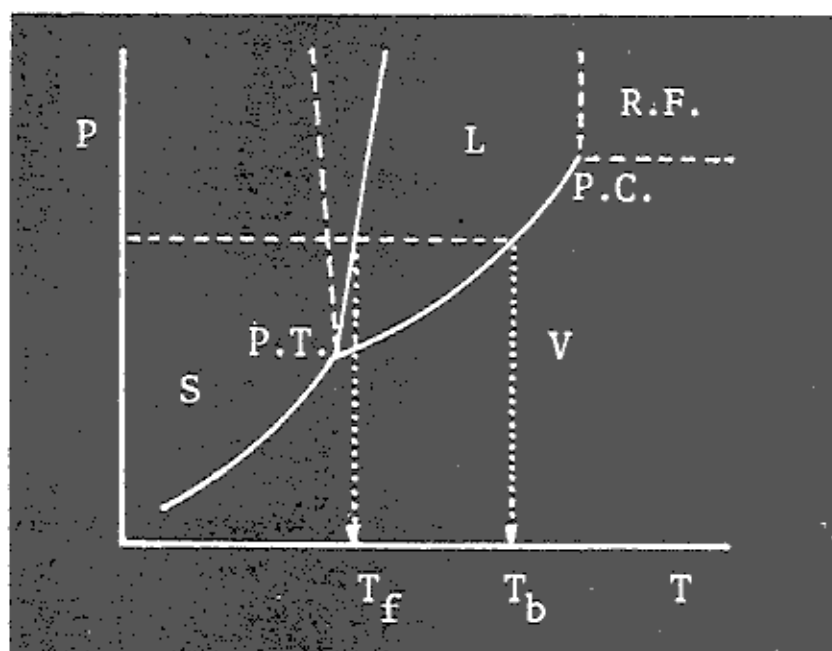


Fisicoquímica de los materiales

Curso teórico programático

Daniel Estrada Guerrero



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

Fisicoquímica de los materiales

Curso teórico programático

Daniel Estrada Guerrero

1a. edición, 1990

Departamento de Ciencias Básicas

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Unidad Azcapotzalco



Consejo abierto al tiempo

INDICE

Programa sinóptico	6
Presentación	7
CONCEPTOS Y DEFINICIONES BASICAS.	9
Clasificación de propiedades	11
Propiedades medibles básicas en termodinámica	16
Ecuación de estado del gas ideal	29
Primera ley de la termodinámica en sistemas cerrados	31
Procesos reversibles con gases ideales	35
Termoquímica	39
Efecto de la temperatura sobre el calor de reacción	42
Segunda ley de la termodinámica	44
Criterios de equilibrio	50
EQUILIBRIO DE FASES.	57
Ecuación de Clausius-Clapeyron	57
Solución ideal y propiedades coligativas.	60
Soluto no volátil-solvente volátil	60
Soluto y solvente volátiles	70
Soluto y solvente no volátiles	74
EQUILIBRIO QUIMICO EN SISTEMAS REACCIONANTES	77
Energía libre y entropía en mezclas de gases ideales	77

Equilibrio químico en mezclas reaccionantes de gases ideales	79
Relación de las constantes de equilibrio	81
Principio de Le-Chatelier	83
Combinación de equilibrios	93
Dependencia de K_p con la temperatura	94
Equilibrio en mezclas reaccionantes de gases reales	96
EQUILIBRIO QUIMICO EN SOLUCIONES IONICAS	101
Potencial químico y actividad en soluciones líquidas	101
Ley límite de Debye-Hückel	103
Producto iónico del agua	106
Disociación y pH de ácidos y bases fuertes y débiles	108
Producto de solubilidad	111
Efecto salino	112
Efecto del ión común	113
Hidrólisis	114
Soluciones amortiguadoras	122
Curvas de titulación ácido-base	124
Disociación de ácidos polipróticos	128
ELECTROQUIMICA Y EQUILIBRIO	131
Introducción. Electrólisis	131
Electrogénesis	139
Dependencia térmica del potencial de electrodo	145

CINETICA QUIMICA	155
Introducción. Clasificación de las reacciones químicas	155
Molecularidad y orden de reacción	157
Cinética y equilibrio químico	158
Dependencia térmica de la cinética química	159
Métodos de análisis de datos cinéticos	161
APENDICE I. Balance de masa en reacciones químicas	177
APENDICE II. Coeficiente de correlación	181
Problemario. Primer parcial	183
Problemario. Segundo parcial	189
Problemario. Tercer parcial	193
Respuestas a los problemas propuestos	200
Bibliografía	203

