrica

$T_1 > T_2$

Habitación $T_1 = T_H = 293{,}15$ K → $Q_p = -10^4 \frac{Kcal}{h} =$

$= -10^4 \frac{Kcal}{h} \cdot \frac{1h}{3600s} \cdot \frac{4{,}18 \text{ KJ}}{1 \text{ Kcal}} = -11{,}61$ KJ/h

↑ Visto desde la habitación!!




Exterior $T_2 = T_0 = 273{,}15$ K

Para $T_H$ = cte → Calor entrante = Calor saliente → $Q_1 = 11{,}61$ KJ/h

- 1er principio a la bomba: $\Delta \dot{\mathcal{U}}_{BR}^{\,0} = \dot{W}_R - (\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2) = 0$ (Vistos desde la bomba)

- Teorema de Carnot:

$$\eta_{BR} = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}_1} = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2} = \frac{1}{1 + \frac{\dot{Q}_2}{\dot{Q}_1}} \overset{\text{Th. Carnot}}{=} \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{1}{1 - \frac{T_0}{T_H}}$$

Teorema Carnot: $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{-T_2}{T_1}$

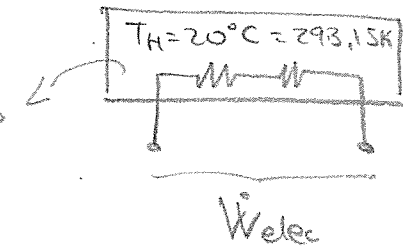
$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}_2}{\dot{Q}_1} = \frac{-T_0}{T_H}; \quad \dot{Q}_2 = \dot{Q}_1 \left(\frac{-T_0}{T_H}\right)$$

Por tanto $\dot{W}_R = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = \dot{Q}_1\left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) = -11{,}61\left(1 - \frac{273{,}15}{293{,}15}\right)$

$\boxed{\dot{W}_R = -792\ W}$ ← Trabajo aportado a la maquina (bomba)

(b) Resistencias eléctricas

Para $T_H = cte \longrightarrow \dot{W}_{elec} = \dot{Q}_p$

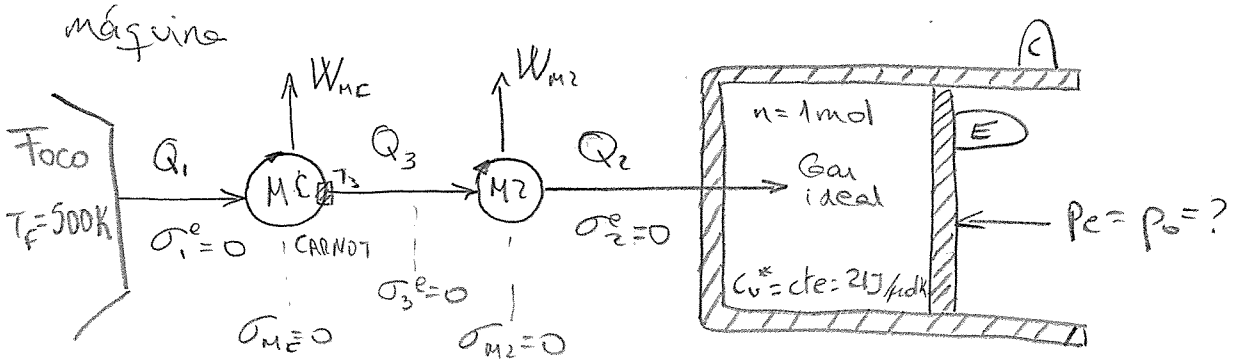



$$\frac{\dot{W}_R}{\dot{W}_{elec}} = \frac{792}{11611} = 0{,}068\ ;\ 6{,}8\%$$

- JC-Cu. 14: Maq. Carnot M1: 500 K (foco, del que toma calor) cede calor a $T_3 = cte$ a M2 que a su vez cede calor a 1 mol GI $C_v = 21\ J/mol\,K$

GI: En cilindro con embolo que solo intercambia calor con M2 y por la cara ext. del embolo solo actua $P_0$. | $T_{GI}$ varia 200 K ⟶ 230 K | Disminucion entropia de foco en 4 J/K | $\eta_{M2} = 50\%$

Se pide $T_3$, trabajos producidos y Q intercambiados por cada máquina




(a) Gas: 1er principio al gas

$$\Delta U_g = Q_2 - W_v \rightarrow Q_2 = \Delta U_g + W_v = n C_v^* (T_2 - T_1) + \int_1^2 P_e\, dV$$

$$Q_2 = n C_v^* (T_2 - T_1) + P_0 (V_2 - V_1)$$

cte en 14 → $P_0$

NOTA Para sistemas nos centramos en cada parte y aplicamos 1er principio B.E, rendimiento,... para sacar ecuaciones

Indusbol.com

Por equilibrio en embolo $p_1 = p_0$, $p_2 = p_0$ ⟵ Expansión isóbara

$$Q_2 = n C_v^* (T_2 - T_1) + p_0 (V_2 - V_1) = n C_v^* (T_2 - T_1) + \underbrace{p_2 V_2 - p_1 V_1}_{nR(T_2 - T_1)} =$$

$$= n (T_2 - T_1) \underbrace{(C_v^* + R)}_{C_p^*} = H_2 - H_1$$

UJA1. Para que un proceso pueda ser isobaro necesitas que la Fext sea constante

$$Q_2 = 1 \cdot (230 - 200)(21 + 8{,}314) = 879{,}42 \text{ J, calor aportado al gas}$$

(visto desde el gas (>0))

(b) Foco:

$$\Delta S_F = \frac{Q_1}{T_F} = \frac{-Q_3}{T_F}$$

($Q_1$: <0 visto desde el foco; $-Q_3$: >0 visto desde MC)

$\Delta S_F = -4 \text{ J/K}$, $T_F = 500 \text{ K}$ ⟵ $Q_1 = 2000 \text{ J} > 0$ visto desde MC → Calor aportado a la maquina de Carnot desde el foco

(c) Maquina de Carnot M1:

- 1er principio $\Delta U_{ciclo} = Q - W \rightarrow \underbrace{Q_1}_{>0} + \underbrace{Q_3}_{<0} = W_{MC}$ (1) → 1 ec, 2 incognitas → Busco otra ec.
- Rendimiento de MC: $\eta_C = 1 - \frac{T_3}{T_F} = \frac{W_{MC}}{Q_1}$ (2) → 2 ec, 3 incognitas → Busco otra ec.
- Rendimiento M2: $\eta = \frac{W_{M2}}{Q_3} = 0{,}5$ (3) → 3 ec, 4 incognitas
- 1er principio a M2: $\Delta U_{ciclo} = Q - W \rightarrow Q_3 + Q_2 = W_{M2}$ → 4 ec, 4 incognitas

Resuelvo sistema 4ec – 4incognitas: Datos: $Q_1 = 2000 \text{ J}$ (desde MC), $T_F = 500 \text{ K}$, $Q_2 = 879{,}42 \text{ J}$

$$\begin{cases} Q_1 + Q_3 = W_{MC} & (1) \\ 1 - \frac{T_3}{T_F} = \frac{W_{MC}}{Q_1} & (2) \\ 0{,}5 = \frac{W_{M2}}{Q_3} & (3) \rightarrow W_{M2} = 0{,}5 Q_3 \\ W_{M2} = Q_3 + Q_2 & (4) \end{cases}$$

$0{,}5 Q_3 - Q_3 = Q_2 \rightarrow Q_3 = \frac{Q_2}{-0{,}5} = +1758{,}84 \text{ J}$ (vistos desde M2)

$Q_3 = -1758{,}84 \text{ J}$ (vistos desde MC) → cedidos por MC

$W_{M2} = 0{,}5 \cdot 1758{,}84 = 879{,}42\,J$, trabajo cedido por M2

De ①: $W_{MC} = Q_1 + Q_3 = 2000 - 1758{,}84 = 241{,}16$, trabajo realizado por MC

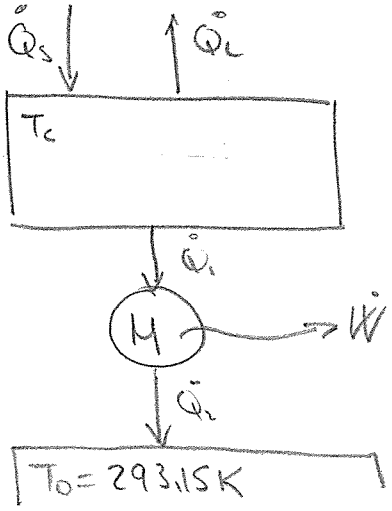
De ②: $T_3 = \left(1 - \frac{W_{MC}}{Q_1}\right) T_F = \left(1 - \frac{241{,}16}{2000}\right) 500 = 439{,}91\,K$

- JC - Cu. 15: Calor aportado al colector $\dot{Q}_S = 350\,KW$
  Perdidas de calor dependientes de su temperatura $T_c$
  $\dot{Q}_L = a + b\,T_c$

El colector es el foco caliente de una máquina termica cuyo foco frio es el ambiente ($T_0 = 20°C$)

$\eta_M = 0{,}5\,\eta_{carnot(equiv)}$. Se pide $\dot{Q}_1$ para potencia maxima ($\dot{W}_{max}$)

$T_c$ ?




Datos
$a = 100\,KW$
$b = 0{,}4\,KW/K$

Queremos hallar $\dot{Q}_1$ y $T_c$ para $\dot{W}_{máx}$

NOTA
Cond. $\dot{W}_{max} \rightarrow \frac{dW}{dT_c} = 0$

a) Colector 1er principio

$\Delta \dot{U}_{colec} = \dot{Q} - \dot{W}_c = +(\dot{Q}_S + \dot{Q}_L + \dot{Q}_1) \rightarrow$ 1 ecuación 2 incog.

$\Delta \dot{U}_{colec} = 0$ – sólido rígido; $\dot{W}_c = 0$; $\dot{Q}_S = 350\,KW$; $\dot{Q}_L = -(a + bT_c)$ (<0); $\dot{Q}_1$ (<0) → ?

b) Maquina
- Rendimiento $\eta_M = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}_1} = 0{,}5\left(1 - \frac{T_0}{T_c}\right) \rightarrow$ ? ecuaciones 3 incog.

($\dot{W}$ ?; $\dot{Q}_1 > 0$)

$$\begin{cases} 350 - (a + bT_c) + \dot{Q}_1 = 0 \\ \frac{\dot{W}}{-\dot{Q}_1} = 0{,}5\left(1 - \frac{293{,}15}{T_c}\right) \end{cases}$$

($\dot{Q}_1 < 0$; $-\dot{Q}_1 > 0$)

Busco $\dot{W}(T_c)$

$$\Rightarrow \dot{W}(T_c) = 0{,}5\left(1 - \frac{293{,}15}{T_c}\right)(350 - a - bT_c)$$

$\dot{W}_{máx}$ ↓

$$\dot{W}(T_c) = 0{,}5\left(\frac{T_c - 293{,}15}{T_c}\right)(350 - a - bT_c) \quad (*)$$

$$\frac{d\dot{W}}{dT_c} = 0 \Longrightarrow \frac{d\dot{W}}{dT_c} = 0{,}5(350 - a - bT_c)\frac{T_c(1) - (T_c - 293{,}15)}{T_c^2} + 0{,}5\left(\frac{T_c - 293{,}15}{T_c}\right)\cdot(-b) = 0$$

$$\Longrightarrow \frac{293{,}15(350 - a - bT_c)}{T_c^2} - \frac{bT_c - 293{,}15\,b}{T_c} = 0$$

$$\frac{293{,}15(350 - a - bT_c)}{T_c} = bT_c - 293{,}15\,b$$

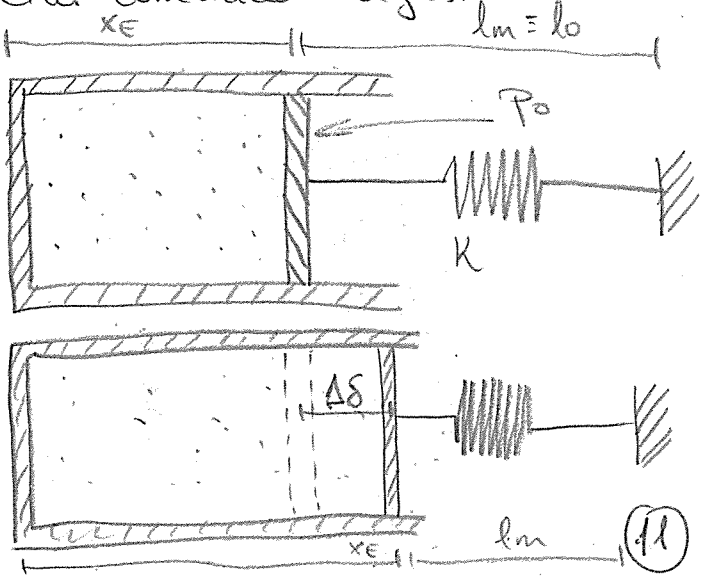
$$bT_c^2 - 293{,}15\,T_c + 293{,}15\,bT_c = 293{,}15(350 - a)$$

$$\boxed{T_c = \sqrt{\frac{T_0(Q_5 - a)}{b}} = \sqrt{\frac{293{,}15(350 - 100)}{0{,}4}} = 428{,}04\ K}$$

Sustituyendo $\boxed{\dot{W}_{max} = 12{,}41\ KW}$ (*)

a) JC-Co.17 Cilindro adiabático con embolo $S = 0{,}09\,m^2$
Contiene G.I → $C_v = 21\ J/mol\,K$ $T_1 = 300K$, $V_1 = 0{,}03\,m^3$
$r = 0$ con embolo con muelle de $K = 2500\ N/m$, $P_0 = 1\,bar$
Aportamos Q al gas de forma $V_1 \rightarrow V_2 = 1{,}26\,V_1$. Se pide

① Elongación del muelle en el equilibrio final
② Presión y temperatura del gas en el estado de eq final
③ Trabajo realizado por el gas en el proceso
④ Calor comunicado al gas.




① Calculamos $\delta$
Ligadura geométrica

$$\left.\begin{array}{l} x_E + l_m = cte \\ \delta = l_m - l_0 \end{array}\right\} \quad x_E + \delta + \overset{cte}{\overbrace{l_0}} = cte$$

$$x_E + \delta = cte$$

$$\underbrace{A\,x_E}_{V} + A\delta = cte$$

$$dV = -A\,d\delta$$

$$V_2 - V_1 = -A\,\delta, \quad V_2 = 1{,}26\,V_1$$

$$\boxed{\delta = \frac{0{,}26\,V_1}{-A} = -0{,}087m}$$

Indusbol .com

② Valores $T_2$, $P_2$ del gas

En el equilibrio final $P_2 = P_0 + P_m = P_0 + \frac{F_k}{S} = P_0 + \frac{K\delta}{S}$ (1)

En el equilibrio inicial $P_1 = P_0 = 1\,bar = 100\,KPa = 10^5\,Pa$

Por ser GI $\longrightarrow \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$ ; $T_2 = \frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1}$ (2)

(1) $\longrightarrow \boxed{P_2 = 10^5 + \frac{2500 \cdot 0{,}087}{0{,}09} = 102407\,Pa}$

(2) $\longrightarrow \boxed{T_2 = \frac{102407 \cdot 1{,}26V_1 \cdot 300}{10^5 \cdot V_1} = 387{,}1\,K}$

③ $W_v$ y ④ $Q$

Aplico 1º principio al gas $Q - W = \Delta U_g + \Delta U_e + \Delta(E_p + E_c)_e$ (los dos últimos $= 0$)

$\Delta U_g = n C_v^{\circ} \Delta T = \frac{P_1V_1}{RT_1} C_v^{\circ}(T_2 - T_1) = 2200{,}03\,J$

$\boxed{W_v = \int_1^2 P_e\,dV = \int_1^2 (P_0 + P_m)\,dV = P_0(V_2 - V_1) + \int_1^2 \frac{K\delta}{S}\,dV}$ (ASS)

$= P_0(V_2 - V_1) + \frac{K}{S} S \frac{\delta^2}{2}\Big|_1^2 = P_0(V_2 - V_1) + K\frac{\delta^2}{2} = \boxed{789{,}38\,J}$

$\delta_2 = \delta$, $\delta_1 = 0$

Por tanto $\boxed{Q = \Delta U_g + W = 2989{,}41\,J}$

Indusbol .com

● JC - Cu. 16: Cilindro de paredes y embolo adiabático. Se divide por un tabique fijo y diatermano en dos cámaras A y B, cada una con 1 mol del mismo G.I ($C_v = 21 J/mol\,K$, 10 bar, 500 K)

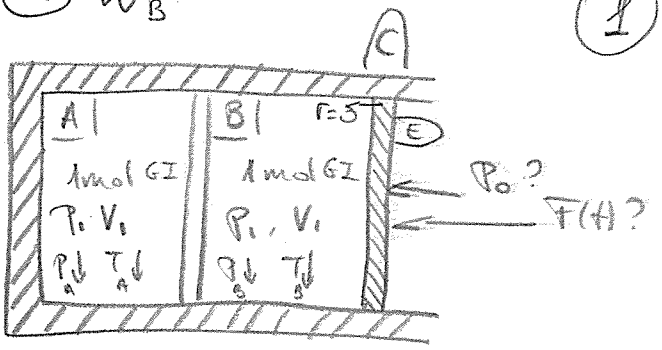
Desplazamiento lento del embolo tal que $V_{B_0} \rightsquigarrow V_{B_f} = 37 V_{B_0}$. Se pide

① $T_f$ del gas

② $P_f$ en A y B

③ Q intercambiado entre cámaras

④ $W_B$




① Ecuación de estado térmica → Gas ideal

$PV = nRT$

ⓐ $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_{2A} \cdot V_{2A}}{T_{2A}}$ ($V_1 = V_{2A}$) → $\frac{P_{2A}}{T_2} = \frac{P_{2B} \cdot 37}{T_2} = \frac{10^6}{500}$

$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_{2B} V_{2B}}{T_{2B}}$ ($37 V_1 = V_{2B}$) →

$T_{1A} = T_{2B} = T_2$

$$\rightarrow \begin{cases} P_{2A} = 37\, P_{2B} \\ P_{2B} = \dfrac{10^6 T_2}{37 \cdot 500} \end{cases}$$ No vale

ⓑ 1er principio al gas A → $\Delta U_g = Q - W^{\,0}$ → $T_2 - 500 \overset{?}{=} \frac{Q}{1 \cdot 21}$ ??

$\Delta U_g = nC_v(T_2 - T_1)$ No vale

ⓒ 1er principio al gas B → $\Delta U_g = Q - W_B$ → $T_2 - 500 = \frac{Q - W_B}{1 \cdot 21}$

$\Delta U_g = nC_v(T_2 - T_1)$ No vale

ⓓ Balance entrópico al sist completo

$\Delta S_{sist} = \underbrace{\Delta S_A + \Delta S_B}_{\Delta S \text{ para gases ideales}} + \underbrace{\Delta S_E + \Delta S_c}_{0 \quad 0 \text{ sol. rig. adiab}} = \sigma_{sist} + \sum \frac{Q_i}{T_i}^{\,0 \text{ (adiab)}}$

$\sigma_{sis} = \sigma_A + \sigma_B + \sigma_E + \sigma_c + \sigma_e \approx 0$

$\sigma_A = 0$, $\sigma_B = 0$, $\sigma_E = 0$, $\sigma_c = 0$ (No hay irrev. internas), $\sigma_e \rightarrow 0$

Por tanto $\Delta S_A + \Delta S_B = 0$

$\Delta S$ para gases ideales $\Rightarrow$

$$\Delta S = n\left\{\int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + R\ln\frac{V_2}{V_1}\right\} \quad (1)$$

$$\Delta S = n\left\{C_p \frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_2}{P_1}\right\} \quad (2)$$

Usamos (1):

$$\Delta S_A = 1\cdot 21 \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\left(\frac{V_{2A}}{V_1}\right)^{0} = 21\ln\frac{T_2}{500}$$

$$\Delta S_B = 1\cdot 21 \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\left(\frac{V_{2B}}{V_1}\right)^{37} = 21\ln\frac{T_2}{500} + 8{,}314\cdot\ln 37$$

Sumamos

$$2\cdot 21\ln\frac{T_2}{500} + 8{,}314\cdot\ln 37 = 0, \quad \ln\frac{T_2}{500} = -\frac{8{,}314}{2\,21}\ln 37$$

$$\frac{T_2}{500} = (37)^{-8{,}314/42} \longrightarrow \boxed{T_2 = 244{,}6\,K}$$

(2) Aplicando las ecuaciones de a):

$$P_{2A} = 37\,P_{2B}$$

$$\boxed{P_{2B} = \frac{10^6\,T_2}{37\cdot 500} = 13{,}22\,KPa} \longrightarrow \boxed{P_{2A} = 489{,}3\,KPa}$$

(3) Aplicando la ecuación de b)

$$T_2 - 500 = \frac{Q_A}{21} \longrightarrow \boxed{Q_A = -5363{,}4\,J \text{ cedidos por A a B}}$$

(4) Aplicando c) $\rightarrow$ >0 !! Visto desde B el calor absorbido !!

$$T_2 - 500 = \frac{Q_B - W_B}{21} \longrightarrow \boxed{W_B = \underbrace{Q_B}_{-Q_A} - \underbrace{21(T_2-500)}_{Q_A} = -2Q_A = 10724{,}8\,J}$$

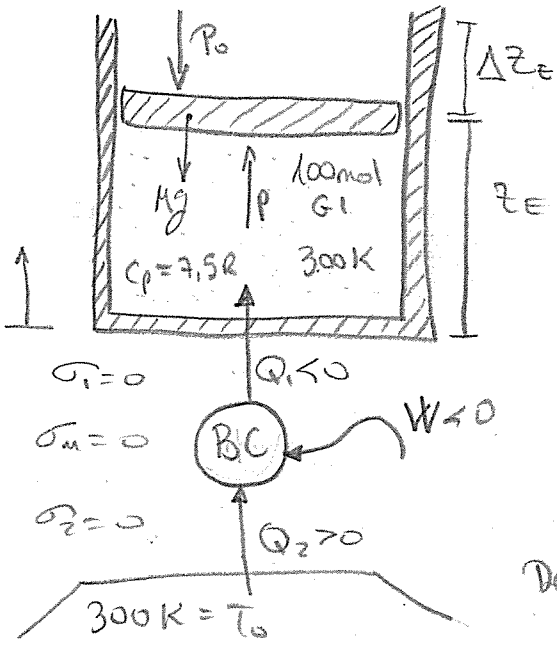
Indusbol .com

• XCu19: Máquina térmica reversible: $T_0 = 300K$
Cilindro con émbolo de masa 100 kg, $r = 0$, $S = 0{,}1\,m^2$

Inicio: 100 mol, GI, $c_p = 7{,}5R$, 300K

Calcular el trabajo a suministrar a la máquina para elevar el émbolo 1m.

Cilindro adiabático salvo en la zona de contacto con la máquina. Se desprecia la cap. calorífica de los elementos metálicos. La presión en la cara exterior del émbolo es la del ambiente. $p_0 = 1bar$




① 1er principio a la máquina (Bomba térmica)

$$\Delta U_{ciclo} = Q_1 + Q_2 - W_B \quad (\Delta U_{ciclo} = 0)$$

$$W_B = Q_1 + Q_2 \quad (1)$$

② Por ser reversible se cumple la igualdad de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T}\Big|_{Rev} = 0 \rightarrow \oint \frac{\delta Q_1}{T_g} + \frac{Q_2}{T_0} = 0 \quad (2)$$

De (1) y (2)

$Q_1 = -Q_g$ ($Q_g > 0$ dado el gas)

$$W_B = Q_1 - T_0 \oint \frac{\delta Q_1}{T_g} = -Q_g + T_0 \oint \frac{\delta Q_2}{T_g}$$

Necesitamos por tanto el calor entrante al gas

• Analizo estados inicial y final

Como las fuerzas exteriores son constantes y el proceso es lento, el proceso es isobaro.

$$P_1 = P_2 = p_0 + \frac{m_g}{S} = 109{,}81\,KPa$$

Por la ecuación de estado térmica del gas ideal ($T_1 = 300K$)

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{100 \cdot 8{,}314 \cdot 300}{109810} = 2{,}271\,m^3$$

Como el émbolo se eleva 1m → $\Delta V = 1 \cdot S = S' = 0{,}1$

De nuevo $T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{109810 \cdot (2{,}271 + 0{,}1)}{100 \cdot 8{,}314} = 313{,}21\,K$

③ 1er principio al sistema Gas + Embolo

$$\Delta U_g + \cancel{\Delta U_E} + \Delta E_{p,E} = Q_g - W_v \quad (3)$$

$\Delta U_E \to 0$ → Sol rígido y adiab

$$\Delta U_g = n C_v^{\circ} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E_{p,E} = m_E g \Delta z$$

④ Trabajo de expansión isobara

$$W_v = \int_1^2 p_e \, dV = p_0 (V_2 - V_1) \quad (4)$$

$p_0 = cte$

$$Q_g = n(C_p^{\circ} - R)(T_2 - T_1) + m_E g \Delta z_E + p_0 (V_2 - V_1) =$$

$$= 82,369 \text{ kJ}$$

Además $\delta Q_g = \delta U_g + \delta E_p + \delta W_v$

$$n C_v^{\circ} \delta T_g + m_E g \delta z + p_0 \delta V$$

$$\frac{m_E g}{A} \delta V$$

$$\delta Q_g = n C_v^{\circ} dT_g + \left(\frac{m_E g}{A} + p_0\right) \delta V$$

$$\delta V = \delta\left(\frac{nRT_g}{P}\right) \underset{P=cte}{=} nR \, dT_g \Big/ P \equiv \frac{m_E g}{A} + p_0$$

$$\delta Q = \left(n(C_p^{\circ} - R) + nR\right) dT_g$$

Finalmente

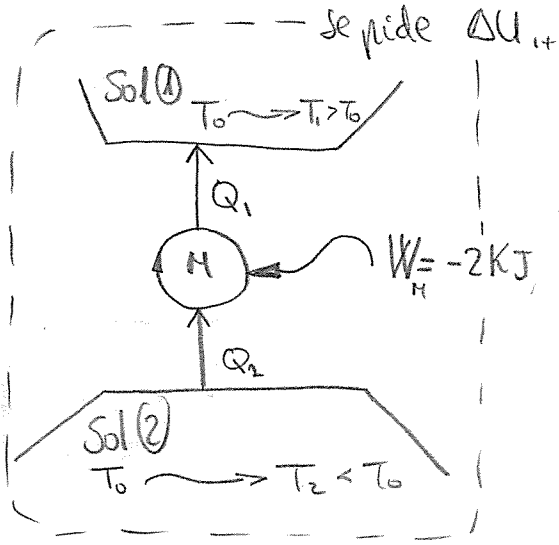
$$W_B = -Q_g + T_0 \int_1^2 \frac{\delta Q_g}{T_g(t)} = -Q_g + T_0 \int_1^2 \frac{n C_p^{\circ} \, dT_g}{T_g} = -Q_g + T_0 \, n C_p^{\circ} \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$W_B = -1,76 \text{ kJ}$$

Indusbol .com

- JC-6.20: Máquina biterma M entre dos cuerpos rígidos 1, 2 de igual cap. calorífica a Vcte $C = 1\ KJ/K$. Durante el proceso se incrementa la exergía del conjunto máquina + cuerpos en 1,4 KJ. La temp. inicial de los cuerpos es de $T_0 = 298K$, igual a la del ambiente. Se aporta a $M \equiv 2KJ$

Se pide $\Delta U_{1+2+M}$, $\Delta S_{1+2+M}$, $\sigma$, $\Delta U_1$, $\Delta U_2$ y $\Delta U_M$




- 1er principio al sistema

$$\Delta U_{1+2+M} = \cancel{Q}^{0\ (\text{sistema aislado térmicamente})} - W_M = -(-2KJ)$$

$$\boxed{\Delta U_{1+2+M} = 2\ KJ}$$

- $\Delta B = -W_{UTIL}^{OPT.} = \underbrace{\Delta U_{SIST}}_{2KJ} - \underset{\text{III}}{T_0}\ \underbrace{\Delta S_{SIST}}_{298K} + \cancel{p_0 \Delta V_{SIST}}^{0}$ ; $\underbrace{\Delta B}_{1,4KJ}$

$$\boxed{\Delta S_{SIST} = \frac{(1,4-2)\cdot 10^3}{-298} = 2,01\ J/K}$$

- Balance entrópico al sistema (1+2+M)

$$\Delta S_{1+2+M} = \sigma + \sum \cancel{\frac{Q_i^{ext}}{T_i}}^{0\ (\text{sist. aislado térmic})} \longrightarrow \boxed{\sigma_{1+2+M} = 2,01\ J/K}$$

- Por ser Sól. 1 y Sól. 2 sólidos rígidos $\longrightarrow \Delta U = nc\Delta T = C\Delta T$

$$\begin{cases} \Delta U_1 = C(T_1 - T_0) \\ \Delta U_2 = C(T_2 - T_0) \\ \Delta U_M = 0 \end{cases} \longrightarrow \Delta U_{1+2+M} = C(T_1 + T_2 - 2T_0) = 2000$$

Entropía, para sólido rígido incompresible $\Delta S = \int_1^2 C\,\frac{dT}{T}$

$$\begin{cases} \Delta S_1 = C \ln \frac{T_1}{T_0} \\ \Delta S_2 = C \ln \frac{T_2}{T_0} \\ \Delta S_M = 0 \end{cases} \longrightarrow \Delta S_{1+2+M} = C \ln \frac{T_1 T_2}{T_0^2} = 2,01$$

Con las ecuaciones (1) y (2) despejamos $T_1$ y $T_2$ con la condición $T_1 > T_0 > T_2$

$$(2) \rightarrow 2{,}01 = \overset{1000}{\overset{\Downarrow}{C}} \ln \frac{T_1 T_2}{T_0^2} \; ; \quad \frac{T_1 T_2}{T_0^2} = e^{2{,}01/1000} \longrightarrow T_2 = \frac{T_0^2 e^{2{,}01/1000}}{T_1}$$

$$(1) \rightarrow T_1 + T_2 - 2T_0 = 2000 \; ; \quad T_1 + \frac{T_0^2 e^{2{,}01/1000}}{T_1} - 2T_0 = 2000$$

$$T_1^2 - (2T_0 + 2000) T_1 + T_0^2 e^{2{,}01/1000} = 0 \begin{cases} T_1 = 319{,}44\,K \\ T_1 = 278{,}55\,K < T_0 \text{ No válida} \end{cases}$$

$$\Longrightarrow T_2 = 278{,}55\,K$$

Sustituyendo en las ecuaciones de $\Delta U$

$$\Delta U_1 = 21{,}45\,KJ$$
$$\Delta U_2 = -19{,}45\,KJ$$
$$\Delta U_M = 0$$

- JC-Cv.22: Gas ideal $C_v = a + bT$

a) Obtener la ecuación de la línea de estados de un proceso adiab. reversible de dicho gas en diag. $T-v$

b) Calcular $\Delta S$ y $W$ realizado por 50 mol del gas si se expansionan según un proceso adiabático reversible desde $V_1 = 0{,}2\,m^3$, $p_1 = 10\,bar$ hasta $T_2 = 350K$

Datos: $a = 30\,J/mol\,k$, $b = 0{,}005\,J/mol\,k^2$. $T_0 = 300K$, $p_0 = 1bar$

a) Ecuación línea de estados → Busco $f(T,v) = 0$

Necesito encontrar una magnitud en función de $T, v$ → $\Delta U$? $\Delta S$?

$$\Delta U = \cancel{Q}^{0} - W \longrightarrow ??$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{—} \quad dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = \frac{\cancel{\delta Q}^{0\,(\text{adiab})}}{T} + \cancel{\delta\sigma}^{0\,(\text{reversible})} = 0$$

$$dS = 0 \longrightarrow \int (a + bT) \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} = a \ln T + bT + R \ln V = \underset{a \ln K}{\text{Cte}}$$

$$\ln T + \frac{R}{a} \ln V - \ln K = -\frac{b}{a} T \; ; \quad \frac{T V^{R/a}}{K} = e^{-bT/a}$$

$$\boxed{T V^{R/a} = K e^{-bT/a}}$$

b) Se pide $\begin{cases} \Delta B = \Delta U_{sist} - T_0 \Delta S_{sist} + p_0 \Delta V_{sist} \quad (*) \\ W \end{cases}$

Vamos a calcular $\Delta U_{sist}$, $\Delta S_{sist}$, $\Delta V_{sist}$

$$\Delta U_{sist} = n \int_1^2 C_v^* dT = n \int_1^2 (a + bT) dT = n \left( aT + b\frac{T^2}{2} \right)_1^2$$

$$\Delta U_{sist} = n \left( aT_2 + b\frac{T_2^2}{2} - aT_1 - b\frac{T_1^2}{2} \right) \quad \begin{cases} T_2 = 350\,K \\ T_1 = ?\ ; \text{ Por ecuación de estado térmico para gas ideal } P_1 V_1 = nRT_1 ; \ T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = 481{,}116\,K \end{cases}$$

$P_1 = 10^6\,Pa$, $V_1 = 0{,}2\,m^3$, $n = 50$

$\Delta U_{sist} = -210{,}295\,KJ \longrightarrow$ 1er principio al gas

$\Delta U_{sist} = \cancel{Q}^{\,0} - W \longrightarrow \boxed{W = 210{,}295\,KJ}$

NOTA CUIDADO!

Cuando proceso adiabático y reversible $\Delta S = 0 = \int_1^2 \frac{\cancel{dQ}^{\,0}}{T} + \sigma$ $\boxed{\begin{matrix} Q = 0 \\ \sigma = 0 \end{matrix}}$

$$\Delta S_{sist} = \int_1^2 \frac{\cancel{dQ}^{\,0}}{T} = 0 \ //$$

Por ser gas ideal $\Delta S = \int_1^2 C_v^*(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$, de esta expresión obtendremos $\Delta V$

$$\int_1^2 \frac{(a+bT)}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 ; \quad \underbrace{a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1)}_{-10{,}2} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \longrightarrow V_2 = 0{,}682\,m^3$$

$$\Delta V = (0{,}682 - 0{,}2) = 0{,}48216 \longrightarrow p_0 \Delta V = 1{,}48216 \cdot 10^5$$

Sustituimos los valores hallados en (*):

$$\boxed{\Delta B = \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V = -167{,}059\,J}$$

Indusbol .com

○ JC-Cv.21: Depositos A, B: $V_A = V_B$: Conectados por conducto de volumen despreciable con válvula inicialmente cerrada

A: 10 mol, GI, $C_v = 21\ J/mol\,K$
$p_1 = 1\ bar$, $T_1 = 500\ K$

B: Vacío

Ambiente: $p_0 = 1\ bar$, $T_0 = 300\ K$

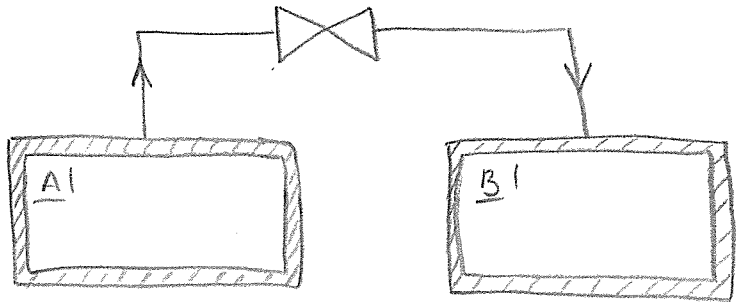
} Se abre la válvula y se alcanza el eq. siendo el proceso adiabático

Estado de ref (para U, S): Ambiente. Se pide (para todo el sist) } Gsólidos ≈ 0

a) Energía interna, entropía y exergía iniciales

b) " " "

$V_A = V_B = V$




a) $U_1, S_1, B_1$

$U_1 - \cancel{U_0}^{0} = nC_v(T_1 - T_0) = 42\ KJ$ ; $\boxed{U_1 = 42\ KJ}$

$S_1 - \cancel{S_0}^{0} = n\left(C_p \ln\frac{T_1}{T_0} - R\ln\frac{\cancel{p_1}^{0}}{p_0}\right) = 149{,}74$ $\boxed{S_1 = 149{,}74\ J/K}$

$C_v + R$ ; 0: $p_1 = p_0$

$B_1 - \cancel{B_0}^{0} = \{(U_1 - \cancel{U_0}^{0}) - T_0(S_1 - \cancel{S_0}^{0}) + p_0(V_1 - V_0)\}$

$V_A + V_B = 2V$

$\boxed{B_1 = 55{,}275\ KJ}$

Calculemos V → Dep. A → $p_1 V = nRT_1$ ; $V = \frac{10 \cdot 8{,}31 \cdot 500}{10^5}$

Calculemos $V_0$ → $p_0 V_0 = nRT_0$ ; $V_0 = \frac{nRT_0}{p_0}$

b) $U_2, S_2, B_2$

Aplico 1er principio al sistema

$\Delta U_{sist} = \cancel{Q}^{0\,(adiab)} - \cancel{W}^{0\,(\text{trabajo contra vacío})} \longrightarrow U_2 - U_1 = 0 \longrightarrow \boxed{U_2 = U_1 = 42\,KJ}$

Como nos dan de estado de referencia el ambiente:

$$S_2 - \cancel{S_0}^{0} = n\left\{ C_p^* \ln \frac{T_2}{T_0}^{=T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_0}^{=?} \right\}$$

$$\frac{P_1 V_1}{\cancel{T_1}} = \frac{P_2 V_2}{\cancel{T_2}}$$

$P_1 V_1 = P_2 2V_1$; $P_2 = \frac{1}{2} P_1 = P_0$

$$\boxed{S_2 = n(C_v + R) \ln \frac{T_1}{T_0} - nR \ln \frac{1}{2} = 207{,}37\ J/K}$$

También podríamos haber hecho:

$$S_2 - S_1 = n C_v \ln \cancel{\frac{T_2}{T_1}}^{0} + R n \ln \frac{V_2}{V_1} = R n \ln \frac{2V_1}{V_1} = R n \ln 2$$

$$S_2 = S_1 + R n \ln 2 = 207{,}37\ J/K$$

$$B_2 - \cancel{B_0}^{0} = \{ (U_2 - \cancel{U_0}^{0}) - T_0 (S_2 - \cancel{S_0}^{0}) + \cancel{P_0}^{=P_0} (V_2 - V_0) \}^{\frac{nRT_0}{P_0}}$$

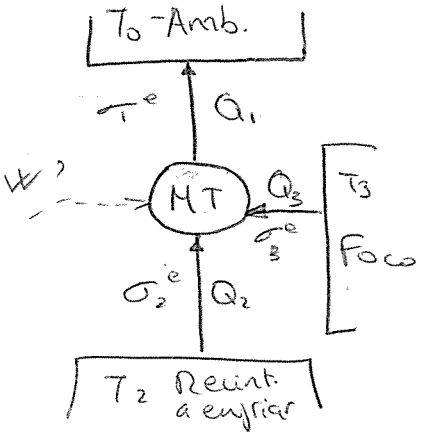
$U_2 = 42000$; $T_0 = 300$; $S_2 = 207{,}37$; $P_0 = 10^5$; $V_2 = 2V_1 = 2V$; $\frac{10 \cdot 8{,}315 \cdot 300}{10^5}$

$$B_2 = 42000 - 300 \cdot 207{,}37 + 210 \cdot 8{,}315 \cdot 300 = 10 \cdot 8{,}315 \cdot 300$$

$$\boxed{B_2 = 37{,}99\ KJ}$$

- JC-Cv.23: Máquina térmica frigorífica

$T_3 = 360K$
$T_2 = 273K$
$T_0 = 300K$
} Internamente reversible M pero intercambios de calor con los focos es irreversible




Con $Q_2 = 10KJ \longrightarrow \sigma_1^e = 95J/K$, $\sigma_2^e = 93J/K$, $\sigma_3^e = 96J/K$

a) $Q_3$, $Q_1$ (vistos desde la máquina) y la eficiencia

b) $\Delta B$ del foco a $T_3$ y del foco frío, y la destrucción exerg. del sistema conjunto.

a)

- 1er principio al sistema compuesto MT + Foco + Amb + Recinto

$$\Delta U_{MT} + \Delta U_{Foco} + \Delta U_{AMB} + \Delta U_{REC} = \sum \Phi_i^{ext} - W_M \approx 0$$

($\Delta U_{MT} = 0$; $\sum \Phi_i^{ext} = 0$ (aislado térmic.))

- 1er principio a un foco térmico o ambiente o recinto

$$\Delta U = Q - W_{Foco} \longrightarrow -Q_1 - Q_2 - Q_3 = 0$$

($W_{Foco} = 0$; $Q_1, Q_2, Q_3$: vistos desde la máquina)

**NOTA**
En máquinas tritermas frigoríficas
$W \approx 0$

- Balance entrópico al sistema

$$\Delta S_{SIST} = \Delta S_{Foco} + \Delta S_{AMB} + \Delta S_{REC} + \Delta S_M = \sum \frac{Q^{ext}}{T_i} + \sigma_{SIST}$$

($\Delta S_M = 0$; $\sum \frac{Q^{ext}}{T_i} = 0$)

$$\left(\frac{-Q_3}{T_3}\right) + \left(\frac{-Q_1}{T_0}\right) + \left(\frac{-Q_2}{T_2}\right)$$

$$\sigma_{SIST} = \sigma_{MT} + \sigma_0 + \sigma_{REC} + \sigma_{Foco} + \sigma_1^e + \sigma_2^e + \sigma_3^e = 1{,}4 \text{ J/K}$$

($\sigma_{MT} = 0$; $\sigma_0 = 0$; $\sigma_{REC} = 0$; $\sigma_{Foco} = 0$)

Por tanto:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \longrightarrow Q_1 = -10000 - Q_3$$

$$Q_2 = 10000 \text{ J}$$

$$\frac{Q_1}{300} + \frac{Q_2}{273} + \frac{Q_3}{360} = -1{,}4 \longrightarrow \frac{-10000 - Q_3}{300} + \frac{10000}{273} + \frac{Q_3}{360} = -1{,}4$$

$$Q_1 = -18{,}454 \text{ KJ} \qquad \boxed{Q_3 = 8{,}454 \text{ KJ}}$$

$$\boxed{\text{Eficiencia} = \frac{Q_{recinto\,entr.}}{Q_{Foco}} = \frac{Q_2}{Q_3} = 1{,}1829 \longrightarrow 118{,}29\%}$$

b) $\Delta B_{Foco} = \Delta U_{Foco} - T_0 \Delta S_{Foco} + P_0 \Delta V$

($P_0 \Delta V = 0$)

$$\boxed{\Delta B_F = -Q_3 - T_0\left(\frac{-Q_3}{T_3}\right) = -1409 \text{ J}}$$

($-Q_3 < 0$)

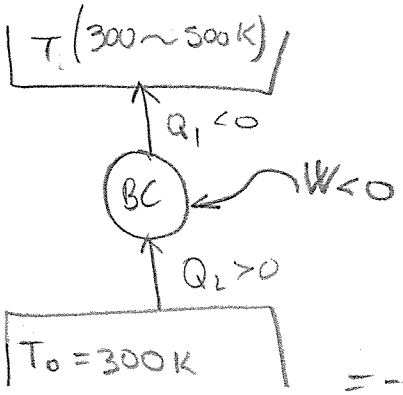
$$\boxed{\Delta B_{Rec} = \Delta U_{rec} - T_0 \Delta S_{rec} + P_0 \Delta V = -Q_2 - T_0\left(\frac{-Q_2}{T_2}\right) = 989 \text{ J}}$$

($P_0 \Delta V = 0$)

Destrucción exergética del conjunto $\boxed{E = T_0 \sigma_{SIST} = 300 \cdot 1{,}4 = 420 \text{ J}}$

Indusbol .com

○ JC- Co. 24: Cuerpo rígido de cap. calorífica $C = 100\ J/K$ $T_0 = 300K$ inicial $\rightarrow T_0 = T_1$.
Bomba de calor entre el ambiente y el cuerpo para calentarle. Cuando $T_2 = 500K$ se para el proceso la máq. ha consumido un trabajo un 20% sup. al que habría necesitado si el proceso fuera reversible.
Se pide $W_M$, eficiencia, $I_{univ}$.




Si el proceso es rev $\sigma = 0 \rightarrow W_{rev} = W_{max}$

$$W_{max} = W_{util} = -\Delta B_{sist} =$$

$$= -\Delta B_{sol} = -\left(\Delta U_s - T_0 \Delta S_s + p_0 \cancel{\Delta V}^{0}\right) =$$

$$= -\left(C\Delta T - T_0 C \ln \frac{T_2}{T_1}\right) =$$

$$= -4675{,}2\ J$$

NOTA
Sistemas Sólido + Bomba + Ambiente
$\Delta B|_{sist} = \Delta B|_{sol} + \cancel{\Delta B|_{B}}^{0} + \cancel{\Delta B|_{Am}}^{0}$
porque el estado del amb. no cambia

Como $W = 1{,}2\, W_{rev} \longrightarrow \boxed{W = -5610\ J}$

$\epsilon_{bc} = \dfrac{Q_1}{W}$ ?

