

## VOLVIENDO A LAS RELACIONES DE MAXWELL

Dijimos que las relaciones de Maxwell se obtienen de aplicar la idea de diferencial exacta:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}\right)$$

Veamos el caso de la energía libre de Helmholtz:

$$dA = -PdV - SdT \quad dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$$

Entonces:  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$  pero de las relaciones se tiene que cumplir que:

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

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

## VOLVIENDO A LAS RELACIONES DE MAXWELL

Ahora podemos demostrar que para un Gas Ideal, la energía interna no depende de la:

$$dU = TdS - PdV$$

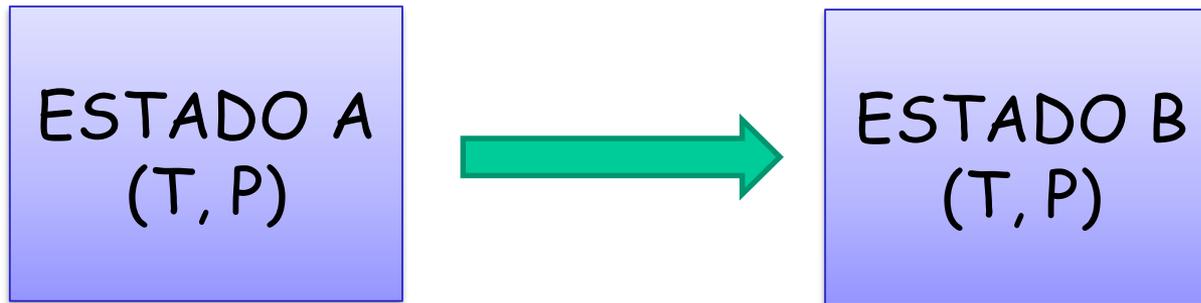
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Esta ecuación, aplicada a un Gas Ideal, nos demuestra que para una expansión como la del experimento de Joule:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \left(\frac{R}{V}\right) - P = 0$$

¿Quedaría igual el coeficiente de Joule si usáramos una ecuación cúbica? ¿Y el coeficiente de Joule-Thomson?

# CRITERIO PARA CAMBIOS ESPONTÁNEOS



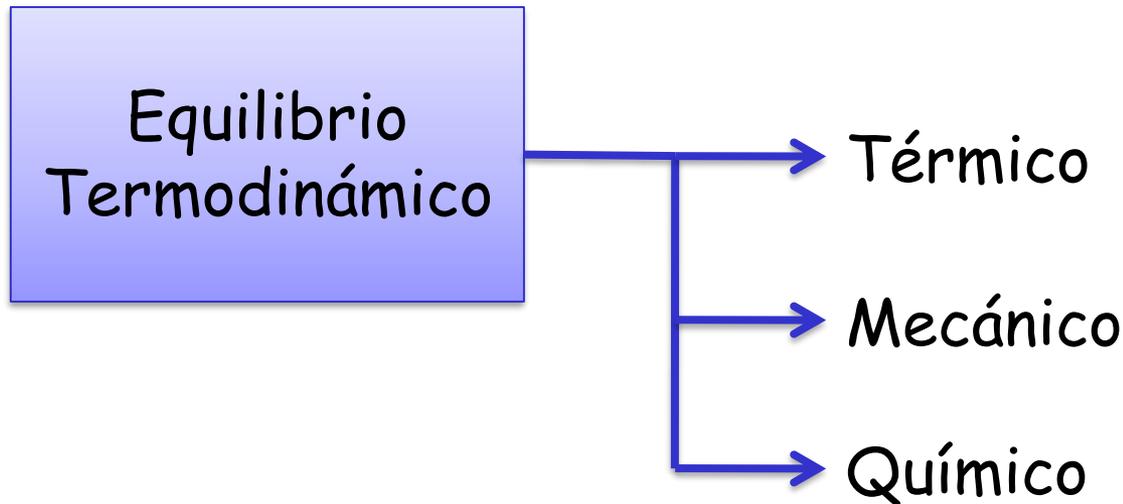
¿Qué debe pasar para que un cambio ocurra espontáneamente?