U.E.A.: Fisicoquímica de los materiales

CLAVE: 111370

Programa Sinóptico:

Primer parcial:

1. Conceptos y definiciones básicas
2. Leyes, propiedades y ecuaciones fundamentales de la termodinámica. Termoquímica.
3. Equilibrio de fases

Segundo parcial:

4. Equilibrio químico en sistemas reaccionantes.
5. Equilibrio químico en soluciones iónicas.

Tercer parcial:

6. Electroquímica y equilibrio
7. Cinética química y equilibrio.

PRESENTACION

Fisicoquímica de los Materiales es una asignatura que requiere de una aplicación intensa de todos los participantes en el proceso de enseñanza-aprendizaje, pues su contenido, además de extenso, es de carácter más bien formativo, a juzgar por la diversidad de objetivos e intereses de los alumnos que por requerimiento curricular deben cursar esta interesante disciplina científica.

Estos apuntes se han elaborado en base a evaluaciones diagnósticas y en apego al programa vigente autorizado por el Departamento, con el objeto de facilitar y concretar el aprendizaje, para concentrar la atención en la exposición del docente y como un auxiliar para aprovechar mejor el tiempo de clase en la aclaración de dudas y en la ejemplificación más profusa de la temática del curso.

Esta herramienta de aprendizaje se complementa con ejercicios resueltos y con tres conjuntos de ejercicios propuestos agrupados conforme a las evaluaciones parciales.

Para el desarrollo y la comprensión exhaustivos de los temas se deberá acudir a la bibliografía existente, parte de la cual se sugiere aquí mismo.

Deseario contribuir al logro de un resultado exitoso, quedo de Uds. :

A T E N T A M E N T E

DANIEL ESTRADA G.

DESARROLLO TEMÁTICO (PRIMERA PARTE).

1. CONCEPTOS Y DEFINICIONES BÁSICAS.

1.1. Introducción.

Definición: Fisicoquímica es la disciplina científica consistente en la aplicación de las leyes físicas a una diversidad de fenómenos de naturaleza química, para describir en términos cuantitativos (matemáticos) un cúmulo de información cualitativa (experimental). Sus tres grandes áreas de aplicación son termodinámica, cinética química y estructura de la materia.

Definición: Termodinámica es la porción de la fisicoquímica involucrada en la determinación de las interrelaciones energéticas de los sistemas y de las leyes que rigen tal fenomenología.

Definición: Sistema termodinámico es aquella porción del universo físico que se aísla de él para someterse a un análisis o estudio de sus propiedades.



Un sistema termodinámico se distingue de sus alrededores mediante límites o barreras que pueden ser físicamente existentes, como es el caso de fases separadas mediante una interfase; o imaginarias, como por ejemplo al hacer el análisis termodinámico de un proceso industrial de flujo continuo.

Los sistemas termodinámicos pueden interactuar con sus alrededores únicamente de dos formas, másica y energética.

Un sistema abierto presenta ambas interacciones simultáneamente, como por ejemplo, un motor de combustión interna, un cohete o avión de propulsión o un ser vivo.

Un sistema cerrado solo efectúa interacción energética con sus alrededores, como por ejemplo, el aire de los neumáticos de un auto, o el freón en el circuito de enfriamiento de un refrigerador.

Por último, en un sistema aislado no hay intercambio de masa ni de energía con los alrededores, como por ejemplo, un termo para café, un contenedor de nitrógeno líquido o el Universo.

Definición: Propiedad de un sistema es todo atributo físico característico que se percibe con los sentidos (presión, masa, color, volumen, etc.) o que se hace perceptible mediante ciertos métodos experimentales de investigación (conductancia, absorbancia, difracción, solubilidad, etc.).

Definición: Estado es el conjunto de propiedades características de un sistema, que presentan un valor definido.

Así, se dice que un sistema está en un estado definido cuando cada una de sus propiedades tiene un valor definido.

Definición: Proceso es todo aquel procedimiento que involucra un cambio de estado, es decir, un cambio en las propiedades del sistema.