Balance entrópico al sistema completo

$$\sigma_{sist} + \sum \frac{\cancel{Q_i}^{0}}{T_i} = \Delta S_s + \Delta S_0 + \cancel{\Delta S_M}^{0} = \Delta S_s + \left(\frac{-Q_2}{T_0}\right) \quad (*)$$

1er principio a la máquina $\cancel{\Delta U_M}^{0} = Q_1 + Q_2 - W_M$ (1)

1er principio al sólido $\Delta U_S = -Q_1 - \cancel{W}^{0}$ (2)

$$Q_1 = -\Delta U_S = -C\Delta T = -20000\ J\ ; \longrightarrow \epsilon = \frac{Q_1}{W} = 3{,}5649$$

$$\boxed{I_{univ} = T_0 \cdot \sigma_{univ}} \underset{(*)}{=} T_0 \Delta S_s - Q_2 \underset{(1)(2)}{=} \underbrace{T_0 \Delta S_s}_{} - \underbrace{(W + \Delta U_s)}_{-\Delta B_{sol} = W_{rev}} =$$

$$= W_{rev} - W = \boxed{934{,}8\ J}$$

Indusbol .com

● JC-(0.25): 1 mol GI. $C_v = \frac{3R}{2}$ en cilindro con embolo

Inicio: $T_1 = 298K$, $p_1 = 1 bar$ → Cond. ambiente

a) $W_{SIST\ CILIND+ÉMBOLO+GAS}$ en el caso de que se realice un proceso rev. y adiab., siendo $V_2 = 2V_1$

$Q = 0$, Reversible

- 1er principio al sistema Cil.+Em+Gas

$$\Delta U_{sist} = \cancel{Q}^{0} - W_{sist} \rightarrow \cancel{\Delta U_C}^{0} + \cancel{\Delta U_E}^{0} + \Delta U_G = -W_{sist}$$

$$\Delta U_G = n C_v \Delta T = n C_v (T_2 - T_1)$$

- Balance entrópico al gas

$$\Delta S_{gas} = n\left\{ C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right\} = \cancel{\frac{Q}{T_2}}^{0\ \text{por adiabático}} + \cancel{\phi}^{0\ \text{por reversible}}$$

$$0 = 1 \cdot \frac{3R}{2} \ln \frac{T_2}{298} + R \ln 2 \rightarrow T_2 = 187{,}73 K$$

$$\Delta U_G = n C_v (T_2 - T_1) = -1375{,}199 \rightarrow \boxed{W = 1375{,}199\ J}$$

b) $P_e = a/V^{5/3}$, $a = 210\ Pa\ m^5$, $W = 1500 J$. Se pide $V_2$

$$W = \int_1^2 P_e\, dV = \int_1^2 a V^{-5/3} dV = a \frac{V^{-2/3}}{-\frac{2}{3}} \Big|_1^2 = -\frac{3a}{2}\left( \frac{1}{V_2^{2/3}} - \frac{1}{V_1^{2/3}} \right) = 1500\ J$$

¡Por ecuación de estado térmico del gas ideal $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = 0{,}02478\ m^3$

$$\rightarrow -\frac{3a}{2}\left( \frac{1}{V_2^{2/3}} - \frac{1}{(0{,}02478)^{2/3}} \right) = 1500 \rightarrow \boxed{V_2 = 0{,}0539\ m^3}$$

b) $P_e = a/V^{5/3}$, $W = 1500$, $T_2 = 200K \rightarrow \Delta B$

$$\boxed{\Delta B = \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V} = nC_v(T_2 - T_1) - T_0 n\left( C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) +$$

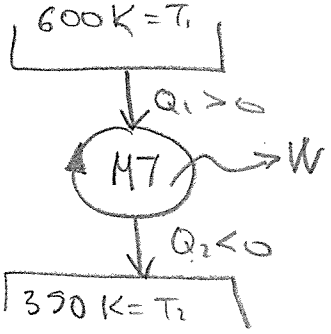
$$+ p_0 (V_2 - V_1) = \boxed{1248{,}9\ J}$$

Indusbol .com

● JC-Cv.27: Máq. térmica reversible trabaja entre 2 cuerpos rígidos de $C = 10\,KJ/K$ inicialmente a 600K y 350K

a) Calcular $W_{max}$, $T_{fin.}$ de los cuerpos y $\eta$

$W_{max} \longrightarrow \sigma = 0$ proceso reversible $\longrightarrow$ Se alcanza eq $\longrightarrow T_2^{①} = T_2^{②} = T_F$




• 1er principio a la máquina

$\Delta U = Q - W \longrightarrow Q_1 + Q_2 = W$

$\Delta U = 0$ (ciclo)

• Balance entrópico al sistema

Sólidos rígidos $\rightarrow \Delta S = \int_1^2 C \frac{dT}{T}$

$\Delta S = \Delta S_{Foco1} + \Delta S_{Foco2} + \Delta S_M = C \ln \frac{T_2^{①}}{T_1^{①}} + C \ln \frac{T_2^{②}}{T_1^{②}} =$ ($\Delta S_M = 0$)

$= C \ln \frac{T_F^2}{T_1^{①} T_1^{②}} = \sigma_{sist} + \sum \frac{Q_i^{ext}}{T_i} = 0$

$\sigma_{sist} = 0$ rev; $\sum \frac{Q_i^{ext}}{T_i} = 0$ sist aislado térmic

$T_2^{①} = T_2^{②} = T_F$

$T_F^2 / 600\,350 = 1 \longrightarrow \boxed{T_F = \sqrt{600 \cdot 350} = 458{,}26\ K}$

• 1er principio al sistema completo

$\Delta U_{sist} = \Delta U_{F1} + \Delta U_{F2} + \Delta U_M = Q - W$ ($Q = 0$; $\Delta U_M = 0$)

$\Delta U_{F1}$, $\Delta U_{F2}$: sólidos incompr.

$\boxed{W = 334{,}8\ KJ}$

$-W = C(T_F - T_1^{①}) + C(T_F - T_1^{②}) = C(2T_F - 350 - 600) = -334{,}8\ KJ$

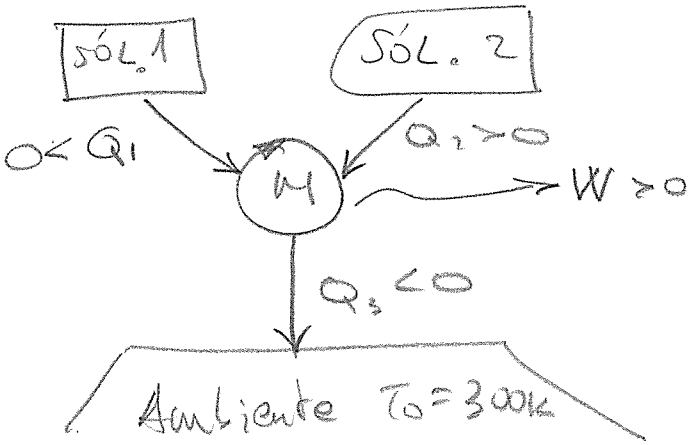
b) Calcular $W_{máx}$ de una máq. térmica que opere entre los dos cuerpos del ap. anterior en su estado inicial y el ambiente a $T_0 = 300K$ así como $\Delta B$ de cada cuerpo

• $\eta = \frac{W}{Q_1} \longleftarrow$ ?? 1er principio a F1

$\Delta U_{F1} = -Q_1 - W \longrightarrow Q_1 = -\Delta U_{F1} = -C\Delta T$

$\boxed{\eta = 0{,}236 \longrightarrow 23{,}6\%}$

Indusbol .com




$W_{max}$ → $T_F$ igual en todos los cuerpos $T_f = T_0 = 300K$
→ Proceso rev. $\sigma = 0$

$$W_{max} = -\Delta B_{sist} = -(\Delta B_1 + \Delta B_2 + \cancel{\Delta B_0}^{0})$$
El amb. no cambia

$$\Delta B_1 = \Delta U_1 - T_0 \Delta S_1 + p_0 \cancel{\Delta V_1}^{0} = C\Delta T - T_0 C \ln \frac{T_f}{T_i} =$$

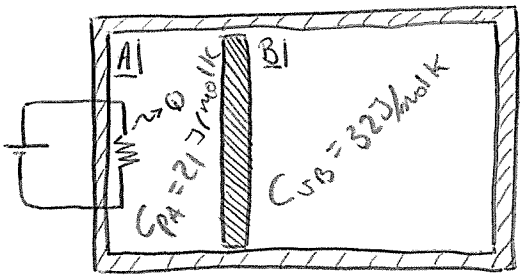
$$= 10000(300-600) - 300 \cdot 10000 \ln \frac{300}{600} = -920558{,}45\,J$$

$$\Delta B_2 = \Delta U_2 - T_0 \Delta S_2 + p_0 \Delta V_2 = C\Delta T - T_0 C \ln \frac{T_f}{T_i} =$$

$$= 10000(300-350) - 300 \cdot 10000 \ln \frac{300}{350} = -37547{,}96\,J$$

$$W_{max} = -\Delta B_{sist} = -958{,}1\,kJ$$

○ JC-Cu.18:




Cilindro + émbolo adiabáticos $r = 0$

$c_{pA} = 21\,J/mol\,K$, $V_{A1} = 0{,}03\,m^3$, $T_{A1} = 100°C$, $p_{A1} = 2\,bar$

$c_{vB} = 32\,J/mol\,K$, $V_{B1} = 0{,}05\,m^3$, $T_{B1} = 0°C$

Expansión cuasiestática del gas en A hasta $V_{2A} = 0{,}04$

Se pide: $W_B$, $W_{elec}$, $\Delta S_{sist}$

1) Equilibrio inicial $\left\{ \begin{array}{l} V_{1A} = 0{,}03\,m^3,\ T_{1A} = 373\,K, \\ V_{1B} = 0{,}05\,m^3,\ T_{1B} = 273\,K, \end{array} \right. \rightarrow p_{A1} = p_{B1} = p_1 = 200\,kPa$

2) Equilibrio final $\left\{ \begin{array}{l} V_{2A} = 0{,}04\,m^3,\ T_{2A}\,? \\ V_{2B} = 0{,}04\,m^3,\ T_{2B}\,? \end{array} \right. \rightarrow p_{2A} = p_{2B} = p_2\,?$

3) Ecuación estado a los gases ideales $PV = nRT$

$$\rightarrow p_2\,0{,}04 = n_A\,8{,}314 \cdot T_{2A}, \quad n_A = \frac{p_1 V_{1A}}{R T_{1A}} = 1{,}935\,mol$$

$$\rightarrow p_2 \cdot 0{,}04 = n_B \cdot 8{,}314\,T_{2B}, \quad n_B = \frac{p_1 V_{1B}}{R T_{1B}} = 4{,}406\,mol$$

4) Por ser un proceso isentrópico y adiabático en cámara B

$$\Delta S_B = \cancel{\int \frac{\delta Q}{T_1}}^{0} + \cancel{\sigma_B}^{0} = 0$$

Por ser B un gas ideal $\Delta S = n_B \left\{ \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_{2B}}{V_{1B}} \right\}$

$$n_B \left( C_v \ln \frac{T_{2B}}{T_{1B}} + R \ln \frac{V_{2B}}{V_{1B}} \right) = 0 \longrightarrow T_{2B} = 289{,}295\ K$$

Entramos en las ecuaciones de 3)

$$P_2 = 264{,}922\ KPa$$
$$T_{A2} = 658{,}97\ K$$

5) 1er principio a B $\longrightarrow \Delta U_B = \cancel{Q}^{0} - W_B$

$$\Delta U_B \underset{GI}{=} n_B C_{vB} \Delta T = 2297\ J \quad \boxed{W_B = -2297\ J}$$

6) 1er principio al sistema

$$\Delta U_{SIST} = \Delta U_A + \Delta U_B = \cancel{Q}^{0} - W_{elec}$$

$\Delta U_B = 2297\ J$

$$n_A \cdot C_{vA} \cdot \Delta T = n_A (C_{pA} - R)(T_{2A} - T_{1A}) = 7019{,}8\ J$$

$$\boxed{W_{elec} = -9{,}31\ KJ}$$

7) Balance entrópico al sistema

$$\Delta S_{SIST} = \Delta S_A + \cancel{\Delta S_B}^{0\ (\text{ver } 4)} + \cancel{\Delta S_{sol}}^{0} = n_A \left\{ C_{pA}^{\circ} \cdot \ln \frac{T_{2A}}{T_{1A}} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right\}$$

$$\boxed{\Delta S_{SIST} = 19{,}60\ J/K}$$

# (TEMA 5) POTENCIALES TERMODINÁMICOS.


| | Pág. |
|---|---|
| 5.1.-POTENCIALES TERMODINÁMICOS PARA SISTEMAS CERRADOS. | |
| * .- Introducción. | 1 |
| 5.1.1.- Ecuación característica U (S, V). | 1-2 |
| 5.1.2.- Obtención de los potenciales termodinámicos. | 2-3 |
| 5.1.3.- Otros potenciales energéticos. | 3-4 |
| 5.2.- RELACIONES DE GIBBS - HELMHOLTZ. | 5 |
| 5.3.- RELACIONES DE MAXWELL. | 5 |
| 5.4.- RELACIONES DE CLAUSIUS. | 5-6 |
| 5.5.- ARBOL DE DERIVACIÓN DE UN POTENCIAL. | 6 |
| 5.6.- MÍNIMA INFORMACIÓN. | 7 |
| 5.7.- MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADAS PARCIALES ENTRE VARIABLES TERMODINÁMICAS. | |
| 5.7.1.- Derivadas parciales inmediatas. | 7-8 |
| 5.7.2.- Derivadas parciales de potenciales en relación con las variables de la ecuación de estado térmica. | 9 |
| 5.7.3.- Procedimiento general para obtener cualquier derivada parcial que relacione un potencial, la entropía y las variables de la ecuación de estado térmica. | 9-10 |
| 5.7.4.- Relaciones generalizadas para *du*, *dh* ý *ds* en función de las variables de la ecuación de estado térmica. | 10-12 |
| 5.8.- RELACIONES GENERALIZADAS PARA $C_p$ Y $C_v$. | 12-13 |
| 5.9.- SIGNIFICADO FÍSICO DE LOS POTENCIALES ENERGÉTICOS. | 13-14 |
| 5.10.- APÉNDICE MATEMÁTICO. HERRAMIENTAS MATEMÁTICAS BÁSICAS DE LAS DERIVADAS PARCIALES. | 15-18 |


Oscar Sanz.

## 5.1.- Potenciales termodinámicos para sistemas cerrados.

Se llaman *ecuaciones características o potenciales termodinámicos* a ciertas funciones de estado que expresadas en unas variables de estado concretas (llamadas *variables naturales*) tienen ***naturaleza matemática de función potencial, pues por derivaciones sucesivas proporcionan una descripción completa del estado de equilibrio termodinámico de un sistema***, es decir:

- Información acerca de las ***condiciones de equilibrio y estabilidad.***
- Información acerca de las ***ecuaciones de estado, tanto térmicas como calóricas*** (mediante una primera derivación).
- Información acerca los llamados módulos termodinámicos, ***coeficientes térmicos y energéticos*** de las ecuaciones de estado (mediante una segunda derivación).
- Información acerca de la ***interrelación entre los coeficientes térmicos y calóricos con las variables*** ($p$, $T$, $V$) en las sustancias puras homogéneas.

Comenzamos analizando la función $U(S, V)$ para un ***sistema cerrado homogéneo con única variable métrica $V$, monocomponente***, que proporciona una ecuación característica. Después, utilizando las transformaciones de Legendre se obtienen otras representaciones alternativas o potenciales termodinámicos, como:

- $A(T, V)$, *potencial o función de Helmhotz.*
- $H(S, p)$, *potencial Entalpía.*
- $G(T, p)$, *potencial o función de Gibbs.*

### 5.1.1.- Ecuación característica U(S, V).

La combinación de Primer y Segundo Principios a un ***sistema cerrado homogéneo con única variable métrica $V$***, nos proporcionaba la 1ª ecuación de Gibbs,

$$dU = TdS - pdV \tag{5.1}$$

que representa una variación elemental de estado de un sistema en un espacio $U - S - V$ como lugar geométrico de todos los estados de equilibrio.

La ecuación integral $U = U(S, V)$, obtenida por integración de (5.1), representa la llamada *ecuación característica*, pues por derivaciones sucesivas proporcionan una descripción completa del estado de equilibrio termodinámico de un sistema. Para verificar este hecho, y a modo de ejemplo, identificando la expresión (5.21) con la diferencial de la función $U = U(S, V)$, se obtendrían como conceptos derivados,

$$T(S, V) = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \quad \text{y} \quad -p(S, V) = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s \tag{5.2a – b}$$

denominándose a las variables ($T$, $-p$), ***variables conjugadas*** de las ($S$, $V$) en el potencial energía interna o ecuación fundamental en la representación energética.

Las propiedades intensivas $T$ y $p$ son fácilmente medibles y controlables, mientras que la entropía $S$, por ejemplo, es imposible su determinación experimental (el volumen, $V$, si bien es directamente medible, su cálculo es tedioso).

Para simplificar la escritura, se adopta notación: $(\partial Z/\partial X)_Y = Z_X$, $(\partial Z/\partial Y)_X = Z_Y$ ý $(\partial^2 Z/\partial X \partial Y) = Z_{XY}$.

Veamos como la ecuación (5.1) contiene una descripción completa del estado termodinámico de la sustancia. Por ejemplo, eliminando $S$ entre las ecuaciones (5.2a) y (5.2b) se obtiene la ***ecuación de estado térmica:***

$$V = V(p, T), \tag{5.3a}$$

mientras que si eliminamos $V$, se obtiene,

$$S = S(p, T), \tag{5.3b}$$

que nos conducirá a la clásica ***ecuación de estado calórica.***

Derivando (5.2a) respecto a $S$ se puede obtener el ***calor específico isócoro***,

$$c_v = T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v = \frac{T}{\partial T/\partial s|_v} = \frac{\partial u/\partial s|_v}{\partial^2 u/\partial s^2|_v}$$

y de manera análoga podrían obtenerse en función de las derivadas parciales de $u$ respecto de a $s$ y $v$:

- el ***calor específico isóbaro***, $c_p = T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p = \frac{U_{s,v}\,U_{vv,s}}{U_{ss,v}\cdot U_{vv,s} - (U_{sv})^2}$.
- el ***coeficiente de expansión isóbaro***, $\alpha = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = \frac{1}{v}\frac{U_{sv}}{(U_{sv})^2 - U_{ss,v}\cdot U_{vv,s}}$.
- el ***coeficiente de compresibilidad isotermo***, $\kappa_T = -\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T = \frac{1}{v}\frac{U_{ss,v}}{U_{ss,v}\cdot U_{vv,s} - (U_{sv})^2}$.

### 5.1.2.- Obtención de los potenciales termodinámicos.

Surge la pregunta de si es posible que las variables intensivas $T$ y $p$, (o sólo una de ellas) reemplacen a las extensivas $S$ y $V$ (o a sólo una de ellas) como variables de estado independientes [1]. Un posible cambio sería eliminar $S$ entre $U = U(S, V)$ y $T(S, V) = (\partial U/\partial S)_V$. Esto nos proporcionaría una función $U(T, V)$. Ambas ecuaciones de $U$ son válidas; sin embargo contienen diferente información, ya que $U[(\partial U/\partial S)_V, V]$ es una ecuación en derivadas parciales y aún cuando fuera integrable, conduciría a una ecuación $U(S, V)$ con una ***constante indeterminada***. Vemos, pues, que del potencial $U(S, V)$ se pasa fácilmente a $U(T, V)$, pero ***no*** en el sentido contrario por lo que es lógico que no sean equivalentes en cuanto a la información que pueden proporcionar.

Nos planteamos ahora la pregunta de ***cómo sustituir como variables de estado independientes una o varias de las propiedades extensivas por sus correspondientes variables conjugadas, sin por ello perder información***, es decir, cómo definir funciones que desempeñen, respecto a las nuevas variables de estado independientes, un papel análogo al de la energía interna respecto a sus variables naturales.

El aspecto formal del problema es que tenemos una relación fundamental de la forma,

$$U = U(X_1, X_2, \ldots, X_n),$$

[1] Este cambio en la(s) variable(s) de estado se hace simplemente por conveniencia ya que la ecuación (5.1) contiene una descripción completa del estado termodinámico.

y se desea encontrar un método mediante el que una o varias de las variables $x_i$, conjugadas de las $X_i$, definidas de la forma,

$$x_i = \frac{\partial U}{\partial X_i},$$

puedan ponerse como variables independientes y obtener una nueva función de estas $x_i$, sin perder nada de la información contenida en la relación fundamental $U = U(X_1, X_2, \dots, X_n)$. El modo de generar los nuevos potenciales termodinámicos, consiste en utilizar las ***transformadas de Legendre***.

***.- Transformadas de Legendre.**

Sea una función de varias variables, $\phi = \phi(X_1, X_2, \dots, X_n)$. Si se cambian $m$ de las $n$ variables (sean las $m$ primeras por ejemplo) por sus respectivas variables conjugadas, se tendrá el conjunto de ecuaciones:

$$\phi = \phi(X_1, X_2, \dots, X_n), \tag{5.4a}$$

$$\alpha_k = \frac{\partial \phi}{\partial X_k} \qquad \textit{variable conjugada de la } X_k \tag{5.4b}$$

$$\psi = \phi - \sum_{k=1}^{m} \alpha_k X_k \tag{5.4c}$$

Eliminando $\phi$ y las $m$ variables $X_k$ entre las ecuaciones (5.4x) se obtiene la transformada de Legendre de $\phi$ respecto a los $X_k$:

$$\psi = \psi[\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m, X_{m+1}, X_{m+2}, \dots, X_n] \tag{5.5}$$

Puede demostrarse que si hay $n$ pares de variables conjugadas, el número de transformadas de Legendre posibles es $2^n - 1$.

### 5.1.3.- Otros potenciales energéticos.

Nos restringiremos al caso de ***sistemas cerrados homogéneos con única variable métrica, V***. Utilizando las transformadas de Legendre sobre la función $U = U(S, V)$, se obtendrán los potenciales energéticos siguientes.

***A).- Potencial o función de Helmhotz, A.***

Se elige para el cambio el par de variables conjugadas $(S, T)$, es decir, se cambia el par $(S, V)$ de $U$ por el par $(T, V)$. En este caso las ecuaciones (5.4a) y (5.4b) se reducen a:

$$U = U(S, V) \tag{5.6a}$$

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \tag{5.6b}$$

y la transformada de Legendre $\psi$ de la ecuación (5.4c), que en este caso detonamos por $A$:

$$A(T, V) = U - TS \tag{5.7}$$

Eliminando $U$ y $S$ entre las ecuaciones anteriores se obtendrá la función $A$ en la forma:

$$A = A(T, V) \quad \Rightarrow \quad dA = -SdT - pdV \quad (3ª \text{ ecuación de Gibbs}) \tag{5.8}$$

***B).- Potencial o función Entalpía, H.***

Si se elige para el cambio el par de variables conjugadas (*p, V*), es decir, se cambia el par (*S, V*) de *U* por el par (*S, p*). En este caso las ecuaciones (5.4a) y (5.4b) se reducen a:

$$U = U(S, V) \tag{5.9a}$$

$$p = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s \tag{5.9b}$$

y la transformada de Legendre $\psi$ de la ecuación (5.4c), que en este caso detonamos por *H*:

$$\boxed{H(S, p) = U + pV} \tag{5.10}$$

Eliminando *U* y *V* entre las ecuaciones anteriores se obtendrá la función *H* en la forma:

$$H = H(S, p) \quad \Rightarrow \quad \boxed{dH = TdS + Vdp} \quad (2^a \text{ ecuación de Gibbs}) \tag{5.11}$$

***C).- Potencial o función de Gibbs, G.***

Se elige para el cambio los dos pares de variables conjugadas (*S, T*) y (*V, p*), es decir, se cambia el par (*S, V*) de *U* por el (*T, p*). En este caso las ecuaciones (5.4a) y (5.4b) se reducen a:

$$U = U(S, V) \tag{5.12a}$$

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \tag{5.12b}$$

$$p = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s \tag{5.12c}$$

y la transformada de Legendre $\psi$ de la ecuación (5.4c), que en este caso detonamos por *G*:

$$\boxed{G(T, p) = U - TS + pV = H - TS} \tag{5.13}$$

Eliminando *U, S* y *V* entre las ecuaciones anteriores se obtendrá la función *G* en la forma:

$$G = G(T, p) \quad \Rightarrow \quad \boxed{dG = -SdT + Vdp} \quad (4^a \text{ ecuación de Gibbs}) \tag{5.14}$$

****.- Nota adicional.***

Si el sistema es de composición variable, habrá que añadir en los segundos miembros de las variaciones de los potenciales los términos $\sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i$ , siendo $\mu_i$ la variación de cada potencial con $N_i$, permaneciendo constantes las otras dos variables y el resto de los números de moles $N_j$, es decir,

$$\mu_i = \left.\frac{\partial U}{\partial N_i}\right|_{S,V,N_j} = \left.\frac{\partial A}{\partial N_i}\right|_{T,V,N_j} = \left.\frac{\partial H}{\partial N_i}\right|_{S,p,N_j} = \left.\frac{\partial G}{\partial N_i}\right|_{T,p,N_j} \tag{5.15}$$

En este caso podrían obtenerse más potenciales termodinámicos ya que hay *n* pares más de variables conjugadas, los pares ($\mu_i$, $N_i$).

## 5.2.- Relaciones de Gibbs – Helmholtz.

Puesto que $A = U - TS$, con $dA = -SdT - pdV$, de donde $A_T = -S$, se cumple que,

$$A = U + T\,A_T = U + T\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_v \qquad (5.16)$$

A la vista de (5.16),

$$\left.\frac{\partial (A/T)}{\partial T}\right|_v = -\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T}\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_v = -\frac{U}{T^2} \qquad (5.17)$$

Puesto que $G = H - TS$, con $dG = -SdT + Vdp$, de donde $G_T = -S$, se cumple que,

$$G = H + T\,G_T = H + T\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p \qquad (5.18)$$

A la vista de (5.18),

$$\left.\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right|_p = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p = -\frac{H}{T^2} \qquad (5.19)$$

Las ecuaciones (5.16), (5.17), (5.18) y (5.19) son las llamadas *relaciones de Gibbs – Helmholtz*, muy utilizadas en las aplicaciones prácticas.

## 5.3.- Relaciones de Maxwell.

Los potenciales termodinámicos son funciones de estado, por tanto sus diferenciales serán diferenciales exactas, verificándose la igualdad de las derivadas cruzadas. Si expresamos cada una de las diferenciales de los potenciales, referidos a la unidad masa (o de cantidad de sustancia), se obtienen las relaciones:

$$du = Tds - pdv = u_{s,v}\,ds + u_{v,s}\,dv \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s = -\left.\frac{\partial p}{\partial s}\right|_v \qquad (5.20)$$

$$da = -sdT - pdv = a_{T,v}\,dT + a_{v,T}\,dv \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = p\beta = \alpha/\kappa_T \qquad (5.21)$$

$$dh = Tds + vdp = h_{s,p}\,ds + h_{p,s}\,dp \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_s = \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_p \qquad (5.22)$$

$$dg = -sdT + vdp = g_{T,p}\,dT + g_{p,T}\,dp \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = -\alpha v \qquad (5.23)$$

Estas igualdades, obtenidas por segunda derivación, son las llamadas *relaciones de Maxwell*.

## 5.4.- Relaciones de Clausius.

Al aplicar una derivación cruzada a las expresiones (5.21) y (5.23), se tiene:

$$a_{TTV} = a_{TVT} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial (c_v/T)}{\partial v}\right|_T = \left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_v \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial c_v}{\partial v}\right|_T = T\left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_v \qquad (5.24)$$

$$g_{TTP} = g_{TPT} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial (c_p/T)}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T = -T\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p \qquad (5.25)$$

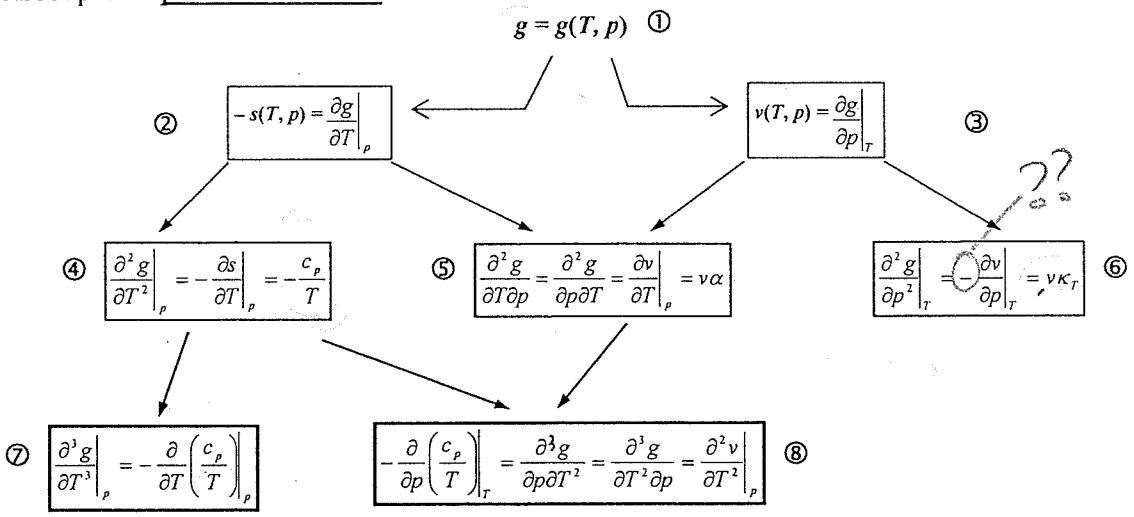
Las expresiones (5.24) y (5.25) son las llamadas ***relaciones de Clausius***. Estas relaciones permiten:

- Calcular el calor específico isócoro $c_v(T, v)$, por integración en un proceso a temperatura constante $T$, a partir del conocimiento de $c_v$ a lo largo de una isócora $v^0$, es decir, $c_v(T, v^0)$.
- Calcular el calor específico isóbaro $c_p(T, p)$, por integración en un proceso a temperatura constante $T$, a partir del conocimiento de $c_p$ a lo largo de una isóbara $p^0$, es decir, $c_p(T, p^0)$.

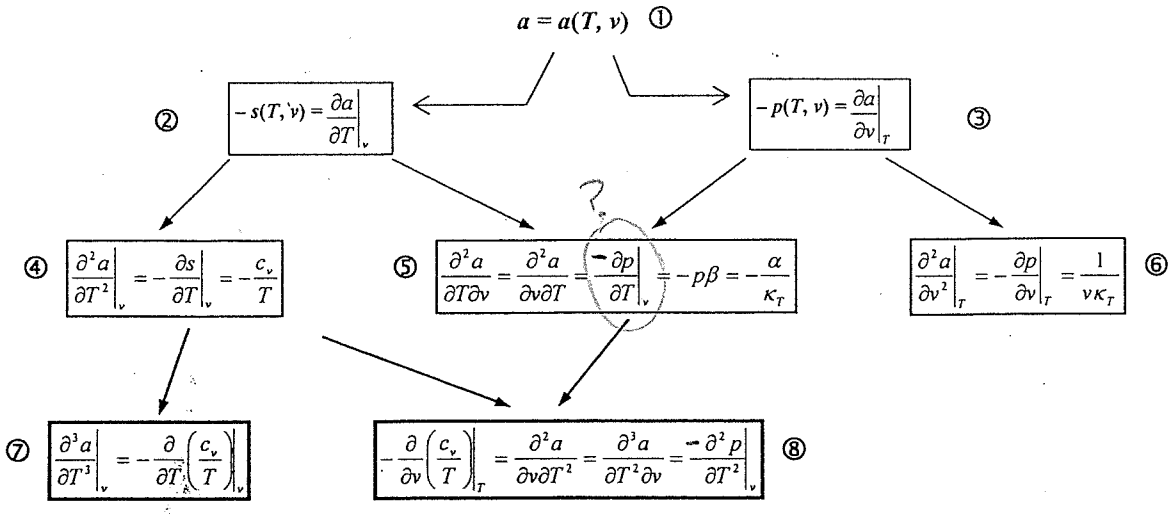
## 5.5.- Árbol de derivación de un potencial.

Es muy ilustrativo colocar los distintos niveles de derivación en un árbol, en el que se observa cómo derivando y aplicando la propiedad de igualdad de derivadas cruzadas, se obtienen todas las propiedades de un sistema. A modo de ejemplo, los árboles de derivación para los potenciales $g = g(T, p)$ y $a = a(T, v)$ serían:

Árbol para el ***potencial de Gibbs***.




Árbol para el ***potencial de Helmholtz***.



### 5.6.- Mínima información.

Cabe hacerse la pregunta de cuál es la ***mínima información necesaria para obtener los potenciales termodinámicos***. Dada la mayor simplicidad de los módulos y submódulos (coeficientes térmicos y calóricos) de los potenciales de Gibbs y Helmhotz, apoyándonos en los árboles de derivación de la página anterior, podemos ver que es suficiente disponer de:

- ***Una ecuación de estado térmica***: $A_V = -p(T, V)$ ó $G_P = V = V(T, p)$.

- ***Submódulo*** $A_{TTT} = -[\partial(c_v/T)/\partial T]_V$ ***conocido a lo largo de una isócora*** $v^0$, ***y un valor particular de*** $(c_v/T)$ ó $G_{TTT} = -[\partial(c_p/T)/\partial T]_p$ ***conocido a lo largo de una isóbara*** $p^0$, ***y un valor particular de*** $(c_p/T)$. Puesto que es indiferente la isócora o la isóbara, es más cómodo tomar la $v \to \infty$ y la $p \to 0$, que coinciden con la del gas ideal y son por tanto funciones ***exclusivas de*** $T$.

Con esta información se pueden obtener directamente los potenciales, y de ahí, por simple derivación (utilizando las relaciones de Gibbs – Helmholtz) las ecuaciones calóricas:

$$U = \left.\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}\right|_V \qquad \text{y} \qquad G = \left.\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right|_p \qquad (5.26a - 26b)$$

Para determinar las propiedades de un estado de equilibrio que alcanza un sistema cerrado, sometido a restricciones, cuando se elimina alguna de estas, son necesarios de los principios de conservación de la masa (o de la cantidad de sustancia), de conservación de la energía (primer principio) y de incremento de la entropía (segundo principio), y tratándose de un ***sistema cerrado homogéneo con única variable métrica,*** $V$, se necesita conocer:

- ***O un potencial termodinámico***, que contienen toda la información que se puede necesitar de un sistema en equilibrio.

- ***O dos ecuaciones de estado***: por ejemplo $V = V(T, p)$ y $S = S(T, p)$, ***siempre que sean compatibles***, ya que a partir de ellas puede obtenerse, en este caso, el potencial $G$ por integración.

- ***O tres coeficientes termodinámicos más una constante de integración***: $\alpha(T, p)$, $\kappa_T(T_0, p)$ y la densidad en un estado de referencia $\rho^0$, así como $c_p(T, p^0)$. Con $\alpha(T, p)$, $\kappa_T(T_0, p)$ y $\rho^0$ se obtiene la ecuación de estado térmica, $v = v(T, p)$, ya que $dv/v = \alpha dT - \kappa_T dp$, e integrando esa ecuación diferencial se obtiene $v$. Con la ecuación de estado térmica y $c_p$ pueden obtenerse las variaciones de energía interna, entalpía y entropía según se ha visto.

- ***O una combinación adecuada***, como la ecuación térmica de estado $f(v, p, T) = 0$ y $c_p(T, p^0)$.

De todas estas posibilidades es la última la más utilizada por ser fácil su determinación experimental.

### 5.7.- Método para la obtención de derivadas parciales entre variables termodinámicas.

#### 5.7.1.- Derivadas parciales inmediatas.

Algunas derivadas parciales en Termodinámica son meras definiciones, por tanto no pueden ser reducidas aún más, sino que su valor vendrá dado por en función de la información que tenemos sobre el sistema termodinámico particular de que se trate. Las definiciones, que inevitablemente son imprescindibles memorizar son las siguientes.

**(A).-** De la 1ª ecuación de Gibbs, aplicada a ***procesos cíclicos cuasiestáticos de un sistema cerrado homogéneo con única variable métrica V, monocomponente***, se tiene:

$$\oint TdS = \oint pdV \quad \Rightarrow \quad \frac{\oint TdS}{\oint pdV} = 1. \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1 \tag{5.27}$$

**(B).-** Las derivadas parciales constituidas únicamente por las variables de estado de la ecuación de estado térmica:

*.- ***Coeficiente de expansión isóbaro,*** $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ $\Rightarrow$ $\alpha v = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = \frac{\partial(v,p)}{\partial(T,p)}$. (5.28)

*.- ***Coeficiente de compresibilidad isotermo,*** $\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ $\Rightarrow$ $-v\kappa_T = \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T = \frac{\partial(v,T)}{\partial(p,T)}$. (5.29)

*.- ***Coeficiente piezométrico,*** $\beta = \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v$ $\Rightarrow$ $p\beta = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = \frac{\partial(p,v)}{\partial(T,v)}$. (5.30)

de modo que, dividiendo (5.28) entre (5.29) se tiene:

$$p\beta = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \tag{5.31}$$

**(C).-** Las definiciones de los calores específicos isócoro e isóbaro:

*.- ***Calor específico isócoro:*** $c_v = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v$. (5.32)

*.- ***Calor específico isóbaro:*** $c_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p$. (5.33)

De la 1ª y 2ª ecuaciones de Gibbs, junto con las definiciones (5.32) y (5.33) se desprende:

$$c_v = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v = -T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v \quad \text{y} \quad c_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \tag{5.34a – 34b}$$

**(D).-** **Derivadas parciales de la entropía en relación con las variables de la ecuación de estado térmica:**

*.- ***Respecto a T:*** Estas derivadas parciales aparecen reflejadas en las expresiones (5.34a – 34b)

*.- ***Respecto a v:***

De las relaciones de Maxwell: $\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = p\beta = \alpha/\kappa_T$. (5.21)

Por cambio de variable, usando (5.34b): $\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_p = \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_p = \frac{c_p}{T}\frac{1}{\alpha v}$ (5.35)

*.- ***Respecto a p:***

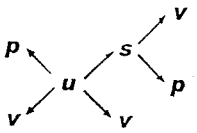
De las relaciones de Maxwell: $\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = -\alpha v$. (5.23)

Por cambio de variable, usando (5.34a): $\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_v = \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_v = \frac{c_v}{T}\frac{1}{\beta p}$ (5.36)

### 5.7.2.- Derivadas parciales de potenciales en relación con las variables de la ecuación de estado térmica.

El procedimiento consiste en escribir el potencial en función de sus variables naturales según su ecuación de Gibbs y aplicar la regla de la cadena expresando la variable de estado no deseada en función de la pareja de variables de estado deseadas. Ilustraremos el método mediante unos ejemplos.

*.- *Ejemplo 1*. Cálculo de la derivada parcial $\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_p$.

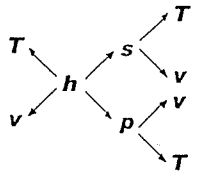



En este caso estamos viendo la energía interna $u$ como función de $(p, v)$. Sabemos por la 1ª ecuación de Gibbs que las variables naturales del potencial $u$ son $(s, v)$, y por tanto podemos crear la función $u = u[s(p, v), v]$, derivando ahora mediante la regla de la cadena:

$$\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_p = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_p + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s = T\frac{c_p}{T}\frac{1}{\alpha v} - p = \frac{c_p}{\alpha v} - p\,,$$

donde se ha hecho uso de (5.35).

*.- *Ejemplo 2*. Cálculo de la derivada parcial $\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_v$.




En este caso estamos viendo la entalpía $h$ como función de $(T, v)$. Sabemos por la 2ª ecuación de Gibbs que las variables naturales del potencial $h$ son $(s, p)$, y por tanto podemos crear la función $h = h[s(T, v), p(T, v)]$, derivando ahora mediante la regla de la cadena:

$$\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_v = \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_s \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = T\frac{c_v}{T} + \beta v p = c_v + \beta v p\,,$$

donde se ha hecho uso de (5.34a) y (5.21).

### 5.7.3.- Procedimiento general para obtener cualquier derivada parcial que relacione un potencial, la entropía y las variables de la ecuación de estado térmica.

El procedimiento general se basa en dos etapas, las cuales deben aplicarse necesariamente en el orden que se muestra a continuación:

*1.- <u>Eliminación de los potenciales</u>*.

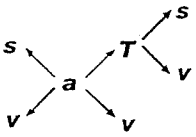
Lo dicho a continuación hace referencia al caso en el que aparezca un potencial, cualquiera que sea, en el numerador de la derivada. Para ello, debe utilizarse como paso previo la regla de la inversa y la regla de la permutación circular, con objeto de obtener expresiones del tipo descrito en el epígrafe 5.7.2), en las que aparece un potencial en el numerador de la derivada parcial. A modo de ejemplo, calculemos:

$$\left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a = -\frac{\left.\frac{\partial a}{\partial s}\right|_v}{\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s}.$$

$\left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a \cdot \left.\frac{\partial s}{\partial a}\right|_v \cdot \left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s = -1$

A continuación debe emplearse la metodología descrita en el epígrafe 5.7.2), de modo que siguiendo con el ejemplo anterior:

$\left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a = -\frac{\left.\partial a/\partial s\right|_v}{\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s}$




$$\left.\frac{\partial a}{\partial s}\right|_v = \left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_v \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v = -s\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v \qquad \text{y} \qquad \left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s = \left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_v \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s + \left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_T = -s\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s - p\,.$$

*2.- <u>Eliminación de la entropía</u>.*

Nuevamente, lo primero que se requiere es reordenar las derivadas parciales obtenidas hasta ese punto de manera que se obtengan derivadas parciales con la entropía en el numerador. Continuando con el ejemplo anterior:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v = \frac{1}{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v} = \frac{T}{c_v} \qquad \text{y} \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s = -\frac{\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T}{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v} = -\frac{\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v}{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v} = -\frac{\beta\, Tp}{c_v}$$

El resultado final de nuestro ejemplo se obtiene de recomponer toda la información anterior:

$$\left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a = -\frac{\left.\frac{\partial a}{\partial s}\right|_v}{\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s} = -\frac{-s\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v}{-s\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s - p} = \frac{s\frac{T}{c_v}}{s\frac{\beta\, Tp}{c_v} - p} = \frac{1}{p\left(\beta - \frac{c_v}{Ts}\right)}\,.$$

### 5.7.4.- Relaciones generalizadas para *du*, *dh* y *ds* en función de las variables de la ecuación de estado térmica.

Se desea obtener expresiones para las variaciones elementales de energía interna, entalpía y entropía en ***sistemas cerrados homogéneos con única variable métrica V***, en función de las parejas de variables de estado que aparecen en la ecuación de estado térmica, es decir, $(T, p)$ ó $(T, v)$ ó $(v, p)$.

El punto de partida son las ecuaciones de los potenciales $u = u(s, v)$, $h = h(s, p)$ y la 1ª ecuación de Gibbs, $du = Tds - pdv$. Las diferenciales de los potenciales vienen dadas en función de sus variables naturales, lo que nos va a obligar a realizar un cambio de variables y, por lo tanto, a una derivación mediante la regla de la cadena.

#### (A).- En variables (*T*, *p*).

A1).- <u>Energía interna</u>.

Partimos del potencial energía interna, $u = u(s, v)$, y para expresarla en $T$ y $p$ hay que realizar el cambio de variables:

$$s = s(T, p) \qquad \text{y} \qquad v = v(T, p) \qquad \Rightarrow \qquad u = u\,[s(T, p), v(T, p)]$$

Diferenciando esta última expresión:

$$du = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial u}{\partial p}\right|_T dp \tag{5.37}$$

Para el cálculo de las dos derivadas parciales del segundo miembro de (5.37) se hace uso de la regla de la cadena, de la definición de $c_p$, así como de las relaciones de Maxwell, obteniéndose:

$$\left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = c_p - p\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = c_p - \alpha pv.$$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T = -\left(T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p + p\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T\right) = -Tv\,\alpha + pv\,\kappa_T.$$

Llevando estas expresiones a (5.37) se tendrá para la variación de energía interna:

$$\boxed{du = \left( c_p - p\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \right) dT - \left( T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p + p\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T \right) dp} \qquad (5.38)$$

A2).- Entalpía.

Partimos del potencial entalpía, $h = h(s, p)$, y para expresarla en $T$ y $p$ hay que realizar el cambio de variable:

$$s = s(T, p) \qquad \Rightarrow \qquad h = h\,[s(T, p), p)]$$

Diferenciando esta última expresión:

$$dh = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T dp \qquad (5.39)$$

Para el cálculo de las dos derivadas parciales del segundo miembro de (5.39) se hace uso de la regla de la cadena, de la definición de $c_p$, así como de las relaciones de Maxwell, obteniéndose:

$$\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p = c_p$$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_s = v - T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = v\,[1 - \alpha T].$$

Sustituyendo estas expresiones en (5.39) se tendrá para la variación de entalpía:

$$\boxed{dh = c_p dT + \left( v - T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \right) dp} \qquad (5.40)$$

A3).- Entropía.

Partiendo de la 1ª ecuación de Gibbs:

$$ds = \frac{du + pdv}{T} \qquad (5.41)$$

De (5.38) conocemos $du$ en función de $T$ y $p$, y expresando $dv$ en función de esas mismas variables mediante la diferencial,

$$dv = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T dp\,,$$

se obtiene para $ds$:

$$\boxed{ds = \frac{c_p}{T} dT - \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p dp = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v\, dp}. \qquad (5.42)$$

A la vista de los resultados obtenidos podemos concluir que, ***para evaluar du, dh*** y ***ds, es necesario conocer la ecuación de estado térmica, $f(p, v, T) = 0$, y el calor específico isóbaro, $c_p$.***

**(B).- En variables ($T$, $v$).**

En este caso las expresiones serán útiles para datos del tipo:

- ***Ecuación de estado térmica del tipo*** $p = p(T, v)$ [2].
- ***Calor específico isócoro***.

$$ds = \frac{c_v}{T}dT + \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v dv \,. \tag{5.43.a}$$

$$dh = \left[c_v + v\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v\right]dT + \left[T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v + v\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T\right]dv \,. \tag{5.43.b}$$

$$du = c_v dT + \left[T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v - p\right]dv \,. \tag{5.43.c}$$

## 5.8.- Relaciones generalizadas para $c_p$ y $c_v$.

Experimentalmente es fácil determinar la capacidad térmica especificada $c_p$ a presiones bajas, mientras que no lo es tanto a presiones elevadas. La variación del calor específico isóbaro, $c_p$, con la presión, se obtiene a partir de la 2ª relación de Clausius (5.25),

$$\left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T = -T\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p \,,$$

e integrando la expresión anterior con la presión, en un proceso a temperatura constante $T$, partiendo del conocimiento de $c_p$ en el estado $(T, p^0 \to 0)$, es decir, $c_p^*(T) = c_p(T, p^0 \to 0)$, se obtiene la dependencia:

$$c_p(T, p) = c_p^*(T) - T\int_0^p \left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p dp \,. \tag{5.44}$$

La variación del calor específico isócoro, $c_v$, con el volumen, se obtiene a partir de la 1ª relación de Clausius (5.24).

$$\left.\frac{\partial c_v}{\partial v}\right|_T = T\left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_v \,,$$

e integrando la expresión anterior con el volumen, en un proceso a temperatura constante $T$, partiendo del conocimiento de $c_v$ en el estado $(T, v^0 \to \infty)$, es decir, $c_v^*(T) = c_v(T, v^0 \to \infty)$, se obtiene la dependencia:

$$c_v(T, v) = c_v^*(T) + T\int_\infty^v \left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_v dv \,. \tag{5.45}$$

Ya se ha mencionado que experimentalmente es fácil de obtener $c_p$. Los $c_v$ sólo pueden evaluarse de forma rigurosa a partir de los valores de $c_p$ y de los datos $p$, $v$, $T$ de la sustancia. Para evaluar la diferencia de los calores específicos ($c_p$–$c_v$), podemos apoyarnos en la relación que tienen estos coeficientes termodinámicos con la entropía, de modo que, considerando la función:

---

[2] Como ecuaciones térmicas de estado del tipo, $p = p(T, v)$, nos encontraremos con las de Van der Waals, Dieterici y Redlich – Kwong.

$$s(T, v) = s[T, p(T, v)] \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v = \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v + \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \quad \Rightarrow \quad \frac{c_v}{T} = \underbrace{\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T}_{\text{Relación Maxwell}} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v + \frac{c_p}{T},$$

por lo que,

$$c_p - c_v = T \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = -T \left(\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p\right)^2 \left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T = T v \alpha^2 / \kappa_T, \tag{5.46}$$

donde se ha utilizado la regla de la permutación cíclica. De esta ecuación se deduce que:

- ***La diferencia*** $(c_p - c_v)$ ***es siempre positiva ya que*** $(\partial v/\partial p)_T < 0$ ***es siempre negativa***, como será demostrado al analizar la estabilidad del equilibrio de los sistemas termodinámicos.
- ***Esta diferencia se anula cuando*** $(\partial v/\partial T)_p = 0$ como, por ejemplo, sucede para el agua en el entorno de la temperatura 4 °C (***donde adquiere un máximo en la densidad***).
- Esta diferencia también se anula cuando $T \to 0$ si el resto de los términos permanecen finitos en ese estado.
- ***En sólidos y líquidos,*** $(\partial v/\partial T)_p \ll 1$ ***para la mayoría de los estados de equilibrio en dichos estados de agregación por lo que, para ellos,*** $c_p \approx c_v$. Por lo general los datos tabulados son los de $c_p$.