Para un sistema aislado sabemos que:  $\Delta S > 0$

Por la desigualdad de Clausius:  $\Delta S > \int \frac{dQ_{rev}}{T_{entorno}}$

# CRITERIO PARA CAMBIOS ESPONTÁNEOS

Un sistema se dice en estado de **equilibrio termodinámico** si no puede sufrir ningún cambio espontáneo, una vez definidas las condiciones de su entorno. Es el estado en el que el sistema se siente más "cómodo"



# CRITERIO PARA CAMBIOS ESPONTÁNEOS

Hasta ahora hemos visto dos leyes de la termodinámica fundamentales en forma diferencial

1era Ley:  $dU = dQ_{rev} + dW_{rev}$

2da Ley:  $dS > \frac{dQ_{rev}}{T_{entorno}}$

Combinando:  $dU < T_{ent} dS + P_{ent} dV$

$$dU - T_{ent} dS + P_{ent} dV < 0$$

Condición para que un cambio espontáneo ocurra

# CRITERIO PARA CAMBIOS ESPONTÁNEOS

$$dU - T_{ent} dS + P_{ent} dV < 0$$

Condición para que haya cambios espontáneos

Ahora aplicamos este criterio a distintos casos particulares:

## 1. Sistema aislado

$$Q = W = 0$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta V = 0$$

$$\longrightarrow dS_{U,V} > 0$$

Para que haya un cambio, debe aumentar la entropía

## 2. Entropía y volumen constantes

$$dS = 0$$

$$\Delta V = 0$$



$$dU_{S,V} < 0$$

El estado de equilibrio es el de mínima energía interna

## 3. Entropía y presión constantes

$$dS = 0$$

$$dU + PdV < 0$$

$$d(U + PV) < 0$$



$$dH_{S,P} < 0$$

El estado de equilibrio es el de mínima entalpía

# CRITERIO PARA CAMBIOS ESPONTÁNEOS

$$dU - T_{ent} dS + P_{ent} dV < 0$$

Condición para que haya cambios espontáneos

## 4. Temperatura y volumen constantes

$$\begin{aligned} W &= 0 \\ dU - TdS &= 0 \\ d(U - TS) &= 0 \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad dA_{T,V} < 0$$

El estado de equilibrio es el de mínima energía libre de Helmholtz

## 5. Temperatura y presión constantes

$$\begin{aligned} dU - TdS + PdV &= 0 \\ d(U + PV - TS) &= 0 \\ d(H - TS) &= 0 \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad dG_{T,P} < 0$$

El estado de equilibrio es el de mínima energía libre de Gibbs

# CRITERIO PARA CAMBIOS ESPONTÁNEOS

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Condición para que haya cambios espontáneos a temperatura y presión constantes

Finalmente, la condición para que ocurra un cambio es una combinación de efectos de **maximización de la entropía** del sistema y de **minimización de la entalpía**, y ambos efectos pueden ser contrapuestos.

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	Spontaneous	Spontaneous at high temps
$\Delta S < 0$	Spontaneous at low temps	Not Spontaneous

# PROPIEDADES RESIDUALES

Se definen como la diferencia entre la propiedad de una sustancia en su estado real y el valor correspondiente al del gas ideal a la misma temperatura y presión.

Para una propiedad termodinámica  $M$ :

$$M^R(T, P) = M(T, P) - M^{gi}(T, P)$$

En el límite de bajas presiones:  $\lim_{P \rightarrow 0} M^R = 0$

$$dM^R = \left( \frac{\partial M^R}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial M^R}{\partial P} \right)_T dP$$

A  $T = \text{cte}$ :

$$dM^R = \left( \frac{\partial M^R}{\partial P} \right)_T dP = \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial M^{gi}}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

Integrando desde  $P=0$  ( $M^R=0$ ):

$$M^R = \int_{P=0}^P \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial M^{gi}}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

$$M^R = \int_{P=0}^P \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial M^{gi}}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad T = cte$$

Si  $M =$  entalpía:

$$H^R = \int_{P=0}^P \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$H^R = \int_{P=0}^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad T = cte$$

Si  $M =$  entropía:

$$S^R = \int_{P=0}^P \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + \frac{R}{P} \right] dP$$

$$S^R = \int_{P=0}^P \left[ - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{R}{P} \right] dP \quad T = cte$$

Si  $M = G$ :

$$G^R = \int_{P=0}^P [V - V^{gi}] dP$$

$$G^R = RT \int_{P=0}^P \frac{(z-1)}{P} dP \quad T = cte$$

La entalpía y entropía residuales se calculan a partir de propiedades volumétricas PVT de la materia. Para ello se propone un modelo adecuado y se derivan las ecuaciones correspondientes.