Particularmente en un proceso cíclico el sistema, después de recorrer una serie de estados termodinámicos en una dirección determinada, regresa finalmente a su estado inicial.

1.2. Clasificación de Propiedades

- 1.2.1. Por su carácter intrínseco {
- Intensivas
 - Extensivas

Como su nombre lo indica, las propiedades extensivas se caracterizan por su extensión, como por ejemplo, la masa, el área, el volumen, el calor, la cantidad de electricidad, etc.

En contraparte, las propiedades cuya magnitud no se obtiene de la suma de las partes, sino que se caracterizan por presentar un mismo valor en cualquier punto del sistema (densidad, presión, temperatura, potencial eléctrico, etc.) se llaman intensivas.

La relación entre dos propiedades extensivas conduce a una propiedad intensiva, como por ejemplo, la presión, la densidad y el calor específico :

$$P = \frac{F}{A_{\perp}} \quad ; \quad \rho = \frac{m}{V} \quad ; \quad c = \frac{Q}{m}$$

Nótese que no hay correspondencia biunívoca entre masa y propiedad extensiva; es decir, si bien la masa es una propiedad extensiva, - no toda propiedad que depende de la masa es extensiva.

Ejemplo : Dos líquidos de densidades diferentes ($\rho_1 = 1500 \text{ kg/m}^3$, $\rho_2 = 500 \text{ kg/m}^3$) se vierten juntos en un tanque de 100 litros - hasta llenarlo. La densidad de la mezcla resultante es de 800 kg/m^3 . ¿ Cuánto se agregó de cada líquido ?

Solución:

Se tienen dos propiedades extensivas (m, V) relacionadas con una intensiva (ρ). Puesto que las extensivas son la suma de las partes :

$$V_T = V_1 + V_2 = 0.1 \text{ m}^3 \quad \text{-----} \quad (1)$$

$$m_T = m_1 + m_2 = 0.1 \times 800 = 80 \text{ kg}$$

$$\text{o bien: } m_1 = 80 - m_2 \quad \text{-----} \quad (2)$$

De la definición de densidad:

$$V_i = \frac{m_i}{\rho_i} \text{ ----- (3)}$$

De (3) en (1):

$$\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} = 0.1 \text{ ----- (4)}$$

Sustituyendo (2) en (4) y reorganizando:

$$\frac{80 - m_2}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} = 0.1$$
$$m_2 = \frac{0.1 - 80/\rho_1}{\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right)} = 35 \text{ kg.}$$

De (2): $m_1 = 80 - 35 = 45 \text{ kg.}$

En volumen: $V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{45}{1500} = 0.03 \text{ m}^3,$

$$V_2 = 0.07 \text{ m}^3$$

Nótese que la densidad resultante de la mezcla de dos (o más) - -
fluidos no es ni el promedio ni la suma ponderada de las partes.

1.2.2. Por su relación con los procesos termodinámicos { De Estado
De Trayectoria

Las propiedades de estado son todas aquellas variables que defi--
nen las condiciones en las que se encuentra un sistema, como por
ejemplo, presión, temperatura, volumen específico, energía inter--
na, entropía, etc.

Para definir el estado de un sistema conviene utilizar propieda--
des intensivas, por lo que cuando una variable no lo es de por sí,
se le refiere a la unidad de masa del sistema, como por ejemplo,-
la energía interna específica, o la entalpia específica:

$$u = \frac{U}{m} = \underline{U} ; h = \frac{H}{m} = \underline{H}$$

en donde U: energía interna, H: entalpía.

Cuando la unidad de masa se expresa en moles, las literales se --
testan:

$$\bar{u} = \bar{U} = \frac{\text{energía interna}}{\text{g ó lb mol}} , \quad \bar{H} = \text{entalpía específica molar}$$

Las propiedades de trayectoria (calor, trabajo) son aquellas que se manifiestan únicamente en los límites del sistema, y que sin ser propiedades de ningún sistema en particular, constituyen una forma de expresar la magnitud o intensidad de la interacción energética entre el sistema y sus alrededores, es decir, de expresar la energía en tránsito entre sistemas.

Así, la temperatura y el calor son cosas distintas. La temperatura es una propiedad intensiva de estado que indica la dirección potencial de flujo de energía en forma de calor entre dos sistemas. Entonces, el calor no es energía en sí mismo, sino un mecanismo de transferencia de energía entre dos sistemas que se encuentran a diferente temperatura.