El cociente entre los calores específicos $c_p$ y $c_v$, recibe el nombre de $c_p/c_v = \gamma \geq 1$ pero también es la relación entre los coeficientes $\kappa_T$ y $\kappa_S$, es decir, $c_p/c_v = \kappa_T/\kappa_S \geq 1$, conocida como ***relación de Reech***, siendo $\kappa_S$ el coeficiente de compresibilidad isoentrópica (o adiabática), definido por,

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_s = -\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_s$$

Para verificar esta relación, se parte de las definiciones alternativas para $c_p$ y $c_v$, y se utilizan dos reglas de permutación circular para las derivadas parciales $(\partial s/\partial T)_v$ y $(\partial s/\partial T)_p$, apareciendo las definiciones de los coeficientes termodinámicos $\kappa_T$ y $\kappa_S$:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p}{T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v} = \frac{-\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_T}{-\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_s \left.\frac{\partial p}{\partial s}\right|_T} = \frac{\left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_T \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T}{\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_s \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_s} = \frac{\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T}{\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_s} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \tag{5.47}$$

## 5.9.- Significado físico de los potenciales energéticos.

Ya ha sido vista la identificación de $\Delta U$ y $\Delta H$ con el calor en determinados procesos, en concreto $\Delta U = Q_v$ y $\Delta H = Q_{p=pe}$.

En muchas aplicaciones es interesante relacionar $\Delta A$ y $\Delta G$ con el trabajo en determinados procesos. Vamos a referirnos siempre a ***sistemas cerrados, uniformes en temperatura, con una única presión en su frontera, y que realizan procesos cuasiestáticos***.

### 5.9.1.- Función de Helmholtz.

A partir de la definición $A = U - TS$, en el caso que nos ocupa,

$$dA = dU - SdT - TdS = \delta Q - \delta W - SdT - TdS\,,$$

y por el Segundo Principio,

$$\delta Q = TdS - T\delta\sigma = TdS - \delta\Psi,$$

luego,

$$dA = -SdT - \delta W - \delta\Psi.$$

Como $\delta\Psi \geq 0$, en un proceso a $T = \text{Cte.}$ se tiene,

$$\boxed{-dA = (\delta W_T)^{máx}}. \qquad (5.48)$$

Descomponiendo el trabajo como suma de trabajo de variación de volumen $W_v$ y otros trabajos $W^*$, es decir, $\delta W = \delta W_v + \delta W^*$, podemos escribir,

$$dA = -[\delta W_v + \delta W^*]_T - \delta\Psi,$$

de modo que, en un proceso a $T = \text{Cte.}$ y $V = \text{Cte.}$ se tiene,

$$\boxed{-dA = (\delta W^*_{T,V})^{máx}}. \qquad (5.49)$$

### 5.9.2.- Función de Gibbs.

A partir de la definición $G = H - TS = U + pV - TS =$, en el caso que nos ocupa,

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS = \delta Q - \delta W + pdV + Vdp - SdT - TdS\,,$$

y por el Segundo Principio,

$$\delta Q = TdS - T\delta\sigma = TdS - \delta\Psi,$$

luego,

$$dG = -SdT + pdV + Vdp - \delta W - \delta\Psi.$$

Descomponiendo el trabajo como suma de trabajo de variación de volumen $W_v$ y otros trabajos $W^*$, es decir, $\delta W = \delta W_v + \delta W^*$, podemos escribir,

$$dG = -SdT + pdV + Vdp - (\delta W_v + \delta W^*) - \delta\Psi.$$

de modo que, en un proceso a $T = \text{Cte.}$ y $p = p_e = \text{Cte.}$ se tiene,

$$\boxed{-dG = (\delta W^*_{T,\,p\,=\,pe})^{máx}}. \qquad (5.50)$$

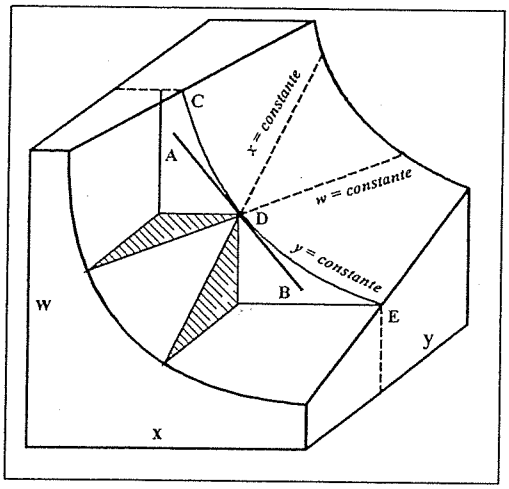
## 5.10.- Apéndice matemático. Herramientas matemáticas básicas de las derivadas parciales.

### 5.10.1.- Primeras propiedades.

Muchas de las expresiones desarrolladas en el capítulo contienen una variable dependiente, $w$, expresada como una función de dos variables independientes, $(x, y)$, ya que centraremos nuestro interés en las ***sistemas cerrados homogéneos con única variable métrica, V***. Por ello trabajaremos con funciones $f(w, x, y) = 0$.

La diferencial de la variable dependiente $w$ está dada por la expresión,

$$dw = \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_x dy$$




Los estados de equilibrio de un ***sistema cerrado homogéneo con única variable métrica, V***, se representan con una superficie tridimensional para una región de una sola fase (ver figura). Considérese un plano $y$ = ***cte.*** que interseca a la superficie a lo largo de una curva representada en la figura por los puntos C, D, E. La derivada parcial, $(\partial w/\partial x)_y$, es la pendiente de la superficie en cualquier estado a lo largo de esta curva de intersección. Esta derivada parcial "existirá" siempre que la superficie sea continua en la dirección $y$, para el estado de interés.

Ciertas correlaciones entre $(w, x, y)$ tendrán naturaleza de ***potencial termodinámico***, definiendo de forma unívoca el comportamiento del sistema, es decir, tendrán naturaleza matemática de ***funciones potenciales***, y cumplirán:

*a)* Su diferencial es exacta, cumpliendo el ***Teorema de Schwarz de igualdad de derivadas cruzadas***.

$$dw = \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_x dy = M\,dx + N dy \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial N}{\partial x}\right|_y = \left.\frac{\partial M}{\partial y}\right|_x$$

*b)* La integral cíclica a lo largo de una línea cerrada es nula, $\oint dw = 0$. El valor de la variación de la función es independiente del camino recorrido, $\int_1^\alpha dw + \int_\alpha^2 dw = w_2 - w_1, \forall\alpha$.

Otras expresiones del cálculo diferencial con interés para relacionar propiedades termodinámicas son:

- ***Regla de la permutación circular:*** $\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_w \left.\frac{\partial y}{\partial w}\right|_x = -1 \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_w + \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_x = 0$

- ***Regla de la inversa:*** $\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y \left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_y = 1 \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y = \frac{1}{\left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_y}$

- ***Derivación por "regla de la cadena":*** sea $f = f(x, y)$ una función a la que se la somete a un cambio de variables, pasando a ser vista como una función de $z$ y $w$, siendo $z = z(x, y)$ y $w = w(x, y)$, por tanto, consideramos la función $f(z, w) = f[z(x, y), w(x, y)] = f(x, y)$, y se verifica:

$$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y = \left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_w \cdot \left.\frac{\partial z}{\partial x}\right|_y + \left.\frac{\partial f}{\partial w}\right|_z \cdot \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y \qquad \text{y} \qquad \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x = \left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_w \cdot \left.\frac{\partial z}{\partial y}\right|_x + \left.\frac{\partial f}{\partial w}\right|_z \cdot \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_x$$

### 5.10.2.- Jacobianos (determinantes de Jacobi).

Si $f = f(x, y)$ se interpreta como un campo escalar, el cambio de variables $f(z, w)$, significa una transformación geométrica del plano $(x, y)$ en el plano $(z, w)$, con correspondencia biunívoca entre puntos en cada dominio. Sabemos que por derivación mediante regla de la cadena,

$$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y = \left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_w \cdot \left.\frac{\partial z}{\partial x}\right|_y + \left.\frac{\partial f}{\partial w}\right|_z \cdot \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y \qquad \text{y} \qquad \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x = \left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_w \cdot \left.\frac{\partial z}{\partial y}\right|_x + \left.\frac{\partial f}{\partial w}\right|_z \cdot \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_x ,$$

llamándose ***Jacobiano*** al determinante del sistema del sistema lineal anterior, es decir:

$$\frac{\partial(z,w)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \left.\frac{\partial z}{\partial x}\right|_y & \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y \\ \left.\frac{\partial z}{\partial y}\right|_x & \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_x \end{vmatrix} = \frac{(z,w)}{(x,y)}$$

1ª columna
1ª componente

***.- Propiedades de los Jacobianos.**

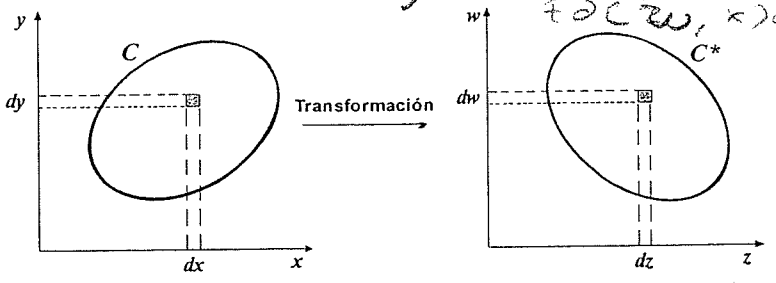
- No es conmutativo: $\frac{\partial(z,w)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(w,z)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(z,w)}{\partial(y,x)}$.
- $\frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial z}{\partial x}\right|_y$, $\forall\,(x,y)$ (Jacobiano degenerado).
- $\frac{\partial(z,z)}{\partial(x,y)} = 0$, $\forall\,(x,y)$ y $\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,y)} = 1$, $\forall\,(x,y)$.
- $\frac{\partial(z,\alpha)}{\partial(x,y)} = 0$, con $\alpha = \text{Cte.}$, $\forall\,(x,y)$.
- Si $w = w(x,y)$; $dw = \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_x dy = \frac{\partial(y,z)}{\partial(x,y)} dx - \frac{\partial(z,x)}{\partial(x,y)} dy \Rightarrow \partial(x,y)\,dz + \partial(y,z)\,dx + \partial(z,x)\,dy = 0$

Resuelto el otro modo

$\partial(x,y)\partial w + \partial(y,w)\,dx + \partial(w,x)\,dy$

- $A = \iint dx\,dy$ (área dentro de $C$).
  $A^* = \iint dz\,dw$ (área dentro de $C^*$).
  Pasando al límite, se demuestra que:

$$\frac{dA^*}{dA} = \frac{dz\,dw}{dx\,dy} = \frac{\partial(z,w)}{\partial(x,y)},$$




de modo que, si el valor del Jacobiano es constante en el dominio, se tendrá:

$$\frac{A^*}{A} = \frac{\partial(z,w)}{\partial(x,y)} = \text{Cte.}$$

- Si $f = f(z, w)$, $df = M\,dz + N\,dw \Rightarrow df\,dx = M\,dz\,dx + N\,dw\,dx \Rightarrow \partial(f,x) = M\,\partial(z,x) + N\,\partial(w,x)$.

***.- Concepto de variables conjugadas.***

Sea $\phi$ una función, $\phi = \phi(x_1, x_2, ..., x_n)$, donde $x_i$ son variables independientes, cuya diferencial adopta la forma,

$$d\phi = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i x_i ,$$

siendo los coeficientes $\alpha_i = \alpha_i(x_1, x_2, ..., x_n)$. Para que $d\phi$ sea una diferencial exacta se deben verificar las relaciones, $\alpha_i = (\partial\phi/\partial x_i)$, con i = 1,2, ..., n. A cada par de variables $(x_i, \alpha_i)$ que mantienen esta relación se les llama ***variables conjugadas***.

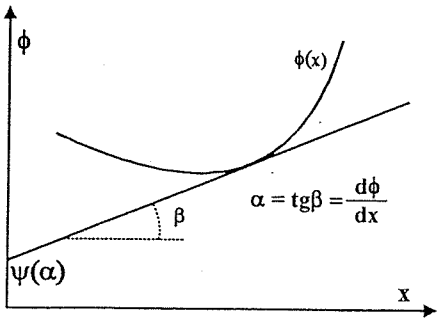
***.- Transformadas de Legendre.***

La transformación de Legendre resulta muy intuitiva cuando se da su interpretación geométrica. Para resaltar esta interpretación geométrica, nos vamos a referir al caso más simple en que sólo hay una variable independiente; es decir, cuando se tiene una función $\phi = \phi(x)$.

Imaginemos que esta variable $x$ no es cómoda para utilizarla como variable independiente y se quiere cambiar la función $\phi$ por otra función que, sin perder información, tenga como variable independiente otra más operativa.

La solución nos la proporciona la geometría ya que una curva puede definirse por el lugar geométrico del conjunto de puntos que satisfacen una relación determinada, como por ejemplo $\phi = \phi(x)$, o bien puede especificarse como la envolvente de una familia de tangentes. Así, una ecuación que permita obtener la familia de tangentes de una curva determina ésta exactamente igual que la función $\phi = \phi(x)$.

Cada tangente a una curva viene definida por dos parámetros, a saber: la pendiente de la recta $\alpha$ y su ordenada en el origen $\psi$. Y así como $\phi = \phi(x)$ selecciona un subconjunto de puntos de entre todos los posibles $(\phi, x)$, la relación $\psi = \psi(\alpha)$ selecciona un subconjunto de rectas de entre todas las posibles $(\psi, \alpha)$. Este subconjunto de rectas es la familia de tangentes cuya envolvente es la curva $\phi = \phi(x)$. El cambio, entonces, es posible: se tiene la misma información en $\phi = \phi(x)$ que en $\psi = \psi(\alpha)$. Se cambia $\phi$ por $\psi$ y $x$ por $\alpha$. ¿Cómo obtener $\psi = \psi(\alpha)$ a partir de $\phi = \phi(x)$?.




Consideremos la función $\phi = \phi(x)$ cuya representación se ofrece en la figura adjunta. La tangente a esta curva en un punto genérico $(\phi, x)$ tiene una pendiente:

$$\alpha = \frac{d\phi}{dx} \qquad (5.51)$$

y corta el eje $\phi$ en $(0, \psi)$. La ecuación de esta tangente es:

$$\phi - \psi = \alpha\,(x - 0) \quad \Rightarrow \quad \psi = \phi - \alpha x \qquad (5.52)$$

Eliminando $x$ y $\phi$ entre $\phi = \phi(x)$ y las ecuaciones (5.51) y (5.52) se obtiene la relación $\psi = \psi(\alpha)$ deseada. A la relación $\psi = \psi(\alpha)$ se la denomina ***transformada de Legendre de la función $\phi$ respecto a la variable $x$.*** A la nueva variable $\alpha$, se la llama ***variable conjugada de $x$.***

De manera análoga, en el caso de una función de varias variables, $\phi = \phi\,(X_1, X_2, ..., X_n)$, si se cambian $m$ de las $n$ variables (sean las $m$ primeras por ejemplo) por sus respectivas variables conjugadas, se tendrá el conjunto de ecuaciones:

$$\phi = \phi\,(X_1, X_2, \ldots, X_n), \tag{5.53.a}$$

$$\alpha_k = \frac{\partial \phi}{\partial X_k} \qquad \text{variable conjugada de la } X_k \tag{5.53.b}$$

$$\psi = \phi - \sum_{k=1}^{m} \alpha_k X_k \tag{5.53.c}$$

Eliminando $\phi$ y las $m$ variables $X_k$ entre las ecuaciones (5.53.x) se obtiene la transformada de Legendre de $\phi$ respecto a los $X_k$:

$$\psi = \psi\,[\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m, X_{m+1}, X_{m+2}, \ldots, X_n] \tag{5.54}$$

Puede demostrarse que si hay $n$ pares de variables conjugadas, el número de transformación de Legendre posibles es $2^n - 1$.

*.- *Teorema de Euler para funciones homogéneas.*

Una función $F$ se dice que es homogénea de grado $\alpha$ en las ***variables extensivas*** ($X_k$), con k = (1, 2, …, $n$) cuando se verifica:

$$F\,[\lambda X_1, \lambda X_2, \ldots, \lambda X_n, x_{n+1}, x_{n+2}, \ldots, x_m] = \lambda^{\alpha} F\,[X_1, X_2, \ldots, X_n, x_{n+1}, x_{n+2}, \ldots, x_m],$$

y estas funciones verifican el *teorema de Euler*:

$$\alpha \cdot F = \sum_{k=1}^{n} X_k \left.\frac{\partial F}{\partial X_k}\right|_{X_{k+1}}$$

En el caso de un sistema simple compresible y monocomponente, la función $U(S, V)$ es homogénea de grado $\alpha = 1$ en $S$ y $V$, de modo que el teorema de Euler asegura que, $U = TS - pV$.

U =

Indusbol .com

# POTENCIALES

Funciones de Gibbs: $\begin{cases} U(S,V) & \text{(Para 1ª Gibbs)} \\ H(S,p) & \text{(Para 2ª Gibbs)} \\ A(T,V) & \text{(Para 3ª Gibbs)} \\ G(T,p) & \text{(Para 4ª Gibbs)} \end{cases}$

Aplicaremos una serie de propiedades para obtener las ec. de Gibbs

---

- TRASF. DE LEGENDRE

$\Phi = \Phi(x_1, x_2, \dots x_n)$, $\quad y_K = \dfrac{\partial \Phi}{\partial x_K} \Rightarrow y_K$ es var. conjugada de $x_K$

Se define $\Psi = \Phi - \sum y_K x_K \longrightarrow \Psi = \Psi(y_1, y_2 \dots y_m, x_{m+1}, \dots x_n)$

---

- Para 1ª de Gibbs

Partimos de la ecuación característica $U(S,V)$

Recordamos $dS = \dfrac{\delta Q}{T} \underset{\text{1º P.}}{=} \dfrac{dU + pdV}{T} \longrightarrow$ 1ª GIBBS $dU = TdS - pdV$

(por definición)

* Variables conjugadas $\begin{cases} T(S,V) = \left.\dfrac{\partial U}{\partial S}\right|_V \longrightarrow T \text{ es conjugada de } S \\ -p(S,V) = \left.\dfrac{\partial U}{\partial V}\right|_S \longrightarrow -p \text{ es conjugada de } V \end{cases}$

---

- Para 2ª de Gibbs: Potencial o función entalpía

Aplicamos Legendre $U(S,V)$ con $(-p)$ conjugada de $V$

$\Psi = U - (-p)\cdot V = U + pV \longrightarrow H(S,p) = U + pV \longrightarrow$ 2ª GIBBS $dH = TdS + Vdp$

Demo: $dH = dU + pdV + Vdp \underset{\text{1ª Gibbs: } dU = TdS - pdV}{=} TdS + Vdp$ ✓

---

Indusbol .com

- Para 3ª Gibbs: **Potencial o función de Helmholtz**

Aplicamos Legendre $U(S,V)$ con $T$ conjugada de $S$

$$\psi = U - T\cdot S \longrightarrow A(T,V) = U - T\cdot S \longrightarrow \text{3ª Gibbs: } dA = -SdT - pdV$$

Demo. $dA = dU - dT\cdot S - TdS = -SdT - pdV$ ✓

(1ª Gibbs: $dU = TdS - pdV$)

---

- Para 4ª Gibbs: **Potencial o función de Gibbs**

Aplicamos Legendre $U(S,V)$ con $T$ conjugada de $S$, $-p$ conjugada de $V$

$$\psi = U - (TS + (-p)V) = U - TS + pV \longrightarrow G(T,p) = U - TS + pV = H - TS$$

$\longrightarrow$ 4ª Gibbs: $dG = -SdT + Vdp$

Demo: $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp$

(1ª Gibbs: $dU = TdS - pdV$)

---

**RELACIONES GIBBS-HELMHOLTZ**

- $A = U - TS$ con $dA = -SdT - pdV$, $\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_V = -S$

$$A = U + T\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_V$$

$$\left.\frac{\partial A/T}{\partial T}\right|_V = \left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_V \frac{1}{T} + \frac{-1}{T^2}A$$

$$\frac{A}{T^2} = \frac{U}{T^2} + \frac{1}{T}\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_V$$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial (A/T)}{\partial T}\right|_V = \frac{-A}{T^2} + \frac{1}{T}\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_V = \frac{-U}{T^2}$$

- $G = H - TS$ con $dG = -SdT + Vdp$, $\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p = -S$

$$G = H + T\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p$$

$$\left.\frac{\partial G/T}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p \frac{1}{T} + \frac{-1}{T^2}G$$

$$\frac{G}{T^2} = \frac{H}{T^2} + \frac{1}{T}\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p$$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial G/T}{\partial T}\right|_p = \frac{-G}{T^2} + \frac{1}{T}\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p = \frac{-H}{T^2}$$

Recordar $dw = \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_x dy = M dx + N dy$

$\left.\frac{\partial M}{\partial y}\right|_x = \left.\frac{\partial N}{\partial x}\right|_y$ cond. Indusbol

## RELACIONES DE MAXWELL

Se basan en la igualdad de derivadas cruzadas

$dU = TdS - pdV \rightarrow \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = T;\ \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = -p \rightarrow \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S = -\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_V$

$dh = TdS + Vdp \rightarrow \left.\frac{\partial h}{\partial S}\right|_p = T;\ \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_S = V \rightarrow \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_S = \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_p$

$da = -SdT - pdV \rightarrow \left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_V = -S;\ \left.\frac{\partial a}{\partial V}\right|_T = -p \rightarrow \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = p/\beta = \frac{\alpha}{K_T}$

$dg = -SdT + Vdp \rightarrow \left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p = -S;\ \left.\frac{\partial g}{\partial p}\right|_T = V \rightarrow \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = -\alpha V$

NOTA Recordatorio  Ec estado térmica $= V = V(p,T)$

$\alpha = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p;\ K_T = \frac{-1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T;\ \beta = \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \frac{\alpha}{pK_T}$

Relación cíclica $w = w(x,y)$, $\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_y \cdot \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_w \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial w}\right|_x = -1$

$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_p \cdot \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T = -1$, $\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = \frac{1}{\alpha V}$, $\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T = (-K_T \cdot V)$

$\rightarrow \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \cdot \frac{1}{\alpha V}(-K_T V) = -1$

$\frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \frac{1}{p}\frac{\alpha}{K_T} = \beta$ ✓

---

## RELACIONES DE CLAUSIUS

Se obtienen derivando en tercer grado las funciones a y g de Gibbs.

- $a_{TTV} = a_{TVT} \Rightarrow \left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right|_T = T\left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_V$

Demo: $da = -SdT - pdV$

$a_{TTV}$: $\left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_V = -S$; $\left.\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right|_V = -\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = -\frac{1}{T}C_V$; $\frac{\partial^3 a}{\partial T^2 \partial V} = -\frac{1}{T}\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right|_T$

$a_{TTV} = a_{TVT}$

$a_{TVT}$: $\left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_V = -S$; $\frac{\partial^2 a}{\partial T \partial V} = -\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = -\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V$; $\frac{\partial^3 a}{\partial T \partial V \partial T} = -\left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_V$

Recordatorio ¡¡!!

$C_V = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V$

1ª Gibbs $dU = TdS - pdV$

$\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right|_T = T\left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_V$

Indusbol .com

- $g_{TTP} = g_{TPT} \Longrightarrow \left.\frac{\partial C_p}{\partial p}\right|_T = -T \left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p$

Demo $dg = -sdT + vdp$

$g_{TTP}$: $\left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p = -s$; $\left.\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right|_p = -\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p = \frac{-1}{T} C_p$; $\left.\frac{\partial^3 g}{\partial T^2 \partial p}\right|_T = \frac{-1}{T}\left.\frac{\partial C_p}{\partial p}\right|_T$

Recordatorio: $C_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p$ ($\Delta p = 0$)

2ª Gibbs $dH = Tds + Vdp$

$\left.\frac{\partial C_p}{\partial p}\right|_T = -T\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p$

$g_{TPT}$: $\left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p = -s$; $\left.\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = -\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p$; $\left.\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial p \partial T} = \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p$

## DERIVADAS INMEDIATAS

⊖ $\oint dU = 0$ (variedad) $\Rightarrow dU = Tds - pdV$ $\Rightarrow \oint Tds = \oint pdV$; $\frac{\oint Tds}{\oint pdV} = 1 \Longrightarrow \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1$

⊖ Coeficientes

Expansión isóbara $\alpha = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p$

Compresibilidad isoterma $K_T = \frac{-1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$

Piezométrico $\beta = \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = \frac{1}{p}\frac{\alpha}{K_T}$

⊕ Calores específicos

Isócoro $C_v = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v = T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v$

Isóbaro $C_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p$

⊕ Derivadas de la entropía

Respecto a T ⟶ Calores específicos

Respecto a V $\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T \overset{\text{Maxwell}}{=} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = p\beta = \frac{\alpha}{K_T}$ Cuando tiene $s \to v, T \Rightarrow$ Maxwell

$\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_p = \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_p = \frac{C_p}{T}\cdot\frac{1}{\alpha v}$ Sino aparece la T, cambio variable

Respecto a p $\quad \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T \overset{\text{Maxwell}}{=} -\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = -\alpha v$

Cuando tienes $S \to P(T) \Rightarrow$ Maxwell

$$\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_v = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_v \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_v = \frac{C_v}{T}\,\frac{1}{p\beta}$$

Si no aparece la T cambio variable

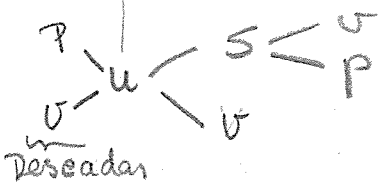
---

## Derivadas POTENCIALES / VARIABLES T, v, P

Procedimiento: Realizamos el árbol. Por un lado escribimos el potencial en función de sus var. naturales según Gibbs y en segundo lugar en función de las deseadas.

Ejemplos: 1ª Gibbs $dU = Tds - pdv$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_p$$

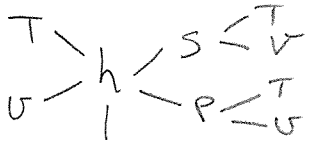



- Todas las ramas del árbol han de acabar en las variables deseadas

$$\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_p = \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s + \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \cdot \underbrace{\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_p}_{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_p =} = -p + T\,\frac{C_p}{T}\cdot\frac{1}{v\alpha}$$

$du = Tds - pdv$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_v$$




2ª Gibbs: $dh = Tds + Vdp$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_v = \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p \cdot \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_s \cdot \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = T\cdot\frac{C_v}{T} + v\,p\beta$$

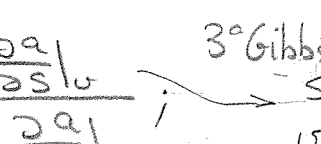
- Los potenciales siempre han de estar en el numerador de la derivada parcial

De no ser así aplicaremos la regla de la inversa y de la permutación circular

Ej.: $\left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a \xrightarrow{\text{Permut circ.}} \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a \cdot \left.\frac{\partial s}{\partial a}\right|_v \cdot \left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s = -1$, $\quad \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a = \frac{-1}{\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s \left.\frac{\partial s}{\partial a}\right|_v}$ (Regla inversa)

$$\left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a = -\frac{\left.\frac{\partial a}{\partial s}\right|_v}{\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s}$$

3ª Gibbs: $da = -sdT - pdv$




$$\left.\frac{\partial a}{\partial s}\right|_v = \left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_v \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v = -s\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v \quad (?)$$

$$\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s = \left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_v \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s + \left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_T = -s\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s - p$$

Indusbol.com

- Cuando tengamos variables $p, T, v$ y entropía $S$, la entropía siempre ha de estar en el numerador de la derivada

De no ser así aplicaremos permutación circular o regla de la inversa

Con el ejemplo anterior:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v = \frac{1}{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v} = \frac{1}{\frac{c_v}{T}} = \frac{T}{c_v}$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s = -\frac{\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T}{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v} = \frac{-\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v}{\frac{c_v}{T}} = \frac{-p\beta}{\frac{c_v}{T}} = -\frac{\beta T p}{c_v}$$

Maxwell

$$\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s \cdot \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_T \cdot \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v = -1$$

$$dq = -s\,dT - p\,dv$$

Por tanto:

$$\left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_a = -\frac{-s\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v}{-s\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s - p} = -\frac{s\frac{T}{c_v}}{s\left(\frac{-\beta T p}{c_v}\right)+p} = \frac{-s\frac{T}{c_v}}{p\left(\frac{c_v - \beta T s}{c_v}\right)} = \frac{1}{p\left(\beta - \frac{c_v}{Ts}\right)}$$

---

- RELACIONES GENERALIZADAS PARA $c_p$ Y $c_v$

- La variación de $c_p$ con la presión se obtiene a partir de la 2ª de Clausius: $\left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T = -T\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p$

Integramos con la presión a $T$ constante partiendo de $c_p(T, p^\circ \to 0)$, es decir, $c_p^*(T) = c_p(T, p^\circ \to 0)$

$$c_p(T,p) = c_p^*(T) - T\int_0^p \left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p dp$$

- La variación de $c_v$ con el volumen se obtiene a partir de la 1ª de Clausius: $\left.\frac{\partial c_v}{\partial v}\right|_T = T\left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_v$

Integramos con el volumen a $T$ constante partiendo de $c_v(T, v^\circ \to \infty)$, es decir $c_v^*(T) = c_v(T, v^\circ \to \infty)$

$$c_v(T,v) = c_v^*(T) + T\int_\infty^v \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} dv$$

- Relación $C_p - C_v$ (Se Teva Se Te Pira La TV)

Nos apoyamos en $S(T,v) = S(T, p(T,v))$

Sabemos por tanto $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_v = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p + \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v$

Maxwell: $-\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = -v\alpha$

$$\frac{c_v}{T} = \frac{c_p}{T} + \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v$$

$\alpha\beta = \frac{\alpha}{K_T}$

$$c_p - c_v = T \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = T v \alpha^2 / K_T \quad (>0)$$

- Relación $\frac{c_p}{c_v}$, la relación de Reech

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{K_T}{K_S} \geq 1 \quad \text{con } K_S = \text{Coef. de compresibilidad isentrópica}$$

$$K_S = -\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_S \qquad \text{Recordatorio: } K_T = \frac{-1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$$

Demo:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\cancel{T}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p}{\cancel{T}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_v} = \frac{-\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_S \left.\frac{\partial v}{\partial S}\right|_T}{-\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_S \left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_T} = \frac{\left.\frac{\partial v}{\partial S}\right|_T \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T}{\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_S \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_S} = \frac{\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T}{\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_S} = \frac{-\cancel{v}K_T}{-\cancel{v}K_S}$$

# Práctica derivadas: ÁRBOLES DE DERIVACIÓN

## Árbol para el potencial de Gibbs

4ª gibbs → $dg = -SdT + Vdp$

$g = g(T,p)$

$\left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p = -S(T,p)$ ← $dH = TdS + Vdp$ → $\left.\frac{\partial g}{\partial p}\right|_T = v(T,p)$

$C_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p \overset{\downarrow}{=} T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p$

$K_T = \frac{-1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$

$\left.\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right|_p = -\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \overset{\downarrow}{=} -\frac{1}{T}C_p$

$\left.\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right|_T = \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T \overset{\downarrow}{=} -vK_T$

$\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = v\alpha$

$\alpha = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p$

$\left.\frac{\partial^3 g}{\partial T^3}\right|_p = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{C_p}{T}\right)_p$

$-\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{T}\right)\Big|_T = \frac{\partial^3 g}{\partial p \partial T^2} = \frac{\partial^3 g}{\partial T^2 \partial p} = \left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p$

## Árbol para el potencial de Helmholtz

3ª gibbs → $da = -SdT - pdV$

$a = a(T,v)$

$\left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_v = -S(T,v)$ ← $dU = TdS - pdV$ → $\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_T = -p(T,v)$

$C_v = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v \overset{\downarrow}{=} T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v$

$K_T = \frac{-1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$

$\left.\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right|_v = -\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v \overset{\downarrow}{=} -\frac{1}{T}C_v$

$\left.\frac{\partial^2 a}{\partial v^2}\right|_T = -\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T \overset{\downarrow}{=} \frac{1}{K_T v}$

$\frac{\partial^2 a}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial T} = -\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = -p\beta = -\frac{\alpha}{K_T}$

$\beta = \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = \frac{1}{p}\frac{\alpha}{K_T}$

$\left.\frac{\partial^3 a}{\partial T^3}\right|_v = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{C_v}{T}\right)\Big|_v$

$-\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_v}{T}\right)\Big|_T = \frac{\partial^3 a}{\partial v \partial T^2} = \frac{\partial^3 a}{\partial T^2 \partial v} = -\left.\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right|_v$

# Práctica derivadas: Relaciones generalizadas para $du$, $dh$ y $ds$

Indusbol.com

## (A) En variables $(T, p)$

Partiremos de $U(S,V)$; $h(S,p)$

$du = Tds - pdV$

### → ENERGÍA INTERNA

Queremos $u = u(s,v) \longrightarrow u = u(T,p) \Rightarrow u = u(S(T,p), v(T,p))$

$$\Downarrow$$

$$dv = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial u}{\partial p}\right|_T dp$$

Calculamos

$$\left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = T\frac{c_p}{T} + (-p)\alpha v = c_p - \alpha p v$$

$$\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \uparrow \quad \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \uparrow \quad \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \uparrow$$

$T \to v \to p$; $s \to T, p$; $v \to T, p$

$1^a$ Gibbs: $du = Tds - pdv$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \underbrace{\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T}_{\text{Maxwell}} + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s \underbrace{\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T}_{-v\kappa_T} = T\cdot\underbrace{\left(-\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p\right)}_{-v\alpha} - p(-v\kappa_T) =$$

$$= -Tv\alpha + pv\kappa_T$$

$$\Longrightarrow \text{Portanto: } du = du(T,p) = \left(c_p - p\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p\right)dT - \left(T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p - p\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T\right)dp$$

### → ENTALPÍA

Queremos $h = h(s,p) \Rightarrow h = h(T,p) \Longrightarrow h = h(s(T,p), p)$

$$\Downarrow$$

$$h = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T dp$$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p = T\cdot\frac{c_p}{T} = c_p$$

$$\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \uparrow \quad \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p \uparrow$$

$T \to h \to s, p$; $s \to T, p$; $p$

$2^a$ Gibbs: $dh = Tds + vdp$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p \underbrace{\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T}_{\text{Maxwell}} + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_s \Downarrow = T\cdot\underbrace{\left(-\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p\right)}_{-\alpha v} + v = v(1-\alpha T)$$

Por tanto $dh = dh(T,p) = c_p\,dT + \left(v - T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p\right)dp$

→ ENTROPÍA $ds = \frac{\delta Q}{T} = \frac{du + pdv}{T}$

Queremos $s = s(T,p)$ → conocemos $du = du(T,p)$

→ Expresamos $v$ como $v(T,p) = \frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p dT + \frac{\partial v}{\partial p}\Big|_T dp$

$du(T,p) = (c_p - p\alpha v)dT - (T\alpha v - pvK_T)dp$ ⟹ Por tanto

$dv(T,p) = v\alpha dT - vK_T dp$ $\Big)\rho$ $\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p$

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

Para evaluar $du, dh, ds$ es necesario conocer la ecuación de estado térmica $f(p,v,T)=0$ y el calor específico isóbaro $c_p$.

## B En variables $(T,v)$

Útil si conocemos ecuación de estado térmica del tipo $p = p(T,v)$ y el calor específico isócoro

→ ENERGÍA INTERNA

Queremos $u = u(s,v)$ ⟶ $u = u(T,v)$ ⟹ $u = u(s(T,v), v)$

$$du = \frac{\partial u}{\partial T}\Big|_v dT + \frac{\partial u}{\partial v}\Big|_T dv$$

$$\frac{\partial u}{\partial T}\Big|_v = \frac{\partial u}{\partial s}\Big|_v \frac{\partial s}{\partial T}\Big|_v = T \cdot \frac{c_v}{T} = c_v$$

$u(T,v)$, $u(s,v)$, $s(T,v)$

1º Gibbs: $dU = TdS - pdV$

$$\frac{\partial u}{\partial v}\Big|_T = \frac{\partial u}{\partial v}\Big|_s + \frac{\partial u}{\partial s}\Big|_v \underbrace{\frac{\partial s}{\partial v}\Big|_T}_{\text{Maxwell}} = -p + T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_v = -p + T\beta p$$

Por tanto $du = c_v dT + \left(T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_v - p\right)dv$

→ ENTALPÍA

Queremos $h = h(S,p) \longrightarrow h = h(T,v) \longrightarrow h = h(S(T,v), p(T,v))$

$$\Downarrow$$

$$dh = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_v dT + \left.\frac{\partial h}{\partial v}\right|_T dv$$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_v = \left.\frac{\partial h}{\partial S}\right|_p \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_v + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_S \cdot \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = T\frac{c_v}{T} + v\underbrace{\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v}_{p\beta} = c_v + v p\beta$$

$h = h(T,v)$, $S = S(T,v)$, $p = p(T,v)$

2º Gibbs: $dh = Tds + vdp$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial v}\right|_T = \left.\frac{\partial h}{\partial S}\right|_p \cdot \underbrace{\left.\frac{\partial S}{\partial v}\right|_T}_{\text{Maxwell}} + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_S \cdot \left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T = T\underbrace{\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v}_{p\beta} + v\underbrace{\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T}_{=\frac{1}{K_T v}}$$

Por tanto: $$dh = \left(c_v + v\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v\right)dT + \left(T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v + v\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T\right)dv$$

→ ENTROPÍA

De nuevo partimos de $ds = \dfrac{du + pdv}{T}$

Sabemos que $du$ en función de $(T,v)$ es: $du = c_v dT + \left(T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v - p\right)dv$

$$ds = \frac{c_v}{T}dT + \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v dv$$

# CUESTIONES TEMA 5

Indusbol .com

OJC-Cu.1: Ec característica de un determinado fluido $h = aRT_0\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/a}\exp\left(\frac{s}{aR}\right)-1\right]$

con $a$ = cte. Se pide obtener:

a) $T = T(s,p)$
b) $s = s(T,p)$
c) $h = h(T,p)$
d) $v = v(T,p)$
e) $c_p = c_p(T,p)$ y su valor en el estado de gas ideal $c_p = c_p^*(T)$

a) $T = T(s,p)$

Por 2ª Gibbs → $dh = Tds + Vdp \rightarrow \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p = T(s,p)$

$$T(s,p) = \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p = aRT_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/a}\frac{1}{aR}e^{s/aR}$$

$$\boxed{T(s,p) = T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/a}e^{\frac{s}{aR}}} \quad (1)$$

b) $s = s(T,p)$

De la ecuación 1 despejo s: $\frac{T}{T_0}\left|\frac{p_0}{p}\right|^{1/a} = e^{\frac{s}{aR}}$, $\ln\left|\frac{T}{T_0}\left(\frac{p_0}{p}\right)^{1/a}\right| = \frac{s}{aR}$

$$\boxed{s(T,p) = aR\ln\left[\frac{T}{T_0}\left(\frac{p_0}{p}\right)^{1/a}\right]} \quad (2)$$

c) $h = h(T,p)$ Del enunciado tenemos $h(p,s)$ y queremos $h(T,p)$ ⇒

⇒ $h(p, s(T,p))$

$$h(s,p) = aRT_0\left[\underbrace{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/a}e^{\frac{s}{aR}}}_{\text{De (1)}\ T/T_0} - 1\right] = aRT_0\left(\frac{T}{T_0}-1\right) = h(T,p)$$

$$\boxed{h(T,p) = aR(T-T_0)}$$

c) $v = v(T,p)$

Por 2ª Gibbs $dh = Tds + vdp$, $\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_s = v(s,p)$

$$v(s,p) = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_s = \cancel{a}RT_0 e^{\frac{s}{aR}} \frac{1}{\cancel{a}} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/a-1} \frac{1}{p_0} =$$

$$= RT_0 \underbrace{e^{s/aR}}_{\text{De ②}} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1-a}{a}} \frac{1}{p_0} \Rightarrow v(T,p) = R\cancel{T_0}\frac{T}{\cancel{T_0}}\left(\frac{p_0}{p}\right)^{1/a}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1-a}{a}} \cdot \frac{1}{p_0}$$

$\frac{T}{T_0}\left(\frac{p_0}{p}\right)^{1/a}$

$$v(T,p) = RT\, p^{\frac{1}{a}-1-\frac{1}{a}} \cdot \cancel{p_0^{\frac{1}{a}-\frac{1}{a}+1-1}}$$

$$\boxed{v(T,p) = \frac{RT}{p}}$$

d) $c_p = c_p(T,p)$

$$\boxed{c_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p \overset{\uparrow}{=} aR = cte} \qquad \boxed{c_p^* = \lim_{p\to 0} c_p(T,p) = aR = cte}$$

$h(T,p) = aR(T - T_0)$

⊙ W.4-3C: Hallar razonadamente $\left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T$ y de ahí obtener $c_p = c_p(T,p)$ para un gas con $c_p^* = 3{,}5R$ y ecuación de estado térmica $\frac{pv}{RT} = 1 + (A + BT)p + (C + DT)p^2$ siendo A, B, C, D ctes conocidas

$$\left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T \overset{\uparrow}{=} -T\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p$$

2ª Clausius

Demostración: Se apoya en la igualdad de derivadas cruzadas

$$g_{TTp} = \frac{\partial^3 g}{\partial T^2 \partial p} = \frac{\partial^3 g}{\partial T \partial p \partial T} = g_{TpT}$$

Sabiendo que por 4ª Gibbs $dg = -sdT + vdp$

$g_{TTp}$: $\left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p = -s$, $\left.\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right|_p = \left.\frac{-\partial s}{\partial T}\right|_p = -\frac{c_p}{T}$, $\frac{\partial^3 g}{\partial T^2 \partial p} = \frac{-1}{T}\left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T$

$g_{TpT}$: $\left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p = -s$, $\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = \underbrace{\left.\frac{-\partial s}{\partial p}\right|_T}_{\text{Maxwell}} = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p$, $\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial p \partial T} = \left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p$

Igualando queda demostrado

$$\left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T = -T\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p$$

Tenemos ahora $v(T,p) = \frac{1+(A+BT)p+(C+DT)p^2}{p} \cdot RT$

$$\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = \frac{R}{p}\left(1 + Ap + 2Bp T + Cp^2 + Dp^2 2T\right)$$

$$\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p = \frac{R}{p}\left(2Bp + 2Dp^2\right) = 2R\left(B + Dp\right)$$

Si $\left.\frac{\partial C_p}{\partial p}\right|_T = -T\left.\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right|_p = -2RT(B+Dp)$

$\frac{7}{2}R$

$\overbrace{dte = 3{,}5R}$

$$\boxed{C_p(T,p) = \int_0^p -2RT(B+Dp)\,dp = -2RT\left(Bp + D\frac{p^2}{2}\right) + C_p^{*} =}$$

$$\boxed{= \frac{7}{2}R - 2RT\left(Bp + \frac{D}{2}p^2\right)}$$

● JC-C.S: En un cierto intervalo de condiciones la ecuación de estado de un gas es: $pv = RT + Ap + Bp^2$; siendo $A = 0{,}30214\ m^3/mol$

$B = -2{,}979 \cdot 10^{-6}\ m^3/mol\,Pa$

a) Deducir la expresión del coeficiente de Joule-Thomson $\mu_{JT}$ en función de $\lambda_\theta$ y $C_p$

b) Hallar la presión para la cual $\mu_{JT} = 0$

Se recuerda que $\mu_{JT} = \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_h$ y $\lambda_\theta = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T$

Aplicamos la permutación cíclica por estar $h$ en el término constante:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_h \left.\frac{\partial p}{\partial h}\right|_T \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = -1; \quad \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_h = \frac{-\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T}{\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p} = \boxed{\frac{-\lambda_\theta}{C_p} = \mu_{JT}}$$

Ahora $\mu_{JT} = 0 \Rightarrow \lambda_\theta = 0$

$$\lambda_\theta = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T \overset{1}{=} T\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T + v \overset{\uparrow}{=} -T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p + v = 0$$

2º Gibbs $dh = Tds + Vdp$ ; Maxwell

$$\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p$$

Como $v(T,p) = \frac{RT}{p} + A + Bp$; $\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = \frac{R}{p}$

$\Longrightarrow$ Por tanto $-T\frac{R}{p} + v = 0$; $A + Bp = 0$, $p = \frac{-A}{B}$

Sustituyendo los datos $\boxed{p = -\frac{0{,}30214}{-2{,}979\cdot 10^{-6}}\ Pa = 101{,}423\ kPa}$

- JC-C.6: Calcular $\left.\frac{\partial s}{\partial s}\right|_v$ en función de $T, p, v, s, \beta$ y $c_v$ (o $c_p$)

Por 4ª Gibbs $dg = -sdT + vdp$ $\quad \begin{matrix} s \\ v \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} T \\ p \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} s \\ v \end{matrix}$

$$\left.\frac{\partial g}{\partial s}\right|_v = \left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v + \left.\frac{\partial g}{\partial p}\right|_T \left.\frac{\partial p}{\partial s}\right|_v = -s\frac{1}{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v} + v\frac{1}{\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_v} =$$

$$= -s\frac{1}{\frac{c_v}{T}} + v\frac{1}{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_v} = -sc_v + \frac{v}{c_v}\frac{1}{\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v} = -sc_v + \frac{v}{\frac{c_v}{T}\frac{1}{p\beta}} =$$

$$= -\frac{sT}{c_v} + \frac{Tp\beta v}{c_v} \longrightarrow \boxed{\left.\frac{\partial g}{\partial s}\right|_v = \frac{T}{c_v}(p\beta v - s)}$$

- JC-C.7: Calcular $\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s$ en función de $T, p, s, \beta, c_v$.