# CALCULO DE ENTALPIA Y ENTROPIA RESIDUALES

## ECUACION VIRIAL

$$\frac{H^R}{RT_c} = \left[ (B^0 + \omega B^1) - T_r \left( \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right] P_r$$

$$\frac{S^R}{R} = - \left( \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) P_r$$

Utilizando la correlación de Abbott para segundos los coeficientes viriales:

$$\frac{H^R}{RT_c} = \left[ \left( 0.083 - \frac{1.0972}{T_r^{1.6}} \right) + \omega \left( 0.139 - \frac{0.8947}{T_r^{4.2}} \right) \right] P_r$$

$$\frac{S^R}{R} = - \left( \frac{0.6752}{T_r^{2.6}} + \omega \frac{0.7224}{T_r^{5.2}} \right) P_r$$

## TABLAS DE LEE-KESLER

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{H^{R^0}}{RT_c} + \omega \frac{H^{R^1}}{RT_c}$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{S^{R^0}}{R} + \omega \frac{S^{R^1}}{R}$$

$(H^{R^0} / RT_c)$ ,  $(H^{R^1} / RT_c)$ ,  $(S^{R^0} / R)$  y  $(S^{R^1} / R)$   
están tabulados en función de  $T_r$  y  $P_r$

## ECUACION DE VAN DER WAALS

$$H^R = \frac{RTb}{(V-b)} - \frac{2a}{V} = RT \left[ \frac{B}{z-B} - \frac{2A}{z} \right]$$

$$S^R = R \ln \left( \frac{P(V-b)}{RT} \right) = R \ln(z-B)$$

Al calcular propiedades residuales con ecuaciones de estado cúbicas, se debe resolver primero la ecuación cúbica para obtener el valor del factor de compresibilidad  $Z$  correspondiente a la temperatura  $T$  y presión  $P$  del sistema

## ECUACION DE REDLICH - KWONG

$$H^R = -RT \left[ 1 - z + \frac{1.5a}{bRT^{1.5}} \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right) \right]$$

$$S^R = R \left[ \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{a}{2bRT^{1.5}} \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right) \right]$$

## ECUACION DE SOAVE - REDLICH - KWONG

$$H^R = -RT \left[ 1 - z + \frac{1}{bRT} (a\alpha + D) \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right) \right]$$

$$S^R = R \left[ \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{D}{bRT} \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right) \right]$$

Donde:  $D = \left( 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \right) a \sqrt{\alpha T_r}$

## ECUACION DE PENG - ROBINSON

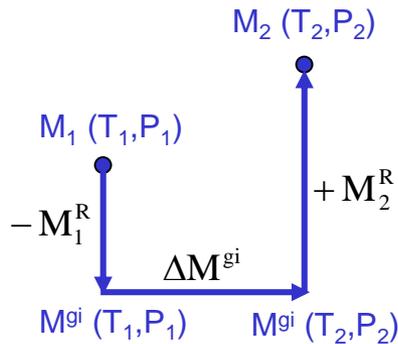
$$H^R = -RT \left[ 1 - z + \frac{1}{2.828bRT} (a\alpha + D) \ln \left( \frac{1 + 2.414b/V}{1 - 0.414b/V} \right) \right]$$

$$S^R = R \left[ \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{D}{2.828bRT} \ln \left( \frac{1 + 2.414b/V}{1 - 0.414b/V} \right) \right]$$

Donde:  $D = \left( 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \right) a \sqrt{\alpha T_r}$

## ¿Cómo utilizamos el concepto de propiedad residual?

Si debemos calcular el cambio de una propiedad  $M$  entre las condiciones  $(P_1, T_1)$  y  $(P_2, T_2)$ , utilizamos el concepto de función de estado y efectuamos el cálculo de  $\Delta M$  a través del siguiente camino:



$$M^R = M - M^{gi} \longrightarrow M = M^{gi} + M^R$$

$$M_2 - M_1 = (M_2^{gi} + M_2^R) - (M_1^{gi} + M_1^R)$$

$$\Delta M = \Delta M^{gi} + M_2^R - M_1^R$$

$$H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p^{gi} dT + H^R(T_2, P_2) - H^R(T_1, P_1)$$

$$S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) + S^R(T_2, P_2) - S^R(T_1, P_1)$$

Las restantes propiedades termodinámicas se calculan por definición, a partir del conocimiento de  $H$ ,  $S$  y  $V$ , para un dado valor de  $T$  y  $P$

$$U = H - PV$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

## EJEMPLO: Proceso de Expansión Isoentálpica (Expansión Joule-Thompson)

Por una válvula de expansión adiabática circula un caudal másico constante de vapor de agua a  $250^{\circ}\text{C}$  y 15 bar. Calcular la temperatura del vapor de agua a la salida de la válvula, si la presión de descarga es de 1 bar ¿Cuál es el cambio de entropía que sufre el vapor de agua en el proceso?