- 1.2.3. Por su relación con patrones de medición { Medibles
No Medibles

En termodinámica es práctica común trabajar con ambos tipos de propiedades. Ejemplos de propiedades medibles son la presión, la temperatura, la densidad y el volumen específico; y de propiedades no medibles lo son la energía interna, la entalpía, la energía libre y la actividad.

La relación existente entre las propiedades no medibles y las medibles se logra mediante las leyes de la termodinámica y las ecuaciones que de ellas resultan.

A su vez, las propiedades medibles se refieren para su medición a sistemas de unidades, entendiéndose como tales aquellos conjuntos

de unidades definidas de acuerdo a criterios regionales (egipcio, hebreo, babilonio, maya, inglés, etc.) o internacionales (S.I.).

Se entiende como unidad de medición a una cantidad física fija -- que representa a una dimensión (o combinación de ellas), y a partir de la cual se pueden hacer comparaciones o mediciones.

Mientras que dimensión es la representación de una magnitud física fundamental (longitud, masa, tiempo, temperatura) mediante una literal o símbolo (L, M, θ , T respectivamente).

Los sistemas de unidades regionales se relacionan directamente -- con el sistema numérico en uso en tales regiones (sexagesimal babilonio, octagesimal maya, decimal europeo), pero también con magnitudes anatómicas (codo, pie, pulgada), con medidas adoptadas en oficios como la sastrería (yarda), la navegación (milla náutica - nudos), y los recorridos terrestres (estadio), con medidas comerciales (libras, galón, barril) y con medidas de farmacia (onzas) o de laboratorio (granos).

El criterio adoptado en el Sistema Internacional (SI) ha sido el de referir sus unidades básicas a constantes atómicas (Kr_{86} , C_{12} , Cs_{133}) o físicas (kg., ampere, candela) y adaptar sus unidades derivadas o las ya existentes mediante múltiplos y submúltiplos de diez (kPa, milihenrio, picofaradio).

Los sistemas de unidades se clasifican en absolutos y gravitacionales.

Los absolutos (MKS, CGS, inglés) consideran a la masa como unidad fundamental y a la fuerza como unidad derivada, mientras que los gravitacionales adoptan como unidad fundamental a la fuerza y como unidad derivada a la masa.

Naturalmente, ambos sistemas se interrelacionan a través de la segunda ley del movimiento de Newton:

$$F = \frac{ma}{g_c} \quad \text{-----} \quad (1.1)$$

La constante de proporcionalidad g_c enfatiza que en la ecuación (1.1) se están relacionando dos conceptos distintos, masa y fuerza.

Las unidades de fuerza en los sistemas absolutos se definen en forma unitaria a partir de las unidades de masa, tiempo y longitud.

$$\begin{aligned} 1 \text{ Nt} &= \frac{1 \text{ kgm} \times 1 \text{ m/s}^2}{g_c}, & g_c &= 1 \frac{\text{kgm} \text{ m/s}^2}{\text{Nt}}, \\ 1 \text{ dina} &= \frac{1 \text{ gm} \times 1 \text{ cm/s}^2}{g_c}, & g_c &= 1 \frac{\text{gm} \times \text{cm/s}^2}{\text{dina}}, \\ 1 \text{ poundal} &= 1 \frac{1 \text{ lbm} \times 1 \text{ ft/s}^2}{g_c}, & g_c &= 1 \frac{1 \text{ lbm} \times \text{ft/s}^2}{\text{pdl.}} \end{aligned}$$

Similarmente en los sistemas gravitacionales las unidades de masa se definen en forma unitaria a partir de las unidades de fuerza, tiempo y longitud:

$$\begin{aligned} 1 \text{ kgf} &= 1 \text{ UTM} \times 1 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} / g_c, & g_c &= 1 \frac{\text{UTM} \times \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{\text{kgf}}, \\ 1 \text{ gf} &= 1 \text{ utm} \times 1 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} / g_c, & g_c &= 1 \frac{1 \text{ utm} \times \text{cm/s}^2}{\text{gf}}, \\ 1 \text{ lbf} &= 1 \text{ slug} \times 1 \frac{\text{ft}}{\text{s}^2} / g_c, & g_c &= 1 \frac{\text{slug} \times \text{ft/s}^2}{\text{lbf}} \end{aligned}$$

Nótese que al operar en unidades consistentes, en cualquier sistema de unidades, $g_c = 1$.