Por 3ª Gibbs $da = -sdT - pdv$ $\quad \begin{matrix} s \\ v \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} T \\ v \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} s \\ v \end{matrix}$

$$\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s = \left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_v \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s + \left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_T = -s\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s + (-p)$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_T \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v = -1, \quad \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s = \frac{-\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T}{\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v} = -\frac{\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v}{\frac{c_v}{T}} = -\frac{\beta p T}{c_v}$$

$$\boxed{\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s = +s\frac{\beta p T}{c_v} - p}$$

JC-Cu 8

- Hallar la ecuación característica $a = a(T,v)$ de un gas ideal con $c_v = b + cT$ siendo $b, c$ constantes conocidas y tomando la referencia para $u$ y $s$ en el estado $(T_0, v_0)$

Por 3ª Gibbs: $da = -s\,dT - p\,dv \longrightarrow a = a(T,v) = a(s(T,v), v)$

Queremos $a = a(T,v)$ Tenemos $\begin{cases} \text{Gas ideal } pv = RT \\ c_v = b + cT \\ u(T_0, v_0) = 0 \;;\; s(T_0, v_0) = 0 \end{cases}$

$A = U - TS \;;\; da = -s\,dT - p\,dv$

$$a(T,v) = \underbrace{u(T,v)}_{?} - T\,\underbrace{s(T,v)}_{?}$$

- $du = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v dT + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T dv$

$T \quad u \quad -s \quad -T \quad v$

$\Longleftrightarrow$ 1ª Gibbs $du = T\,ds - p\,dv$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v = T\frac{c_v}{T} = c_v$$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \underbrace{\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T}_{\text{Maxwell}} + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s = T\cdot\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v - p$$

Por tanto: $du = c_v\,dT + \left(T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v - p\right)dv = c_v\,dT$ $\quad p(v,T) = \frac{RT}{v}\;;\; T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v - p = T\frac{R}{v} - p = 0$

$$\rightsquigarrow \int_{u_0}^{u} du = \int_{T_0}^{T} \underbrace{(b+cT)}_{c_v} dT = b(T-T_0) + c\left(\frac{T^2}{2} - \frac{T_0^2}{2}\right) = u - \underbrace{u_0}_{0} = u(T,v)$$

- $ds = \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v dT + \underbrace{\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T}_{\text{Maxwell} = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v} dv = \frac{c_v}{T}dT + \underbrace{\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v}_{p(v,T) = \frac{RT}{v}} dv = \frac{c_v}{T}dT + \frac{R}{v}dv$

$$\int_{s_0}^{s} ds = \int_{T_0}^{T} \frac{b+cT}{T}dT + R\int_{v_0}^{v}\frac{dv}{v} = b\ln\frac{T}{T_0} + c(T-T_0) + R\ln\frac{v}{v_0} = s(T,v)$$

Por tanto

$$a(T,v) = b\left(T - T_0 - T\ln\frac{T}{T_0}\right) + \frac{c}{2}\left(T^2 - T_0^2 - 2T^2 + 2T_0^2\right) - RT\ln\frac{v}{v_0}$$

$$\boxed{a(T,v) = b\left(T - T_0 - T\ln\frac{T}{T_0}\right) - \frac{c}{2}\left(T^2 - T_0^2\right) - RT\ln\frac{v}{v_0}}$$

Indusbol .com

## JC- Problema 2

$$g = A\left(T - T_0 - T\ln\frac{T}{T_0}\right) - B(T-T_0)^2 + RT\ln\frac{P}{P_0} + C(P-P_0) - D\frac{P}{T} + D\frac{P_0}{T_0^2}(2T_0 - T)$$

$A = 29\ J/mol\,K$, $B = 0{,}07\ J/mol\,K^2$, $C = 7{,}7\cdot10^{-3}\ m^3/mol$ $D = 0{,}74\ m^3K/mol$

Estado de referencia ≡ Ambiente ($T_0 = 300K$ $p_0 = 1bar$); $n = 100mol$; $S = 0{,}5m^2$

Inicialmente gas en equilibrio $T_1 = T_0$; $p_1 = p_0$. Desde $z = 20\ m$ se deja caer sobre el émbolo $M = 200\ Kg$. Al restablecerse el equilibrio interno $T_2 = 304K$. Se pide

① $S = S(T,p)$, $v = v(T,p)$ del gas

$g(T,p) = -s\,dT + v\,dp$ (1ª Gibbs)

$$-\left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p = s(T,p)$$

$$\left.\frac{\partial g}{\partial p}\right|_T = v(T,p)$$

$$s(T,p) = -\left\{A\left(1 - T\frac{1/T_0}{T/T_0} - \ln\frac{T}{T_0}\right) - B2(T-T_0) + R\ln\frac{P}{P_0} + D\frac{P}{T^2} - D\frac{P_0}{T_0^2}\right\}$$

$$\boxed{s(T,p) = A\ln\frac{T}{T_0} + 2B(T-T_0) - R\ln\frac{P}{P_0} - D\left(\frac{P}{T^2} - \frac{P_0}{T_0^2}\right)\ \frac{J}{mol\,K}} \quad (*)$$

$$\boxed{v(T,p) = RT\frac{1/P_0}{P/P_0} + C - \frac{D}{T} = \frac{RT}{P} + C - \frac{D}{T}\ \frac{m^3}{mol}} \quad (**)$$

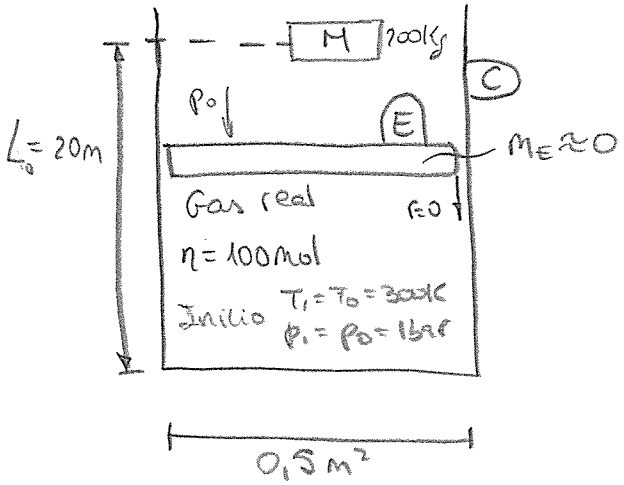
② $h = h(T,p)$ y $c_p = c_p(T,p)$ del gas

$g = u - Ts + pv = h - Ts$, $h(T,p) = \underbrace{s(T,p)}_{\text{enunc}} + T\underbrace{s(T,p)}_{(*)}$

$$\boxed{h(T,p) = A(T-T_0) + B(T^2 - T_0^2) + C(p-p_0) + 2D\left(\frac{P_0}{T_0} - \frac{P}{T}\right)\ J/mol} \quad (I)$$

$$\boxed{c_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = A + 2BT + 2D\frac{P}{T^2}\ J/mol} \quad (II)$$

③ El calor (J) intercambiado por el gas razonando su signo




Proceso: Dejamos caer $M = 200 kg$
"Choque inelástico E+M"
Desciende el conjunto E+M comprimiendo el gas hasta equilibrio con $T_2 = 304K$
Se sabe que $\Delta V_{sol} = 0$; $\Delta U_{sol} \approx 0$
$\Delta S_{sol} \neq 0$ $\zeta_{sol} \approx 0$

- Equilibrio mecánico final

$$p_2 = p_0 + \frac{(m + m_E)g}{S} = p_0 + \frac{Mg}{S} = 103,924 kPa$$

- 1er principio al sistema comprado

$$Q = W + \Delta U_g + \Delta U_{sol} + \Delta U_{M,E} + \Delta E_m$$

$$\rightarrow \Delta E_m = Mg\Delta z = \left(\frac{V_2}{S} - L_0\right)Mg \longrightarrow \text{Necesitamos } V_2$$

$$\text{Con } V_2(T_2, p_2) = n\left(\frac{RT_2}{p_2} + C + \frac{D}{T_2}\right)$$

$T_2 = 304K$
$p_2 = 103,924 kPa$

$$\rightarrow W = W_v = \int_1^2 p_e dV_{sist} = p_0(V_2 - V_1)$$

"$p_0 = cte$"

$$\rightarrow \Delta U_g = \Delta H_g - (p_2V_2 - p_1V_1) = (H_2 - H_1) - (p_2V_2 - p_1V_1)$$

$H = U + pV$

Por tanto $Q = p_0(V_2 - V_1) + (H_2 - H_1) - (p_2V_2 - p_1V_1) + Mg\left(\frac{V_2}{S} - L_0\right) =$

($p_1 = p_0 + \frac{Mg}{S}$; $p_0V_2$)

$$= n(h_2 - h_1) - MgL_0 = n\left(A(T_2 - T_1) + B(T_2^2 - T_1^2) + C(p_2 - p_1) + 2D\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\right) - MgL_0 = -8967,8 J < 0$$

Sustituyendo datos

Calor cedido

④ $\Delta S$ universo (J/K)

- Balance entrópico al sistema compuesto Gas + É + C + M + Amb

$$\Delta S_{univ} = \sigma_{univ} + \sum \frac{Q_i}{T_i} = \Delta S_g + \Delta S_{sol} + \Delta S_o = n(S_2 - S_1) + \frac{Q_o}{T_o}$$

$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$ sist aislado térmic. $\quad \Delta S_{sol} = 0$

Visto desde el ambiente $> 0$ !! $\quad Q_o = -Q$ !!

$$\boxed{\Delta S_{univ} = n(S_2 - S_1) - \frac{Q}{T_o} =}$$

$$= n\left[A \ln\frac{T_2}{T_1} + 2B(T_2 - T_1) - R\ln\frac{P_2}{P_1} - D\left(\frac{P_2}{T_2^2} - \frac{P_1}{T_1^2}\right)\right] = \boxed{91{,}31\ J/K}$$

⑤ $\Delta B_{gas}$

$$\Delta B_g = \Delta G_g + P_o \Delta V_g - T_o \Delta S_g = -W_g\left(\frac{V_2}{\vec{5}} - h_o\right) - T_o \Delta S_{univ}$$

$\Delta G_g = Q - W - E_M$ ; $W = P\Delta V_g$

$\Delta S_g = \Delta S_{univ} + \frac{Q}{T_o}$

$$\boxed{\Delta B_{gas} = 209{,}3\ J}$$

Indusbol.com

## ESTUDIO TEORÍA TEMA 8: ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA PARA SUSTANCIAS PURAS.

| Apartado | Epígrafe | Comentario |
|---|---|---|
| 8.1 | ——— | **Estudiar de memoria** las definiciones que aparecen en este epígrafe. |
| 8.2 | 8.2.1 | Leer por encima la ecuación térmica de van der Waals y las conclusiones derivadas a partir de ella, para entender el epígrafe 8.2.5 que sí es importante. |
| | 8.2.2 y 8.2.3 y 8.2.4 | Se pueden ignorar. |
| | 8.2.5 | **Estudiar con detenimiento para entender**, aunque no es preciso saber nada de memoria. **Conocer las distintas tablas que nos dan los factores de compresibilidad (tablas de Lydersen, y tablas de Lee – Kesler).** |
| | 8.2.6 | Se pueden ignorar. |
| 8.3 | 8.3.x | De todos estos epígrafes sólo es preciso recordar que disponemos de la ecuación de Lee – Kesler, epígrafe 8.3.5, para relacionar temperatura reducida y presión reducida de saturación, a partir del factor acéntrico (la dan en los enunciados del examen). |

## ESTUDIO TEORÍA TEMA 9: CÁLCULO DE FUNCIONES TERMODINÁMICAS.

| Apartado | Epígrafe | Comentario |
|---|---|---|
| 9.1 | ——— | **Estudiar de memoria** el concepto de discrepancias. Saber deducir, o de memoria, las discrepancias de la entalpía y de la función de Gibbs (ver tabla en página 2). **Conocer las distintas tablas que nos dan las discrepancias de la entalpía y la entropía (tablas de Lydersen, y tablas de Lee – Kesler).** |
| 9.2 | 9.2.1 | **Estudiar de memoria** el concepto de fugacidad y conocer todas las formas de expresarla. |
| | 9.2.2 | Conocer la relación entre las variaciones de la fugacidad con $T$ y $p$ y las discrepancias del volumen y de la entalpía. |
| | 9.2.3 | Leer por encima; sólo es preciso conocer que dos fases en equilibrio tienen igual valor de la fugacidad. |
| | 9.2.4 | Se pueden ignorar. |

Indusbol.com

# (TEMA 7) SISTEMAS MONARIOS POLIFÁSICOS.


| | Pág. |
|---|---|
| 7.1.- DESCRIPCIÓN DE LA SUPERFICIE ($p$-$v$-$T$) DE UNA SUSTANCIA PURA. | 1-4 |
| 7.2.- ECUACIÓN DE CLAPEYRON. | 4-6 |
| 7.3.- PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS SUSTANCIAS PURAS EN LA LÍNEA DE TRANSICIÓN DE FASE. | 6-7 |


Oscar Sanz.

## 7.1.- Descripción de la superficie $p - v - T$ de una sustancia pura.

Aunque el concepto de fase es más restringido que el de estado de agregación (estados en los que puede presentarse la materia: sólido, liquido y gaseoso), ya que pueden existir distintas fases para el mismo estado de agregación como sucede en el agua (hielo), carbono, azufre, etc., en lo que sigue, salvo que se indique lo contrario, identificaremos el cambio de fase con el cambio de estado de agregación. Por eso hablaremos de ***fusión*** (paso sólido – líquido), ***solidificación*** (paso líquido – sólido), ***vaporización*** (paso líquido – vapor), ***condensación*** (paso vapor – líquido), ***sublimación*** (paso sólido – gas) etc.

Los estados de equilibrio de un sistema monario (sustancia pura o sistema monocomponente) en los que sólo hay presente una fase, el número de grados de libertad es 2, y vienen dados por una ecuación de estado térmica de la forma $f(p, T, v) = 0$. Experimentalmente se ve que sobre la superficie $p$–$T$–$v$ cabe distinguir distintas regiones o zonas. Estas zonas representan los estados de equilibrio de los tres estados de agregación como mínimo que en una sustancia pura pueden existir: sólido, líquido y gas; y de las zonas en que coexisten dos fases a la vez. Estas últimas son: la ***zona de vapor húmedo*** (equilibrio líquido – gas), la ***zona de fusión*** (equilibrio sólido – líquido) y la ***zona de sublimación*** (equilibrio sólido – gas). La coexistencia de las tres fases en equilibrio sólo es posible en la recta triple.

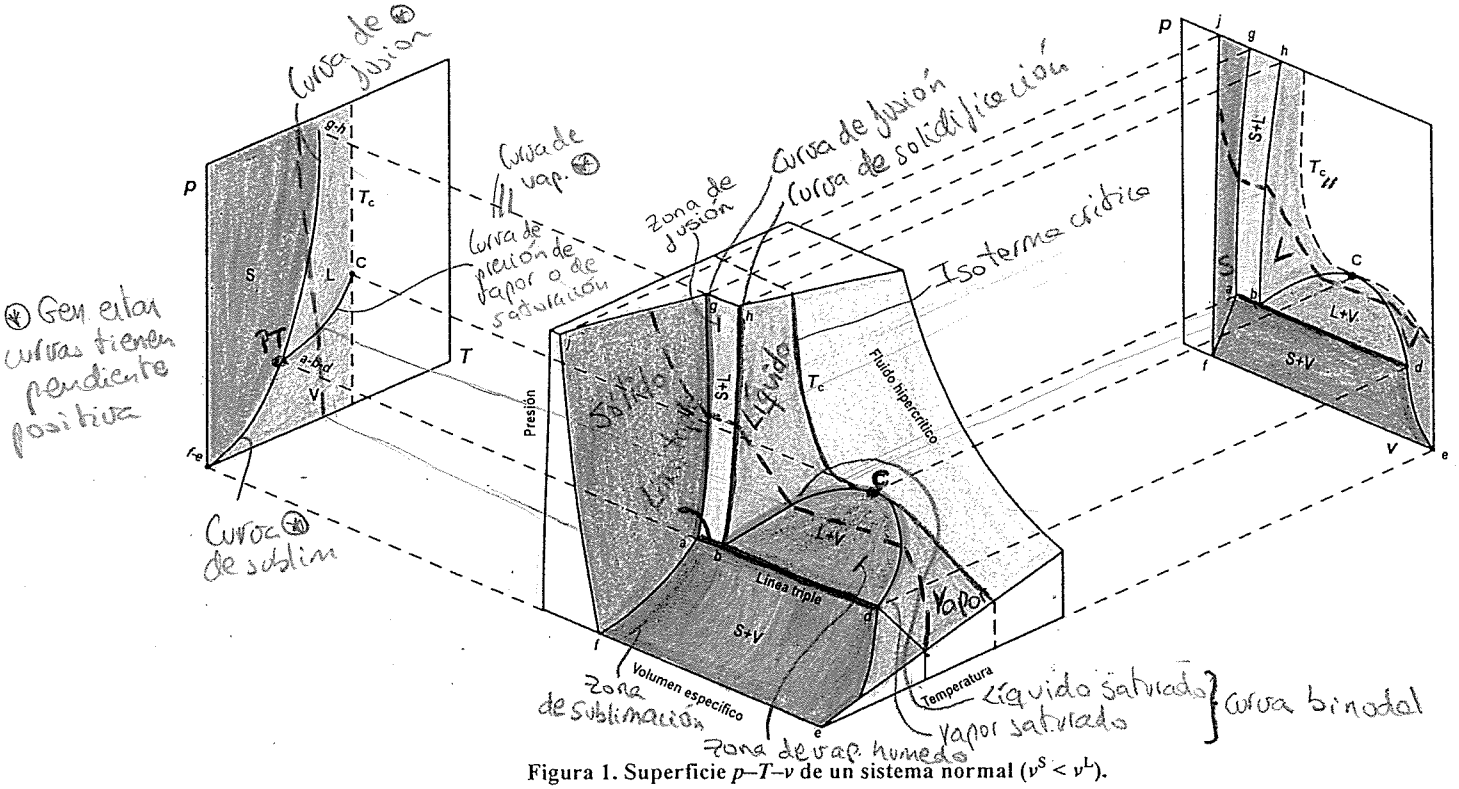



Figura 1. Superficie $p$–$T$–$v$ de un sistema normal ($v^S < v^L$).

Las líneas límites de la superficie de equilibrio sólido – líquido se llaman líneas de ***fusión*** y de ***solidificación*** porque si a cualquier sustancia que se encuentra sobre la línea de fusión la calentamos, aparecen gotas de líquido (funden) y si a cualquier sustancia que se encuentre sobre la línea de solidificación la enfriamos, aparecen partículas de sólido (solidifican), siempre que el proceso sea a presión (y por tanto, a temperatura) constante.

Las líneas límites de la superficie de equilibrio líquido – vapor se llaman ***curva de líquido saturado*** (aparición de la primera burbuja de vapor al calentar) y ***curva de vapor saturado*** (aparición de la primera gota de líquido al calentar), y entre ambas forman la curva que nos limita la superficie de equilibrio líquido – vapor, llamada ***línea binodal***.

Las curvas de líquido saturado y curva de vapor saturado coinciden en el ***punto crítico***. La isoterma, isóbara e isócora que pasan por dicho punto se llaman ***isoterma crítica*** ($T = T_c$), ***isóbara crítica*** ($p = p_c$) e ***isócora crítica*** ($v = v_c$), y son ***magnitudes características de cada sustancia***.

Si nos fijamos en la figura 2, proyección de la superficie termodinámica sobre el plano $p$–$v$ , la zona que está limitada por la línea binodal y la recta triple es la zona de ***vapor húmedo***, que está caracterizada porque en ella coexisten una mezcla de líquido en ebullición y de vapor saturado (gas) en equilibrio termodinámico, o sea, a la misma presión y misma temperatura, llamadas ***presión y temperatura de saturación***.

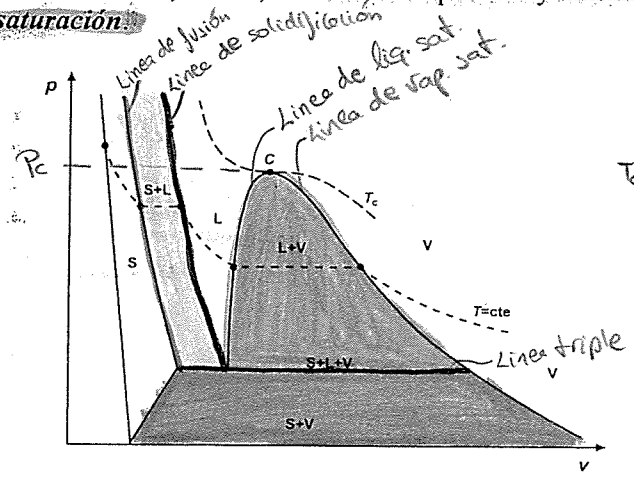



Figura 2. Diagrama $p$–$v$ de un sistema ($v^S < v^L$)

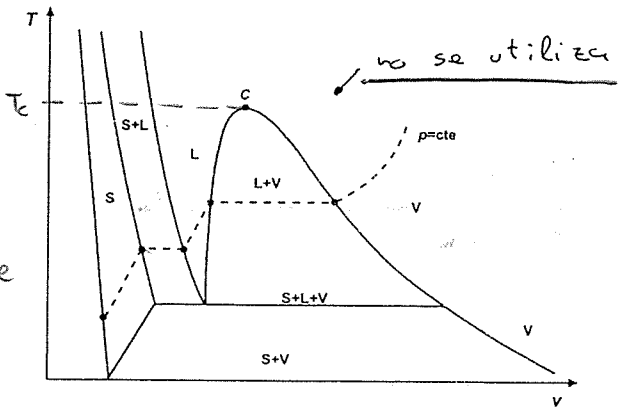



Figura 3. Diagrama $T$–$v$ de un sistema ($v^S < v^L$)

- ***Líquido saturado y vapor saturado*** son aquellos cuyo estado se halla sobre la línea binodal.
- ***Vapor seco o sobrecalentado***, es aquel gas cuyo estado se halla a la derecha de la curva de saturación; está caracterizado porque su temperatura es superior a la de saturación a la misma presión, o su presión es inferior a la de saturación a la misma temperatura.
- ***Líquido comprimido o subenfriado*** es aquel líquido cuyo estado se halla a la izquierda de la curva de vaporización; está caracterizado porque su temperatura es inferior a la de saturación a la misma presión, o su presión es superior a la de saturación a la misma temperatura.

Al objeto de estudiar el comportamiento de una sustancia, comprobemos, sobre la superficie representada, las transformaciones que experimenta dicha sustancia al someterla a un proceso de calentamiento a presión constante desde un punto en la zona de estado sólido. Al aumentar la temperatura, aumenta (siempre que $\alpha$ sea positivo) el volumen específico, hasta que se alcance un punto sobre la línea de fusión, en el que empieza a aparecer la primera gota de líquido en equilibrio con el sólido. Mientras se va formando líquido en equilibrio con el sólido, como en este sistema tenemos, $F = 2$, $C = 1 \Rightarrow L = 1$, y como mantenemos constante la presión, la temperatura también permanece constante hasta que se alcanza la línea de solidificación, es decir, hasta que toda la sustancia ha pasado a estado líquido.

Al ir calentando el líquido a partir del punto anterior, a presión constante irán aumentando la temperatura y (siempre que $\alpha$ sea positivo) el volumen específico hasta que se forma la primera burbuja de vapor. A partir de este estado y hasta que todo el fluido se haya vaporizado, vuelven a existir dos fases en equilibrio (líquido – vapor), por tanto la sustancia vuelve a ser no homogénea y a existir un solo grado de libertad, y como la presión permanece constante, la temperatura también. ***Sólo a temperaturas inferiores a la crítica y a presiones inferiores a la crítica, será posible la existencia de equilibrio entre líquido y vapor***. Por encima de la temperatura crítica no existe más que una fase fluida. Al seguir calentando el fluido en fase gaseosa, vuelve a aumentar su temperatura, creciendo muy rápidamente su volumen específico.

En el punto crítico, las curvas de líquido saturado y de vapor saturado coinciden. Las isotermas de todas las sustancias presentan un punto de inflexión de tangente horizontal en el punto crítico (según se probó en el capítulo 6):

$$\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T^C = 0 \quad \text{y} \quad \left.\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right|_T^C = 0 \tag{7.1}$$

Al calentar un cuerpo sólido a presiones muy bajas (presión menor que la del punto triple), al alcanzar la línea de sublimación se vaporiza directamente sin fundir, llamándose sublimación a este paso directo de sólido a gas. Esto es lo que ocurre cuando se comunica energía al $CO_2$, $I_2$ o naftaleno sólidos, a presión y temperatura ambiente usuales.

Por el contrario, al calentar un cuerpo sólido a una presión superior a la presión crítica, primero se pasa al estado líquido, y de éste al estado gaseoso de forma continua sin que en ningún momento se pueda distinguir entra la fase gas y líquido (este estado se corresponde con el llamado ***fluido denso o fluido hipercrítico***)[1].

Dado que el diagrama $p$–$v$ es una proyección de la superficie $p$–$v$–$T$, en dicho diagrama puede suceder, para sistemas como el agua o el bismuto, en los que ($v^S > v^L$), que un punto represente más de un estado, por lo que dos isotermas (o isentrópicas, etc.) pueden cruzarse. No existe contradicción en ello, ya que realmente son dos estados diferentes. Como ejemplo de lo dicho, se representa esquemáticamente en la figura 4 la superficie $p$–$v$–$T$ del agua y en la figura 5 su proyección sobre el plano $p$–$v$.

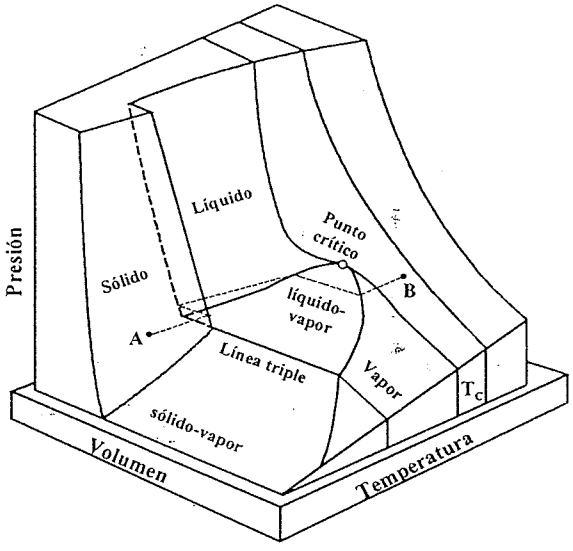



**Figura 4. Superficie $p$–$T$–$v$ del agua ($v^S > v^L$)**

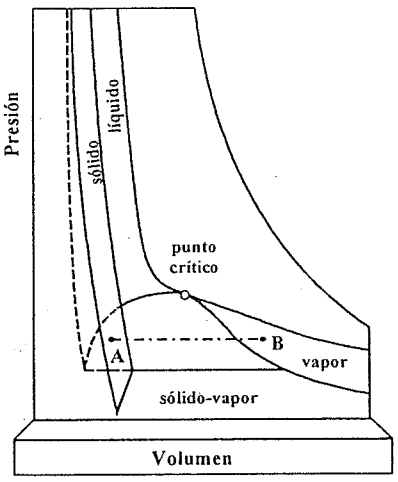



**Figura 5. Diagrama $p$ – $v$ del agua ($v^S > v^L$)**

La curva de equilibrio líquido – vapor en el diagrama $p$–$T$ recibe el nombre de ***curva de presión de vapor o de saturación*** (ver figura 6, donde se representa el caso de una sustancia que se contraen al pasar al estado sólido, $v^S < v^L$, y la figura 7, donde se representa el caso de una sustancia que se expande al solidificar $v^S > v^L$). Dicha curva va desde el punto triple al punto crítico, excepto en el helio, que carece de punto triple sólido – líquido – vapor, y para el cual la curva de equilibrio líquido – vapor se prolonga hasta **0 K**.

[1] Esta denominación proviene del hecho de que si se comprime el fluido manteniendo la temperatura constante su densidad alcanza valores más propios del líquido que del gas, sin ser líquido.

Considerando una sustancia pura cuyo estado viene representado por un punto como el A de la figura 6 y comunicando energía al sistema a presión constante, se observa que la temperatura se incrementa hasta llegar a la línea de fusión. Cuando llegamos a esta línea, se observa que el sólido empieza a fundir pasando al estado líquido (proceso de fusión) y si se continúa suministrando energía prosigue el cambio de estado de agregación, permaneciendo la temperatura constante, hasta que todo el sólido ha pasado a líquido. Una vez en estado líquido, al continuar comunicando energía, la temperatura se incrementa hasta alcanzar un estado correspondiente a la línea de vaporización. Cuando el sistema alcanza este estado, se observa un proceso análogo al que tubo lugar en la línea de fusión, el líquido comienza a convertirse en vapor (vaporización), sin que cambie la temperatura y el proceso continúa hasta que todo el líquido se convierte en vapor. A partir de este momento y hasta terminar el proceso, punto B, al comunicar energía al sistema su temperatura se incrementa.

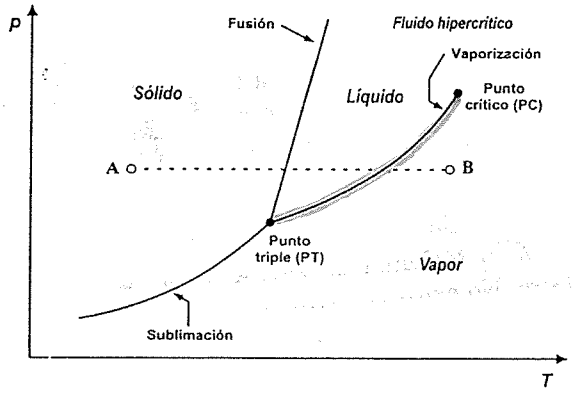



Figura 6. Diagrama $p$–$T$ de un sistema ($v^S < v^L$)

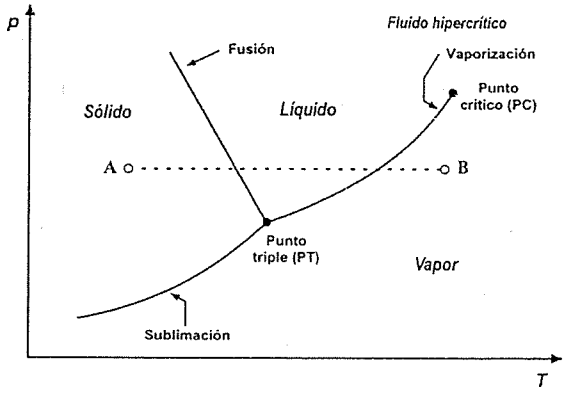



Figura 7. Diagrama $p$–$T$ de un sistema ($v^S > v^L$)

Para de tener una visión más completa del proceso utilizado para distinguir entre las distintas fases y las condiciones que se dan al pasar de una región a otra, aparece representado el proceso AB en un diagrama ($p$, $V$) y en una superficie ($p$, $V$, $T$), figuras 5 y 4, respectivamente.

Es importante destacar que *la temperatura a la cual se producen los distintos cambios de fase dependen de la presión a la que se encuentra el sistema*. Como se observa en la figura 7, en sustancias como el agua el efecto de la presión sobre la temperatura de cambio de fase no es del mismo signo para todos los cambios de fase; mientras que en el caso de la sublimación y vaporización un aumento de presión conlleva el correspondiente aumento de temperatura, en el caso de la fusión el aumento de presión corresponde a una disminución de temperatura.[2] No obstante conviene tener claro que lo dicho para sustancias como el agua no se cumple en la mayor parte de las sustancias, es decir, las pendientes de las tres líneas de saturación son positivas.

## 7.2.- Ecuación de Clapeyron.

Ya se ha visto que, para un sistema monario (monocomponente), la coexistencia de dos fases en equilibrio tiene un solo grado de libertad, o lo que es lo mismo, en un diagrama $p$–$T$, esos estados aparecen representados por una línea (curva de fusión, vaporización, sublimación), si se consideran exclusivamente los cambios de fase en los que estén involucrados los tres estados de agregación de la materia.

[2] Esto justifica fenómenos como la lubricación hidrodinámica del patinaje sobre hielo y del movimiento de los glaciares, el "rehielo" (paso de un alambre a través de una barra de hielo sin producir modificación aparente de la misma) o la soldadura, por presión, de dos trozos de hielo recién cortados).

Se desea analizar como son las pendientes de esas curvas de coexistencia de dos fases. Se parte de un punto de una de las curvas en el que coexisten dos fases a las que se les llamarán (1) y (2). En este estado de equilibrio se verifica, de acuerdo con las condiciones de equilibrio,

$$T^1 = T^2 = T_{sat} \quad ; \quad p^1 = p^2 = p_{sat} \quad ; \quad g^1 = g^2 \Rightarrow (h^1 - T^1 s^1 = h^2 - T^2 s^2)$$

Si partiendo de dicho estado el sistema evoluciona sobre al curva de coexistencia de las dos fases hasta otro estado de equilibrio próximo al anterior, se verificará, de acuerdo con las condiciones de equilibrio estable,

$$dT^1 = dT^2 \quad ; \quad dp^1 = dp^2 \quad ; \quad dg^1 = dg^2$$

Por otra parte, de la diferencial del potencial de Gibbs aplicada a cada fase se tendrá,

$$dg^1 = -s^1 dT^1 + v^1 dp^1 \quad ; \quad dg^2 = -s^2 dT^2 + v^2 dp^2$$

de donde se obtiene,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{s^2 - s^1}{v^2 - v^1} = \frac{h^2 - h^1}{T(v^2 - v^1)} \qquad (7.2)$$

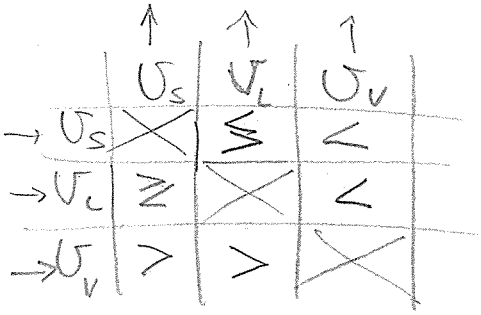
donde $(h^2 - h^1) = \ell$ es el *calor latente de cambio de estado* de (1) a (2) o entalpía de cambio de fase y representa el calor por unidad de masa (o de cantidad de sustancia) suministrado al sistema durante el proceso de cambio de fase a presión constante. La ecuación (7.2) es la *ecuación de Clapeyron*. Esta ecuación relaciona la pendiente de la curva de coexistencia de dos fases (en el diagrama $p$–$T$) con el calor latente de cambio de fase, la temperatura y la variación del volumen específico de la sustancia al pasar de una fase a la otra.

Nótese que la pendiente de la curva líquido – vapor será siempre positiva porque la entropía aumenta ($s_V > s_L$ o bien $\ell_{LV} > 0$) y el volumen específico también ($v_V > v_L$), y lo mismo para la curva sólido – vapor, pero no ocurre igual con el cambio sólido – líquido en que, aunque la entropía también aumenta (y por tanto siempre $\ell_{SL} > 0$, $\ell_{SV} > 0$, $\ell_{LV} > 0$), el volumen puede disminuir (como en el caso del agua, donde $v_S > v_L$). Por tanto:

- ✗ $(dp/dT)_{SV} \geq 0$ ; $(dp/dT)_{LV} > 0$ (para toda sustancia pura)
- ✗ $(dp/dT)_{SL} < 0$, si $v_S > v_L$ ; $(dp/dT)_{SL} > 0$, si $v_S < v_L$

Es fácil demostrar que la pendiente de la curva de vaporización en el punto triple siempre será menor que la de sublimación, ya que como $v_V >> v_S$ y $v_V >> v_L$, se pueden aproximar los calores latentes de cambio de fase por, $\ell_{SV} \approx T\, v_V\, (dp/dT)_{SV}$ y $\ell_{LV} \approx T\, v_V\, (dp/dT)_{LV}$, y como $\ell_{SV} = \ell_{SL} + \ell_{LV}$, queda demostrado que $(dp/dT)_{SV} >> (dp/dT)_{LV}$. La relación exacta viene dada por:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{SV} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{LV} \frac{v_V - v_L}{v_V - v_S} + \frac{\ell_{SL}}{T(v_V - v_S)} \qquad (7.3)$$



Al aplicar en la práctica la ecuación de Clapeyron para el cambio de fase líquido – vapor se suele despreciar el volumen de la fase liquida frente al de la fase gaseosa ($v_V - v_L \approx v_V$), aproximar el vapor por un comportamiento de gas ideal ($v_V \approx RT/p$) y suponer que el calor latente de vaporización, $\ell_{LV}$, no depende de la temperatura. Con estas aproximaciones, integrando la ecuación de Clapeyron para el cambio de fase líquido – vapor, utilizando el estado $[T^0, p^0 = p_{sat}(T^0)]$ para determinar la constante de integración, se obtiene,

$$Ln\frac{p}{p^0}\bigg|_{vap} = Ln\frac{p_{sat}}{p^0} = -\frac{\ell_{LV}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) \qquad (7.4)$$

ecuación que se conoce como *ecuación de Clapeyron – Clausius* [3].

### 7.3.- Propiedades termodinámicas de las sustancias en la línea de transición de fase.

Sea $Y$ cualquier variable extensiva en un sistema polifásico en equilibrio, $Y = (V, U, H, S)$, y llamemos $y = Y/m$ a su correspondiente propiedad específica asociada por unidad de masa ($v$, $u$, $h$, $s$), siendo $m$ la masa total del sistema. El valor de cualquiera de las propiedades extensivas viene dado por,

$$Y = \sum_{k=1}^{F} m^k y^k , \qquad (7.5)$$

y por tanto la variable especifica media será,

$$y = \frac{Y}{\sum_{k=1}^{F} m^k} = \frac{\sum_{k=1}^{F} m^k y^k}{\sum_{k=1}^{F} m^k} = \sum_{k=1}^{F} x^k y^k , \qquad (7.6)$$

La razón,

$$x^k = \frac{m^k}{\sum_{k=1}^{F} m^k} , \qquad \text{con} \sum_{k=1}^{F} x^k = 1 \qquad (7.7)$$

se llama *título de la fase* k, y *representa la proporción, en tanto por uno, de la masa de la fase k presente en el sistema monario polifásico.*

En lo que sigue nos vamos a referir exclusivamente a sistemas monarios en equilibrio en las fases líquido – vapor. En este caso $Y = Y_L + Y_V$; como $Y = my$, y $m = m_L + m_V$ se obtendrá:

$$my = m_L y_L + m_V y_V \quad \Rightarrow \quad my = (m - m_V) y_L + m_V y_V \quad \Rightarrow \quad y = (1 - m_V/m) y_L + (m_V/m) y_V$$

En los sistemas bifásicos líquido – vapor se define el *título de vapor x* (o *calidad*), como el *cociente entre la masa de vapor y la masa total del sistema*; de modo que la ecuación anterior podrá escribirse:

$$y = (1 - x) y_L + x y_V = y_L + x y_{LV} \qquad (7.8)$$

donde $y_{LV} = y_V - y_L$.

[3] Por lo general se elige la temperatura normal de ebullición como $T^0$, siendo por tanto $p^0 = 101{,}325$ kPa = 1 atm. Si en lugar de la temperatura de ebullición normal se elige otra como temperatura de referencia, $T^0 = T'$, habrá que poner como presión de referencia la presión de vapor a esa temperatura, esto es, $p^0 = p_{sat}(T')$.

Particularizando la expresión anterior para ($v$, $u$, $h$, $s$) se obtienen las propiedades medias del sistema monario en equilibrio líquido – vapor, dadas por:

$$V = m_L\, v_L + m_V\, v_V \quad \Rightarrow \quad v = v_L + x\,(v_V - v_L)$$

$$U = m_L\, u_L + m_V\, u_V \quad \Rightarrow \quad u = u_L + x\,(u_V - u_L)$$

$$H = m_L\, h_L + m_V\, h_V \quad \Rightarrow \quad h = h_L + x\,(h_V - h_L)$$

$$S = m_L\, s_L + m_V\, s_V \quad \Rightarrow \quad s = s_L + x\,(s_V - s_L)$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que el ***título de vapor*** $x$ puede expresarse como:

$$x = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{u - u_L}{u_V - u_L} = \frac{h - h_L}{h_V - h_L} = \frac{s - s_L}{s_V - s_L} \tag{7.9}$$

En lo que respecta a ***los coeficientes termodinámicos*** $\alpha$, $\kappa_T$ y $c_p$ todos ***se hacen infinitos en la línea de transición de fase***,

$$c_p = T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \qquad \alpha = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \qquad k_T = -\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$$

como se ve claramente a partir de sus definiciones, teniendo en cuenta que en esta zona tanto $T$ como $p$ permanecen constantes y $s$ y $v$ experimentan cambios finitos [4].

Los valores del volumen, energía interna, entalpía y entropía específicos para el líquido y el vapor saturados pueden obtenerse:

- de las tablas de propiedades termodinámicas de la sustancia, si se dispone de ellas.
- de los diagramas $h - s$ (*Mollier*) o $p - h$ de la sustancia, si se dispone de ellos.
- haciendo uso del modelo de gas ideal para la fase vapor y el de líquido incompresible caloríficamente perfecto para la fase líquida, cuando estos modelos sean de aplicación.

Para que sean intercambiables los valores obtenidos con uno u otro método, es necesario que los tres métodos tengan el mismo estado de referencia. A modo de ejemplo, es común, tanto en las tablas como en el diagrama $h - s$ ***del agua***, tomar como estado de referencia el estado de líquido saturado (**L**) a la temperatura triple, $\theta_T = \mathbf{0{,}01\ °C}$ y $p_T = p_{sat}(\theta_{PT}) = \mathbf{0{,}6113\ kPa}$, asignándole a este estado $u_L = 0$ y $s_L = 0$.

[4] Los cambios de fase estudiados hasta ahora son los llamados ***cambios de fase de primer orden***, que se caracterizan porque en la línea de saturación (fusión, vaporización y sublimación) las primeras derivadas del potencial de Gibbs, dadas por las derivadas parciales $s = -(\partial g/\partial T)_p$ y $v = (\partial g/\partial p)_T$, experimentan un cambio finito durante el proceso de una fase a otra.

Cuestión 1.1 Examen enero

$P_c = 14$ bar
$T_c = 700$ K
$\omega = 0,7$

Isotermo $T_2 = T_1 = 749$ K
$P_1 = 5,6$ bar, $P_2 = 21$ bar

$$P_{r1} = \frac{P_1}{P_c} = \frac{5,6}{14} = 0,4$$
$$P_{r2} = \frac{P_2}{P_c} = 1,5$$
$$T_{r1} = T_{r2} = \frac{749}{700} = 1,07$$

$$\log \Phi_1 = (\log \Phi_1)^{(0)} + \omega (\log \Phi_1)^{(1)}$$

$\log \Phi_1 = -0,049 - 0,7 \cdot 0,002 = -0,0504 \rightarrow \Phi_1 = 0,8904$

$\log \Phi_2 = -0,22 + 0,017 \cdot 0,7 = -0,2081 \rightarrow \Phi_2 = 0,6193$

$g(T,P) = RT \ln \frac{\phi}{P} \rightarrow \Delta g = RT \ln \left( \frac{\Phi_2 P_2}{\Phi_1 P_1} \right) = 5970$ J/mol

$\Phi_i = \frac{\phi_i}{P}$, $\ln \frac{\phi_2/P}{\phi_1/P} = \ln \frac{\Phi_2 P_2}{\Phi_1 P_1}$

Cuestion 1.2 Examen de enero

$$u(v,s) = c\,T_0\left[\left(\frac{v_0-b}{v-b}\right)^{R/c} e^{s/c} - 1\right] - \frac{a}{v} + \frac{a}{v_0}$$

$(T_0, v_0)$ = referencia

Se pide $s = s(T,v)$, $c_v$ a $T = 200K$, $p = 2bar$

Datos: $a = 0{,}2333\ Pa\ m^6/mol^2$; $b = 4{,}363\cdot10^{-5}\ m^3/mol$; $c = 21\ J/mol\,K$

Por 1ª de Gibbs $du = Tds - pdV$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v = T \longrightarrow c\,T_0\left[\left(\frac{v_0-b}{v-b}\right)^{R/c} e^{s/c} \cdot \left(\frac{1}{c}\right)\right] = T$$

$$e^{s/c} = \frac{T}{T_0}\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)^{R/c}, \quad e^{s} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{c}\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)^{R}$$

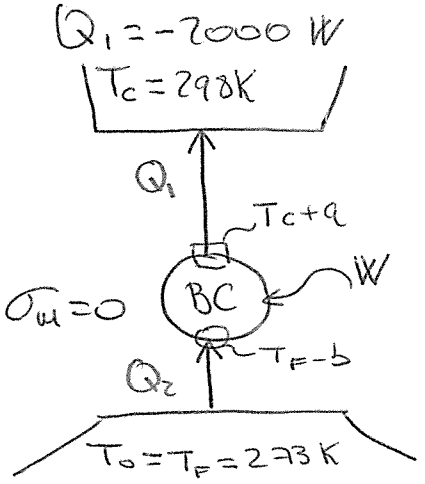
$$\boxed{s(T,v) = c\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R\ln\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)}$$

$$\boxed{c_v = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v = \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v = T \cdot c\,\frac{1}{T} = c = 21\ J/mol\,K}$$

$u_{T,v} \rightarrow u_{s,v}$

Cuestion 1.3 Examen enero ✓

Se pide $\sigma/t$ y $I/t$




$\sigma_{sist}$ ? $I_{sist}$ ?