15 bar,  $250^{\circ}\text{C}$   1 bar,  $T?$

$$\dot{m}\Delta H = \dot{Q} + \dot{W} = 0 \longrightarrow H_E = H_S$$

A) Utilizamos las tablas de vapor de agua para obtener los resultados "experimentales"

$$\left. \begin{array}{l} P_E = 15 \text{ bar} \\ T_E = 250^{\circ}\text{C} \end{array} \right\} \begin{array}{l} H_E = 2923.5 \text{ kJ/kg} \\ S_E = 6.7099 \text{ kJ/kgK} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_S = 1 \text{ bar} \\ H_S = 2923.5 \end{array} \right\} \begin{array}{l} T_S = 224^{\circ}\text{C} \\ S_S = 7.9328 \text{ kJ/kgK} \end{array}$$

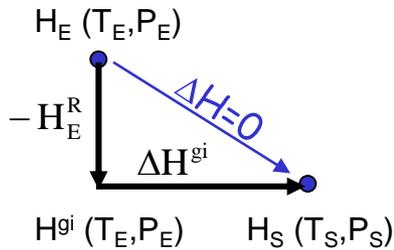
$$\Delta S = 1.2229 \text{ kJ/kgK}$$

B) Si el vapor de agua se comporta como gas ideal

$$H_E = H_S \longrightarrow \boxed{T_E = T_S = 250^\circ\text{C}}$$

$$dS = -\frac{R}{P}dP = -R \ln\left(\frac{P_S}{P_E}\right) \quad \boxed{\Delta S = 1.25 \text{ kJ/kg K}}$$

C) Utilizando el concepto de propiedad residual



$$\Delta H = 0 = H_S - H_E$$

$$0 = H_S^{\text{gi}} - (H_E^{\text{gi}} + H_E^{\text{R}}) = \Delta H^{\text{gi}} - H_E^{\text{R}} \longrightarrow \boxed{\Delta H^{\text{gi}} = H_E^{\text{R}}}$$

$$\Delta H^{\text{gi}} = c_{p_{m,h}} (T_S - T_E) = H_E^{\text{R}} \longrightarrow \boxed{T_S = T_E + \frac{H_E^{\text{R}}}{c_{p_{m,h}}}}$$

$$\Delta S = S_S^{\text{gi}} - (S_E^{\text{gi}} + S_E^{\text{R}}) = \Delta S^{\text{gi}} - S_E^{\text{R}} \longrightarrow \boxed{\Delta S = c_{p_{m,s}} \ln\left(\frac{T_S}{T_E}\right) - R \ln\left(\frac{P_S}{P_E}\right) - S_E^{\text{R}}}$$

Para el agua como gas ideal: 
$$\begin{cases} c_{p_{m,h}} = R \left[ 3.470 + 1.45 \times 10^{-3} T_{m,a} + 1.21 \times 10^4 / (T_S T_E) \right] \\ c_{p_{m,s}} = R \left[ 3.470 + 1.45 \times 10^{-3} T_{m,l} + 1.21 \times 10^4 T_{m,l} T_{m,a} / (T_S T_E)^2 \right] \end{cases}$$

## II. Calculamos $H^R$ y $S^R$ con las tablas de Lee-Kesler

$$\left. \begin{array}{l} T_{r,E} = 523/647.1 = 0.8082 \\ P_{r,E} = 15/220.55 = 0.0680 \end{array} \right\} \begin{array}{ll} H^{R0}/RT_C = -0.107 & H^{R1}/RT_C = -0.155 \\ S^{R0}/R = -0.0892 & S^{R1}/R = -0.1628 \end{array}$$

$$H_E^R / RT_C = -0.107 + 0.345 \times (-0.155) = -0.160 \quad \boxed{H_E^R = -863.35 \text{ J/mol}}$$

$$S_E^R / R = -0.0892 + 0.345 \times (-0.1628) = -0.145 \quad \boxed{S_E^R = -1.2086 \text{ J/molK}}$$

Repitiendo el cálculo iterativo sobre  $T_S = 523 - 863.35 / c_{p,m,h}^{gi}$

$$\boxed{T_S = 498.7 \text{ K} = 225.6^\circ \text{ C}}$$

$$c_{p,m,s}^{gi} = 35.39 \quad \longrightarrow \quad \Delta S^{gi} = 20.83 \text{ J/molK}$$

$$\Delta S = 20.83 - (-1.2086) \quad \longrightarrow \quad \boxed{\Delta S = 22.03 \text{ J/molK} = 1.224 \text{ kJ/kgK}}$$