De manera que la unidad técnica de masa grande y pequeña (UTM, -- utm) y el slug son las unidades de masa en los sistemas gravitacionales.

La diferencia entre ambos sistemas de unidades es la aceleración estándar de la gravedad. Así, en lo que el Newton (Nt) se relaciona con una aceleración unitaria, el kilogramo fuerza lo hace con la aceleración gravitatoria:

$$1 \text{ Nt} = 1 \text{ kg}_m \times 1 \text{ m/s}^2 / g_c$$

$$1 \text{ kg}_f = 1 \text{ kg}_m \times 9.81 \text{ m/s}^2 / g_c$$

De modo que un kilogramo fuerza equivale a 9.81 Nt, y entonces:

$$g_c = 9.81 \frac{\text{Nt}}{\text{kg}_f}$$

Similarmente:

$$g_c = 981 \frac{\text{dina}}{\text{g}_f}$$

$$g_c = 32.2 \frac{\text{pdl}}{\text{lb}_f}$$

Nótese que $g_c \neq 1$ cuando en la ecuación de la 2^a ley de Newton se involucran sistemas de unidades distintos.

Por último, puesto que:

$$1 \text{ kg}_f = 1 \text{ UTM} \times \text{m/s}^2 = 9.81 \text{ kg}_m \cdot \text{m/s}^2,$$

entonces:

$$1 \text{ UTM} = 9.81 \text{ kg}_m,$$

$$1 \text{ utm} = 981 \text{ g}_m, \quad (1 \text{ UTM} = 10 \text{ utm})$$

$$1 \text{ slug} = 32.2 \text{ lb}_m$$

1.3. Propiedades Medibles Básicas en Termodinámica:

Son tres las propiedades intensivas de estado medibles que sirven de base para el desarrollo del esquema termodinámico: presión, - densidad o su inversa que es el volumen específico y temperatura.

1.3.1. Presión: Se le define como la acción que ejerce una fuerza sobre un área definida, que le es transversal:

$$P \equiv \frac{F}{A_t} \text{ ----- (1.2)}$$

La presión es una variable positivamente definida, que puede adquirir desde el valor cero, en que la fuerza es nula, hasta valores inimaginables, como la presión en el centro de las estrellas enanas blancas.

A la presión reportada a partir del nivel de referencia de cero, se le conoce como presión absoluta.

Sin embargo, es práctica común reportar la presión en forma relativa o por comparación con respecto a la presión atmosférica. A tal presión se le conoce como manométrica, si es que la presión efectiva es mayor que la atmosférica, o como presión de vacío, si es que es menor a la atmosférica.

La presión atmosférica surge en virtud de la fuerza de atracción gravitatoria ejercida sobre los gases que constituyen la atmósfera y varía con la altura.

Su magnitud se determina por equilibrio estático entre el peso de una columna de mercurio y la fuerza atmosférica, en un dispositivo llamado barómetro, propuesto por el físico italiano Evangelista Torricelli (1608-1647).

Cuando la medición se hace al nivel del mar, a una latitud de 45° y a 0°C , la columna de mercurio se estabiliza a una altura de - - 76.0 cm.

Esa altura representa la presión atmosférica estándar, es decir, - la presión de una atmósfera.