- Balance entrópico al sistema:

$$\Delta S_{sist} = \Delta S_M + \Delta S_F + \Delta S_C = \sum \frac{\dot{Q}^{ext}}{T_i} + \sigma_{sist}$$

($\Delta S_M = 0$, $\sum \frac{\dot{Q}^{ext}}{T_i} = 0$)

$$-\frac{\dot{Q}_1}{298} - \frac{\dot{Q}_2}{273} = \dot{\sigma}_{sist}$$

- Por máquina rev. cumple la igualdad de Clausius

$$\oint \left.\frac{\delta Q}{T}\right|_{rev} = 0 \rightarrow \frac{\dot{Q}_1}{298+a} + \frac{\dot{Q}_2}{273-b} = 0, \quad \dot{Q}_2 = -\frac{\dot{Q}_1}{298+a}(273-b)$$

con $\dot{Q}_1 = -2000$ W

**Caso a)** $a = 1K$, $b = 1K$

$\dot{Q}_1 = -2000$ W

$\dot{Q}_2 = \frac{2000}{299} \cdot 272 = 1819,4$ W

$\dot{\sigma}_{sist} = 0,1046$ W/K ✓

$I_{sist} = T_0 \cdot \sigma_{sist} = 12,82$ W ✓

**Caso b)** $a = 1K$, $b = 2K$

$\dot{Q}_1 = -2000$ W

$\dot{Q}_2 = \frac{2000}{299} \cdot 271 = 1812,71$ W

$\dot{\sigma}_{sist} = 0,0714$ W/K ✓

$I_{sist} = T_0 \sigma_{sist} = 19,5$ W ✓

**Caso c)** $a = 2K$, $b = 1K$

$\dot{Q}_1 = -2000$

$\dot{Q}_2 = \frac{2000}{300} 272 = 1813,33$ W

$\dot{\sigma}_{sist} = 0,069$ W/K ✓

$I_{sist} = T_0 \sigma_{sist} = 18,8$ W ✓

Cuestión 1.9 Examen enero

500 mol, equilibrio L-V, $x_1 = 0{,}95$, $P_0 = 1$ bar

Foco: $T_F = 400$ K, proceso isobaro hasta equilibrio

Se pide Q, $\Delta S$, $I_{sin}$

$T_0 = 280$ K

$$\ln \frac{P}{1\,bar} = 11{,}972 - \frac{3997\ K}{T - 39\ K}$$

Datos

$v^L << v^V \approx \frac{RT}{P}$

1 bar → $C_p^V = 36{,}8$ J/mol K

Obtenemos $T^{sat}$ por la ecuación de la presión de vapor

$$\ln \frac{1}{1} = 11{,}972 - \frac{3997}{T_{sat} - 39} \longrightarrow T_{sat} = 372{,}86\ K$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_{LV}}{T(v^V - v^L)} \approx \frac{lP}{RT^2} \longrightarrow l = RT^2 \frac{d\ln P}{dT} = 41{,}45\ KJ/mol$$

($v^V \to \frac{RT}{P}$, $v^L \to 0$)

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{3997}{(T-39)^2}$$

Proceso isóbaro

Cambio de estado + vap

$$Q = n\Delta h \frac{}{1}$$

$$h = \underbrace{h_L} + x\underbrace{(h_V - h_L)} = h_V - l + xl = l(\quad) + h_V$$

$h_V - h_L = l$

# CUESTIONES TEMA 7

Indusbol .com

- Cu.1 – JC: $P = 0{,}8$ ata, $T_{eb_{H_2O}} = 93{,}87°C$. Se pide $l_{LV}$ considerándolo cte para $p \in [0{,}8, 1]$ ata. $v_L \approx 0$, vapor ≈ Gas ideal

Ecuación de Clapeyron $\left.\frac{dp}{dT}\right|_{sat} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l} = \frac{h_v - h_l}{T(v_v - v_l)} = \frac{l_{LV}}{T v_v} = \frac{P l_{LV}}{RT^2} \Rightarrow$ ($v_l \approx 0$; Gas ideal: $Pv = RT$, $Tv = \frac{R}{P}T^2$)

$$\Rightarrow \int_{P=0{,}8}^{P_0=1} \frac{dp}{p} = \int_{T_{eb_{H_2O}}}^{T_{0\,eb}} \frac{l_{LV}}{RT^2}\,dT$$

$$\ln\frac{P_0}{P} = \frac{l_{LV}}{R}\left.\frac{T^{-1}}{-1}\right|_{T_{eb}}^{T_{0\,eb}} = -\frac{l_{LV}}{R}\left\{\frac{1}{T_{0\,eb}} - \frac{1}{T_{eb}}\right\} \Rightarrow \boxed{l_{LV} = 41948\ J/mol}$$

$P = 0{,}8$ ata $= 81060$ Pa

$P_0 = 1$ ata $= 101325$ Pa

$T_{0\,eb} = 100°C = 373{,}15$ K

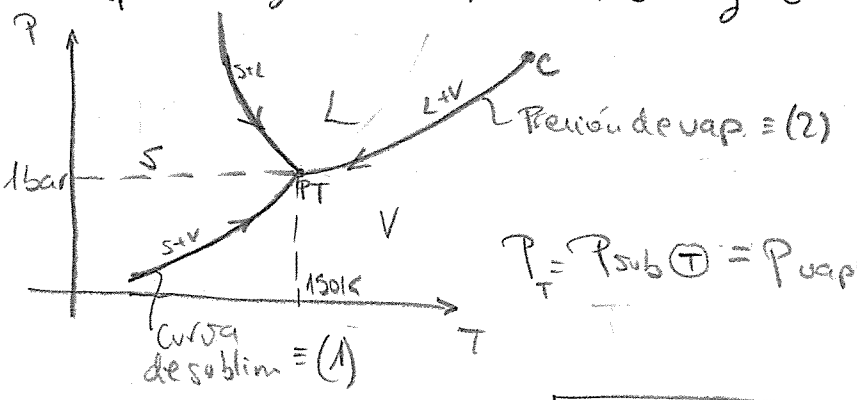
$T_{eb} = 93{,}87°C = 367{,}02$ K

- Cu.2: JC: Curva de sublimación $\ln\left(\frac{P_{sub}}{1\,bar}\right) = 25 - \frac{3750K}{T}$ (1)

y su presión de vapor: $\ln\left(\frac{P_{vap}}{1\,bar}\right) = 20 - \frac{3000K}{T}$ (2)

Se pide: $P_T$, $T_T$, $l_{SL}$, $l_{LV}$, $l_{SV}$ en punto triple

Hipótesis: gas ideal, $v^V >> v^L$ y $v^V >> v^S$




Para hallar $P_T$ y $T_T$ hallamos el corte de las curvas dadas:

$$T_T = P_{sub}(T) = P_{vap}(T) \Rightarrow 25 - \frac{3750}{T} = 20 - \frac{3000}{T}$$

$$\boxed{T_T = 150K}$$

$$\boxed{P_T = 1\,bar}$$

Indusbol .com

(ΔP = 0) De (1) $\longrightarrow$ $P_{sub} = e^{25 - \frac{3750}{T}}$ ; $\left.\frac{dP}{dT}\right|_{sub} = \frac{3750}{T^2} P_{sub}$

De (2) $\longrightarrow$ $P_{vap} = e^{20 - \frac{3000}{T}}$ ; $\left.\frac{dP}{dT}\right|_{vap} = \frac{3000}{T^2} P_{vap}$

Aplicamos Clapeyron: $\left.\frac{dP}{dT}\right|_{sat} = \frac{h_2 - h_1}{T(v_2 - v_1)} \sim \frac{l_{12}}{T(v_2 - v_1)}$

- Calor de sublimación, $l_{sv}$:

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{sub} = \frac{l_{sv}}{T(v_v - v_s)} = \frac{3750}{T^2} \cdot P_{sub}$$

($v_s \to 0$)

Por gas ideal: $l_{sv} = 3750 \frac{Pv_v}{T} \downarrow = 3750\, R$

$$\boxed{l_{sv} = 31,1775 \text{ KJ/mol}}$$

- Calor de vaporización, $l_{lv}$:

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{vap} = \frac{l_{lv}}{T(v_v - v_l)} = \frac{3000}{T^2} P_{vap} ; \quad \boxed{l_{lv} = 3000\, R = 24,94 \text{ KJ/mol}}$$

($v_l \to 0$)

- Calor de fusión

$$\boxed{l_{ls} = h_l - h_s = l_{sv} - l_{lv} = 31,1775 - 24,94 = 6,23 \text{ KJ/mol}}$$

$\left.\begin{array}{l} l_{sv} = h_v - h_s \\ l_{lv} = h_v - h_l \end{array}\right\} + \quad l_{sv} - l_{lv} = h_v - h_s - h_v + h_l = h_l - h_s = l_{ls}$

OJC-Cu.3: $A = 1 m^2$, $M_{H_2O}$ en equilibrio L-V $\rightarrow 1 m^3$. Émbolo $m_E \neq 0$,

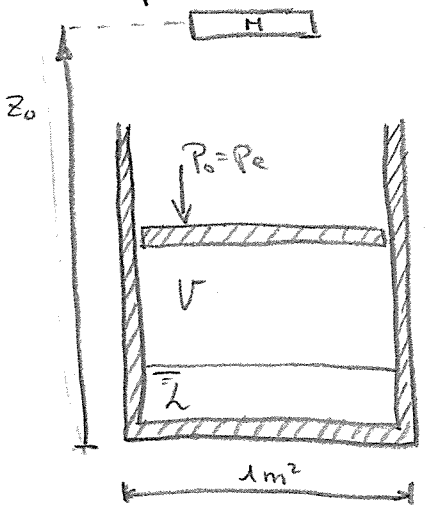
Cilindro C + Émbolo E = adiabático, $Q = 0$; $P_0 = 1 bar = P_e$

Se deja caer M, $z_0 \longrightarrow$ $\left.\begin{array}{l} x_1 = 0,5 \\ P_1 = 1 bar \end{array}\right\}$ Inicio $\rightsquigarrow$ $\left.\begin{array}{l} x_2 = 0,55 \\ P_2 = 2 bar \end{array}\right\}$ final

Curva de presión de vapor del agua

| T(K) | P(bar) | $v^v$ ($m^3$/Kg) | $h^v$ (KJ/KS) | $v^l$ ($m^3$/Kg) | $h^l$ (KJ/KS) |
|---|---|---|---|---|---|
| 372,782 | 1 | 1,69373 | 2675,43 | 0,00104342 | 417,512 |
| 393,381 | 2 | 0,885442 | 2706,9 | 0,00106004 | 504,702 |

Se pide calcular $m_{H_2O}$, volumen final, $M$, $z_0$




Estado ①: L+V ⇒ $\begin{cases} x_1 = 0{,}5 \\ p_1 = 1\,bar \end{cases}$ $V_1 = 1\,m^3$

Estado ②: L+V ⇒ $\begin{cases} x_2 = 0{,}55 \\ p_2 = 2\,bar \end{cases}$

a) Cálculo de $m_{H_2O}$

$$V_1 = m v_1 = m\left(v_L + \overset{0{,}5}{x_1}\left(\overset{1{,}694373}{v_v} - v_L\right)\right) = 1\,m^3 \quad \boxed{m_{H_2O} = 1{,}18\,kg}$$

($v_L = 0{,}001061342$)

b) Cálculo de $V_2$ → $\boxed{V_2 = m v_2 = m\left(v_L + \overset{0{,}55}{x_2}\left(\overset{0{,}885442}{v_v} - v_L\right)\right) = 0{,}975\,m^3}$

($v_L = 0{,}001060604$)

c) Equilibrio mecánico en E para situación final

$$P_2 = \underset{10^5\,Pa}{P_0} + \frac{(M + \cancel{m_E})g}{A} = 2\cdot 10^5\,Pa, \quad M g = 1\cdot 10^3; \quad \boxed{M = 102{,}04\,kg}$$

d) 1er principio al sistema

$$\underbrace{Q}_{0\ \text{adiabático}} - W_g = \Delta U_g + \underbrace{\Delta U_{sol}}_{0} + \underbrace{\Delta E_{p\,pesa}}_{M g (z_g - z_0)}$$

$$W_g = \int_1^2 \underset{P_0 = cte}{\underset{II}{P_e}}\, dV = P_0(V_2 - V_1)$$

$$0 = \cancel{P_0(V_2 - V_1)} + \underbrace{(U_2 - U_1)_{sol}}_{P_2V_2} + M g\left\{\frac{V_2}{A} - z_0\right\}$$

$$(H_2 - H_1) - \underset{P_0}{\underset{II}{(\cancel{P_2V_2} - \cancel{P_1V_1})}}$$

$$0 = H_2 - H_1 - M g z_0$$

$$\rightarrow H_2 - H_1 = m(h_2 - h_1) = m\left[\underbrace{\left(h_L + x_2(h_v - h_L)\right)}_{②} - \underbrace{\left(h_L + x_L(h_v - h_L)\right)}_{①}\right] =$$

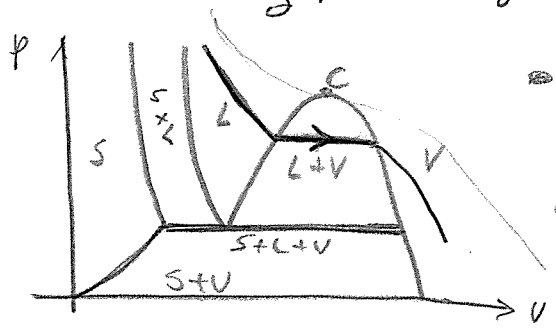
$$= 199{,}94\ kJ/kg$$

$$199{,}94 = M g z_0; \quad \boxed{z_0 = 2\,m}$$

Indusbol .com

○ Cu. 4-JC: Determinar $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G$ en vaporización completa y reversible de 1Kg de HFC-134 a 1bar, -26 °C

$l = 217 KJ/Kg$, $M = 101 g/mol$; $V_L \approx 0$. Vapor = G.I.




• $\boxed{\Delta H = m(h_v - h_L) = m\, l_{vap} = 217\ KJ}$

• $\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V) = \Delta U + p\,\Delta V =$ (en vaporización $p = cte$)

$= \Delta U + p(V_v - V_L) = \Delta U + \frac{m}{M} RT$ ($pV = nRT$ por G. ideal; $V_L \to 0$)

$\Rightarrow \Delta U = \Delta H - \frac{m}{M} RT \begin{cases} \Delta H = 217 KJ \\ T = -26°C = 247{,}15 K \\ M = 101 g/mol,\ m = 1000 g \end{cases} \Rightarrow \boxed{\Delta U = 196{,}7 KJ}$

• 1er principio

$\Delta U = Q - W = Q - \int_1^2 p_e\, dV = Q - p(V_v - V_L)$ ($p_e = cte$)

$\boxed{Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta H = 217 KJ}$

• $\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T\Delta S$ ($T = cte$ en vap)

$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS) + \Delta(pV) = \Delta H - T\Delta S$ ($T = cte$ en vap; $\Delta U - \Delta(TS) + \Delta(pV) = \Delta H$)

Necesitamos $\Delta S_{sist}$ → Balance entrópico

$\Delta S = \cancel{0\ (ev)} + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{217 KJ}{247{,}15 K} \Rightarrow \begin{cases} \Delta A = \Delta V - Q = -20{,}3 KJ \\ \Delta G = 0 \end{cases}$

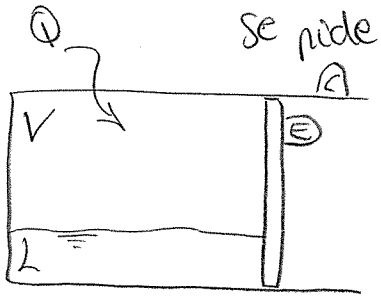
Indusbol .com

● JC-G.5 : C+E : $r = 0{,}25$ bar

Inicio: $m = 2$ Kg fluido bifásico $x_1 = 0{,}01$, $p_1 = 1{,}25$ bar

$T_{sat\,1} = 379{,}12$ K

Aporte de Q cuasiestáticamente hasta que V se duplica. Solo actúa sobre embolo $p_0 = 1$ bar




Se pide: $x_2$, $W_{C+E}$, Q, $\Psi$

Datos:

$v^L = 1{,}0432 \cdot 10^{-3}$ m³/Kg

$v^V = 1{,}3749$ m³/Kg

$l = 2240{,}6$ KJ/Kg

$c_{sol} \approx 0$

# (TEMA 8) EC. DE ESTADO TÉRMICA PARA SUSTANCIAS PURAS.


| | Pág. |
|---|---|
| 8.1.-GENERALIDADES. | 1-2 |
| 8.2.- ECUACIONES DE ESTADO TÉRMICAS. | |
| 8.2.1.- Ecuación de estado térmica analítica de van der Waals. | 2-4 |
| 8.2.2.- Ecuación de estado térmica analítica de Redlich – Kwong. | 4 |
| 8.2.3.- Ecuación de estado térmica analítica de Benedict – Webb – Rubin. | 4 |
| 8.2.4.- Ecuaciones de estado térmicas analíticas del Virial. | 5 |
| 8.2.5.- Ecuaciones de estado térmicas Generalizadas. | |
| a) Principio de los estados correspondientes con dos parámetros. | 5-6 |
| b) Principio de los estados correspondientes con tres parámetros. | |
| b.1) Factor de compresibilidad crítico. | 6 |
| b.2) Factor acéntrico (Pitzer). | 7 |
| 8.2.6.- Ecuaciones de estado térmicas para líquidos y sólidos. | 7-8 |
| 8.3.- EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR. | |
| 8.3.1.- Ecuación de Clapeyron con dos parámetros. | 8 |
| 8.3.2.- Ecuación de Antoine. | 9 |
| 8.3.3.- Ecuaciones de Rankine – Kirchoff y Riedel. | 9 |
| 8.3.4.- Diagrama de Othmer – Cox. | 9 |
| 8.3.5.- Ecuación de Lee – Kesler. | 10 |


Oscar Sanz.

## 8.1.- Generalidades.

En este capítulo estudiaremos los ***sistemas simples monocomponentes en los que la única variable métrica es el volumen***, y nos referiremos siempre a estados de equilibrio, sin considerar gradientes de las variables de estado [1].

***Estos sistemas***, bajo las condiciones mencionadas, ***tienen dos grados de libertad***, de modo que eligiendo un trío cualquiera de variables de estado debe haber una relación entre ellas. En particular ***interesa la ecuación de estado térmica***, $f(p, T, v) = 0$, ***y la ecuación calórica***, $f(u, T, v) = 0$, ya que en ellas las variables que intervienen son fáciles de medir. Como se vio en el capítulo 5, el conocimiento de la ecuación de estado térmica $f(p, T, v) = 0$ y de $c_p^*(T)$ es equivalente al de la ecuación característica $f(u, s, v) = 0$, cuyas variables son menos accesibles a la medida. ***La Termodinámica Clásica no nos permite conocer la forma precisa de estas funciones***, por lo que para ello ***debe recurrirse***, bien a la Termodinámica Estadística, bien ***a las relaciones empíricas. No existe ninguna ecuación de estado que sea, a la vez, suficientemente sencilla y precisa en todo el rango de interés en la práctica, tanto para líquido como para vapor.***

Para la expresión de las distintas ecuaciones de estado térmicas, se usan con frecuencia las siguientes magnitudes:

- *Factor de compresibilidad* $Z$, definido por: $Z = [pv/RT] = [v/(RT/p)]$, por lo que $Z$ ***representa una medida del volumen específico real comparado con el correspondiente al de un gas ideal a la misma presión y temperatura.***
- *Factor de compresibilidad crítico*, $Z_c = (p_c v_c)/(RT_c)$.
- *Variables reducidas*: $v_r = (v/v_c)$, $p_r = (p/p_c)$, $T_r = (T/T_c)$, siendo $(p_c, T_c, v_c)$ las variables en el estado crítico.
- *Factor acéntrico*, $\omega$, definido como: $\omega = -1 - \log[p_{r,sat}]$ a la $T_r = 0{,}7$.

La isoterma crítica es la única que, en un diagrama $p - v$, tiene punto de inflexión con tangente horizontal en el punto crítico. Matemáticamente esto significa que en el punto crítico:

$$\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_{T_c}^{C} = 0 \qquad \text{y} \qquad \left.\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right|_{T_c}^{C} = 0 \ .$$

En la gráfica de la figura 1a puede verse que, para todos los gases, las isotermas pasan por el punto de ordenada $Z = 1$ para $p \to 0$, de acuerdo con el gas ideal. Además se cumple que, cuanto más bajo sea el punto de ebullición de la sustancia, más se acerca dicha sustancia al modelo de gas ideal al aumentar la presión.

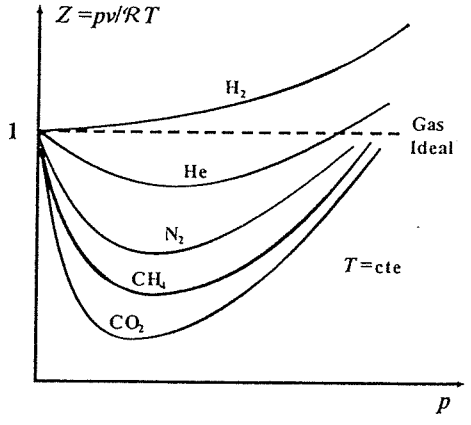



Figura 1a.

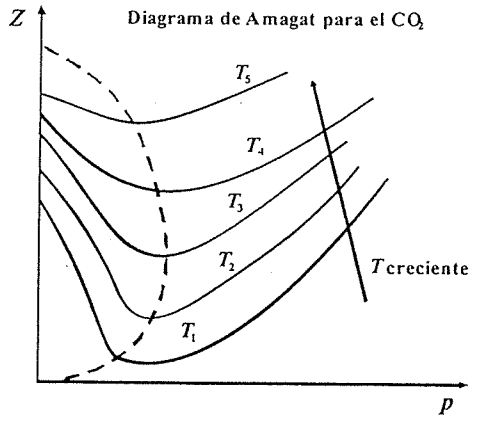



Figura 1b.

[1] No tendremos en cuenta ni viscosidad, ni conducción térmica, ni difusión, ni tensión superficial, ni la influencia de campos externos (gravitatorios, electromagnéticos).

En la gráfica de la figura 1b puede verse que a temperaturas bajas el valor del factor $Z$ disminuye primero con la presión, pasando por un mínimo y creciendo después. A medida que aumenta la temperatura el mínimo es cada vez menos acentuado, hasta llegar a desaparecer a cierta temperatura, a partir del cual $Z$ crece continuamente con la presión.

Hay una temperatura, llamada *temperatura de Boyle*, para la que la pendiente de la correspondiente isoterma, en un diagrama de Amagat ($Z$, $p$), es nula cuando $p \to 0$ y por lo tanto $\lim_{p\to 0} \partial Z / \partial p|_T = 0$. Al lugar geométrico de los puntos donde $(\partial Z/\partial p)_T = 0$, se la llama *curva de Boyle*.

### 8.2.- Ecuaciones de estado térmicas.

Seguiremos la siguiente clasificación de las ecuaciones de estado térmicas:

- *Analíticas*:
  a) Con dos parámetros (van der Waals y modificaciones).
  b) Mas de dos parámetros (Benedict – Webb – Rubin).
  c) Ecuaciones del Virial.

- *Generalizadas*:
  a) $Z_c$, (Lydersen – Greenkorn – Hougen)
  b) $\omega$, (Lee – Kesler)

### 8.2.1.- Ecuación de estado térmica analítica de van der Waals (1873).

En el comportamiento de gas ideal, la teoría cinética de gases supone que las moléculas no ocupan volumen (o lo que es lo mismo, el volumen que ocupa cada molécula es infinitamente pequeño comparado con el volumen total) y también que las fuerzas intermoleculares (atractivas – repulsivas) entre ellas son despreciables. Pero en realidad las fuerzas atractivas entre moléculas, llamadas generalmente ***fuerzas de van der Waals***, reducen la presión por debajo del valor obtenido con la ecuación de estado del gas semiperfecto (la energía potencial de interacción es proporcional al número de moléculas que chocan con la unidad de superficie de las paredes y al número de las que las atraen) [2]. Se demuestra que esta corrección de la presión (a veces llamada *presión interna*) es proporcional al cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen del gas, $\propto (n/V)^2$, es decir, inversamente proporcional al cuadrado del volumen molar, $\propto (1/v)^2$, debiendo modificar la presión cinética del gas ideal en la forma, $p = p_{ideal} - (a/v^2)$, donde $a$ es una ***constante*** de proporcionalidad ***característica de cada gas***.

Además, por el hecho de tener las moléculas un tamaño finito, hay que excluir del volumen total ocupado por el gas el volumen propio de las moléculas (sobre todo en condiciones de elevada presión, en cuyo caso también se favorece el aumento de las fuerzas intermoleculares), esto es, hay que reemplazar en la ecuación del gas ideal $v$ por $(v - b)$, donde $b$ ($m^3\ mol^{-1}$) ***es***, al igual que $a$, ***una constante característica de cada gas***. A $b$, ***volumen excluido por mol de gas***, se le suele llamar *covolumen*.

Así pues, la ecuación de estado térmica teórica de van der Waals es:

$$\left[p + \frac{a}{v^2}\right] \cdot (v - b) = \mathcal{R}T \qquad (8.1)$$

donde $v$ es el ***volumen molar***.

[2] Toda molécula situada junto a las paredes del recinto que contiene al gas está sometida a una resultante neta hacia el interior cuyo efecto es disminuir el impacto de la molécula sobre la pared y, por tanto, reducir la presión.

La ecuación de van der Waals puede ser escrita como una cúbica en $v$ en la forma,

$$pv^3 - (pb + \mathcal{R}T)\, v^2 + av - ab = 0. \qquad (8.2)$$

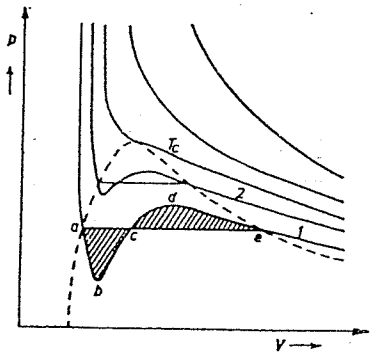



Figura 2.

Si esta ecuación se representa en un diagrama $pv$, con la temperatura como parámetro, se obtiene la familia de curvas de la figura 2. Para bajas temperaturas (curvas 1 y 2), y dentro de un cierto intervalo de presiones, existen para cada presión tres valores de $v$ que corresponden a las tres raíces reales de la cúbica. La región del diagrama $pv$ en que esto ocurre corresponde a la zona en que los gases reales se condensan en la fase líquida. Para presiones superiores e inferiores a este intervalo dos de las raíces son siempre imaginarias y sólo existe una raíz real. El punto crítico se corresponde con el estado en el hay una raíz real triple.

La discrepancia más importante entre los resultados experimentales y los deducidos de van der Waals es que a bajas temperaturas las isotermas presentan siempre un tramo rectilíneo, que dicha ecuación no puede interpretar, pues teóricamente resulta en su lugar la ondulación ***abcde*** (ver figura 2). Las porciones ***ab*** y ***ed*** se corresponden con ***estados metaestables***, pero el tramo ***bcd no tiene existencia real***, ya que en él la presión y el volumen aumentan simultáneamente a temperatura constante, lo cual es absurdo pues, como se vio en el capítulo 6, los criterios de equilibrio y estabilidad demuestran que siempre $(dp/dv)_T < 0$. La experiencia indica que el tramo rectilíneo está situado de tal modo que las dos áreas *abc* y *cde* son iguales, ***regla de Maxwell***, cuya demostración se realiza a través del segundo principio de la Termodinámica.

La ecuación de van der Waals produce resultados moderadamente buenos, pero tiene una debilidad fundamental, pues las constantes $a$ y $b$ en realidad dependen de la temperatura, y por consiguiente sus valores habrán de obtenerse empíricamente en regiones especiales de presión y temperatura. Un método específico para determinar los valores de $a$, $b$, consiste en calcularlas en función de los parámetros del punto crítico para cada sustancia en particular, teniendo en cuenta que ***la isoterma crítica presenta un punto de inflexión con tangente horizontal en el punto crítico***, es decir, la ecuación de van der Waals tiene una raíz triple en dicho punto, $(v - v_c)^3 = 0$, de donde se obtienen los valores de $a$ y $b$:

$$a = 3p_c v_c^2 = \frac{9}{8}\mathcal{R}T_c v_c \qquad \text{y} \qquad b = v_c/3 = \frac{RT_c}{8p_c} \qquad \Rightarrow \qquad p_c v_c/\mathcal{R}T_c = (Z_c)_{VDW} = 3/8 = 0{,}375 \qquad (8.3)$$

En la mayor parte de los fluidos reales el factor de compresibilidad en el punto crítico, $Z_c$, suele estar comprendido entre **0,22** y **0,29**, de modo que la ecuación de van der Waals no representa adecuadamente el comportamiento de muchos gases en un amplio intervalo de valores de presión y temperatura. Además hay cierta ambigüedad al determinar $a$ y $b$ en función de los valores críticos, ya que se obtienen valores distintos según los datos $(p_c, T_c)$, $(p_c, v_c)$ o $(T_c, v_c)$ que se tomen [3].

Sustituyendo los valores de $a$ y $b$ en la expresión de $Z$, teniendo en cuenta la ecuación de van der Waals y la definición de ***variables reducidas***, $[v_r = v/v_c\ ;\ p_r = p/p_c\ ;\ T_r = T/T_c]$, obtenemos el factor de compresibilidad $Z$, en función del volumen y la temperatura reducidos:

$$Z = \frac{3v_r}{3v_r - 1} - \frac{9}{8}\frac{1}{T_r v_r}. \qquad (8.4)$$

[3] Se ha comprobado que se obtienen mejores aproximaciones a los resultados experimentales eligiendo el par crítico $(p_c, T_c)$. De este modo, la ecuación térmica de van der Waals es una ecuación de precisión restringida, que a veces tiene un importante error.

Expresando la ecuación de van der Waals en magnitudes reducidas queda,

$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}. \qquad (8.5)$$

y eliminando el volumen reducido entre las dos últimas expresiones se obtiene el ***factor de compresibilidad Z en función de la presión y la temperatura reducida***:

$$Z^3 - \left[\frac{p_r}{8T_r} + 1\right] \cdot Z^2 + \frac{27}{64}\frac{p_r}{T_r^2} \cdot Z - \frac{27}{512}\frac{p_r^2}{T_r^3} = 0 \qquad (8.6)$$

### 8.2.2.- Ecuación de estado térmica analítica de Redlich – Kwong (1949).

Con el objetivo de paliar los defectos de la ecuación de estado de van der Waals [4], se propusieron modificaciones en dicha ecuación, suponiendo $(\partial u/\partial v)_T = f(T)\, g(v)$, con distintas formas para $f(T)$ y $g(v)$. De este modo se tienen otras ecuaciones de estado con dos parámetros, $a$ y $b$, que son particulares de la sustancia con la que se trabaja. La más utilizada de este tipo es la ecuación de *estado térmica de Redlich – Kwong* [5]:

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)} \qquad (8.7)$$

Por el mismo razonamiento que se hizo en la ecuación de van der Waals, se obtiene,

$$a = 0{,}42748\frac{R^2T_c^{2,5}}{p_c} \quad \text{y} \quad b = 0{,}08664\frac{RT_c}{8p_c} \quad \Rightarrow \quad p_c v_c / RT_c = (Z_c)_{RW} = 1/3 \qquad (8.8)$$

y llamando $\mathbf{A} = \frac{ap}{R^2T^{2,5}}$ y $\mathbf{B} = \frac{bp}{RT}$, se tiene,

$$Z^3 - Z^2 + Z(\mathbf{A} - \mathbf{B} - \mathbf{B}^2) - \mathbf{AB} = 0 \qquad (8.9)$$

La ecuación también puede expresarse en función de las variables reducidas de forma universal (como todas las ecuaciones de estado térmicas con dos parámetros).

### 8.2.3.- Ecuación de estado térmica analítica de Benedict – Webb – Rubin (1940).

Es una ecuación de estado térmica empírica, de la forma,

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B_0RT - A_0 - (C_0/T^2)}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c}{T^2v^3}\left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right), \qquad (8.10)$$

obteniéndose las ocho constantes $\mathbf{A_0}$, $\mathbf{B_0}$, $\mathbf{C_0}$, **a**, **b**, **c**, $\alpha$ y $\gamma$ a partir de datos volumétricos. Da errores menores del 1%, pero sólo se dispone de los coeficientes para algunos gases nobles biatómicos y para unos 25 hidrocarburos. Es válida tanto para gas como para vapor.

---

[4] Mejorar la concordancia de los valores calculados de $Z_c$ con los determinados experimentalmente, así como obtener relaciones $(\partial u/\partial v)_T$ que dependiesen tanto de la temperatura como del volumen específico.

[5] Ecuación empírica y la más exacta de todas las ecuaciones térmicas con dos parámetros en un gran intervalo. Da resultados buenos tanto a presiones elevadas como a temperaturas mayores que las del punto crítico, con errores inferiores al 5%.

### 8.2.4.- Ecuaciones de estado térmicas analíticas del Virial (Kamerlingh – Onnes, 1901).

Cuanto mayor es el número de constantes particulares de la sustancia que aparecen en la ecuación de estado térmica mayor es la precisión para describir el comportamiento en un amplio dominio de valores de presión y temperatura, de ahí que se buscasen experimentalmente ecuaciones de estado con más de dos parámetros para sustancias específicas de interés industrial (por ejemplo los hidrocarburos). Como ejemplo de este tipo de ecuaciones podemos destacar la *ecuación del virial*, ecuación teórica que relaciona $Z$ con los datos $p$, $v$, $T$ en la forma:

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + .... \qquad (8.11)$$

En este desarrollo en potencias de $1/v$ los coeficientes $B$, $C$, $D$, etc. se llaman *coeficientes del virial* y ***son función exclusivamente de la temperatura y de la naturaleza del gas***.

Una forma alternativa, cuando se quiere que el volumen específico esté explícito, es el desarrollo en potencias de $p$:

$$pv = \mathcal{R}T + B'(T)\,p + C'(T)\,p^2 + D'(T)\,p^3 + .... \qquad (8.12)$$

Puede verse que los coeficientes del virial de ambos desarrollos está relacionados en la forma, $B = B'$, $C' = (C - B^2)/(\mathcal{R}T)$, $D' = (D - 3BC + 2B^3)/(\mathcal{R}T)^2$, etc.

Para gases y vapores a presiones bajas y/o moderadas sólo se necesitan dos o tres términos del desarrollo (por ejemplo, para presiones de hasta 50 bares es suficiente con tres términos del desarrollo). Si la presión es algo más baja, el desarrollo del virial puede truncarse en el segundo término y obtener una precisión aceptable.

Hay que hacer notar que el coeficiente $B(T)/RT$ representa el $\lim_{p\to 0} (\partial Z / \partial p)_T$, pendiente de la isoterma cuando $p \to 0$, de modo que ***la temperatura de Boyle será aquella para la que*** $B(T) = 0$.

### 8.2.5.- Ecuaciones de estado térmicas generalizadas.

#### (a).- Principio de los estados correspondientes con dos parámetros.

En el desarrollo de la ecuación de van der Waals observamos que ésta podía ser escrita en magnitudes reducidas adoptando la forma,

$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}, \qquad (8.5)$$

ecuación en la que no aparece ninguna característica particular de la sustancia pudiendo, por tanto, ser aplicada independientemente de la sustancia particular de que se trate. Así, todos las sustancias a la misma $p_r$, $v_r$ y $T_r$ se comportan de la misma manera. De aquí se deduce lo que se conoce como *Principio de los estados correspondientes*, que podemos enunciarlo:

***Si dos fluidos tienen iguales valores de dos de las tres propiedades termodinámicas reducidas $p_R$, $v_R$, $T_R$, también tendrán igual el valor de la tercera.***

Los estados de dos sustancias que tienen los mismos valores de $p_r$, $v_r$ y $T_r$ se llaman *estados correspondientes*.

Por otro lado al describir la ecuación de van der Waals se pudo expresar el factor de compresibilidad, $Z$, en una ecuación cúbica, con coeficientes en función de las magnitudes reducidas $p_r$ y $T_r$, obteniéndose,

$$Z^3 - \left[\frac{p_r}{8T_r} + 1\right] \cdot Z^2 + \frac{27}{64}\frac{p_r}{T_r^2} \cdot Z - \frac{27}{512}\frac{p_r^2}{T_r^3} = 0 \qquad (8.6)$$

Así pues, en general se podrá poner:

$$Z = Z(p_r, T_r), \qquad (8.13)$$

que es, junto con $pv = ZRT$, la ***ecuación de estado térmica del modelo de estado correspondientes con dos parámetros***.

**(b).- Principio de los estados correspondientes con tres parámetros.**

La ecuación de estado térmica de los estados correspondientes con sólo dos parámetros proporciona precisión en el comportamiento $p$, $v$, $T$ exclusivamente en un número pequeño de sustancias [6]. Así pues, ***si se introduce un tercer parámetro, característico de la estructura molecular, mayor número de sustancias ajustarán su comportamiento p, v, T al de los estados correspondientes***. En la práctica se utilizan:

**b.1).- Factor de compresibilidad crítico (1955).**

Una forma de clasificar los gases con un tercer parámetro es considerar el factor de compresibilidad crítico. Así los gases se agrupan por tener el mismo $Z_c = p_c v_c / RT_c$. La ecuación térmica de estado es en este caso será,

$$\boxed{pv = ZRT} \quad \text{con} \quad \boxed{Z = Z(p_r, T_r, Z_c)}. \qquad (8.14)$$

En la mayor parte de los fluidos el factor de compresibilidad en el punto crítico, $Z_c$, suele estar comprendido entre **0,22** y **0,29**, con un valor modal **0,27**. Lydersen – Greenkorn – Hougen prepararon ***tablas para $Z_c = 0{,}27$ y factores de corrección para $Z_c > 0{,}27$*** y $Z_c < 0{,}27$ (**Tabla 9, Págs. 26-27-28**), obteniéndose buen ajuste a los resultados experimentales tanto para vapor como para líquido. Las tablas son de doble entrada, figurando en el encabezamiento de las columnas presiones reducidas y en el de las filas, temperaturas reducidas. Los valores de $Z$ que figuran en la tabla son los correspondientes a $Z_c = 0{,}27$. Para valores distintos de $Z_c$, debe corregirse el valor de $Z$ mediante:

$$\boxed{Z = Z_{leída} + D(Z_c - 0{,}27)}, \qquad (8.15)$$

Debe tomarse el factor de corrección $D_a$ cuando $Z_c > 0{,}27$, y el factor $D_b$ cuando $Z_c < 0{,}27$. Los valores de $D$ vienen tabulados para presiones reducidas hasta **1,2**. Para presiones mayores y en estados con $T_r < 0{,}8$ o con $T_r > 1{,}2$, pueden utilizarse los valores de $p_r = 1{,}2$. En los restantes casos la interpolación es poco segura.

Inmediatamente debajo del valor de la presión reducida en cada columna figuran los valores de $T_{rs}$ (*temperatura reducida de saturación*), $Z^{Vs}$ (*factor de compresibilidad del vapor saturado a esa presión*) y $Z^{Ls}$ (*factor de compresibilidad del líquido saturado a esa presión*), que son válidos para $Z_c = 0{,}27$. ***Uno de los grandes defectos de estas tablas es que no dan ningún método para corregir la curva de saturación para valores de $Z_c \neq 0{,}27$***. En cada columna (con presiones reducidas menores a **1**) ***la zona de líquido está separada de la de vapor por un trazo horizontal***. Cuando el valor de $T_r$ o $p_r$ no está incluido en las tablas, puede hacerse una interpolación lineal. ***Debe recordarse que siempre debe interpolarse con estados en el mismo estado de agregación***.

[6] La no esfericidad de las moléculas y el que éstas sean más o menos polares es la causa de que la ecuación (8.6) cubra un pequeño número de sustancias.

La densidad de un líquido se puede determinar directamente con los valores tabulados del factor de compresibilidad. Sin embargo, la interpolación en la zona de líquido es poco segura, por lo que es preferible utilizar una densidad conocida experimentalmente y aplicar $\rho_2 = \rho_1\ (\rho_{r2}/\rho_{r1})$, siendo $\rho_1$ la densidad de referencia y $\rho_{r1}$ y $\rho_{r2}$ las densidades reducidas en el estado de referencia y en el estado que se busca, respectivamente

**b.2).- Factor acéntrico (Pitzer, 1961).**

Una segunda forma de asignar un tercer parámetro es la debida a Pitzer, que llamó *fluidos simples* a aquellos cuyas moléculas eran esféricas (simetría molecular esférica) y en los que eran despreciables los campos de fuerzas y los efectos cuánticos. El argón **Ar**, el criptón **Kr** y el xenón **Xe** cumplen estas características y están muy próximos a cumplirlas gases como el $CH_4$, $N_2$, **CO** y **SH**. Por esta razón se utiliza como tercer parámetro el *factor acéntrico* $\omega$, ***parámetro que mide la desviación de un gas del fluido simple.***

Pitzer observó que para el Ar, Kr y Xe, $log(p_{r,\,sat}) = -1$, cuando $T_r = 0{,}7$ y así definió el *factor acéntrico* en la forma:

$$\omega = -1 - log\ (p_{r,\,sat})\Big|_{T_r=0.7} \tag{8.16}$$

Los valores de $\omega$ se encuentran tabulados para un gran número de sustancias. La premisa básica del principio de los estados correspondientes con tres parámetros sugerida por Pitzer es,

***Con idénticos valores de $p_r$ y $T_r$, todos los fluidos que tienen el mismo valor de $\omega$, poseen el mismo valor de $Z$.***

El cálculo del factor de compresibilidad en función del factor acéntrico se expresa mediante,

$$\boxed{Z = Z^{(0)}(p_r, T_r) + \omega\, Z^{(1)}(p_r, T_r)}, \tag{8.17}$$

donde tanto $Z^{(0)}$ como $Z^{(1)}$ son funciones de $p_r$, $T_r$ y aparecen tabuladas (**Tabla 6.2 y 6.3, Págs. 42-43-44-45**). Las tablas originales de Pitzer – Curl fueron ampliadas posteriormente por Lee – Kesler, extendiendo su rango de aplicación, haciéndolo sensiblemente mayor que el de las tablas de Lydersen. Las tablas son de doble entrada, con las presiones reducidas en el encabezamiento de las columnas y las temperaturas reducidas en las filas. ***Para el cálculo de la temperatura o la presión de saturación, debe emplearse una ecuación analítica*** $f\ (p_r,\ T_r) = 0$, que se verá en un epígrafe posterior (***ecuación de Lee – Kesler***). Para calcular la $Z$ de líquidos o vapores saturados, con dicha temperatura o presión de saturación, se entra en las tablas y se extrapola o se interpola (según el caso). ***Las zonas de líquido y de vapor están separadas por un trazo horizontal.*** También existen representaciones gráficas de $Z^{(0)}$ y $Z^{(1)}$.

**8.2.6.- Ecuaciones de estado térmicas para líquidos y sólidos.**

Las ecuaciones analíticas discutidas antes no son siempre aplicables al cálculo de propiedades de líquidos, y, en los casos en los que sí lo son (por ejemplo, la ecuación de Benedict – Webb – Rubin o las de tipo van der Waals), suelen dar resultados menos precisos que los obtenidos mediante ecuaciones generalizadas. En la práctica, y ***siempre que los cambios de presión no sean muy grandes, puede admitirse que los líquidos y sólidos son perfectamente incompresibles***, es decir, $\kappa_T \approx 0$ (teniendo siempre presente que su valor no puede ser exactamente cero, sino, como exige la estabilidad, mayor que cero, aunque muy pequeño). Si, además, no es necesario considerar otras variables métricas aparte del volumen, se tiene,

$$dv = v\alpha\, dT - v\kappa_T\, dp \approx v\alpha\, dT, \tag{8.18}$$

y por la condición de Schwarz,

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \alpha(T) \quad \Rightarrow \quad v \approx v_0 \exp\left(\int_0^T \alpha(T)dT\right). \tag{8.19}$$

Cuando es necesaria mayor precisión, puede tomarse $\kappa_T \approx$ **cte**, y se tiene,

$$\boxed{v \approx v_0 \exp\left(\int_0^T \alpha(T)dT - \kappa_T(p - p_0)\right)}. \tag{8.20}$$

Se observa en los líquidos reales que,

$$\boxed{ds = \frac{c_p}{T}dT - \alpha v\, dp \approx \frac{c_p}{T}dT}, \tag{8.21}$$

por que el segundo término suele ser despreciable frente al primero [7]. Del mismo modo se tiene,

$$\boxed{dh = c_p\, dT + v\,(1 - \alpha T)\, dp \approx c_p\, dT + v\, dp}, \tag{8.22}$$

De aquí se tiene que $(\partial c_p/\partial p)_T \approx 0$ para líquidos, es decir, que el $c_p$ de un líquido es poco sensible a la presión. A veces se aproxima la entalpía por $dh \approx c_p\, dT$, ya que el volumen específico de líquidos y sólidos es pequeño. No obstante, puede comprobarse (por inspección de las tablas de propiedades) que dicha aproximación supone un error apreciablemente mayor que la anterior.

### 8.3.- Equilibrio líquido – vapor.

#### 8.3.1.- Ecuación de Clapeyron con dos parámetros.

La ecuación de Clausius – Clapeyron puede escribirse también como,

$$\left.\frac{d(Lnp)}{d(1/T)}\right|_{sat} = -\frac{T^2}{p}\left.\frac{dp}{dT}\right|_{sat} = -\frac{\Delta h^{sat}}{R\Delta Z^{sat}}, \tag{8.23}$$

siendo $\Delta h^{sat} = h^V - h^L = \ell$; $\Delta Z^{sat} = Z^V - Z^L$. Si se consideran sólo intervalos pequeños de temperatura, $\Delta h^{sat}$ y $\Delta Z^{sat}$ varían poco, y su cociente puede considerarse como aproximadamente constante. En este caso, la ecuación puede integrarse y se tiene la ecuación de Clapeyron en la forma,

$$\boxed{Ln\, p_{sat} = A - \frac{B}{T}}, \tag{8.24}$$

siendo $B = [\ell/R(Z^V - Z^L)]$. Los valores de las constantes **A** y **B** dependerán de las unidades en las que se expresen $T$ y $p$.

[7] Por ejemplo, en el agua líquida, la variación de entropía debida a una variación de la presión de unos 20 MPa, es equivalente a la debida a tan sólo 0,5 °C de variación de la temperatura, y se tienen valores muy similares en otros líquidos.

### 8.3.2.- Ecuación de Antoine (1888).

La ecuación de Clapeyron con dos parámetros puede mejorarse haciendo,

$$\boxed{Ln\, p_{sat} = A - \frac{B}{T + C}}, \tag{8.25}$$

siendo **A**, **B** y **C** constantes empíricas tabuladas, cuyos valores dependerán de las unidades en las que se expresen $T$ y $p$. ***Su campo de aplicación está limitado a presiones bajas.***

### 8.3.3.- Ecuaciones de Rankine – Kirchoff y Riedel (1954).

Puede mejorarse la integración de la ecuación de Clausius – Clapeyron suponiendo que $\Delta h^{sat}$ varía linealmente con la temperatura, $\Delta h^{sat} = a - bT$ y que $\Delta Z^{sat}$ permanece constante. En estas condiciones, integrando dicha ecuación se obtiene la de Rankine – Kirchoff:

$$Ln\, p_{sat} = A - \frac{B}{T} + C\, LnT\,. \tag{8.26}$$

Riedel añade un cuarto término para corregir la no linealidad de $\Delta h^{sat}$ y la variación de $\Delta Z^{sat}$ de la forma,

$$\boxed{Ln\, p_{sat} = A - \frac{B}{T} + C\, LnT + D\, T^6}. \tag{8.27}$$

En estas ecuaciones los valores numéricos de las constantes dependerán de las unidades en las que se expresen $T$ y $p$.

### 8.3.4.- Diagrama de Othmer – Cox.

Othmer y posteriormente Cox correlacionaron el logaritmo neperiano de la presión de saturación con el de una sustancia de referencia (el agua), obteniendo empíricamente una recta (*recta de Cox*). La curva de saturación para la sustancia es,

$$\left.\frac{d(Lnp)}{d(1/T)}\right|_{sat} = -\frac{\Delta h^{sat}}{R\Delta Z^{sat}} = f(T, T_c, p_c, v_c)\,, \tag{8.28a}$$

y para la sustancia de referencia,

$$\left.\frac{d(Lnp')}{d(1/T)}\right|_{sat} = -\frac{\Delta h'^{sat}}{R\Delta Z'^{sat}} = f'(T, T'_c, p'_c, v'_c)\,, \tag{8.28b}$$

por lo que al dividir,

$$\left.\frac{d(Lnp)}{d(Lnp')}\right|_{sat} = \frac{\Delta h^{sat}\Delta Z'^{sat}}{\Delta h'^{sat}\Delta Z^{sat}} = \frac{f(T, T_c, p_c, v_c)}{f'(T, T'_c, p'_c, v'_c)} = \mathbf{m_T}. \tag{8.29}$$

Como todas las propiedades críticas son constantes y la $T$ es la misma, $\mathbf{m_T}$ es aproximadamente constante, de modo que admitiendo dicha constancia, al integrar queda,

$$\boxed{\mathbf{Ln}\, p = \mathbf{m_T}\, \mathbf{Ln}\, p' + \mathbf{c}}, \tag{8.30}$$

siendo $p'$ la presión de saturación de la sustancia de referencia a la misma temperatura y **c** una constante de integración. Dado que se conoce bien la expresión $\mathbf{Ln}\, p_{sat} = f(T)$ para el agua, se suele tomar ésta como sustancia de referencia.

### 8.3.5.- Ecuación de Lee – Kesler (1975).

Es una ecuación de la forma de Riedel, y ***debe utilizarse para hallar los valores de saturación para las tablas de Lee – Kesler*** (factor acéntrico):

$$\boxed{\text{Ln } p_r = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r)}, \qquad (8.31)$$

siendo,

$$f^{(0)}(T_r) = 5{,}92714 - \frac{6{,}09648}{T_r} - 1{,}28862 \text{ Ln } (T_r) + 0{,}169347\ (T_r)^6.$$

$$f^{(1)}(T_r) = 15{,}2518 - \frac{15{,}6875}{T_r} - 13{,}4721 \text{ Ln } (T_r) + 0{,}43577\ (T_r)^6.$$

***Se obtienen errores de 1 a 2% entre la temperatura de ebullición normal y la crítica.*** A temperaturas inferiores a la de ebullición aumentan fuertemente los errores.