## ECUACION DE CLAPEYRON

En un cambio de fase  $\alpha$ - $\beta$ , presión y temperatura son iguales en ambas fases. Por lo tanto, una molécula que pase de una fase a la otra no experimentará cambios en temperatura y presión ( $dP = dT = 0$ )

$$dG = -SdT + VdP \quad \longrightarrow \quad dG = 0 \quad \longrightarrow \quad \boxed{G^\alpha = G^\beta}$$

La función de Gibbs es continua en el cambio de fase.

$$dG^\alpha = dG^\beta$$

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

En esta ecuación reconocemos que  $P^{\text{sat}}$  es la presión de equilibrio correspondiente a la temperatura  $T$  ( $P^{\text{sat}} = P^{\text{vap}}$  ó  $P^{\text{sub}}$  ó  $P^{\text{fusion}}$ )

$$\boxed{\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}}}$$

Por otra parte sabemos que  $dH = TdS + VdP$

En el cambio de fase  $dP = 0 \rightarrow \Delta H^{\alpha\beta} = T\Delta S^{\alpha\beta}$

$$\boxed{\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\Delta V^{\alpha\beta}}}$$

Ecuación de Clapeyron

donde  $\Delta H^{\alpha\beta}$  es el calor latente de cambio de fase.

En el equilibrio sólido-líquido (fusión - solidificación)  $\Delta V^{\alpha\beta} \cong 0 \rightarrow$  la pendiente  $dP^{\text{sat}}/dT \cong \infty$  (pendiente muy empinada)

En los equilibrios sólido-vapor (sublimación-condensación) y líquido-vapor (vaporización-condensación)  $\Delta V^{\alpha\beta} \cong V^{\text{vapor}}$

A bajas presiones (gas ideal):  $V^{\text{vapor}} = V^{\text{gi}} = RT/P$

Reemplazando en la ecuación de Clapeyron  $V^{\text{vapor}} = RT/P^{\text{sat}}$

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{sat}} P^{\text{sat}}}{RT^2}$$

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{P^{\text{sat}}} = \frac{\Delta H^{\text{sat}}}{RT^2} dT$$

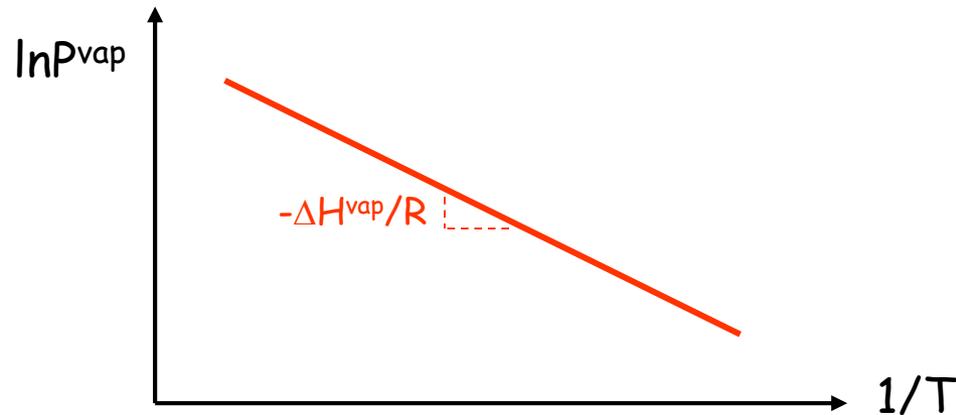
$$d \ln P^{\text{sat}} = -\frac{\Delta H^{\text{sat}}}{R} d(1/T)$$

$$\frac{d\ln P^{\text{sat}}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^{\text{sat}}}{R}$$

## Ecuación de Clausius -Clapeyron

Cuando se aplica al equilibrio líquido-vapor  $\Delta H^{\text{sat}} = \Delta H^{\text{vaporización}}$

Cuando se aplica al equilibrio sólido-vapor  $\Delta H^{\text{sat}} = \Delta H^{\text{sublimación}}$



De esta relación surgen las ecuaciones comunes para la presión de vapor de los líquidos, como la ecuación de Antoine:

$$\ln P^{\text{vap}} = A - \frac{B}{T + C}$$

A, B y C son constantes características de cada compuesto