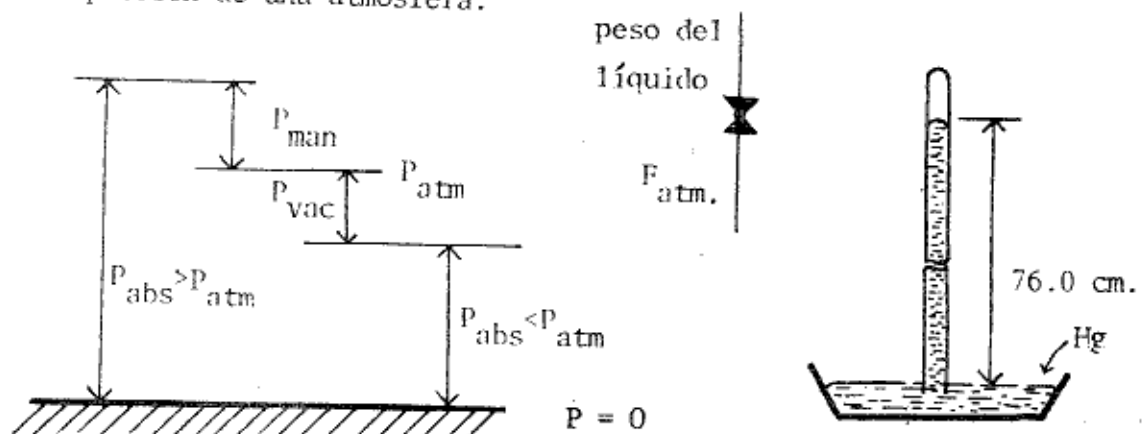


FIG. 1.2

Naturalmente, para una misma área de referencia se tienen las siguientes igualdades:

$$P_{abs} = P_{atm} + P_{man}$$

$$P_{abs} = P_{atm} - P_{vacío}$$

según si la presión efectiva es mayor o menor que la atmosférica, respectivamente.

Poco después de que Torricelli descubrió la presión de la atmósfera, Otto von Guericke (1602-1686) hizo una demostración espectacular del efecto que ésta produce usando para ello unos dispositivos conocidos como las hemiesferas de Magdeburgo. La demostración consistió en practicar el vacío dentro del espacio esférico formado por la unión de las hemiesferas, las cuales estaban unidas a su vez cada una a la silla de un caballo. Una vez hecho el vacío, la presión atmosférica mantuvo unidas a las hemiesferas con tal fuerza que el tiro de los caballos no logró separarlas.

Sustituyendo la ecuación de definición de la fuerza (ec. 1.1) en la de presión (ec. 1.2) se demuestra fácilmente que la presión ejercida en la base de una columna líquida está dada por la siguiente expresión:

$$p = \frac{\rho gh}{g_c} \quad \text{-----} \quad (1.3)$$

en donde: ρ = densidad del líquido

g = aceleración local de la gravedad

h = altura de la columna líquida

Nótese que la sección de la columna es intrascendente.

Ejemplo: La densidad del mercurio a 0°C es igual a 13.5952 g/cm³. Determinar la equivalencia de la presión atmosférica estándar (1 ata) en las siguientes unidades: N/m² (Pa), dina/cm², barias, kg_f/cm², psfa, psia y pies de agua a 16°C.

Solución: Todo el problema se reduce a sustituir en (1.3) unidades consistentes:

$$\begin{aligned} \text{a) } \rho &= 1.35952 \times 10^4 \text{ kg/m}^3, \\ h &= 0.76 \text{ m}, \\ g &= 9.8066 \text{ m/s}^2, \quad g_c = 1 \end{aligned}$$

Sustituyendo valores numéricos en (1.3):

$$P_{\text{atm}} = \frac{1.35952 \times 10^4 \times 9.8066 \times 0.76}{1} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa.}$$

$$\text{b) } 1 \text{ Nt/m}^2 = 10 \text{ dina/cm}^2$$

$$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^6 \text{ dina/cm}^2$$

$$\text{c) } 1 \text{ bar} = 1 \times 10^6 \text{ dina/cm}^2,$$

$$P_{\text{atm}} = 1.01325 \text{ barias},$$

$$\text{d) } g_c = 9.81 \frac{\text{kg}_m \text{ m/s}^2}{\text{kg}_f}$$

$$p = \frac{1.35952 \times 10^4 (\text{kg/m}^3) \times 9.81 (\text{m/s}^2) \times 0.76 (\text{m})}{9.81 (\text{kg}_m \text{ m/s}^2) / \text{kg}_f},$$

$$P_{\text{atm}} = 1.0332 \times 10^4 \text{ kg}_f/\text{m}^2,$$

$$1 \text{ m}^2 = 1 \times 10^4 \text{ cm}^2$$

$$\text{Luego: } P_{\text{atm}} = 1.0332 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$$

$$\text{e) } p_{\text{sfa}} = \left(\frac{\text{lb}_f}{\text{ft}^2} \right) \text{ abs.},$$

$$\rho = 13.5952 \times \frac{(30.48)^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ ft}^3} \times \frac{1 \text{ lb}}{453.6 \text{ g}} = 848.7 \text{ lb/ft}^3,$$