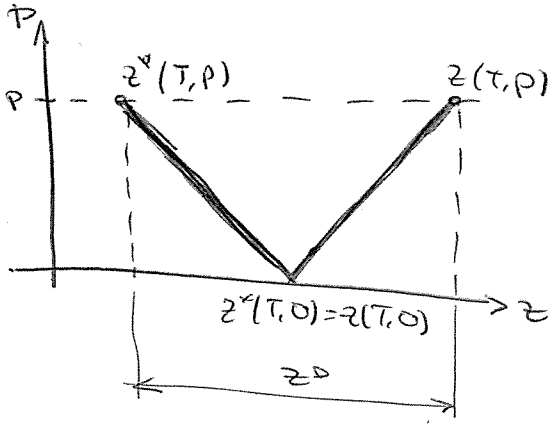
# FUNCIONES TERMODINÁMICAS

Indusbol.com

## 1 FUNCIÓN DE DISCREPANCIA

$$Z^D = Z(T,\rho) - Z^*(T,\rho)$$

$$Z^D = \int_0^\rho \left( \left.\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right|_T - \left.\frac{\partial Z^*}{\partial \rho}\right|_T \right) d\rho$$




## 2 Cálculo de $h^D, U^D, S^D \rightsquigarrow g^D, u^D, a^D$

$$U^D = \int_0^\rho \left( \left.\frac{\partial U}{\partial \rho}\right|_T - \left.\frac{\partial U^*}{\partial \rho}\right|_T \right) d\rho = \int_0^\rho \left( \frac{RT}{P^2} + \left.\frac{\partial U}{\partial \rho}\right|_T \right) d\rho$$

$U^* = \frac{RT}{P}$

$$h^D = \int_0^\rho \left( \left.\frac{\partial h}{\partial \rho}\right|_T - \left.\frac{\partial h^*}{\partial \rho}\right|_T \right) d\rho = \int_0^\rho \left( U - T\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_\rho \right) d\rho$$

$h^* = h^*(T) \rightarrow 0$ ;

$$\left.\frac{\partial h}{\partial \rho}\right|_T = \left.\frac{\partial h}{\partial S}\right|_\rho \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial \rho}\right|_T + \left.\frac{\partial h}{\partial \rho}\right|_S = -T\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_\rho + U$$

$dh = TdS + Vd\rho$

$$S^D = \int_0^\rho \left( \left.\frac{\partial S}{\partial \rho}\right|_T - \left.\frac{\partial S^*}{\partial \rho}\right|_T \right) d\rho = \int_0^\rho \left( \frac{R}{\rho} - \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_\rho \right) d\rho$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial \rho}\right|_T = -\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_\rho \qquad U^* = \frac{RT}{P}$$

$$\left.\frac{\partial S^*}{\partial \rho}\right|_T = -\left.\frac{\partial U^*}{\partial T}\right|_\rho = -\frac{R}{P}$$

Conviene saberlas de memoria

$$g^D = \int_0^\rho \left( \left.\frac{\partial g}{\partial \rho}\right|_T - \left.\frac{\partial g}{\partial \rho}\right|_T \right) d\rho \rightsquigarrow g^D = \int_0^\rho U^D d\rho$$

$$a^D = g^D - (Z-1)RT$$

# (TEMA 9) CÁLCULO DE FUNCIONES TERMODINÁMICAS.


| | Pág. |
|---|---|
| 9.1.-MÉTODO DE LA FUNCIÓN DISCREPANCIA. | 1-3 |
| 9.2.- FUGACIDAD. | |
| 9.2.1.- Definición. | 4 |
| 9.2.2.- Variación de $f(T,p)$. | 5 |
| 9.2.3.- Equilibrio de fases. | 5-6 |
| 9.2.4.- Fugacidad de las fases condensadas. | 6 |


Oscar Sanz.

## 9.1.- Método de la función discrepancia.

Sea $z$ cualquier propiedad específica del fluido. Se define el concepto de ***discrepancia*** $z^D$ (algunos autores la llaman ***desviación***) como la ***diferencia entre el valor de la función real z y la que tendría en estado de gas ideal z* a las mismas condiciones de*** $(p, T)$.

$$z^D = z(T,p) - z^*(T,p) = z(T,v) - z^*(T,v^*) \qquad (v^* = RT/p). \tag{9.1}$$

Así pues, dado que $\lim_{p\to 0} z(T,p) = z^*(T,p)$, tendremos

$$z^D = z(T,p) - z^*(T,p) = \{z(T,p) - z(T,0)\} - \{z^*(T,p) - z^*(T,0)\}. \tag{9.2}$$

***Para la pareja*** $(T, p)$ se tiene (ver figura 1):

$$\left.\begin{aligned} z(T,p) - z(T,0) &= \int_0^p \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T dp \\ z^*(T,p) - z^*(T,0) &= \int_0^p \left(\frac{\partial z^*}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned}\right\} \Rightarrow z^D = \int_0^p \left\{\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial z^*}{\partial p}\right)_T\right\} dp \tag{9.3}$$

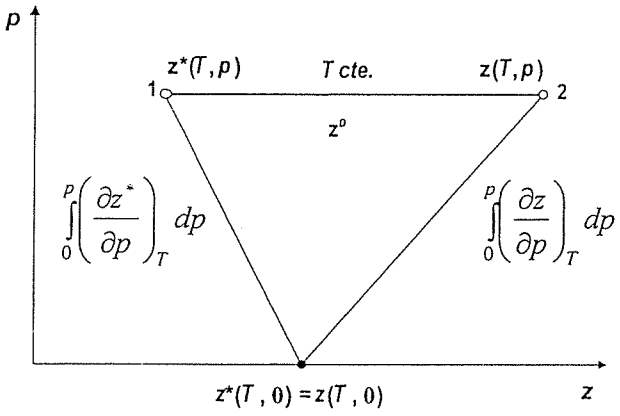



Figura 1.

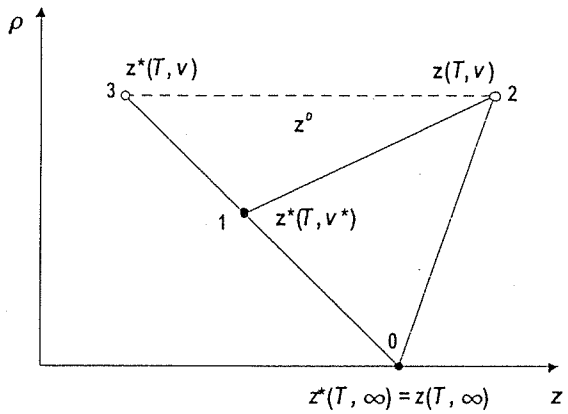



Figura 2.

***Para la pareja*** $(T, v)$, como $\overline{12} = \overline{13} + \overline{30} + \overline{02}$, se tiene (ver figura 2):

$$\left.\begin{aligned} \overline{13} &= \int_{v^*}^{v} \left(\frac{\partial z^*}{\partial v}\right)_T dv = -\int_{v}^{v^*} \left(\frac{\partial z^*}{\partial v}\right)_T dv \\ \overline{30} &= \int_{v}^{\infty} \left(\frac{\partial z^*}{\partial v}\right)_T dv \\ \overline{02} &= \int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T dv \end{aligned}\right\} \Rightarrow z^D = z(T,v) - z^*(T,v^*) = \int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial z}{\partial v} - \frac{\partial z^*}{\partial v}\right)_T dv - \int_{v}^{v^*} \left(\frac{\partial z^*}{\partial v}\right)_T dv \tag{9.4}$$

A modo de ejemplo, veamos como se calcularían las discrepancias $h^D(T,p)$, $a^D(T,v)$ y $g^D(T,p)$.

**a).-** En el caso de la ***discrepancia*** $h^D(T, p)$, teniendo en cuenta la expresión (9.3), se tiene,

$$h^D = \int_0^p \left\{ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial h^*}{\partial p} \right)_T \right\} dp = \int_0^p v\,(1 - \alpha T)\, dp\,, \qquad \text{(a.1)}$$

Teniendo en cuenta que la ecuación de estado generalizada es $v = ZRT/p$, se tendrá,

$$v(1 - \alpha T) = -\frac{RT^2}{p} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p\,, \qquad \text{(a.2)}$$

y volviendo a la expresión (a.1), teniendo en cuenta que la integral se realiza a $T =$ **cte.**, se obtiene:

$$h^D = -RT^2 \int_0^p \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}\,. \qquad \text{(9.5)}$$

**b).-** En el caso de la ***discrepancia*** $a^D(T, v)$, teniendo en cuenta la expresión (9.4), se tiene,

$$a^D = \int_\infty^v \left( \frac{\partial a}{\partial v} - \frac{\partial a^*}{\partial v} \right)_T dv - \int_v^{v^*} \left( \frac{\partial a^*}{\partial v} \right)_T dv = -RT \int_\infty^v \frac{(Z-1)}{v}\, dv + RT\, \mathrm{Ln}\, \frac{v^*}{v} = -RT \left( \mathrm{Ln} Z + \int_\infty^v \frac{(Z-1)}{v}\, dv \right) \qquad \text{(9.6)}$$

**c).-** En el caso de la ***discrepancia*** $g^D(T, p)$, teniendo en cuenta la expresión (9.3), se tiene,

$$g^D = \int_0^p \left\{ \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial g^*}{\partial p} \right)_T \right\} dp = \int_0^p (v - v^*)\, dp = \int_0^p v^D\, dp = RT \int_0^p \frac{(Z-1)}{p}\, dp\,, \qquad \text{(9.7)}$$

En la tabla adjunta se resumen todos los casos que pueden calcularse fácilmente. Para el cálculo directo de $h^D(T, p)$ y $g^D(T, p)$ se requiere la ecuación térmica explícita $Z = Z(T, p)$, y para el de $a^D(T, v)$ y $u^D(T, v)$ se requiere la ecuación térmica explícita $Z = Z(T, v)$.

| En variables ($T$, $p$) | Ecuación de estado térmica: $p = p(T, v) = ZRT/v$ | | |
|---|---|---|---|
| $z$ | $\left( \frac{\partial z}{\partial p} \right)_T$ | $\left( \frac{\partial z^*}{\partial p} \right)_T$ | $z^D$ |
| $u$ | | | $u^D = h^D - (Z-1)\,RT$ |
| $h$ | $-\frac{RT^2}{p} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p$ | 0 | $-RT^2 \int_0^p \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}$ |
| $s$ | $-R \left[ \frac{Z}{p} + \frac{T}{p} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right]$ | $-\frac{R}{p}$ | $-R \int_0^p \left( \frac{(Z-1)}{p} + \frac{T}{p} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right) dp$ |
| $a$ | | | $a^D = g^D - (Z-1)\,RT$ |
| $g$ | $\frac{ZRT}{p}$ | $-\frac{RT}{p}$ | $\int_0^p (v - v^*)\, dp = RT \int_0^p \frac{(Z-1)}{p}\, dp$ |

| En variables ($T$, $v$) | Ecuación de estado térmica: $v = v(T, p) = ZRT/p$ | | |
|---|---|---|---|
| $z$ | $\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T$ | $\left(\frac{\partial z^*}{\partial v}\right)_T$ | $z^D$ |
| $u$ | $\frac{RT^2}{v}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v$ | 0 | $RT^2\int_\infty^v\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v\frac{dv}{v}$ |
| $h$ | | | $h^D = u^D + (Z-1)\,RT$ |
| $s$ | $R\left[\frac{Z}{v}+\frac{T}{v}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v\right]$ | $\frac{R}{v}$ | $R\int_\infty^v\left(\frac{(Z-1)}{v}+\frac{T}{v}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v\right)dv + R\,\mathrm{Ln}Z$ |
| $a$ | $-\frac{ZRT}{v}$ | $-\frac{RT}{v}$ | $-RT\left(\mathrm{Ln}Z+\int_\infty^v\frac{(Z-1)}{v}dv\right)$ |
| $g$ | | | $g^D = a^D + (Z-1)\,RT$ |

Como puede observarse en la tabla adjunta, ***el cálculo de las discrepancias requiere el conocimiento exclusivo de la ecuación de estado térmica***. Para el cálculo de las discrepancias a partir de ecuaciones de estado térmicas tabulares, podrían seguirse, en principio, el mismo método que con las analíticas, pero, en este caso, las integrales y derivadas que se necesitan conocer resultan de cálculo tedioso. Por esto, ***han sido tabuladas para las ecuaciones de estado térmicas generalizadas*** (tanto la que usa como tercer parámetro $Z_c$ como la que usa $\omega$) ***en forma similar a las tablas del factor de compresibilidad***.

En las tablas correspondientes al $Z_c$, debe tenerse en cuenta que no está tabulada la discrepancia de entalpía, sino $(h^* - h)/T_c = -h^D/T_c$ (**Tabla 10 Págs. 30-31-32**) y $(s^* - s) = -s^D$ (**Tabla 11 Págs.. 34-35-36**). Tanto las dimensiones de los valores leídos en esta tabla como la de los leídos en las tablas de discrepancias de entropía tienen, por tanto, dimensiones de entropía, siendo las unidades ***cal/(mol K)***. Las correcciones para valores de $Z_c \neq 0{,}27$ se hacen en forma similar a las del factor de compresibilidad,

$$(h^*-h)/T_c = \{(h^*-h)/T_c\}_{\text{leída}} + D(Z_c - 0{,}27) \qquad ; \qquad (s^* - s) = (s^* - s)_{\text{leída}} + D(Z_c - 0{,}27)$$

debiendo tomar el factor de corrección $D_a$ cuando $Z_c > 0{,}27$, y el factor $D_b$ cuando $Z_c < 0{,}27$. Igualmente se dan para cada $p_r < 1$, la temperatura reducida de saturación y los valores de la función tabulada para vapor y líquido saturados (válidas sólo para $Z_c = 0{,}27$, como ya se comentó al respecto de la tabla del factor de compresibilidad).

En las tablas de Lee – Kesler ($\omega$), figuran tabulados los valores $(h^* - h)/RT_c$ (**Págs.. 46-47-48-49**) y de $(s^* - s)/R$ (**Págs.. 50-51-52-53**), que son ambos adimensionales. La forma de las tablas es igual a las del factor de compresibilidad; es decir, hay dos tablas de doble entrada para cada función, y se calculan las discrepancias mediante:

$$\frac{h^* - h}{RT_c} = \left(\frac{h^* - h}{RT_c}\right)^{(0)} + \omega\cdot\left(\frac{h^* - h}{RT_c}\right)^{(1)} \qquad ; \qquad \frac{s^* - s}{R} = \left(\frac{s^* - s}{R}\right)^{(0)} + \omega\cdot\left(\frac{s^* - s}{R}\right)^{(1)} \qquad (9.8) - (9.9)$$

Para el cálculo de los valores de saturación, debe seguirse el mismo método (en general, de extrapolación) explicado para el factor de compresibilidad.

## 9.2.- Fugacidad.

### 9.2.1.- Definición.

En aquellos casos en que hay que expresar equilibrios isotermos de tipo físico o químico se puede utilizar con ventaja una expresión más simple que la función de Gibbs específica $g(T, p)$. Teniendo en cuenta que $(dg)_T = v\,dp$, se puede escribir,

$$g^*(T,p) = g^*(T,p^u) + \int_{p^u}^{p} v^* dp = g^*(T,p^u) + RT\,\mathrm{Ln}\frac{p}{p^u}, \qquad (9.10)$$

siendo $p^u$ una presión de referencia. De este modo, teniendo en cuenta la definición de la discrepancia $g^D$, y utilizando (9.10) se tiene,

$$g(T,p) = g^*(T,p) + g^D(T,p) = g^*(T,p^u) + \boxed{RT\,\mathrm{Ln}\frac{p}{p^u} + g^D(T,p)}, \qquad (9.11)$$

en la que $g^*(T, p^u)$ se calculará a partir de,

$$g^*(T,p) = h^*(T,p) - Ts^*(T,p) = h_0^*(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_p^* dT - Ts_0^*(T_0,p_0) - T\left(\int_{T_0}^{T}\frac{c_p^*}{T}dT - R\,\mathrm{Ln}\frac{p}{p_0}\right), \qquad (9.12)$$

sin más que tomar $p = p_0 = p^u$ (por razones prácticas se toma para $p^u$ un valor próximo a la presión atmosférica, tal como **1 bar ó 1 ata**), de modo que viene dado por,

$$g^*(T,p^u) = h_0^*(T_0) - Ts_0^*(T_0,p^u) + \int_{T_0}^{T} c_p^* dT - T\int_{T_0}^{T}\frac{c_p^*}{T}dT, \qquad (9.13)$$

es decir, ***es sólo función de T***. El resto de los términos del tercer miembro de (9.11), que son función de $T$ y $p$ (recuadrado) se puede simplificar introduciendo una nueva función llamada ***fugacidad*** (Lewis, 1901), tal que,

$$g(T,p) = g^*(T,p^u) + RT\,\mathrm{Ln}\frac{f(T,p)}{p^u} \quad \Rightarrow \quad f \equiv p^u \exp\left(\frac{g(T,p) - g^*(T,p^u)}{RT}\right). \qquad (9.14)$$

El cálculo de $f$ puede hacerse igualando la ecuación (9.11) con la identidad (9.14), obteniéndose:

$$RT\,\mathrm{Ln}\frac{f}{p^u} = RT\,\mathrm{Ln}\frac{p}{p^u} + g^D(T,p) = RT\,\mathrm{Ln}\frac{p}{p^u} + \int_0^p (v - v^*)dp \quad \Rightarrow \quad \mathrm{Ln}\frac{f}{p} = \mathrm{Ln}\,\phi = \frac{\int_0^p (v - v^*)dp}{RT}, \qquad (9.15)$$

donde, $\phi \equiv f / p$, se conoce como ***coeficiente de fugacidad***.

La aplicación de (9.15) a un gas ideal, $g^D = 0$ (o bien $v = v^*$), muestra que $f_{\text{gas ideal}} = p$. La definición (9.14) pone de manifiesto que ***la fugacidad puede interpretarse físicamente como una presión corregida, que juega en el fluido real un papel similar al de la presión en el gas ideal.***

A partir de (9.15) se puede comprobar que,

$$\lim_{p\to 0}\mathrm{Ln}\,\phi = \lim_{p\to 0}\mathrm{Ln}\frac{f}{p} = 0. \quad \Rightarrow \quad \lim_{p\to 0}\phi = \lim_{p\to 0}\frac{f}{p} = \frac{f^*}{p} = 1. \qquad (9.16)$$

### 9.2.2.- Variación de $f(T, p)$.

Sabemos que,

$$g(T,p) - g^*(T,p) = g^D(T,p) = RT\,\mathrm{Ln}\frac{f}{p} = RT\,\mathrm{Ln}\,\phi.$$

Al derivar la expresión anterior respecto de $p$ a $T$ = **cte.** (cuarta ecuación de Gibbs, $(dg)_T = v\,dp$),

$$v - v^* = RT\frac{\partial(\mathrm{Ln}\,\phi)}{\partial p},$$

y al derivar respecto de $T$ a $p$ = **cte.** (relaciones de de Gibbs – Helmholtz, $\left.\frac{\partial(g/T)}{\partial T}\right|_p = -\frac{h}{T^2}$)

$$-\frac{h-h^*}{T^2} = R\frac{\partial(\mathrm{Ln}\,\phi)}{\partial T},$$

quedando en resumen,

$$d\,\mathrm{Ln}\,\phi = \frac{v-v^*}{RT}dp - \frac{h-h^*}{RT^2}dT = \frac{v^D}{RT}dp - \frac{h^D}{RT^2}dT, \qquad (9.17)$$

que pone de manifiesto que ***la fugacidad y el coeficiente de fugacidad dependen solamente de la ecuación de estado térmica del fluido***. De aquí se deduce inmediatamente que:

$$\left(\frac{\partial(\mathrm{Ln}\,f)}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{RT} \quad ; \quad \left(\frac{\partial(\mathrm{Ln}\,f)}{\partial T}\right)_p = -\frac{h-h^*}{RT^2}$$

Los valores de los coeficientes de fugacidad, a partir de ecuaciones generalizadas, vienen tabulados en forma análoga al factor de compresibilidad y las discrepancias. En la tabla correspondiente al $Z_c$, debe tenerse en cuenta que, ***por ser la fugacidad del líquido y del vapor en equilibrio iguales***, sólo se dan dos valores en la cabecera (temperatura reducida de saturación, y coeficiente de fugacidad del vapor o del líquido, indistintamente) en vez de los tres que figuran en las otras tablas (**Tabla 12 Págs. 38-39-40**). La corrección para $Z_c \neq 0{,}27$ se hace mediante $\phi = \phi_{\text{leída}}\ 10^{D(Zc-0{,}27)}$, debiendo tomar el factor de corrección $D_a$ cuando $Z_c > 0{,}27$, y el factor $D_b$ cuando $Z_c < 0{,}27$. Los valores tabulados son los del coeficiente de fugacidad, adimensionales por tanto.

En las tablas de Lee – Kesler ($\omega$), figuran tabulados los valores de $\log(f/p)$, adimensionales también, de la misma forma en que están tabuladas las otras funciones (**Págs. 54-55-56-57**),

$$\log\frac{f}{p} = \left(\log\frac{f}{p}\right)^{(0)} + \omega\cdot\left(\log\frac{f}{p}\right)^{(1)} \qquad (9.18)$$

Téngase en cuenta que se trata del logaritmo decimal, no del logaritmo neperiano.

### 9.2.3.- Equilibrio de fases.

La condición general de equilibrio entre dos fases 1 y 2 en un sistema de un solo componente es,

$$T^1 = T^2 \quad ; \quad p^1 = p^2 \quad ; \quad g^1 = g^2.$$

Obsérvese como la última condición puede simplificarse al introducir la función fugacidad, pues

$$g^{I} = g^{*}(T^{I}, p^{u}) + RT^{I}\,\mathrm{Ln}\frac{f^{I}}{p^{u}}. \qquad ; \qquad g^{2} = g^{*}(T^{2}, p^{u}) + RT^{2}\,\mathrm{Ln}\frac{f^{2}}{p^{u}}.$$

Al ser $T^{1} = T^{2}$, la condición queda reducida a,

$$f^{1} = f^{2} \qquad \Rightarrow \qquad \phi^{1} = \phi^{2}. \tag{9.19}$$

### 9.2.4.- Fugacidad de las fases condensadas.

Para calcular la fugacidad de las fases condensadas (líquido o sólido) a una presión que no sea la presión de saturación a la temperatura $T$, se simplifica el cálculo recordando que $v^{L}$ casi no varía con la presión, con lo cual tendremos,

$$\left(\frac{\partial(\mathrm{Ln}\, f)}{\partial p}\right)_{T} = \frac{v^{L}}{RT}. \tag{9.20}$$

Si se conoce la presión de saturación $p_{sat}(T)$ tendremos,

$$f^{Ls} = f^{Vs} = \phi^{Vs}\, p_{sat}(T).$$

Al integrar (9.20) y al ser $v^{L}$ casi constante,

$$\mathrm{Ln}\frac{f^{L}(p)}{f^{Ls}(p_{sat})} = \int_{p_{sat}}^{p}\frac{v^{L}dp}{RT} \approx \frac{v^{L}(p - p_{sat})}{RT} \qquad \Rightarrow \qquad f^{L}(T,p) = \phi^{Vs}\, p_{sat}(T)\, \exp\left(\frac{v^{L}(p - p_{sat})}{RT}\right) \tag{9.21}$$

# CUESTIONES TEMAS 8 y 9

Indusbol .com

- JC-Cu.1 Hallar $s^D(T,p)$ para un gas de ecuación térmica $pv = RT + Bp$ siendo $B = B(T)$ conocida

Aplicamos $z^D = \int_0^p \left( \left.\frac{\partial z}{\partial p}\right|_T - \left.\frac{\partial z^*}{\partial p}\right|_T \right) dp$

$$\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \longrightarrow \left.\frac{\partial s^*}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial v^*}{\partial T}\right|_p \quad \left.\frac{\partial v^*}{\partial T}\right|_p = \frac{R}{p} \quad v^* = \frac{RT}{p}$$

$$s^D = \int_0^p \left( \frac{R}{p} - \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \right) dp \qquad \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = \frac{R}{p} + B'(T)$$

$$\boxed{s^D = \int_0^p -B'(T)\, dp = -B'(T)\, p}$$

- JC-Cu.2: $z = 1 + ap$. ¿Discrepancia de exergía específica? Estado ambiente conocido $(p_0, T_0)$

$$z = 1 + ap = \frac{pv}{RT} \longrightarrow v = \frac{RT}{p} + aRT \qquad \text{Se pide } b^D = \frac{B^D}{n}(T, p, T_0, p_0)$$

$$b(T,p) = (u - u_0) - T_0(s - s_0) + p_0(v - v_0) = (h - h_0) - T_0(s - s_0) + v(p_0 - p)$$

$h - pv - h_0 + p_0 v_0$

$$b^*(T,p) = (h^* - h_0^*) - T_0(s^* - s_0^*) + v^*(p_0 - p)$$

$$b^D(T,p) = b(T,p) - b^*(T,p) = \underbrace{(h - h^*)}_{h^D} - \underbrace{(h_0 - h_0^*)}_{h_0^D} - \underbrace{T_0\left[(s - s^*) - (s_0 - s_0^*)\right]}_{T_0(s^D - s_0^D)} + (p_0 - p)(v - v^*) + (p_0 - p)v^D$$

- $h^D = \int_0^p \left( \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T - \left.\frac{\partial h^*}{\partial p}\right|_T \right) dp = 0 \;\longrightarrow\; h_0^D = 0$

2ª Gibbs. $dh = Tds + vdp$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T + \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_s = v - T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = v - T\frac{R}{p} - aRT = 0$$

$T_p h < {}^{s}_{p} < {}^{T}_{p}$ | Maxwell $-\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p$

$v = \frac{RT}{p} + aRT$

Indusbol .com

- $S^D = \int_0^P \left( \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_T - \left.\frac{\partial S^*}{\partial P}\right|_T \right) dP = \int_0^P (-aR)\,dP = -aRP$

$\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_T = -\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_P = -\frac{R}{P} - aR$ (Maxwell)  $v = \frac{RT}{P} + RaT$

$S_0^D = -aRP_0$

$\left.\frac{\partial S^*}{\partial P}\right|_T = -\left.\frac{\partial v^*}{\partial T}\right|_P = -\frac{R}{P}$

$v^* = \frac{RT}{P}$

Para $U^D$ aplicar primero $v^D = v - v^*$

- $U^D = U - U^* = \frac{RT}{P} + RaT - \frac{RT}{P} = RaT$

Por tanto: $b^D = 0 - 0 - T_0(-aRP + aRP_0) + (P_0 - P)\,RaT$

$$\boxed{b^D(T,P) = aR(P_0 - P)(T - T_0)}$$

- JC-W.3: Expansión adiab. $1\,m^3$ en recipiente inicialmente 1 MPa, 500°C hasta 100 KPa. Calcular la $T_{final}$, nº moles
El trabajo ha sido mínimo y en estado final el gas se comporta como ideal

Datos: $\omega = 0{,}15$, $C_p^* = 30\,J/mol\,K$, A 1 MPa y 500°C $Z_1^{(0)} = 0{,}82$, $Z_1^{(1)} = 0{,}08$, $S_1^D = -5\,J/mol\,K$

Estado inicial: $V_1 = 1\,m^3$, $P_1 = 1\,MPa = 10^3\,KPa$, $T_1 = 773\,K$
$Z_1^{(0)} = 0{,}82$, $Z_1^{(1)} = 0{,}08$, $S_1^D = -5\,J/mol\,K$

Estado final: $P_2 = 100\,KPa$, El gas es ideal $Z^D = 0$
$\forall z = h, s, u, g, \ldots$
$z^R = 1$

Proceso: $Q = 0$ (adiab) $W = 0$ (cond $W_{max}$)

Balance entrópico al gas

$\Delta S = S_2 - S_1 = \cancel{\sigma^{\,0}} + \frac{\sum Q}{T_i}^{\,0} = 0$, Recordar $S^D = S - S^*$

$S_2 - S_1 = \underbrace{S_2^D}_{0\ (G=I)} + S_2^* - \underbrace{S_1^D}_{-5} - S_1^* = C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1} + 5 = 0 \rightarrow \boxed{T_2 = 345{,}7\,K}$

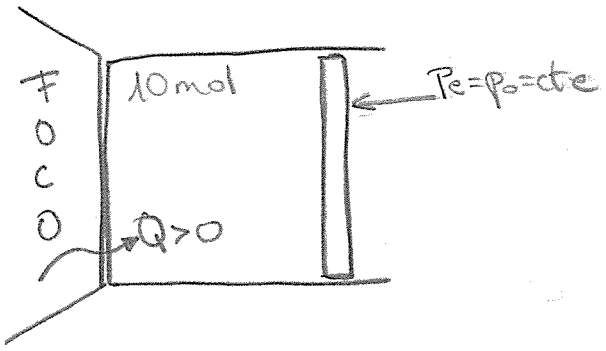
($S_2^* - S_1^*$: $G = II$)

Para mezclas $z = \frac{P\left(\frac{V}{n}\right)}{RT} = z^{(0)} + \omega z^{(1)}$ ← Datos $= 0{,}82 + 0{,}15 \cdot 0{,}08 = 0{,}832$

$$PV = znRT \longrightarrow \boxed{n = \frac{P_1 V_1}{z R T_1} = 187{,}02 \text{ mol}}$$

● JC-Cu.4: 10 mol de un gas. Inicio: $p_1 = p_0 = 1$ bar, $T_1 = 300$ K
Cilindro con émbolo $r = 0$ y $p_e = p_0$
Cilindro en contacto con foco recibiendo calor hasta que $z_2 = 0{,}9775$.
Calcular en el estado final: T, V, Q

Datos: $p_c = 2{,}5$ bar, $T_c = 300$ K, $\omega = 0$, $c_p^{*} = 30$ J/mol K




Estado inicial: $P_1 = P_0 = 1$ bar, $T_1 = 300$ K
Estado final: $z_2 = 0{,}9775$
Eq. en émbolo: Por ser $p_e = cte$ el proceso es isóbaro → $P_2 = P_0 = 1$ bar

$p_c = 2{,}5$ bar, $T_c = 300$ K, $\omega = 0$, $c_p^{*} = 30$ J/mol K

No tenemos la ec. estado térmica generalizada pero, en (2): $P_2 V_2 = n R T_2 z_2$ (*)

$z_2 = z_2^{(0)} + \omega z_2^{(1)} \Rightarrow z_2^{(0)} = 0{,}9775$ (con $\omega = 0$)

$P_r = \frac{P_2}{P_c} = \frac{1}{2{,}5} = 0{,}4$ bar

Tabla 6.2 $P_r, T_r, z^{(0)}$ → $T_r = 1{,}7 = \frac{T_2}{T_c = 300}$

$T_2 = 300 \cdot 1{,}7 = 510$ K

Aplicando (*) → $\boxed{V_2 = \frac{10 \cdot 8{,}314 \cdot 510 \cdot 0{,}9775}{10^5} = 0{,}414 \text{ m}^3}$ $\boxed{T_2 = 510 \text{ K}}$

Para calcular Q aplico 1er principio al gas

$\Delta V = Q - W \Rightarrow Q = \Delta U + p_0 \Delta V$ (W isobaro)

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + p_0 \Delta V$

$\boxed{Q = \Delta H = n \Delta h}$

$\Delta h = (h_2 - h_1) = (h_2^{0} + h_2^{*} - h_1^{0} - h_1^{*}) = (h_2^{0} - h_1^{0} + h_2^{*} - h_1^{*})$

$h_2^{0} - h_1^{0}$ ??

$\Delta h = \int c_p^{*} dT = 30 (T_2 - T_1) =$ (GIdeal)

$= 30(510 - 300) = 6{,}3 \text{ kJ/mol}$

$h_2^D - h_1^D = ??$ $\begin{cases} P_r = 0.4 = P_{r_1} = P_{r_2} \text{ (ISÓBARO)} \\ T_{r_1} = \frac{T_1}{T_c} = 1 \\ T_{r_2} = \frac{T_2}{T_c} = \frac{510}{300} = 1,7 \end{cases}$

$$-\left(\frac{H-H^*}{RT_c}\right) = -\left(\frac{H-H^*}{RT_c}\right)^{(0)} - \omega\left(\frac{H-H^*}{RT_c}\right)^{(1)}$$

$\omega$ → 1 ≡ 0,455 ; 2 ≡ 0,153

$$\downarrow 1/n$$

Valor de tablas

$$-\frac{h_1^D}{RT_c} = -\left(\frac{h_1-h_1^*}{RT_c}\right)^{(0)} = 0,455 \rightarrow h_1^D = -0,455\,RT_c = -1134,86\ J/mol$$

$P_r = 0,4$, $T_{r_1} = 1$ | Tabla 6.4

$$-\frac{h_2^D}{RT_c} = -\left(\frac{h_2-h_2^*}{RT_c}\right) = +0,153 \rightarrow h_2^D = +0,153(-8,314\cdot 300) = -381,6126\ J/mol$$

$P_r = 0,4$, $T_{r_2} = 1,7$

$$\Rightarrow h_2^D - h_1^D = 753,2474 \longrightarrow \Delta h = h_2^D - h_1^D + 6300 = 7,053\ KJ/mol$$

$$\boxed{Q = \Delta H = n\Delta h = 70,53\ KJ}$$

● JC-6.5 : Fluido a $T_1 = 427,5K$, $p_1 = p_0 = 1bar$ calcular exergía específica

Datos: $P_c = 7,5$ bar, $T_c = 570K$, $\omega = 0$, $c_p^* = 35\ J/mol\,K$, $T_0 = 285K$

Estado de ref. → ambiente

$$b_1 - \cancel{b_0} = \underbrace{(u_1-u_0) - T_0(s_1-s_0) + p_0(v_1-v_0)}_{h-h_0} = (h_1-h_0) - T_0(s_1-s_0) =$$

$$= \left(h_1^D + h_1^* - h_0^D - h_0^*\right) - T_0\left(s_1^D + s_1^* - s_0^D - s_0^*\right)$$

$\Delta h^* = c_p^*(T_1-T_0)$ (GI) ; $\Delta s^* = c_p \ln\frac{T_1}{T_0} - R\ln\frac{P_1}{P_0}$ (GI)

Nos falta $\begin{cases} h_1^D - h_0^D \\ S_1^D - S_0^D \end{cases}$ → Por ser $w=0$ → $Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = Z^{(0)}$

Para tablas $P_r = \frac{1}{2,5} = 0,4$; $T_r = \frac{427,5}{570} = 0,75$

$$\frac{-h_1^D}{RT_c} = -\left(\frac{h-h^*}{RT_c}\right)^{(0)} = 4,679 \longrightarrow h_1^D = -4,679 \cdot RT_c$$

(TABLAS)

$$-\frac{S_1^D}{R} = -\left(\frac{S-S^*}{R}\right)^{(0)} = 5,248 \longrightarrow S_1^D = -5,248 \cdot R$$

$$-\frac{h_0^D}{RT_c} = -\left(\frac{h_0-h_0^*}{RT_c}\right)^{(0)} = 5,44 \longrightarrow h_0^D = -5,44 \cdot RT_c$$

$P_{r_0} = \frac{P_0}{P_c} = 0,4$; $T_{r_0} = \frac{T_0}{T_c} = \frac{285}{570} = 0,5$

$$-\frac{S_0^D}{R} = -\left(\frac{S-S^*}{R}\right)^{(0)} = 6,479 \longrightarrow S_0^D = -6,479\,R$$

Por tanto:

$$b_1 = \underbrace{(h_1^D - h_0^D}_{0,761RT_c} + \underbrace{h_1^* - h_0^*}_{3S(T_1-T_0)}) - T_0\left(\underbrace{S_1^D - S_0^D}_{1,231R} + \underbrace{S_1^* - S_0^*}_{3S\ln\frac{T_1}{T_0} - R\ln\frac{P_1}{P_0}}\right) = 1,632\ KJ/mol$$

- JC-Co.M: Calcular el W específico para llevar isóbara y reversiblemente una sustancia de 1: 533,68 K, 4,54 bar al estado final 2: 571,8 K, 4,54 bar y la discrepancia del volumen en 2.

Datos: $P_c = 45,4$ bar, $T_c = 190,6$ K, $\omega = 0,008$. En 1 = Gas ideal

El proceso es isóbaro ⇒ $P = cte$

$$W = \int_1^2 P\,dV = P(V_2 - V_1);\quad \frac{W}{n} = P(v_2 - v_1).$$

Calculamos $v$ con la ec. térmica generalizada $\{PV = nRTZ$

En estado (1): $Z = 1$ por G.I $\rightarrow V_1 = \frac{RT_1}{P_1} = 9{,}77 \cdot 10^{-3}$

En estado (2): $Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0{,}02789352$

$P_{r2} = \frac{P_2}{P_c} = 0{,}1$ $\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\}$ Tablas $\rightarrow Z^{(0)} = 0{,}029$

$T_{r2} = \frac{T_2}{T_c} = 0{,}3$ $\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\}$ Tablas $\rightarrow Z^{(1)} = -0{,}0081$

$\rightarrow \Delta V = -9{,}74 \cdot 10^{-3}$

$$V_2 = \frac{RT_2 Z}{P_2} = 3{,}02987 \cdot 10^{-5}$$

$$\boxed{\frac{W}{n} = P \Delta V = -442{,}2 \text{ J/mol}}$$

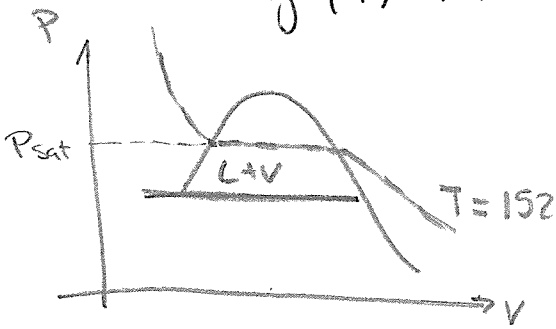
$$\boxed{V_2^D = V_2 - V_2^* = 3{,}02987 \cdot 10^{-5} - \frac{RT_2}{P_2} = -1{,}0169 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$$

- Cu.7-x: Calcular la masa, la presión y el título de un fluido almacenado en un depósito de $1{,}5\ m^3$ sabiendo que se encuentra a 152K, 30% líquido en vol.

Datos: $M = 16$ g/mol, $P_c = 46$ bar, $T_c = 190$ K, $\omega = 0$

Utilizar tablas Lee-Kesler y: $\ln P_r = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r)$

Siendo $\begin{cases} f^{(0)}(T_r) = 5{,}92714 - \frac{6{,}09648}{T_r} - 1{,}28862 \ln(T_r) + 0{,}169347 (T_r)^6 \\ f^{(1)}(T_r) = 15{,}2518 - \frac{15{,}6875}{T_r} - 13{,}4721 \ln(T_r) + 0{,}43577 (T_r)^6 \end{cases}$




$V = 1{,}5\ m^3 \rightarrow V_L = 0{,}3 \cdot 1{,}5 = 0{,}45\ m^3$

$T_r = \frac{152}{190} = 0{,}8 \rightarrow V_V = 1{,}05\ m^3$

tc Lee Kesler

$$\ln(P_{r,sat}(T_r = 0{,}8)) = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r)$$

$$\ln(P_{r,sat}(T_r = 0{,}8)) = -1{,}3615$$

$$P_{r,sat}(T_r = 0{,}8) = 0{,}2563$$

$$\boxed{P_{sat} = P_r \cdot P_c = 11{,}78 \text{ bar}}$$

Indusbol .com

① $m = nM = (n^V + n^L)M$

② $x^V = \frac{n^V}{n^L + n^V}$

③ Ec. térmico generalizada:

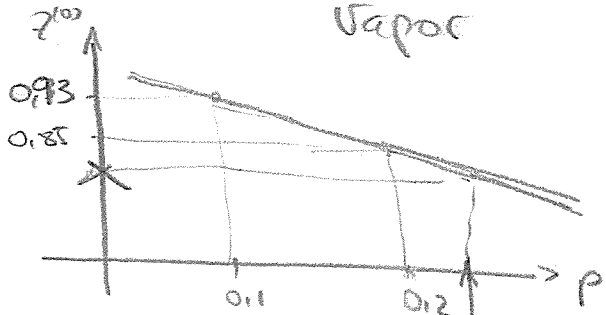
$P_{sat} \cdot V^V = n^V Z^{V,sat} RT$

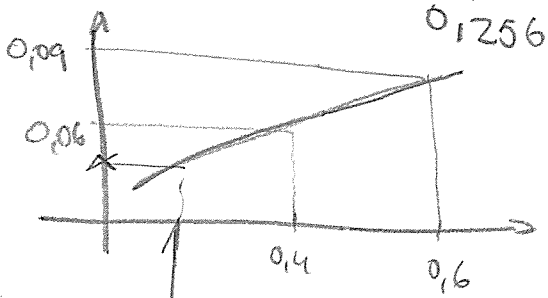
$P_{sat} \cdot V^L = n^L Z^{L,sat} RT$

$Z = Z^{(0)}$ por ser $\omega = 0$ | $T_r = 0,8$ | $P_r = 0,2563$

Las tablas para $Z^{(0)}$ tenemos datos para $T_r = 0,8$ pero no para $P_r = 0,2563$ → Interpolar

| | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | |
|---|---|---|---|---|---|
| $T_r = 0,8$ | 0,9319 | 0,8539 | 0,0661 | 0,0985 | líquido |
| | vapor | | | | |




$\frac{X - X_1}{X_2 - X_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1}$

$\frac{X - 0,1}{0,2 - 0,1} = \frac{y - 0,93}{0,85 - 0,93}$ , $X = 0,2563$ →

→ $y = 0,809 = Z^V_{sat}$

$\frac{X - 0,4}{0,6 - 0,4} = \frac{y - 0,0661}{0,0985 - 0,0661}$ , $X = 0,2563$

$Z^L_{sat} = 0,0428$

$n^V = 1194 \text{ mol}$

$n^L = 9790 \text{ mol}$ ⟷ $M$, $x_v$ sustituyendo

JC
Ingeniería, Arquitectura,
Formación Técnica.

Indusbol.com

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Termodinámica I

# TERMODINÁMICA (I)

## *Primer y Segundo Principios aplicados a sistemas cerrados*

## *(Modelo de gas ideal)*

**Oscar Sanz.**

# (TEMAS 2, 3 y 4) PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA.

**CU_.1.- (Ex. 06 – 03)**

Para un sistema simple homogéneo monocomponente, obtener la relación entre los coeficientes calóricos $c_p = f_1(c_v, \alpha, \ell_\theta)$ y $\lambda_\theta = f_2(k_T, \ell_\theta)$.

**CU_.2.- (Ex. 02 – 02)**

Demostrar la relación $\beta = \alpha/(p\,\kappa_T)$ para un sistema simple homogéneo monocomponente.

**CU_.3.- (Ex. 02 – 01)**

Una sistema simple homogéneo monocomponente posee un coeficiente de expansión isóbaro dado por, $\alpha = 3aT^3/v$, y un coeficiente de compresibilidad isotermo, $\kappa_T = b/v$. Calcular su ecuación de estado térmica a falta de una constante.

**CU_.4.- (Ex. 06 – 01)**

Cierto fluido tiene un coeficiente de dilatación isóbaro de **0,004 $K^{-1}$**, y un coeficiente de compresibilidad isotermo de **0,8 $bar^{-1}$**, ambos constantes en el intervalo de interés. Se enfría un depósito ***rígido*** totalmente lleno de dicho fluido, y se observa que la presión baja de **2 bar** a **178 kPa**. Hallar la variación de temperatura del fluido en **K**.

**CU_.5.- (Ex. 02 – 03)**

Un sistema está formado por un cilindro diatérmano dotado de un émbolo, con un rozamiento constante equivalente a una presión de **0,1 bar**, y que contiene **10 mol** de un gas ideal a **10 bar** y **300 K**. El ambiente exterior está a **300 K** y **1 bar**. Se realiza una expansión cuasiestática hasta una presión final del gas de **230 kPa**. Calcular el trabajo realizado y el calor recibido por el gas. Despreciar la capacidad calorífica de todos los sólidos.

**CU_.6.- (Ex. 09 – 02)**

Calcular la proyección sobre el plano $p - V$ de la línea de estados de un proceso de expansión adiabática, cuasiestática, con rozamiento constante, equivalente a una presión sobre el émbolo de valor $r$, sin otro tipo de trabajos que no sean el ligado a la variación de volumen. Considérese al fluido como un gas ideal.

**CU_.7.- (Ex. 09 – 02)**

Un gas ideal de $\gamma = 1{,}4$, inicialmente a **20 bar** y **650 K**, realiza una expansión politrópica de $k = 1{,}5$ con un rozamiento constante equivalente a una presión de **20 kPa**, hasta llegar a una presión final de **200 kPa**. Hallar el calor específico intercambiado por el sistema.

**CU_.8.- (Ex. 02 – 2001)**

Una máquina térmica opera reversiblemente intercambiando calor con tres cuerpos rígidos de igual capacidad calorífica $C = 10$ **kJ/K**, que a su vez no intercambian calor más que con la máquina. Las temperaturas iniciales de los cuerpos son **400 K**, **600 K** y **1260 K** respectivamente. Hallar el máximo trabajo que se puede obtener del sistema.

**CU_.9.- (Ex. 06 – 2001)**

Se tienen dos cuerpos rígidos y adiabáticos de igual capacidad calorífica $C = 10$ **J/K**, inicialmente a **300 K** y **676 K**, respectivamente. Se hace funcionar entre ellos una máquina biterma hasta igualarse las temperaturas. Hallar la temperatura final de los cuerpos, sabiendo que en el conjunto la generación entrópica es $\sigma = 1$ **J/K**.

**CU_.10.- (Ex. 06 – 2010)**

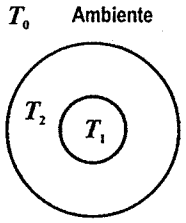
Una máquina biterma funciona entre un foco caliente a $T_{F1} = 773$ **K** y otro frío a $T_{F2} = 300$ **K**. La parte de la máquina en contacto con el foco caliente está a $T_{M1} = 690$ **K**, y la que está en contacto con el frío, a $T_{M2} = 305$ **K**. En un número entero de ciclos, la máquina produce un trabajo $W_M = 120$ **kJ** e intercambia un calor $Q_2 = -100$ **kJ** (vistos desde la máquina) con el foco frío. La temperatura del ambiente es **298 K**.

a) Calcular la destrucción exergética debido a las irreversibilidades internas de la máquina y la destrucción exergética del universo.

b) Si la máquina funcionase endorreversiblemente, con iguales temperaturas y $Q_2$ que en el caso anterior, calcular el trabajo que produciría la máquina y la destrucción exergética en el universo.

**CU_.11.- (Ex. 06 – 2011)**

Un foco esférico está contenido íntegramente dentro de otro, en un ambiente a $T_0 = 300$ **K**. La temperatura del foco interior es $T_1 = 500$ **K** y la del exterior $T_2 = 400$ **K**. Durante un cierto intervalo de tiempo, intercambian calor entre sí y con el ambiente, de forma que el calor visto desde el foco 1 tiene un valor $Q_1 = -1$ **kJ** y el que recibe el ambiente es **3 kJ**. Calcular el incremento de entropía del sistema formado por los focos 1 y 2, la generación entrópica en ese sistema y la destrucción exergética en el universo.




**CU_.12.- (Ex. 02 – 2010)**

Un cilindro rígido adiabático está separado en dos cámaras A y B por un émbolo adiabático que puede deslizar sin rozamiento. En la cámara A hay un gas ideal de $c_{p,A} = 30$ **J/mol K**, ocupando inicialmente un volumen $V_{A1} = 0{,}03$ **m**$^3$ a **100 °C** y **2 bar**. En la cámara B hay otro gas ideal de $c_{p,B} = 40$ **J/mol K**, ocupando inicialmente un volumen $V_{B1} = 0{,}05$ **m**$^3$ a **0 °C**.

Desde el estado inicial de equilibrio, se aplica lentamente un trabajo a la cámara A, mediante un agitador, hasta llegar a $V_{A2} = 0{,}04$ **m**$^3$. Calcular el trabajo intercambiado por la cámara B, el trabajo aplicado por medio del agitador y la variación de entropía del conjunto.

**CU_.13.- (Ex. 09 – 2010)**

Para mantener una habitación a **20 °C** se dispone de una bomba de calor reversible que opera entre dicha habitación y el exterior a **0 °C**. Si se estima que las pérdidas por aislamiento imperfecto de la habitación son de **10000 kcal/h**, se pide:

a) Calcular la potencia que consume la bomba de calor.

b) Calcular la relación entre dicha potencia y la que se consumiría para mantener la temperatura de la habitación constante mediante calentadores de resistencia eléctrica.

CARNOT SAYS: $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{-T_c}{T_1}$

**CU_.14.- (Ex. 02 – 2007)**

Una máquina de Carnot M1 toma calor de un foco a **500 K**, y cede calor a la temperatura constante $T_3$ a una máquina M2, que a su vez cede calor a **un mol** de gas ideal, de $c_v$ = **21 J/mol K**, contenido en un cilindro dotado de un émbolo sin rozamiento. Dicho cilindro intercambia calor exclusivamente con M2. Por la cara exterior de su émbolo actúa únicamente la presión ambiente.

Si la temperatura del gas ideal ha variado de **200 K** a **230 K**, el foco ha disminuido su entropía en una cantidad de **4 J/K** y el rendimiento medio de M2 ha resultado ser el **50%**, calcular $T_3$, y los trabajos producidos y calores intercambiados por cada máquina.

**CU_.15.- (Ex. 09 – 2006)**

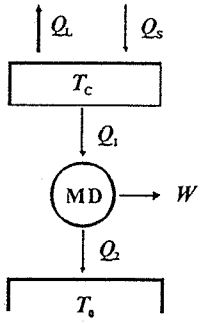
Un colector rígido de una central solar recibe un aporte de calor del sol de $\dot{Q}_S$ = **350 kW** y tiene unas pérdidas de calor al exterior que dependen de su temperatura $T_C$ en la forma $\dot{Q}_L = a + b\ T_C$. El colector actúa como foco caliente de una máquina térmica directa, que tiene como foco frío el ambiente a $T_0$ = **20 °C**.

Sabiendo que el rendimiento térmico de la máquina es siempre la mitad del que tendría la máquina de Carnot entre las mismas temperaturas, calcular la potencia calorífica que debe tomar la máquina del colector, $\dot{Q}_1$, para desarrollar la potencia máxima, y la temperatura a la que se encuentra el colector en dichas condiciones.

Datos: $a$ = **100 kW**; $b$ = **0,4 kW/K**.

Cond $W_{max}(T_c) \Rightarrow \frac{dW}{dT_c} = 0$

Cuando hay Tvariable



**CU_.16.- (Ex. 02 – 2002)**

Un cilindro de paredes adiabáticas y émbolo adiabático sin rozamiento está dividido por medio de un tabique fijo y diatérmano en dos cámaras A y B, cada una de las cuales contiene un mol del mismo gas ideal, de $c_v$ = **21 J/mol K** a **10 bar** y **500 K**. Se desplaza muy lentamente el émbolo hasta que el volumen de la cámara B se hace 37 veces el inicial. Se pide calcular:

1. Temperatura final del gas.
2. Presión final del gas en la cámara A y en la cámara B.
3. Calor intercambiado entre los gases de ambas cámaras.
4. Trabajo realizado por el gas de la cámara B.

**CU_.17.- (Ex. 02 – 2004)**

Un cilindro adiabático de sección **0,09 m²** contiene un gas ideal de $c_v$ = **21 J/mol K**, inicialmente a **300 K** y ocupando un volumen **0,03 m³**. El cilindro está dotado de un émbolo adiabático que puede deslizar sin rozamiento, sobre cuya cara exterior actúan un muelle de constante elástica $k$ = **2500 N/m** y la presión atmosférica de **1 bar**. En la posición inicial, el muelle no realiza ninguna fuerza sobre el émbolo. Mediante un dispositivo interno de volumen despreciable, se aporta calor al gas hasta un volumen $V_2 = 1{,}26\ V_1$. Se pide calcular:

1. La elongación del muelle en el estado de equilibrio final.
2. Presión y temperatura del gas en el estado de equilibrio final.
3. El trabajo realizado por el gas en el proceso.
4. El calor comunicado al gas mediante el dispositivo interno de volumen despreciable.

**CU_.18.- (Ex. 09 – 2010)**

Un cilindro rígido adiabático está separado en dos cámaras A y B por un émbolo adiabático que puede deslizar sin rozamiento. En la cámara A hay un gas ideal de $c_{p,A}$ = **21 J/mol K**, ocupando inicialmente un volumen $V_{A1}$ = **0,03 m³** a **100 °C** y **2 bar**. En la cámara B hay otro gas ideal de $c_{v,B}$ = **32 J/mol K**, ocupando inicialmente un volumen $V_{B1}$ = **0,05 m³** a **0 °C**.

Partiendo de dicho estado inicial de equilibrio, se conecta una resistencia eléctrica de volumen y capacidad calorífica despreciables, situada en el interior de la cámara A, a una batería. El émbolo se desplaza entonces lentamente hasta que el volumen de la cámara A es $V_{A2}$ = **0,04 m³**. Calcúlese el trabajo intercambiado por la cámara B, el trabajo eléctrico suministrado por la batería y la variación de entropía del conjunto.

**CU_.19.- (Ex. 09 – 2003)**

Una máquina térmica reversible funciona entre el ambiente a **300 K** y un cilindro dotado de un émbolo horizontal de masa **100 kg**, que desliza sin rozamiento. Inicialmente en el cilindro hay **100 mol** de un gas ideal de $c_p$ = 7,5 $R$ a **300 K**. La sección del cilindro es **0,1 m²**. Calcular el trabajo a suministrar a la máquina para elevar el émbolo **1 m**.

El cilindro es adiabático, salvo en la zona superficial en contacto térmico con la máquina. Se desprecia la capacidad calorífica de los elementos metálicos. La presión en la cara exterior del émbolo es la ambiente $p_0$ = **1 bar**.

**CU_.20.- (Ex. 02 – 2011)**

Se pone a funcionar una máquina biterma M entre dos cuerpos rígidos 1 y 2 de igual capacidad calorífica a volumen constante $C = 1$ **kJ/K** , y se le aporta **2 kJ** de trabajo. Durante el proceso, se incrementa la exergía del conjunto máquina + cuerpos en **1,4 kJ**. La temperatura inicial de los cuerpos es $T_0 = 298$ K, igual a la del ambiente. Calcular $\Delta U_{1+2+M}$ del conjunto, $\Delta S_{1+2+M}$ del conjunto, $\sigma$ del proceso, $\Delta U_1$, $\Delta U_2$ y $\Delta U_M$.

Balance exergético

**CU_.21.- (Ex. 07 – 2011)**

Se tienen dos depósitos A y B de igual volumen, conectados por un conducto de volumen despreciable, dotado de una válvula inicialmente cerrada. En A hay inicialmente $n = 10$ **mol** de un gas ideal de $c_v = 21$ **J/mol K** a $p_1 = 1$ **bar** y $T_1 = 500$ **K**, y en B se ha hecho el vacío. El ambiente se encuentra a presión $p_0 = 1$**bar** y temperatura $T_0 = 300$**K**. Se abre la válvula y se alcanza el equilibrio, siendo el proceso adiabático. Tomando el estado ambiente como referencia para la energía interna y la entropía, calcular para el sistema formado por los dos depósitos y el conducto:

a) energía interna, entropía y exergía iniciales.
b) energía interna, entropía y exergía finales.

Despréciense las capacidades caloríficas de los elementos sólidos del sistema.

**CU_.22.- (Ex. 09 – 09)**

De un gas ideal se conoce su $c_v = a + bT$. $f(T,v)$

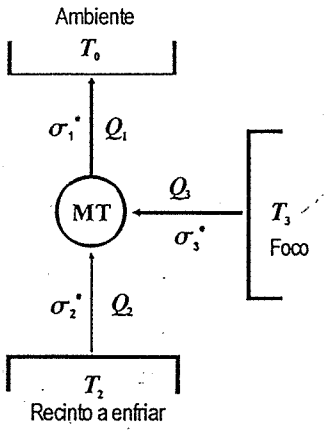
a) Obtener la ecuación de la línea de estados de un proceso adiabático reversible de dicho gas en el diagrama $T - v$.
b) Calcular la variación de exergía y el trabajo realizado por **50 mol** del gas cuando se expansionan según un proceso adiabático reversible desde $V_1 = 0{,}2$ **m**$^3$ y $p_1 = 10$ **bar** hasta $T_2 = 350$ **K**.

Balance exergético

Datos: $a = 30$ **J/mol K** ; $b = 0{,}005$ **J/mol K**$^2$. Estado ambiente: $T_0 = 300$ **K** , $p_0 = 1$ **bar**.

**CU_.23.- (Ex. 02 – 09)**

Se tiene una máquina triterma frigorífica cuyo esquema es el de la figura. Para hacerla funcionar, se dispone de un foco a $T_3 = 360$ **K**. La temperatura del foco frío es $T_2 = 273$ **K** y la del ambiente $T_0 = 300$ **K**. El funcionamiento de la máquina es internamente reversible, pero el intercambio de calor de la misma con los focos es irreversible. Al extraer un calor $Q_2 = 10$ **kJ** del foco frío, se han producido unas generaciones entrópicas externas de valor $\sigma_1^e = 0{,}5$ **J/K**, $\sigma_2^e = 0{,}3$ **J/K** y $\sigma_3^e = 0{,}6$ **J/K**.




a) Se pide calcular el calor $Q_3$ intercambiado con el foco a $T_3$, y el intercambiado con el ambiente (vistos ambos desde la máquina), así como la eficiencia de la máquina triterma.
b) Determínese la variación de exergía del foco a $T_3$ y del foco frío, y la destrucción exergética total en el sistema conjunto.

**CU_.24.- (Ex. 06 – 09)**

Se tiene un cuerpo rígido de capacidad calorífica $C = 100$ **J/K** inicialmente a la temperatura ambiente $T_0 = 300$ **K**. Se utiliza una bomba de calor funcionando entre el ambiente y el cuerpo rígido para calentar éste. Cuando el cuerpo alcanza $T_2 = 500$ **K** se para el proceso. La máquina ha consumido un trabajo un **20%** superior al que habría necesitado si el proceso hubiera sido reversible. Se pide el trabajo consumido por la máquina, la eficiencia media de la misma y la destrucción exergética en el universo en el proceso.

**CU_.25.- (Ex. 06 – 09)**

Un mol de gas ideal de $c_v = 3R/2$ está contenido en un cilindro provisto de un émbolo. El gas está inicialmente a $T_1 = 298$ **K**, $p_1 = 1$ **bar**, iguales a las condiciones ambiente.

a) Calcular el trabajo realizado por el sistema cilindro – émbolo – gas en el caso de que realice un proceso reversible y adiabático, siendo $V_2 = 2V_1$.
b) Suponiendo que la presión exterior al sistema siguiese la ley, $P_e = a/V^{5/3}$, con $a = 210$ **Pa m**$^5$, y que el sistema produjese un trabajo de **1500 J**, calcular el volumen final del sistema.
c) Suponiendo la misma ley de variación de $P_e$ que en el apartado anterior, el mismo trabajo producido y que el proceso finalizase a $T_2 = 200$ **K**, calcular la variación de exergía del gas en el proceso.

**CU_.26.- (Ex. 09 – 08)**

Un cuerpo rígido de masa **M = 1kg** y $C = 100$ **J/K** que se encuentra inicialmente a la temperatura ambiente $T_0 = 300$ **K**, se mueve en un plano horizontal con velocidad $c_1 = 10$ **m/s** hacia otro cuerpo rígido idéntico al primero, a la misma temperatura y en reposo. Tiene lugar un choque inelástico, en el que ambos cuerpos quedan adheridos, desplazándose solidariamente tras el choque a velocidad $c_2$. Suponiendo que ambos cuerpos quedan en equilibrio térmico entre sí, y que son despreciables la transmisión de calor al ambiente y la deformación de los cuerpos, hallar la temperatura final de los mismos, la variación de entropía del universo en el proceso y las exergías totales inicial y final del conjunto de ambos cuerpos.

Se recuerda que en el choque se conserva la cantidad de movimiento.

**CU_.27.- (Ex. 02 – 06)**

Una máquina térmica reversible trabaja entre dos cuerpos rígidos de capacidad calórica $C = 10$ **kJ/K**, inicialmente a **600 K** y **350 K** respectivamente.

a) Calcular el máximo trabajo que puede suministrar la máquina, la temperatura final de los cuerpos y el rendimiento térmico global de la máquina en el proceso.
b) Calcular el trabajo máximo que podría producir una máquina triterma que operase entre los dos cuerpos del apartado anterior en su estado inicial y el ambiente a $T_0 = 300$ **K**, así como la variación de exergía de cada cuerpo en dicho proceso.

**CU_.28.- (Ex. 09 – 07)**

a) Demostrar que en un proceso politrópico reversible de un gas ideal, con exponente politrópico **k**,

$$\delta Q = \mathrm{V}\frac{c_v}{R}\left(1-\frac{\gamma}{\mathrm{k}}\right)dp.$$

b) Basándose en el resultado anterior, hallar $dS$ en dicho proceso en términos de $dp$.

**PROB_.29.- (Ex. 09 – 08)**

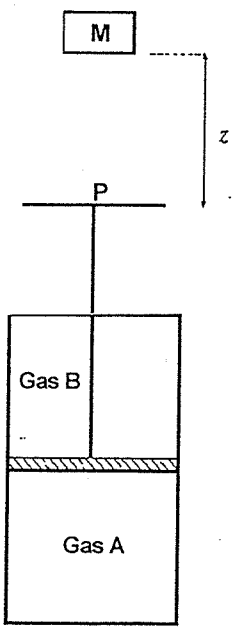
El depósito adiabático y rígido de la figura, de sección interna **0,1 m²**, está dividido en dos cámaras A y B por un émbolo diatérmano de masa, espesor, capacidad calorífica y rozamiento despreciables. En cada cámara hay $n = 2$ **mol** de un gas ideal de $c_v = 21$ **J/mol K**, inicialmente a $p_1 = 1$ **bar** y $T_1 = 300$ **K**. El émbolo tiene un vástago rígido sin rozamiento que sale al exterior, y está unido a la plataforma P.

Desde una cierta altura $z$ medida desde P, se deja caer una masa $\mathbf{M = 100\ kg}$ sobre P. Al alcanzarse un nuevo equilibrio, la presión en A resulta ser $p_{A2} = 120500$ **Pa**.

Despreciando las capacidades caloríficas de todos los elementos sólidos, así como sus deformaciones, y el calor intercambiado con el ambiente, hallar:

1. Presión final en B, $p_{B2}$ (Pa).
2. Temperatura final del gas $T_2$ (K).
3. Volumen final de la cámara A, $V_{A2}$ ($m^3$).
4. Altura $z$ (m).
5. Generación entrópica interna del depósito en el proceso (J/K).
6. Variación de exergía $\Delta B_{A+B}$ del depósito (J), razonando su signo.

Condiciones ambiente: $T_0 = 300$ **K** , $p_0 = 1$ **bar**.



**PROB_.30.- (Ex. 06 – 05)**

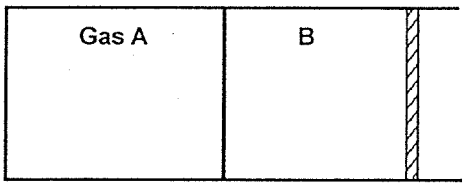
El cilindro de la figura es adiabático (lo mismo que el émbolo), y contiene una pared diatérmana interior que lo divide en dos cámaras iguales, cada una de volumen $V = 0{,}5\ \mathbf{m^3}$. La cámara A contiene **60 mol** de un gas ideal a $T_1 = 373\ \mathbf{K}$, y en la cámara B se ha hecho el vacío.

1. Inmovilizando el émbolo, se produce una perforación en la pared intermedia. Determinar $p_2$ y $T_2$ del gas en el equilibrio final, y la destrucción exergética en el universo en dicho proceso.

2. A partir del estado final del proceso anterior, se empuja lentamente el émbolo, supuesto sin rozamiento, hasta que el gas queda confinado de nuevo en la cámara A. Determinar el trabajo útil recibido por el sistema en este proceso.

3. Establecer (no hace falta resolverla) la ecuación diferencial que permite calcular la temperatura final del proceso descrito en el apartado 2), suponiendo ahora que el pistón se mueve con un rozamiento cuya presión equivalente es $r = 0{,}2\ \mathbf{bar}$.

Las condiciones del ambiente son: $T_0 = 298\ \mathbf{K}$ , $p_0 = 1\ \mathbf{bar}$. Tómese para el gas $c_p^* = 7R/2$.




**PROB_.31.- (Ex. 06 – 07)**

Un cilindro horizontal está dotado de un émbolo que desliza con fricción, estando provisto el conjunto de un aislamiento térmico defectuoso, que permite un cierto intercambio de calor con el entorno. El cilindro contiene **1 kg** de aire, que suponemos se comporta como un gas ideal, y que se encuentra inicialmente a la presión y temperatura ambientes $t_1 = t_0 = 15\ ^\circ\mathbf{C}$ y $p_1 = p_0 = 1\ \mathbf{bar}$ (estado 1).

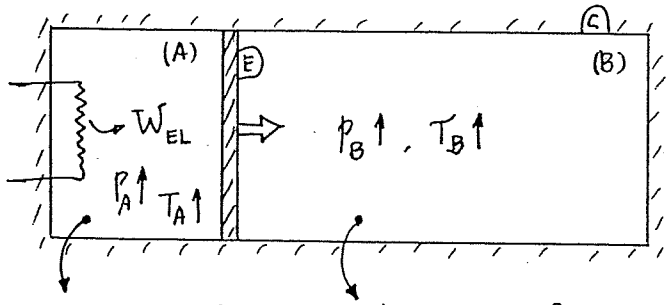
Se comprime lentamente el aire, hasta que alcanza una presión $p_2 = 6\ \mathbf{bar}$, instante en el cual la temperatura es $t_2 = 120\ ^\circ\mathbf{C}$. Durante este proceso admitimos que el aire evoluciona según una transformación politrópica $PV^k = \mathbf{Cte.}$, y que la presión equivalente al rozamiento del émbolo es $r = 0{,}1\ \mathbf{bar}$. Determinar:

1. El valor del exponente politrópico **k**.
2. El calor disipado al entorno en el proceso 1 – 2.
3. La destrucción exergética en el universo en dicho proceso.

Datos adicionales:

- Tómese para el aire $c_v = 20\ \mathbf{J/mol\ K}$.
- Masa molecular media: **28,8 g/mol**.
- Se desprecia la capacidad calorífica de los componentes sólidos del sistema.

**CUESTIÓN ; Ex. 09/2010** Cuestión 18




$V_{A1} = 0,03\ m^3$ $V_{B1} = 0,05\ m^3$

$T_{A1} = 373,15\ K$ $T_{B1} = 273,15\ k$

$p_{A1} = 200\ kPa$ $p_{B1}$ ?

a) Cilindro y émbolo adiabáticos, sin rozamiento ($r=0$)

b) Gases ideales :

$C^*_{p_A} = 21 \frac{J}{mol\,k}$ ; $C^*_{v_B} = 32 \frac{J}{mol\,k}$

c) Comunicamos $W_{EL} < 0$ al gas (A), hasta $V_{A2} = 0,04\ m^3$, estado de equilibrio termodinámico = ②. El desplazamiento del émbolo es lento

$0,04\ m^3$

**1** Cálculo del estado de equilibrio final ② ; $p_{A2}$, $p_{B2}$, $V_{A2}$, $V_{B2}$, $T_{A2}$, $T_{B2}$

1a) Del equilibrio mecánico Ⓔ inicial ; $p_{B1} = p_{A1} = p_1 = 200\ kPa$

1b) " " " " final ; $p_{B2} = p_{A2} = p_2$ ?

1c) Ec. estado a cada gas ;

$0,04\ m^3$

$p_2 V_{A2} = n_A R T_{A2}$ (1) $\qquad p_2 V_{B2} = n_B R T_{B2}$ (2)

donde $n_A = \frac{p_1 V_{A1}}{R T_{A1}} = 1,934\ mol$ ; $n_B = \frac{p_1 V_{B1}}{R T_{B1}} = 4,403\ mol$

1d) Ligadura ; $\underbrace{V_{A2}}_{0,04\ m^3} + V_{B2} = V_{A1} + V_{B1} = 0,08\ m^3 \Rightarrow V_{B2} = V_{A2} = V_2 = 0,04\ m^3$

1e) Compresión adiabática, cuasi estática, sin irreversibilidades internas en el gas B, $\sigma_B = 0$, luego el balance entrópico al gas B asegura que ;

$\Delta S_B = 0 \xrightarrow{\text{Gas ideal}} T_{B2}/T_{B1} = \left\{ V_{B1}/V_{B2} \right\}^{\frac{R}{C^*_{v_B}}} \rightsquigarrow T_{B2} = 289,45\ k$

1f) Con $T_{B2}$, de ec. (2) ; $p_2 = \frac{n_B R T_{B2}}{V_{B2}} \rightsquigarrow p_2 = 264,894\ kPa$

1g) Con $p_2$, de ec. (1) ; $T_{A2} = \frac{p_2 V_{A2}}{n_A R} \rightsquigarrow T_{A2} = 658,97\ k$

**2** Cálculo del $W_B = (W_V)_B$.

1er PPIO al gas B: $W_B = \cancel{Q_B}^{0} - \Delta U_B = -n_B \overset{*}{C_{V_B}} (T_{B2} - T_{B1}) = \underline{-2,297\ kJ}$

**3** Cálculo del $W_{EL}$.

1er PPIO al Sist. Compuesto (A+B+E+C):

$$W_{EL} = \cancel{Q_{sist}}^{0} - \{ \Delta U_A + \Delta U_B + \cancel{\Delta U_E}^{0} + \cancel{\Delta U_C}^{0} + \cancel{\Delta E_{m,sist}}^{\simeq 0} \} = -\Delta U_A + W_B =$$

(Sól. rígidos, adiabáticos)

$$= -n_A (\overset{*}{C_{p_A}} - R)(T_{A2} - T_{A1}) + W_B = \underline{-9,309\ kJ}$$

**4** Cálculo de $\Delta S_{conj}$.

Balance entrópico al Sist. Compuesto (A+B+E+C);

$$\sigma_{conj} + \sum_i \cancel{\frac{Q_i^{ex}}{T_i}}^{0\ (\text{Aislado térmic.})} = \Delta S_{conj} = \Delta S_A + \cancel{\Delta S_B}^{=0\ (S_B = cte)} + \cancel{\Delta S_E}^{0} + \cancel{\Delta S_C}^{0}$$

(sólidos adiabáticos)

$$\sigma_{conj} = \Delta S_{conj} = \Delta S_A = n_A \left\{ \overset{*}{C_{p_A}} \ln \frac{T_{A2}}{T_{A1}} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right\} = \underline{18,58\ \frac{J}{K}}$$

**Ex. SEPTIEMBRE / 2007** Cuestión 28 

(A) * Por ser un gas ideal; $T = \frac{pV}{nR} \Rightarrow dT = \frac{p\,dV + V\,dp}{nR}$ (1)

* Por ser politrópico; $pV^k = \text{CTE} \longrightarrow V^k dp + pkV^{k-1}dV = 0 \longrightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{1}{k}\frac{dp}{p}$ (2)

* Por ser reversible, será cuasiestático, y así $\delta W = p\,dV$, de modo que, un 1er PPIO al gas ideal asegura;

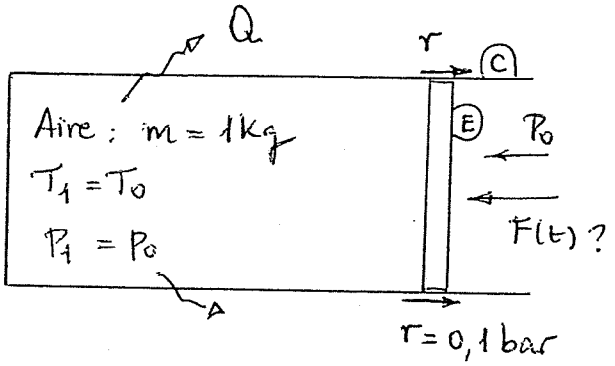
$$\delta Q = dU + \delta W = n c_v \underbrace{dT}_{\text{de (1)}} + p\,dV = \underbrace{(c_v/R + 1)}_{= c_p/R}\, \underbrace{p\,dV}_{= -\frac{V}{k}dp} + \frac{c_v}{R} V\,dp = \text{de (2)}$$

$$= \left\{ \frac{c_v}{R} - \frac{1}{k}\left( \frac{c_v}{R} + 1 \right) \right\} V\,dp \Rightarrow \boxed{\delta Q = V \frac{c_v}{R} \left\{ 1 - \frac{\gamma}{k} \right\} dp} \quad (3)$$

(B) Al ser reversible, un balance entrópico al gas asegura que;

$$dS = \underbrace{\delta U}_{=0} + \frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\frac{c_v}{R}\frac{V}{T}}_{= \frac{n}{p}} \left( 1 - \frac{\gamma}{k} \right) dp \Rightarrow \boxed{dS = n c_v \left( 1 - \frac{\gamma}{k} \right) \frac{dp}{p}} \quad (4)$$

PROBLEMA / EX. 06/2007 Problema 31 




* Aire; Gas ideal; $M = 28,8 \cdot 10^{-3}\ \frac{kg}{mol}$
* $c_v^* = 20\ \frac{J}{mol\,K}$; $R_a = \frac{R}{M}$
* $T_0 = 288,15\ K$; $P_0 = 100\ kPa$.
* Compresión cuasi-estática hasta equilibrio ② con $T_2 = 393,15\ K$ y $P_2 = 600\ kPa$, en proceso politrópico, $pV^k = CTE$ / k ?. Se supone que $C_{sólidos} \simeq 0 \Rightarrow \Delta U_{sol} \simeq 0$ y $\Delta S_{sol} \simeq 0$.

**1** Cálculo de k.

$$P_2 V_2^k = P_1 V_1^k \Rightarrow \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = k \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = k \left| \ln\left(\frac{P_2}{P_1} \times \frac{T_1}{T_2}\right) \right\} \Rightarrow k = 1,21$$

**2** Calor cedido al entorno, Q

a) 1er PPIO al Sistema (Gas + E): $Q - W_V = \Delta U_g + \Delta U_E + \Delta E_{m,sist}$ ($\Delta U_E \simeq 0$, $\Delta E_{m,sist} = 0$)

b) $$W_V = \int_1^2 P_e\, dV \simeq \int_1^2 (p + r)\, dV = r(V_2 - V_1) + P_1 V_1^k \int_1^2 \frac{dV}{V^k} =$$

(↑ Cuasi estático, con $r \neq 0$)

$$= r(V_2 - V_1) - \frac{P_1 V_1^k}{(k-1)} \left\{ \frac{1}{V_2^{k-1}} - \frac{1}{V_1^{k-1}} \right\} = r(V_2 - V_1) - \frac{1}{(k-1)} \left| P_2 V_2 - P_1 V_1 \right.$$

$$= r\, nR \left\{ \frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1} \right\} - \frac{nR}{(k-1)} (T_2 - T_1) = mR_a \left| r\left[\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1}\right] - \frac{(T_2 - T_1)}{(k-1)} \right.$$

($nR = mR_a$; $< 0$)

y así,

$$Q = \Delta U_g + W_V = n c_v^* (T_2 - T_1) + W_V \Rightarrow Q = -78\ kJ$$

($n = m/M$)

**3** Cálculo de $I_t = T_0 \Delta S_{UNIV.}$

3a) Del 2º PPIO al Sist. Compuesto (Aire + E + C + Ambiente):

$$\Delta S_{UNIV} = \sigma_{UNIV} + \sum_i \frac{Q_i}{T_i}^{ex\,\to 0} = \Delta S_a + \Delta S_E^{\to 0} + \Delta S_C^{\to 0} + \underbrace{\Delta S_0}_{= -Q/T_0} = \Delta S_a - \frac{Q}{T_0}$$

3b) $$I_t = T_0 \Delta S_{UNIV} = T_0 \Delta S_a - Q = T_0 \left\{ \underbrace{n}_{\frac{m}{M}} \left| \underbrace{C_p^*}_{(C_v^* + R)} \right| \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right\} - \overbrace{Q}^{<0}$$

y así; $\underline{I_t = 17\ kJ}$

# TERMODINÁMICA (I)

## *Potenciales Termodinámicos*

Oscar Sanz.

Indusbol.com

# (TEMA 5) POTENCIALES TERMODINÁMICOS.

**CU.1.- (Ex. 06 – 2011)**

La ecuación característica de un determinado fluido viene dada por,

$$h = aRT_0\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/a}\exp\left(\frac{s}{aR}\right)-1\right],$$

donde $a$ es una constante. Obtener:

a) $T = T(s, p)$.
b) $s = s(T, p)$.
c) $h = h(T, p)$.
d) $v = v(T, p)$.
e) $c_p = c_p(T, p)$ y su valor en el estado de gas ideal $c_p = c_p^*(T)$.

**PROB.2.- (Ex. 02 – 2010)**

Un cilindro dotado de un émbolo horizontal sin rozamiento, de sección **0,5 m²** e imperfectamente aislado térmicamente, contiene $n = 100$ mol de un gas de ecuación característica,

$$g = \mathrm{A}(T - T_0 - T\,\mathrm{Ln}\frac{T}{T_0}) - \mathrm{B}(T - T_0)^2 + RT\,\mathrm{Ln}\frac{p}{p_0} + \mathrm{C}(p - p_0) - \mathrm{D}\frac{p}{T} + \mathrm{D}\frac{p_0}{T_0^2}(2T_0 - T),$$

siendo **A = 29 J/(mol K)**; **B = 0,07 J/(mol K²)**; **C = 7,7 10⁻³ m³/mol**; **D = 0,74 m³K/mol**. El estado de referencia es el ambiente $T_0 = 300$ **K**; $p_0 = 1$ **bar**.

Inicialmente el gas se encuentra en equilibrio a $T_1 = T_0$ y $p_1 = p_0$. Desde una altura **z = 20m** sobre el fondo del depósito, se deja caer sobre el émbolo una masa **M = 200 kg**. Al restablecerse el equilibrio interno en el gas, se observa que la temperatura del gas es $T_2 = 304$ **K**. Hallar:

1. La ecuación entrópica $s = s(T, p)$ y la térmica $v = v(T, p)$ del gas.
2. La ecuación calórica $h = h(T, P)$ y el $c_p = c_p(T, P)$ del gas.
3. El calor (J) intercambiado por el gas, razonando su signo.
4. La variación de entropía del universo (J/K).
5. La variación de exergía del gas (J), razonando su signo.

Despréciense la masa y el espesor del émbolo, las capacidades caloríficas de todos los elementos sólidos y cualquier deformación de estos en el choque, así como el rozamiento con el aire.

**PROB.3.- (Ex. 02 – 2011)**

La función de Helmholtz de cierto fluido viene dada, en el intervalo de condiciones de interés, por

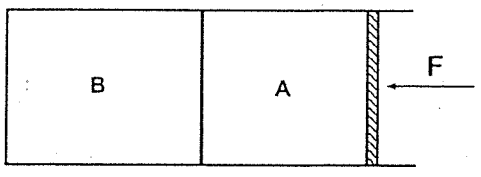
$$a = \mathbf{b}\,T\left(1 - Ln\frac{T}{T^0}\right) - \mathbf{c}\,T - RT\,Ln\frac{v}{v^0} + \frac{(\mathrm{d}T - \mathrm{e})}{v} - \frac{\ell}{v^2} + \Omega$$

donde **b = 30 J/(mol K), c = 1,6 J/(mol K), d = 8 $10^{-4}$ Pa $m^6$/(K $mol^2$), e = 0,5 Pa $m^6$/$mol^2$, $\ell$ = 3 $10^{-5}$ Pa $m^9$/$mol^3$, $\Omega$ = 7880 J/mol, $T^0$ = 300 K** y **$v^0$ = 5 $10^{-4}$ $m^3$/mol.**

El depósito de la figura es adiabático, así como el émbolo, que puede deslizar sin rozamiento. El depósito está dividido en dos cámaras por un tabique fijo rígido diatérmano. La cámara B, de $V_B$ = **1 $m^3$** contiene $n_B$ = **2000 mol** del fluido citado, y la A, con un volumen inicial $V_{A1}$ = **1 $m^3$**, contiene $n_A$ = **1250 mol** del mismo fluido. En el estado inicial del sistema, éste se encuentra en equilibrio a $T_1$ = **300 K**, ejerciéndose la fuerza necesaria sobre la cara exterior del émbolo.

Variando muy lentamente la fuerza exterior, se reduce el volumen de A a $V_{A2}$ = **0,5 $m^3$** (estado 2). Después, se inmoviliza el émbolo y se rompe el tabique interior, alcanzándose un nuevo estado de equilibrio (estado 3). Hallar:

1. La ecuación térmica del fluido, $p = p(T, v)$.
2. La ecuación entrópica del fluido, $s = s(T, v)$.
3. La ecuación calórica del fluido, $u = u(T, v)$.
4. El calor específico isócoro, $c_v = c_v(T, v)$.
5. Las presiones iniciales $p_{A1}$ y $p_{B1}$ (bar).
6. La temperatura y presiones en el estado 2, $T_2$ (K), $p_{A2}$ y $p_{B2}$ (bar).
7. El trabajo del sistema en el proceso 1 – 2 (kJ).
8. La temperatura y la presión en el estado 3, $T_3$ (K) y $p_3$ (bar).
9. La generación entrópica interna en la etapa 2 – 3 (J/K).



**CU.4.- (Ex. 06 – 2009)**

Hallar razonadamente la derivada $\left.\frac{\partial c_p}{\partial p}\right|_T$ y de ahí, obtener $c_p = c_p(T, P)$ para un gas con $c_p^* = 3{,}5\ R$ y ecuación de estado térmica,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + (A + BT)\,p + (C + DT)\,p^2,$$

siendo **A**, **B**, **C** ý **D** constantes conocidas.

**CU.5.- (Ex. 06 – 2010)**

En un cierto intervalo de condiciones, la ecuación de estado de un gas es,

$$p\,v = RT + Ap + Bp^2,$$

siendo $A = 0{,}30214\ m^3/mol$, $B = -2{,}979\ 10^{-6}\ m^3/(mol\ Pa)$.

a) Deducir la expresión del coeficiente de Joule – Thomson $\mu_{JT}$, en función de $\lambda_\theta$ y $c_p$.
b) Hallar la presión para la cual se cumple $\mu_{JT} = 0$.

Se recuerda que $\mu_{JT} = \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_h$ ý $\lambda_\theta = \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T$.

**CU.6.- (Ex. 09 – 2007 y Ex. 09 – 2005)**

Calcular $\left.\frac{\partial g}{\partial s}\right|_v$ en función de $T$, $p$, $v$, $s$, $\beta$ ý $c_v$ (ó $c_p$).

**CU.7.- (Ex. 06 – 2007)**

Calcular $\left.\frac{\partial a}{\partial v}\right|_s$ en función de $T$, $p$, $s$, $\beta$ ý $c_v$.

**CU.8.- (Ex. 02 – 2008)**

Hallar la ecuación característica $a = a(T, v)$ de un gas ideal con $c_v = b + cT$ siendo $b$ y $c$ constantes conocidas, y tomando la referencia para $u$ y $s$ en el estado $(T_0, v_0)$.

**CU.9.- (Ex. 02 – 2008)**

Demostrar que el calor específico a presión constante y el calor específico a volumen constante del agua a **4º C** y **1 bar** coinciden, sabiendo que en dichas condiciones la densidad del agua tiene un máximo sobre la isóbara.

**PROB.10.- (Ex. 02 – 2009 y Ex. 02 – 2005)**

El cilindro de la figura es adiabático, y está dividido en dos cámaras A y B por un émbolo diatérmano que puede deslizar sin rozamiento, dotado de un vástago por el cual actúa una fuerza exterior. En la cámara A hay $n_A = 30$ **mol** de un gas, y en la cámara B, $n_B = 20$ **mol** del mismo gas, inicialmente a $T_1 = 300$ **K** y ocupando $V_{A1} = 0{,}4$ **m**$^3$ y $V_{B1} = 0{,}6$ **m**$^3$, respectivamente.

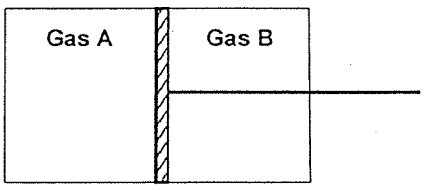
La ecuación térmica del gas es,

$$P\,v = RT + \frac{(aT - b)}{v}$$

siendo $a = 0{,}11$ **J m**$^3$**/(mol**$^2$ **K)** y $b = 50$ **J m**$^3$**/mol**$^2$. Se conoce además $c_v^* = 21$ **J/(mol K)**.

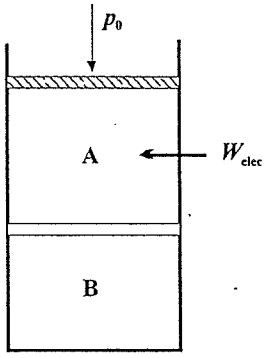
Variando adecuadamente la fuerza exterior que actúa sobre el vástago, se desplaza muy lentamente el émbolo hasta llegar a $V_{A2} = 0{,}2$ **m**$^3$ (estado 2). Posteriormente, se suelta el vástago, sin ejercer ninguna fuerza sobre él, hasta alcanzarse un nuevo equilibrio (estado 3). La temperatura ambiente es de $T_0 = 300$ **K**.

1. Demostrar que para el gas del cilindro $c_v = c_v^*$.
2. Hallar $u = u(T, v)$ tomando como referencia el estado $(T_1, v_{B1})$.
3. Hallar $s = s(T, v)$ tomando como referencia el estado $(T_1, v_{B1})$.
4. Hallar $p_{A1}, p_{B1}$.
5. Hallar $T_2, p_{A2}, p_{B2}$.
6. Hallar $T_3, p_3, V_{A3}$.
7. Trabajo intercambiado por el sistema en el proceso 1 – 2, indicando si es producido o absorbido por el mismo.
8. Generación entrópica en el proceso 2 – 3.
9. Variación de exergía de todo el cilindro en la etapa 1 – 2.
10. Variación de exergía de todo el cilindro en la etapa 2 – 3.



**PROB.11.- (Ex. 06 – 2010)**

Un cilindro adiabático, de sección **1 m²**, dispone de un émbolo horizontal adiabático de capacidad calorífica despreciable, masa **M = 2000 kg** y que puede deslizar sin rozamiento. El interior está dividido en dos cámaras A y B por un émbolo diatérmano de igual masa **M = 2000 kg** de capacidad calorífica despreciable que puede deslizar sin rozamiento, aunque inicialmente está sujeto por unos topes.




En la cámara A hay $n_A$ = **60 mol** a $T_1$ = **400K** de un gas cuya ecuación térmica es,

$$P\,v = RT + \mathrm{B}\,pT,$$

con **B = 3 10⁻³ m³/(mol K)** y $c_{pA}$ = **31 J/(mol K)**, constante en el rango de condiciones del problema, y un sistema de calefacción eléctrico de volumen despreciable.

En la cámara B hay $n_B$ = **240 mol** de un gas ideal de $c_{vB}$ = **21 J/(mol K)** a $p_{B1}$ = **12 bar**.

Desde este estado inicial, se suministra al calefactor de A un trabajo eléctrico de **1000 kJ**, y el sistema evoluciona hasta el estado de equilibrio 2. Posteriormente se sueltan los topes del émbolo interior, alcanzándose el estado 3. Hallar:

1. Presiones y temperatura en los estados de equilibrio 1, 2 y 3.
2. Variación de entropía y de exergía total del sistema gas + cilindro + émbolos en los procesos 1 – 2 y 2 – 3.

**Datos**: $T_0$ = **298 K**. En el exterior del émbolo sólo actúa en todo momento la presión atmosférica, de valor $p_0$ = **1 bar**.

**CU.12.- (Ex. 09 – 2005)**

Un cilindro adiabático, dotado de un émbolo adiabático que puede deslizar sin rozamiento, contiene **1 mol** de un gas de ecuación de estado térmica,

$$Pv = RT + \mathrm{a}/v\,,$$

siendo **a = 12 J m³/mol²**, y $c_v$ = **21 J/(mol K)**. Desde un estado inicial en equilibrio con el ambiente, a $p_0$ = **1 bar** y $T_0$ = **300 K**, se pone el gas en contacto térmico con un foco a **1000 K**, expansionándose cuasiestáticamente contra el ambiente hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Calcular la variación de exergía del gas, el trabajo útil realizado, y las destrucciones exergéticas en el gas y en el universo en el proceso.

**CU.13.- (Ex. 09 – 2009)**

Calcular $\left.\dfrac{\partial h}{\partial p}\right|_g$ en función de $s$, $c_p$, $\alpha$ y las variables de la ecuación de estado térmica.

**CU.14.- (Ex. 06 – 2008)**

Obténgase la velocidad sónica $a$ de un fluido en función de $\gamma$, $\kappa_T$ y su volumen específico por unidad de masa, $v$. Recuérdese que,

$$a = \sqrt{\left.\frac{\partial p}{\partial \rho}\right|_s}$$

Razónese qué pasa con dicho valor cuando el fluido es incompresible, $\kappa_T \approx 0$.

Aplicación numérica: hallar la velocidad sónica en un gas ideal de $M = 29\ 10^{-3}$ **kg/mol**, $\gamma = 1{,}4$ a temperatura $T = 300$ **K**.

**CU.15.- (Ex. 02 – 2009)**

En un cilindro diatérmano, dotado de un émbolo también diatérmano que puede deslizar con rozamiento equivalente a una presión $r = 1$ **bar**, se encuentran 2 mol de un gas ideal inicialmente a presión $p_1 = 6$ **bar** y temperatura $T_1 = T_0 = 300$ **K**. Se comprimen cuasiestática e isotérmicamente hasta un estado final 2. Sabiendo que en el proceso la variación de la función de Helmholtz es $\Delta A = 2000$ **J**, calcular:

a) Variación de entropía, generación entrópica y flujo entrópico calorífico del proceso.
b) Variación de exergía y destrucción exergética del proceso.

**Datos**: Condiciones ambiente: $p_0 = 1$ **bar**, $T_0$.

**CU.16.- (Ex. 06 – 2007)**

Una máquina térmica reversible funciona entre el ambiente y un cilindro adiabático dotado de un émbolo horizontal de masa no despreciable, que puede deslizar sin rozamiento y por cuya cara exterior actúa en todo momento únicamente la presión atmosférica exterior constante. En el interior del cilindro hay **10 mol** de un gas, inicialmente a temperatura ambiente $T_0 = 300$ **K**, de ecuación térmica,

$$p\,v = RT + \mathrm{B}p,$$

siendo **B** constante, y $c_p = 29$ **J/(mol K)** (constante en el intervalo de condiciones de interés). Calcular el trabajo que hay que suministrar a la máquina para que se eleve la temperatura hasta **500 K**.

**PROB.17.- (Ex. 02 – 2006)**

El cilindro diatérmano de la figura, de sección **0,5 m²** y altura **4 m**, está dividido en dos cámaras A y B por un émbolo de espesor despreciable, sin rozamiento y de **M = 100 kg** de masa. La parte superior del cilindro está unida al fondo del mismo por una tubería dotada de una válvula inicialmente cerrada. El conjunto tubería + válvula tiene volumen interior despreciable.

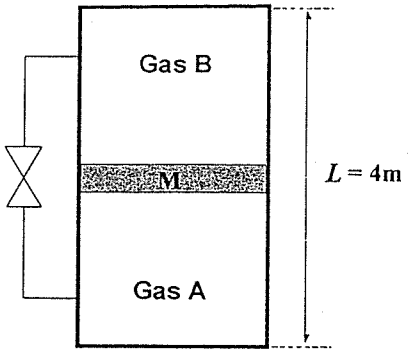
En el estado inicial de equilibrio hay en la cámara A, $n_A = 25$ **mol** de un gas de ecuación térmica,

$$P\,(v - b) = RT,$$

y $c_v^* = a + cT$ siendo $b = 3\ 10^{-3}$ **m³/mol**, **a = 12 J/(mol K)** ý **c = 0,03 J/(mol K²)**. El volumen inicial de A es $V_{A1} = 1$ **m³** y el gas se encuentra a $T_1 = T_0 = 300$ **K** (temperatura ambiente). En B hay una cierta cantidad del mismo gas. Se abre la válvula y se alcanza un nuevo equilibrio.

1. Demostrar que para el gas dado $c_v = c_v^*$.
2. Hallar $u = u(T, v)$ tomando como referencia el estado $(T_r, v_r)$.
3. Hallar $s = s(T, v)$ tomando como referencia el estado $(T_r, v_r)$.
4. Hallar $p_{A1}$, $p_{B1}$ (en Pa).
5. Número de moles inicialmente en B y presión final del depósito (Pa).
6. Calor intercambiado con el ambiente (J).
7. Variación de entropía del cilindro y variación de entropía del universo en el proceso (J/K)

**Datos adicionales**: Despréciese la capacidad calorífica de todos los elementos sólidos.



**PROB.18.- (Ex. 07 – 2011)**

Se dispone de un cilindro adiabático, de sección $A = 0{,}5\ \mathbf{m^2}$, dotado de un émbolo de masa despreciable, adiabático, que desliza sin rozamiento, sobre cuyo exterior actúa en todo momento la presión exterior ambiente $p_0 = 1\ \mathbf{bar}$. El cilindro está dividido en dos cámaras A y B por un tabique fijo, rígido y diatérmano. En la cámara A, de $V_A = 0{,}25\ \mathbf{m^3}$, hay $n_A = 10\ \mathbf{mol}$ de un gas ideal de $c_{v,A} = 29\ \mathbf{J/(mol\ K)}$, y en la cámara B, $n_B = 40\ \mathbf{mol}$ de un gas de $c_{p,B}^* = 33\ \mathbf{J/(mol\ K)}$ y ecuación térmica,

$$pv = RT + (a + bT)p + cp^2,$$

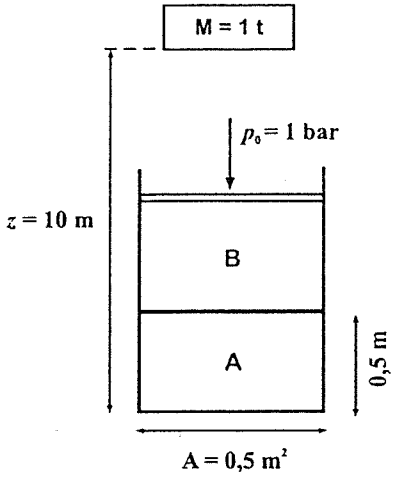
siendo: $a = -5\ 10^{-3}\ \mathbf{m^3/mol}$, $b = 5\ 10^{-6}\ \mathbf{m^3/(mol\ K)}$ y $c = 10^{-8}\ \mathbf{m^3/(mol\ Pa)}$.

En el equilibrio inicial, $T_1 = 300\ \mathbf{K} = T_0$ (temperatura ambiente).

Desde una altura $z = 10\ \mathbf{m}$, medida desde el fondo del cilindro, se deja caer una masa $M = 1\ \mathbf{t}$ sobre el émbolo, alcanzándose un nuevo equilibrio (estado 2). Se pide:

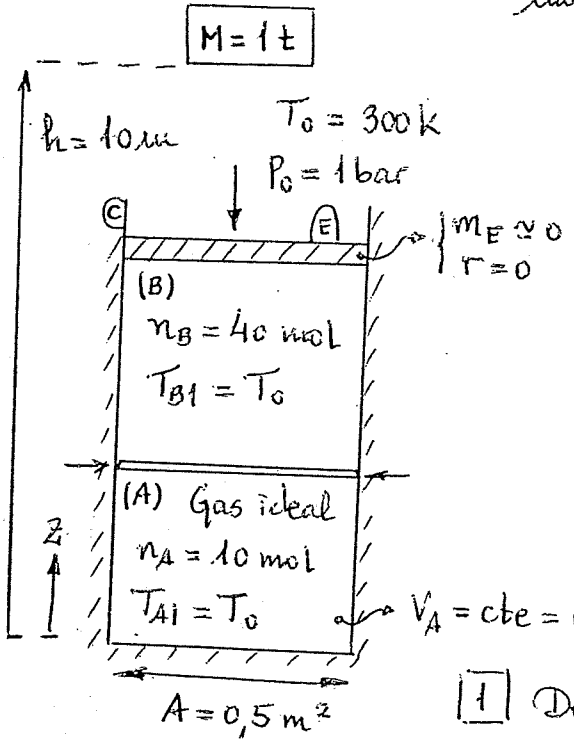
1. Demostrar que $c_{p,B} = c_{p,B}^*$.
2. Hallar $h_B = h_B(T, p)$ y $s_B = s_B(T, p)$ tomando para ambas la referencia en el estado $T_0$, $p_0$.
3. $p_{A1}$, $V_{B1}$, $p_{B2}$, $T_2$, $p_{A2}$, $V_{B2}$.
4. Variaciones de entropía de A y de B en el proceso ($\Delta S_A$, $\Delta S_B$).
5. Variación de exergía de A y de B en el proceso ($\Delta B_A$, $\Delta B_B$).
6. Exergía destruida en el proceso.

**Nota**: Se desprecia el flujo de calor al ambiente, el rozamiento de la masa con el aire, los trabajos de deformación de los sólidos y su capacidad calorífica.



# Ex. JULIO - 2011 / POTENCIALES TERMODINÁMICOS Problema 18

- Gas A; Gas ideal; $c_{v_A}^* = 29 \frac{J}{mol\,K}$
- Gas B; | * $v = \frac{RT}{P} + a + bT + cp$; $a = -5\cdot10^{-3} \frac{m^3}{mol}$, $b = 5\cdot10^{-6} \frac{m^3}{mol\,K}$, $c = 10^{-8} \frac{m^3}{mol\,Pa}$
  | * $c_{p_B}^* = 33 \frac{J}{mol\,K}$




- Proceso 1-2: Se deja caer una masa M, con $M = 10^3$ kg, sobre émbolo, y se espera al nuevo equilibrio (2), donde; $T_{A2} = T_{B2} = (T_2)$?, $(P_{A2})$?, $(P_{B2})$?, $(V_{B2})$?
- Se desprecia el flujo de calor al ambiente, los trabajos de deformación de los sólidos y $C \simeq 0$ para (E+C+M)

**1** Demostrar que $c_{p_B} = c_{p_B}^*$

1a) $c_{p_B}(T,p) = c_{p_B}^*(T) - T\int_0^p \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\Big|_p dp \Rightarrow c_{p_B} = c_{p_B}^*(T) = CTE = c_{p_B}^* = 33 \frac{J}{mol\,K}$

1b) $\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p = \frac{R}{p} + b \mapsto \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\Big|_p = 0$

**2** Calcular $h(T,p)$; $s(T,p)$ si $h(T_0,p_0) = 0$, $s(T_0,p_0) = 0$

* $dh = c_{p_B}^* dT + \left[v - T\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p\right] dp \Rightarrow \int_0^h dh = c_{p_B}^* \int_{T_0}^T dT + \int_{p_0}^p (a + cp)\,dp$ (donde $c_{p_B}^* = c_{p_B}$ y $\left[v - T\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p\right] = (a + cp)$)

* $ds = c_{p_B}\frac{dT}{T} - \left[\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p\right] dp \Rightarrow \int_0^s ds = c_{p_B}^* \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} - \int_{p_0}^p \left(b + \frac{R}{p}\right) dp$ (donde $\left[\frac{\partial v}{\partial T}\Big|_p\right] = \left(\frac{R}{p} + b\right)$)

Luego:

- $h(T,p) = c_{p_B}^*(T - T_0) + a(p - p_0) + \frac{c}{2}(p^2 - p_0^2)$, para la entalpía $\left(\frac{J}{mol}\right)$

$\therefore s(T,p) = c_{p_B}^{*} \ln\frac{T}{T_0} - b(p-p_0) - R\ln\frac{p}{p_0}$ , para la entropía $\left(\frac{J}{mol\,K}\right)^{2/3}$

**3A** Cálculo de $p_{A1}$, $p_{B1}$, $V_{B1}$

∴ Del equilibrio mecánico en (E), $(r=0, m_E \simeq 0)$ ; $p_{B1} = p_0 = 100\ kPa$

∴ Ec. estado al A) ; $p_{A1} V_A = n_A R T_0 \Rightarrow p_{A1} = 99{,}77\ kPa$

∴ Ec. estado al B) ; $V_{B1} = n_B v_{B1} = n_B \left\{ \frac{RT_0}{p_0} + a + bT_0 + cp_0 \right\} = 0{,}9\ m^3$

**3B** Cálculo de $p_{A2}$, $p_{B2}$, $V_{B2}$, $T_2$.

∴ Del equilibrio mecánico en (E+M), $(r=0, m_E \simeq 0)$ ; $p_{B2} = p_0 + \frac{Mg}{A} = 119{,}6\ k$

∴ Ec. estado ; | A) $p_{A2} V_A = n_A R T_2$ [1]

B) $V_{B2} = n_B \left\{ \frac{RT_2}{p_{B2}} + a + bT_2 + cp_{B2} \right\}$ [2]

∴ 1er PPIO al Sist. Compuesto (A+B+E+C+M)

" $\underbrace{Q}_{=0} - \underbrace{W_V}_{=p_0\Delta V_B} = \Delta U_A + \Delta U_B + \underbrace{(\Delta U)_{E+C+M}}_{\simeq 0} + \Delta E_{p,E}$

" $\Delta U_A + \Delta H_B - (p_{B2}V_{B2} - p_0 V_{B1}) + p_0(V_{B2} - V_{B1}) + \frac{Mg}{A}\left\{ (V_A + V_{B2}) - A\Delta h \right\} = 0$

" $\Delta U_A + \Delta H_B + Mg\left(\frac{V_A}{A} - h\right) = 0$ , y con el salto $\Delta h_B$ calculado;

$n_A c_{v_A}^{*}(T_2 - T_0) + n_B \left\{ c_{p_B}^{*}(T_2 - T_0) + a(p_{B2} - p_0) + \frac{c}{2}(p_{B2}^2 - p_0^2) \right\} + Mg\left(\frac{V_A}{A} - h\right) =$

└→ Despejando ; $T_2 = 359{,}73\ k$ → [1] → $p_{A2} = 119{,}64\ kPa$ ; → [2] → $V_{B2} = 0{,}92\ m^3$

**4** Cálculo de $\Delta S_A$ y $\Delta S_B$

4a) $\Delta S_A = n_A \left\{ c_{v_A}^{*} \ln\frac{T_2}{T_0} + R\ln\frac{V_{A2}}{V_{A1}} \right\} = 52{,}65\ J/K$ ($\frac{V_{A2}}{V_{A1}} \to 0$)

4b) $\Delta S_B = n_B \left\{ c_{p_B}^{*} \ln\frac{T_2}{T_0} - R\ln\frac{p_{B2}}{p_0} - b(p_{B2} - p_0) \right\} = 176{,}21\ \frac{J}{K}$

**5** Cálculo de $\Delta B_A$ y $\Delta B_B$

5a) $\underline{\Delta B_A} = \Delta U_A + p_0 \Delta V_A - T_0 \Delta S_A = n_A \bar{c}_{v_A}^{*} (T_2 - T_0) - T_0 \Delta S_A = \underline{1{,}52 \text{ kJ}}$ (=0)

5b) $\Delta B_B = \Delta U_B + p_0 \Delta V_B - T_0 \Delta S_B = \Delta H_B - (p_{B2} V_{B2} - p_0 V_{B1}) + p_0 (V_{B2} - V_{B1}) -$

$$- T_0 \Delta S_B = \underbrace{\Delta H_B}_{=} - V_{B2} \underbrace{(p_{B2} - p_0)}_{= Mg/A} - T_0 \Delta S_B$$

$$= -\Delta U_A - Mg\left(\frac{V_A}{A} - h\right)$$

$$\Delta B_B = \underbrace{-\Delta U_A}_{\Delta B_A + T_0 \Delta S_A} + Mg\left\{h - \frac{(V_A + V_{B2})}{A}\right\} - T_0 \Delta S_B$$

$$\underline{\Delta B_B} = -\Delta B_A - T_0 \{\Delta S_A + \Delta S_B\} + Mg\left\{h - \frac{(V_A + V_{B2})}{A}\right\} = \underline{4{,}88 \text{ kJ}}$$

**6** B. Entrópico al Sistema compuesto (A+B+E+C+M):

$$\therefore \sigma + \sum_i \frac{Q_i^{ex}}{T_i} = \Delta S_{UNIV} = \Delta S_A + \Delta S_B + \underbrace{(\Delta S)_{E+C+M}}_{\simeq 0}$$

($\sigma = 0$, $\sum_i \frac{Q_i^{ex}}{T_i} = 0$)

$$\therefore \underline{I_t} = T_0 \sigma = T_0 \Delta S_{UNIV} = T_0 (\Delta S_A + \Delta S_B) = \underline{68{,}66 \text{ kJ}}$$

JC
Ingeniería, Arquitectura,
Formación Técnica.

# TERMODINÁMICA (I)

## *Sistema*

## *Monario Polifásico*

Oscar Sanz.

Indusbol.com

**CU.1.- (Ex. 02 – 2010)**

Se comprueba que en la cima de una montaña, en la que se mide una presión de **0,8 ata**, la temperatura de ebullición del agua es **93,87 °C**. Obtener el calor latente de vaporización del agua, admitiendo que se puede considerar constante en el intervalo de **0,8** a **1 ata**. Supóngase que el volumen específico del agua líquida es despreciable frente al del vapor, y que éste tiene comportamiento ideal en las condiciones de interés.

**CU.2.- (Ex. 02 – 2011)**

La curva de sublimación de cierta sustancia viene dada por,

$$\mathbf{Ln}\left(\frac{p_{sub}}{1\ \mathrm{bar}}\right) = 25 - \frac{3750\ \mathrm{K}}{T},$$

y su presión de vapor por,

$$\mathbf{Ln}\left(\frac{p_{vap}}{1\ \mathrm{bar}}\right) = 20 - \frac{3000\ \mathrm{K}}{T},$$

Calcular la presión y temperatura del punto triple de la sustancia, y sus calores latentes de fusión, vaporización y sublimación en dicho punto.

Admítase que la fase gas se comporta como gas ideal y que $v^V >> v^L$ y $v^V >> v^S$.

**CU.3.- (Ex. 02 – 2011)**

Se tiene un cilindro adiabático, de sección $\mathbf{A = 1\ m^2}$, conteniendo una masa de agua $m_{H2O}$ en equilibrio líquido – vapor, que ocupa $\mathbf{1\ m^3}$. El cilindro está dotado de un émbolo de masa despreciable, también adiabático y que puede deslizar sin rozamiento, sobre cuya cara exterior actúa la presión ambiente $p_0 = \mathbf{1\ bar}$. Se deja caer sobre el émbolo una masa M, situada inicialmente a una altura $z$ medida desde el suelo, con lo que el fluido en el cilindro pasa del estado inicial, $x_1 = 0{,}5$ y $p_1 = \mathbf{1\ bar}$, al final $x_2 = 0{,}55$ con presión $p_2 = \mathbf{2\ bar}$. De la curva de presión de vapor del agua:

| $T$ (K) | $P$ (bar) | $v^V$ (m³/kg) | $h^V$ (kJ/kg) | $v^L$ (m³/kg) | $h^L$ (kJ/kg) |
|---|---|---|---|---|---|
| 372,782 | 1 | 1,69373 | 2675,43 | 0,00104342 | 417,512 |
| 393,381 | 2 | 0,885442 | 2706,9 | 0,00106084 | 504,702 |

Calcular $m_{H2O}$, el volumen final del depósito, M y la altura inicial a la que se encontraba, $z$.

**CU.4.- (Ex. 06 – 2011)**

Determinar los valores de $Q$, $W$, $\Delta U$, $\Delta H$, $\Delta S$, $\Delta A$, $\Delta G$ en la vaporización completa reversible de **1 kg** de HFC – 134a líquido a **1 bar** y **–26 °C**. Datos: $\ell = \mathbf{217\ kJ/kg}$; $\mathbf{M = 101\ g/mol}$; despréciese el volumen específico del líquido frente al del vapor. Supóngase comportamiento ideal en el vapor.

**CU.5.- (Ex. 07 – 2011)**

Se tiene un cilindro provisto de un émbolo que desliza con un rozamiento constante equivalente a una presión $r = 0{,}25$ **bar**. Inicialmente contiene $m = 2$ **kg** de un fluido bifásico con título inicial $x_1 = 0{,}01$ a presión $p_1 = 1{,}25$ **bar** (temperatura de saturación a dicha presión: $T_1 = 379{,}12$ K). Se aporta calor cuasiestáticamente al sistema hasta que el volumen del cilindro se duplica. En todo momento actúa sobre la cara exterior del émbolo sólo la presión ambiente $p_0 = 1$ **bar**. Hallar el título final, el trabajo realizado por el cilindro (émbolo incluido), el calor absorbido por dicho sistema y su función disipación en el proceso.

Datos: $v^L = 1{,}0482\ 10^{-3}$ m$^3$/kg ; $v^V = 1{,}3749$ m$^3$/kg ; $\ell = 2240{,}6$ kJ/kg. Despreciar la capacidad calorífica de los elementos sólidos.

**CU.6.- (Ex. 02 – 2009)**

**Un kg** de vapor saturado se expande reversible y politrópicamente desde **20 bar** hasta **1,5 bar**. Sabiendo que el título del vapor al final de la expansión es **0,85**, calcular el coeficiente politrópico, el trabajo y el calor intercambiados.

Datos adicionales:

| $P$ (bar) | $v^V$ (m$^3$/kg) | $h^V$ (kJ/kg) | $v^L$ (m$^3$/kg) | $h^L$ (kJ/kg) |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 0,0995 | 2800 | | |
| 1,5 | 1,16 | 2700 | 0,0011 | 467 |

**CU.7.- (Ex. 09 – 2008)**

Se mezclan **50g** de hielo a **1 bar** y a la correspondiente temperatura de fusión, **0 °C**, con **50 g** de vapor de agua a **1 bar** y a la correspondiente temperatura de ebullición, **100 °C**, de forma isóbara y adiabática. Determinar, en el equilibrio final, qué fases habrá, la temperatura y el porcentaje de vapor, y la generación entrópica en el proceso.

Datos: $\ell_{fusión} = 334$ kJ/kg ; $c^L{}_p = 4{,}18$ kJ/(kg K) ; $\ell_{vaporización} = 2258$ kJ/kg ; constantes todos ellos en las condiciones de interés.

**CU.8.- (Ex. 06 – 2010)**

Se tiene **1 kg** de hielo a temperatura de fusión a 1 bar y 0° C.

a) Mezclándolo isóbara y adiabáticamente con agua a 10 °C, ¿qué masa mínima de agua hará falta para que se funda todo el hielo?.

b) Si sólo se añade la mitad de la cantidad de agua hallada en a), calcular el título de líquido final y la generación entrópica en el proceso.

Datos: A **1 bar**: $\ell_f = 333{,}9$ kJ/kg. Para el agua líquida, $c^L{}_p = 4182$ J/(kg K).

**PROB.9.- (Ex. 06 – 2009)**

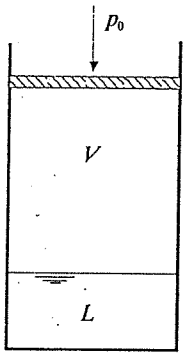
En un depósito adiabático dotado de un émbolo adiabático sin rozamiento, se tiene una cierta cantidad de un fluido puro en equilibrio líquido – vapor, inicialmente a $p_1 = 0{,}5$ **bar** y con $x_1 = 0{,}8195$. El sistema se encuentra en equilibrio gracias a la fuerza adicional necesaria (no representada en la figura) que se ejerce sobre el émbolo. Variando muy lentamente dicha fuerza, se sube la presión del fluido a $p_2 = 2{,}5$ **bar**.

Del fluido se conocen en el intervalo de condiciones de interés:

- Para el líquido: $v^L = 20\ 10^{-6}$ **m$^3$/mol**; $c^L{}_p = 76$ **J/(mol K)**. La entalpía y la entropía del líquido puede admitirse que no varían con la presión.
- Tomar como estado de referencia el estado inicial de la fase líquida.
- El vapor puede considerarse como gas ideal.
- Curva de presión de vapor: $\mathrm{Ln}\left(\frac{p}{1\ \mathrm{bar}}\right) = 13{,}3 - \frac{4960\ \mathrm{K}}{T}$.

El ambiente está a $p_0 = 1$ **bar** y $T_0 = 293{,}15$ **K**. Hallar:

1. El título final.
2. El trabajo específico en el proceso.
3. La variación de exergía específica del fluido.



Indusbol.com

**PROB.10.- (Ex. 09 – 2010)**

Los dos cilindros de la figura son adiabáticos y están dotados de sendos émbolos adiabáticos de masa y capacidad calorífica despreciable y que pueden deslizar sin rozamiento. Están unidos por una tubería dotada de una válvula **L** inicialmente cerrada, siendo el conjunto tubería + válvula adiabático y de volumen interno despreciable.

Sobre la cara exterior de los émbolos actúa en todo momento la presión ambiente $p_0 = \mathbf{1\ bar}$ más una fuerza exterior.

Inicialmente **B** está vacío, y en **A** hay **10 mol** de un fluido en estado de vapor saturado a una presión $p_1 = \mathbf{1{,}487\ bar}$. Variando muy lentamente la fuerza exterior que actúa sobre el émbolo de **A**, se aumenta la presión en **A** hasta $p_2 = \mathbf{20{,}1\ bar}$ (estado 2).

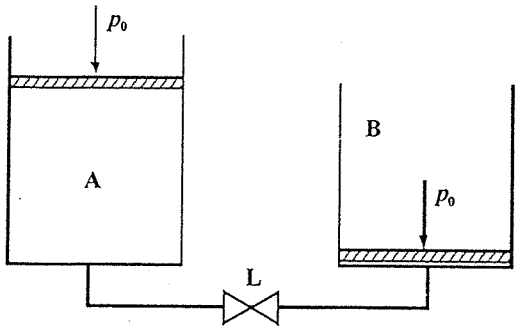
Manteniendo constante dicha presión, se pone en contacto térmico **A** con el ambiente a $T_0 = \mathbf{20\ °C}$, hasta que el fluido alcanza el estado de líquido saturado (estado 3), momento en que se vuelve a aislar **A**.

A continuación, se abre la válvula **L**, permitiendo el paso de todo el fluido de **A** a **B** (estado 4). Durante este proceso, se mantienen constantes las presiones en **A** y **B**, siendo $p_A = p_2$ y $p_B = p_1$.

1. Hallar las temperaturas (°C) en los estados 1, 2, 3 y 4, y el título $x_4$.
2. Tomando como referencias $h_1 = 0$ y $s_1 = 0$, hallar las entalpías y entropías de los estados 2, 3 y 4.
3. Hallar $W_{1-2}$, $Q_{2-3}$ y $I_{3-4}$.

Propiedades del fluido, en el rango de condiciones de interés:

- Ecuación térmica del vapor: $pv = RT + p\ [6{,}64\ 10^{-6}\ \frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{mol\ K}}\ T - 2{,}53\ 10^{-3}\ \frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{mol}}]$.
- $c^{v}_{p} = 100\ \mathrm{J/(mol\ K)}$.
- Curva de presión de vapor: $\mathbf{Ln}\left(\frac{p}{1\ \mathrm{bar}}\right) = 10{,}5878 - \frac{2376\ \mathrm{K}}{T}$.
- Calor latente de vaporización: $\ell = 43{,}1\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} - 0{,}103\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol\ K}}\ T$.



**PROB.11.- (Ex. 02 – 2008)**

En un cilindro adiabático dotado de un émbolo adiabático sin rozamiento se tienen 100 mol de una cierta sustancia pura en su punto triple a $p_1 = 611$ **Pa**, siendo $x^S{}_1 = 0{,}5$ y $x^L{}_1 = 0{,}1$. Sobre dicho émbolo actúan en todo momento la presión ambiente $p_0$ y una fuerza adicional tal que el sistema se encuentra en equilibrio. Variando muy lentamente dicha fuerza, se aumenta la presión interior del cilindro hasta una presión $p_2 = 1$ **bar**. Hallar:

1. Temperatura final $T_2$ (K).
2. Título final.
3. Trabajo intercambiado (kJ).
4. Variación de exergía del sistema (kJ).

Datos de la sustancia:

- En el punto triple: volumen específico de la fase sólida $v^S = 19{,}65\ 10^{-6}$ **m$^3$/mol** ; calor latente de fusión $\ell_f = 6002$ **J/mol**.
- En el intervalo de presiones de interés:
  - Para el líquido $v^L = 18\ 10^{-6}$ **m$^3$/mol** ; $c^L{}_p = 75{,}4$ **J/(mol K)** que se pueden considerar constantes.
  - Tómense $\left(\frac{\partial h^L}{\partial p}\right)_T \approx 0$ ; $\left(\frac{\partial s^L}{\partial p}\right)_T \approx 0$.
  - Curva de presión de vapor: $\mathbf{Ln}\left(\frac{p}{1\ \text{bar}}\right) = 11{,}972 - \frac{3997\ \text{K}}{T - 39\ \text{K}}$.
  - El vapor se comporta como gas ideal.
- Condiciones ambiente: $p_0 = 1$ **bar**, $T_0 = 300$ **K**.
- Se sugiere tomar como referencia para la entalpía y la entropía de la sustancia, el sólido en el punto triple.

**CU.12.- (Ex. 02 – 2005)**

Un cilindro diatérmano vertical, dotado de un émbolo también diatérmano, de masa despreciable y que puede deslizar libremente, está en equilibrio con el ambiente a $t_0 = 15$ **°C** y $p_0 = 1$ **bar** y contiene un volumen de **0,002 m$^3$** de un líquido subenfriado. Calcular la mínima eficiencia de una máquina frigorífica capaz de congelar todo el líquido del cilindro en **10 min** consumiendo una potencia máxima de **500 W** y operando con el ambiente como foco caliente. Dibujar previamente el proceso seguido en un diagrama $p - v$.

- A **1 bar**, la temperatura de saturación es **–5 °C**.
- A **–5 °C**, el calor latente de fusión es $\ell_f = 350$ **kJ/kg** ; $v^L = 10^{-3}$ **m$^3$/kg** ; $c^L{}_p = 10$ **kJ/(kg K)**, que pueden considerarse constantes en las condiciones del problema.

**CU.13.- (Ex. 02 – 2005)**

El vapor húmedo de un fluido puro que se encuentra a **380 K** y **1 bar** se calienta isotérmicamente de modo que su título pasa de $x_1 = 0{,}1$ a $x_2 = 0{,}9$. Determinar las variaciones de $a$, $g$ y $b$ del fluido en el proceso.

Datos asicionales:

- $T_0 = 298$ K; $p_0 = 1$ bar.
- Calor latente de vaporización a **380 K**: $\ell = 45$ kJ/mol.
- El volumen específico del líquido saturado es despreciable frente al del vapor saturado, que se considerará gas ideal.

**PROB.14.- (Ex. 09 – 2007)** **(problema resuelto)**

Se dispone de un depósito rígido y cerrado de $V = 25$ m$^3$, dividido en dos cámaras A y B por un tabique adiabático. En la cámara B, con paredes diatérmanas, se ha hecho el vacío. En la cámara A de volumen $V_A = 10$ m$^3$ y paredes adiabáticas, hay **100 kmol** de un fluido puro en equilibrio líquido – vapor a $T_1 = 330$ K.

Por un defecto de diseño, se rompe el tabique de separación entre las dos cámaras. Transcurrido el tiempo necesario para que se recobre el equilibrio interno, se observa que el fluido se mantiene en equilibrio líquido – vapor, a $T_2 = T_0 = 295$ K (temperatura ambiente). Calcular:

1. $x_1$ , $x_2$ , $p_1$ y $p_2$.
2. $h_1^{\,L}$, $h_2^{\,L}$; $Q$ y $W$ intercambiados por el fluído.
3. $s_1^{\,L}$, $s_2^{\,L}$; $\Delta S$ y $\Delta B$ del fluido en el proceso.

Datos adicionales:

- Curva de presión de vapor del fluido: $\mathrm{Ln}\left(\dfrac{p}{1\ \mathrm{bar}}\right) = 9{,}2 - \dfrac{1790\ \mathrm{K}}{T - 33\ \mathrm{K}}$.
- De la curva de saturación del fluido:

| $T$ (K) | $v^L$ (cm$^3$/mol) | $v^V$ (cm$^3$/mol) | $h^V$ (J/mol) | $s^V$ (J/mol K) |
|---|---|---|---|---|
| 330 | 95,644 | 773,43 | – 899 | – 26,341 |
| 295 | 82,520 | 1869,80 | – 1668 | – 23,859 |

- La presión ambiente es $p_0 = 1$ bar.

**CU.15.- (Ex. 09 – 2006)** **(cuestión resuelta)**

Un cilindro vertical adiabático dotado de un émbolo también adiabático de masa despreciable y que puede deslizar sin rozamiento, contiene un fluido separado en dos partes por un tabique interior adiabático. El fluido de la parte inferior se encuentra a **120 °C** y **1 bar** (igual a la presión ambiente) y ocupa un volumen de **0,1 m$^3$**, mientras que el fluido de la parte superior está a **300 °C**, **1 bar** y ocupa **20 m$^3$**. Partiendo de este estado inicial, se rompe el tabique, mezclándose el fluido hasta que se alcanza un nuevo equilibrio. Razonar si el fluido en el estado final se encuentra en estado monofásico o bifásico, y calcular el título en este caso.

Datos adicionales:

- A **1 bar** y **300 °C**: $h_B = 3100$ kJ/kg; $v_B = 0{,}65$ m$^3$/kg.
- A **1 bar** y **120 °C**: $h_A = 500$ kJ/kg; $v_A = 0{,}001$ m$^3$/kg.
- A **1 bar**: líquido saturado: $h^L = 600$ kJ/kg; calor latente de vaporización: $\ell = 1535$ kJ/kg.

**PROB.16.- (Ex. 06 – 2004)**

El cilindro y el émbolo de la figura son adiabáticos. El émbolo puede deslizar sin rozamiento, tiene una masa $\mathbf{M = 1{,}2\ 10^4\ kg}$ y está sometido por su cara exterior, de sección $\mathbf{A = 1{,}1\ m^2}$, a la presión ambiente de valor $p_0 = \mathbf{1\ bar}$. El cilindro contiene un fluido puro en equilibrio líquido – vapor, estando presentes ambas fases en todas las condiciones del problema. La temperatura en el equilibrio inicial del sistema (estado 1) es de $T_1 = \mathbf{400\ K}$.

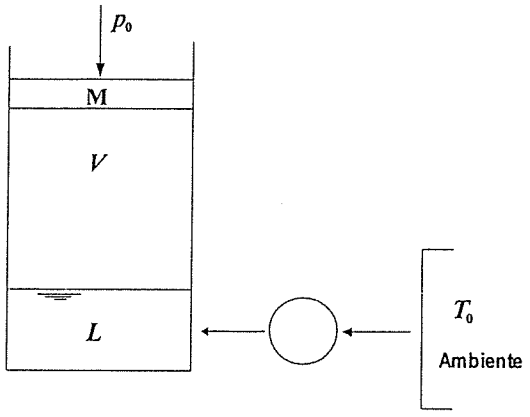
1).- Se produce un fallo en el aislamiento térmico del cilindro, que origina una lenta fuga de calor al ambiente de **540 kJ**, hasta que el fallo es reparado (estado 2). Determinar:

a) El número de moles de vapor que han pasado a la fase líquida en el proceso 1 – 2.
b) Generación entrópica en el sistema y en el universo. Destrucción exergética total.
c) Trabajo mínimo que consumiría una bomba de calor que trabajara entre el ambiente y el sistema, para reponer a éste al estado 1 inicial.

2).- En el estado 2 se coloca una masa $m = \mathbf{240\ kg}$ (muy pequeña respecto a **M**) sobre el émbolo. Estimar el aumento de temperatura del sistema al alcanzarse el nuevo equilibrio (estado 3). Para este apartado se supondrá que la fase vapor se comporta como un gas ideal, y que el volumen específico del líquido es despreciable frente al del vapor.

Datos adicionales:

- Calor latente de vaporización del fluido a **400K**: $\ell = \mathbf{36\ kJ/mol}$.
- Temperatura ambiente: $T_0 = \mathbf{298\ K}$.
- Se desprecia la capacidad calorífica de las partes metálicas del sistema.

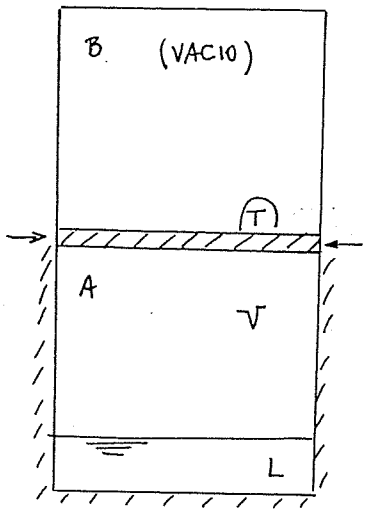


**Ex. 09/2007 (CAMBIO de FASE)** Problema 14 

$P_0 = 1$ bar ; $T_0 = 295$ K * $V_T = 25\ m^3$ ; $p_0 = 1$ bar ; $T_0 = 295$ k

* $V_A = 10\ m^3$ ; $n = 100$ kmol ; (A1) = L+V a $T_1 = 330$ k

* $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = A - \frac{B}{T-C}$ / $A = 9{,}2$ ; $B = 1790$ K ; $C = 33$ k




*

| T | $v^L$ | $v^V$ | $h^V$ | $s^V$ |
|---|---|---|---|---|
| 330 | 95,644 | 773,43 | -899 | -26,341 |
| 295 | 85,520 | 1869,80 | -1668 | -23,859 |
| (k) | $cm^3/mol$ | | J/mol | J/mol k |

* PROCESO: Se rompe tabique y se espera a que se alcance un equilibrio ②, con L+V, a $T_2 = T_0 = 295$ k

**1** CÁLCULO DE $x_1, x_2, p_1, p_2$

1a) $v_1 = \frac{V_A}{n} = 100\ \frac{cm^3}{mol} = \{v^L + x_1 (v^V - v^L)\}_{T_1} \rightsquigarrow x_1 = 0{,}00643$

1b) $v_2 = \frac{V_T}{n} = 250\ \frac{cm^3}{mol} = \{v^L + x_2 (v^V - v^L)\}_{T_2} \rightsquigarrow x_2 = 0{,}09371$

1c) Como los estados (1) y (2) son L+V, de la curva de presión de vapor

$$p_1 = p_0 \exp\left\{A - \frac{B}{T-C}\right\} = 23{,}88 \text{ bar} ; \quad p_2 = p_0 \exp\left\{A - \frac{B}{T-C}\right\} = 10{,}675 \text{ ba}$$

**2** CÁLCULO DE $h_1^L, h_2^L, Q, W$.

2a) Por tener los valores de $h_1^V$ y $h_2^V$ (enunciado), para calcular los $h_i^L$ son necesarios los calores latentes a $T_1$ y $T_2$. Diferenciando la curva de presión de vapor,

$$\frac{dp}{p} = \frac{B}{(T-C)^2} dT \longrightarrow l_{LV}(T) = p(v^V - v^L) \frac{BT}{(T-C)^2}$$

y de la ec. de Clapeyron, $\frac{dp}{dT} = \frac{l_{LV}}{T(v^V - v^L)}$

y particularizando para:

$T = T_1$, $p = p_1$ ⟶ $l_{LV}(T_1) = l_1 = 10838{,}8 \ \frac{J}{mol}$

$T = T_2$, $p = p_2$ ⟶ $l_{LV}(T_2) = l_2 = 14676{,}9 \ \frac{J}{mol}$

2b) $h_1^L = h_1^V - l_1 = -11737{,}8 \ \frac{J}{mol}$ ; $h_2^L = h_2^V - l_2 = -16344{,}9 \ \frac{J}{mol}$

2c) 1er PPIO al Sistema (A+B); $W = 0$ (Fronteras fijas o rígidas)

$$Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = n\{h_2^L + x_2 l_2 - h_1^L - x_1 l_1\} - (p_2 V_T - p_1 V_A)$$

y así: $Q = -332{,}9 \ MJ$

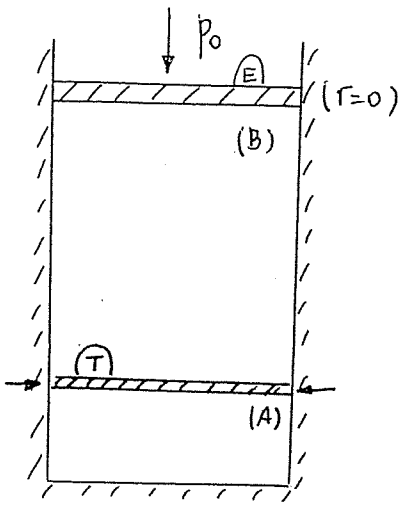
3] Cálculo de $s_1^L$, $s_2^L$, $\Delta S$ y $\Delta B$.

3a) $s_1^L = s_1^V - \frac{l_1}{T_1} = -59{,}186 \ \frac{J}{mol\,K}$ ; $s_2^L = s_2^V - \frac{l_2}{T_2} = -73{,}611 \ \frac{J}{mol\,K}$

3b) $\Delta S = n\{s_2^L + x_2 \frac{l_2}{T_2} - s_1^L - x_1 \frac{l_1}{T_1}\} = -997{,}4 \ \frac{kJ}{K}$

3c) $\Delta B = \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V = Q - T_0 \Delta S + p_0 (V_T - V_A) = -37{,}17 \ MJ$

**Ex. 09/2006 (CAMBIO de FASE)** Cuestión 15 




* Émbolo y cilindro adiabáticos; $m_E = 0$ y $(r=0)$
* $p_0 = 1$ bar
* Depósito (A): $T_{A1} = 120^\circ C$; $p_{A1} = p_0$; $V_{A1} = 0{,}1\ m^3$; $h_{A1} = 500\ \frac{kJ}{kg}$; $v_{A1} = 10^{-3}\ \frac{m^3}{kg}$
* Depósito (B): $T_{B1} = 300^\circ C$; $p_{B1} = p_0$; $V_{B1} = 20\ m^3$; $h_{B1} = 3100\ \frac{kJ}{kg}$; $v_{B1} = 0{,}65\ \frac{m^3}{kg}$
* A $\underline{p = p_0 = 1\ bar}$: $h^L = 600\ \frac{kJ}{kg}$; $l_{LV} = 1535\ \frac{kJ}{kg}$

a) $m_A = \frac{V_{A1}}{v_{A1}} = 100\ kg$; $m_B = \frac{V_{B1}}{v_{B1}} = 30{,}77\ kg$

b) Al romper el tabique se produce una mezcla adiabática, $Q_{1-2} = 0$, con un trabajo de variación del volumen, $W_v = \int_1^2 p_e\, dV = p_0 (V_2 - V_1)$, y como $m_E = 0$ se tiene $p_1 = p_2 = p_0$, luego un 1er ppio al sistema (A+B+E) asegura que:

$$-W_v = \Delta U_{1-2} \Rightarrow (U_2 - U_1) + p_0 (V_2 - V_1) = 0 \Rightarrow H_2 - H_1 = 0 \Rightarrow$$

$$= p_1 = p_2$$

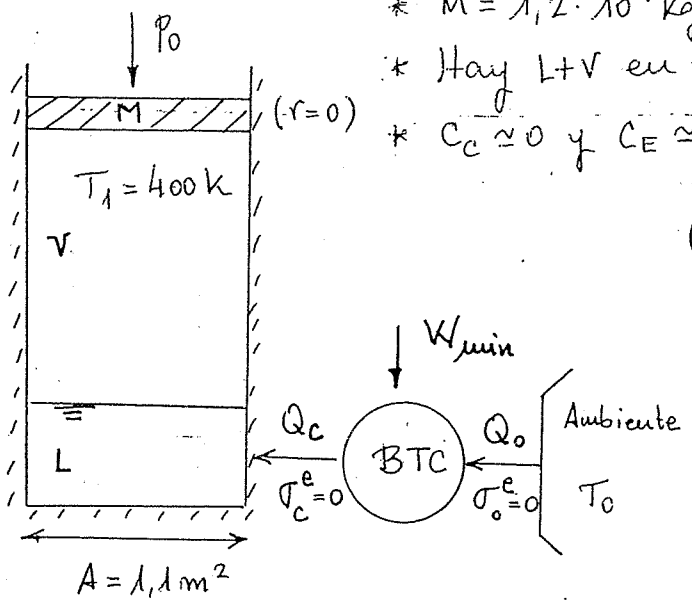
$$\Rightarrow (m_A + m_B) h_2 - (m_A h_{A1} + m_B h_{B1}) = 0 \Rightarrow \underline{h_2 = 1111{,}8\ \frac{kJ}{kg}}, \text{ con } \underline{p_2 = p_0}$$

c) Puesto que $h^L(p_0) = 600\ \frac{kJ}{kg} < h_2 < h^V(p_0) = h^L(p_0) + l_{LV} = 2135\ \frac{kJ}{kg}$, el estado (2) es L+V, con título:

$$\underline{\underline{x_2}} = \frac{h_2 - h^L(p_0)}{l_{LV}} = \underline{0{,}333}$$

## Ex. 06/2004 (CAMBIO de FASE)






* Cilindro y Embolo adiabáticos, sin rozamiento (r=0)
* $M = 1{,}2 \cdot 10^4\,kg$ ; $A = 1{,}1\,m^2$ ; $p_0 = 1\,bar$ ; $T_0 = 298\,K$
* Hay L+V en todos los estados
* $C_C \simeq 0$ y $C_E \simeq 0$ ; A $T_1 = 400\,K$, $l(T_1) = l_1 = 36\ \frac{kJ}{mol}$

(1) PROCESO 1-2 ; Lenta transferencia de calor al ambiente, $Q_{1-2} = -540\,kJ$; El proceso será a $p = cte = p_1 = p_2$, con $p_1 = p_0 + \frac{Mg}{A}$, y como hay L+V siempre, será a $T = cte = T_1 = T_2 = 400\,K$ luego condensa una parte de la fase vapor, y se reduce el título de vapor.

(1a) Número de moles de vapor que han condensado, $(n_1^v - n_2^v)$.

Al ser una evolución a p = cte, el 1er ppio a la sustancia asegura que

$$Q_{1-2} = \Delta H = H_2 - H_1 = n(h_2 - h_1) = n\left\{\left(h^L(T_2) + x_2\, l(T_2)\right) - \left(h^L(T_1) + x_1\, l(T_1)\right)\right\}$$

$$= n(x_2 - x_1)\, l(T_1) = \not{n}\left\{\frac{n_2^v}{\not{n}} - \frac{n_1^v}{\not{n}}\right\} l_1 \Rightarrow n_1^v - n_2^v = -\frac{Q_{1-2}}{l_1} = 15\,mol$$

($T_1 = T_2$)

(1b) Cálculo de $\sigma_{SIST}$, $\sigma_{Univ.}$ y $I_t = I_{UNIV.}$

* Considerando el sistema (fluido + C + E), no hay causas internas de irreversibilidad en este sistema, ni en el fluido, ni en los sólidos (pues tampoco hay rozamiento), luego $\sigma_{sist.} = 0$
* Considerando al Universo ≡ (Fluido + C + E + Ambiente), se trata de un sistema aislado térmicamente, luego ; (P, T) = ctes

$$\sigma_{Univ.} = \Delta S_{Univ.} = \Delta S_{fluido} + \overset{0}{\cancel{\Delta S_C}} + \overset{0}{\cancel{\Delta S_E}} + \Delta S_0 = n\underbrace{(s_2 - s_1)}_{(h_2 - h_1)/T_1} - \frac{Q_{1-2}}{T_0} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sigma_{univ} = \frac{n(h_2-h_1)}{T_1} - \frac{Q_{1-2}}{T_0} = Q_{1-2}\left\{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_0}\right\} = \sigma^e = 462\ \frac{J}{K}$$

$$* \quad I_t = T_0 \Delta S_{UNIV.} = T_0\, \sigma_{univ.} = 137{,}7\ kJ$$

(1c) $W_{min}$ que consumiría una BT para devolver al fluido al estado (1)

Para consumir el trabajo mínimo debería ser una BT de Carnot (luego $\sigma_{BT}=0$ y $\sigma_0^e = \sigma_c^e = 0$), de modo que:

$$\epsilon_{BTC} = \frac{\overbrace{Q_C}^{<0}}{\underbrace{W_{min}}_{<0}} = \frac{Q_C}{Q_C+Q_0} = \frac{1}{1+Q_0/Q_C} = \frac{1}{1-T_0/T_1} \Rightarrow W_{min} = Q_C\left\{1-\frac{T_0}{T_1}\right\}$$

y como $Q_C = Q_{1-2} < 0 \Rightarrow W_{min} = Q_{1-2}\left(1-\frac{T_0}{T_1}\right) = -I_t = -137{,}7\ kJ$

(2) PROCESO 2-3; Colocamos sobre el émbolo una masa $m \ll M$, una vez reparado el fallo de fuga de calor al ambiente (luego $Q_{2-3}=0$), y se produce una ligera compresión, de valor:

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \left\{p_0 + \frac{(M+m)g}{A}\right\} - \left\{p_0 + \frac{Mg}{A}\right\} = \frac{mg}{A} = 2138\ Pa = 2{,}138\ kPa.$$

Para este apartado, $v^L \ll v^V$ y $v^V = RT/p$. Como $\Delta p \ll p_1 = p_0 + \frac{Mg}{A} = 206{,}91$ es de esperar que $l(T) \simeq l(T_1) = l_1$, y de la ec. de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{h^V-h^L}{T(v^V-v^L)} = \frac{l(T)}{Tv^V} = \frac{p\,l(T)}{RT^2} \Rightarrow \Delta T \simeq \frac{RT_1^2}{p_1 l_1}\Delta p \Rightarrow \Delta T \simeq 0{,}38\ K$$

Indusbol.com



JC
Ingeniería, Arquitectura,
Formación Técnica.

# TERMODINÁMICA (I)

## *Ecuaciones generalizadas.*

## *Cálculo de funciones Termodinámicas.*

Oscar Sanz.

Indusbol.com

# (TEMAS 8 – 9) ECUACIONES GENERALIZADAS. CÁLCULO DE FUNCIONES TERMODINÁMICAS.

**CU.1.- (Ex. 06 – 2006)**

Hallar $s^D(T, p)$ para un gas de ecuación térmica, $pv = RT + Bp$, siendo B una función exclusivamente de $T$, conocida.

**CU.2.- (Ex. 02 – 2006)**

En un cierto dominio de presión y temperatura, un gas cumple la ecuación $Z = 1 + a\,p$, siendo a una constante conocida. Determinar la discrepancia de exergía específica para dicho gas, en función de $p$ y $T$, suponiendo conocido el estado ambiente $p_0$, $T_0$.

**CU.3.- (Ex. 09 – 2007)**

Se expande adiabáticamente **1 m³** de un gas que se encuentra en un recipiente cerrado e inicialmente a **1MPa** y **500 °C** hasta **100 kPa**. Calcular la temperatura final del gas y el número de moles de gas en el recipiente, sabiendo que se ha obtenido el máximo trabajo en el proceso. Se admite que en el estado final el gas se comporta prácticamente como gas ideal.

Datos: $\omega = 0{,}15$; $c_p^* = 30$ J/(mol K). A 1 MPa y 500 °C: $Z_1^{(0)} = 0{,}82$; $Z_1^{(1)} = 0{,}08$; $s_1^D = -5$ J/(mol K).

**CU.4.- (Ex. 09 – 2008)**

Se tienen **10 mol** de un gas, inicialmente a presión $p_1 = p_0 = 1$ **bar** y temperatura $T_1 = 300$ K, en un cilindro que dispone de un émbolo que puede deslizar sin rozamiento y sobre cuya cara exterior actúa en todo momento únicamente la presión ambiente $p_0$. El cilindro se pone en contacto térmico con un foco térmico, recibiendo calor hasta que el factor de compresibilidad del gas vale $Z_2 = 0{,}9775$. Calcular la temperatura y el volumen finales del gas, y el calor total intercambiado por éste.

Datos: $p_c = 2{,}5$ bar, $T_c = 300$ K, $\omega = 0$; $c_p^* = 30$ J/(mol K).

**CU.5.- (Ex. 09 – 2010)**

Se tienen un fluido a $T_1 = 427{,}5$ K y presión ambiente $p_1 = p_0 = 1$ **bar**. Calcular su exergía específica en dicho estado.

Datos: $p_c = 2{,}5$ bar, $T_c = 570$ K, $\omega = 0$; $c_p^* = 35$ J/(mol K); Temperatura ambiente, $T_0 = 285$ K.

**CU.6.- (Ex. 06 – 2007)**

Un gas sufre un proceso adiabático desde $p_1 = 16$ **bar**, $T_1 = 306$ K hasta $p_2 = 8$ **bar**, $T_2 = 288$ K. Hallar la generación entrópica específica.

Datos: $p_c = 40$ bar, $T_c = 300$ K, $\omega = 0{,}1$; $c_p^* = 30$ J/(mol K).

**CU.7.- (Ex. 06 – 2006)**

Calcular la masa total, la presión y el título de un fluido almacenado en un depósito de **1,5 m³**, sabiendo que se encuentra a **152 K** y que contiene un **30%** de líquido en volumen.

Datos: **M = 16 g/mol**, $p_c$ **= 46 bar**, $T_c$ **= 190 K**, $\omega$ **= 0**. Utilícense las tablas de Lee – Kesler y la correlación para la presión de vapor de los mismos autores:

$$\mathrm{Ln}\, p_r = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r),$$

siendo,

$$f^{(0)}(T_r) = 5{,}92714 - \frac{6{,}09648}{T_r} - 1{,}28862\ \mathrm{Ln}\,(T_r) + 0{,}169347\,(T_r)^6.$$

$$f^{(1)}(T_r) = 15{,}2518 - \frac{15{,}6875}{T_r} - 13{,}4721\ \mathrm{Ln}\,(T_r) + 0{,}43577\,(T_r)^6.$$

**CU.8.- (Ex. 02 – 2010)**

De un cierto fluido puro se conoce,

$$f = p\ \exp\left(\frac{(a+bT)}{RT}p\right)$$

siendo $a$ y $b$ constantes conocidas. Obténgase la ecuación de estado térmica del fluido y su ecuación calórica, sabiendo que $c_p^* = 3{,}5\,R$.

**CU.9.- (Ex. 06 – 2010)**

Calcular la fugacidad en el estado (1) y la variación de entalpía $(h_2 - h_1)$ de un fluido puro que evoluciona desde el estado $p_1 = 16$ **bar** y $T_1 = 384$ **K** hasta $p_2 = 32$ **bar** y $T_2 = 460$ **K**.

Datos: $p_c = 40$ **bar**, $T_c = 400$ **K**, $\omega = 0$; $c_p^* = 30$ **J/(mol K)**.

**CU.10.- (Ex. 09 – 2009)**

Hallar la variación de la función de Gibbs específica durante una expansión isoterma a $T = 406{,}78$ **K** entre **39,805 bar** y **8,38 bar**.

Datos: $p_c = 41{,}9$ **bar**, $T_c = 369{,}8$ **K**, $\omega = 0{,}152$.

**CU.11.- (Ex. 02 – 2011)**

Calcular el trabajo específico necesario para llevar isóbara y reversiblemente una sustancia del estado inicial 1: (**533,68 K, 4,54 bar**), al estado final 2: (**57,18 K, 4,54 bar**), y la discrepancia de volumen en el estado final 2.

Datos: $p_c = 45{,}4$ **bar**, $T_c = 190{,}6$ **K**, $\omega = 0{,}008$. Admítase que en el estado inicial el fluido se comporta como gas ideal.