$$g_c = 32.2 \frac{\text{lb}_m \text{ ft/s}^2}{\text{lb}_f}, \quad h = \frac{76}{30.48} = 2.4934 \text{ ft},$$

$$p_{\text{atm}} = \frac{848,7 \times 32,2 \times 2,4934}{32,2} = 2116,2 \text{ lbf/ft}^2 \text{ abs.},$$

f) $1 \text{ ft}^2 = 144 \text{ in}^2$,

Luego: $p_{\text{atm}} = 14,7 \text{ lbf/in}^2 \text{ abs.}$

g) A partir de la ecuación (1.3), se demuestra fácilmente que las alturas de líquidos de densidades diferentes para medir una misma presión se relacionan con sus densidades mediante la siguiente expresión:

$$h_2 = h_1 \times \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \text{ ----- (1.4)}$$

El agua líquida a 16°C tiene una densidad de:

$$0,99897 \text{ g/cm}^3$$

De (1.4): $h_2 = 2,4934 \text{ ft} \times \left(\frac{13,5952}{0,99897} \right) =$

$$33,934 \text{ ft H}_2\text{O}$$

Resumen de equivalencias de la presión atmosférica:

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa} = 1,01325 \times 10^6 \text{ dina/cm}^2 =$$

$$1,01325 \text{ baria} = 1,0332 \text{ kgf/cm}^2 = 2116,2 \text{ psfa} =$$

$$14,7 \text{ psia} = 33,934 \text{ pie agua.}$$

Ejemplo: Una columna vertical de líquido compuesto cuyo extremo superior está abierto a la atmósfera, consta de 45.72 cm. de mercurio, 66.04 cm. de agua ($\rho = 993,24 \text{ kg/m}^3$) y 81.28 cm. de aceite ($\rho_R = 0,825$).

Determinese la presión:

- a) en la base de la columna,
- b) en la interfase aceite-agua,
- c) en la interfase agua-mercurio.

Solución: Los líquidos se separan espontáneamente por su inmisci-
bilidad y diferente densidad. El área seccional de la
columna es igual para los tres líquidos.

Luego, la presión absoluta en la base de la columna es:

$$a) P_T = P_{atm} + [\rho_1 h_1 + \rho_2 h_2 + \rho_3 h_3] g/g_c$$

$$\rho_1 = 1.35952 \times 10^4 \text{ kg/m}^3, h_1 = 0.4572 \text{ m},$$

$$\rho_2 = 993.24 \text{ kg/m}^3, h_2 = 0.6604 \text{ m},$$

$$\rho_3 = 0.825 \times 993.24 = 819.42 \text{ kg/m}^3, h_3 = 0.8128 \text{ m},$$

$$g = 9.81 \text{ m/s}^2, g_c = 9.81 \frac{\text{Nt}}{\text{kgf}}, g/g_c = 1$$

Sustituyendo valores numéricos:

$$P_T = 1.0332 \times 10^4 + (6.2157 + 0.6559 + 0.6660) \times 10^3$$

$$\times 1,$$

$$P_T = 1.7869 \times 10^4 \text{ kgf/m}^2$$

$$P_T = 1.7869 \text{ kgf/cm}^2$$

b) En la interfase aceite-agua se ejerce la acción con-
junta de la atmósfera y del aceite sobre la superfi-
cie del agua, así que:

$$P_T = 1.0332 \times 10^4 + \rho_3 h_3 \times \frac{g}{g_c} = 10332 + 666.02,$$

$$P_T = 1.0998 \times 10^4 \text{ kgf/m}^2, 1.0998 \text{ kgf/cm}^2$$

c) En la interfase agua-Hg ejercen su acción conjunta -
la atmósfera, el aceite y el agua:

$$P_T = 1.0332 \times 10^4 + (\rho_2 h_2 + \rho_3 h_3) \times \frac{g}{g_c},$$

$$P_T = 1.0332 \times 10^4 + 1321.96 = 1.1654 \times 10^4 \text{ kgf/m}^2$$

1.3.2. Densidad: Está definida como la relación que hay de una masa de-
terminada con respecto al volumen que ocupa:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ ----- (1,5)}$$

Su inverso es el volumen específico, designado por la letra minúscula v :

$$v = \frac{V}{m}$$

Es práctica común referirse a la densidad de los fluidos en términos de densidad relativa, es decir, la densidad del fluido con respecto a una densidad de referencia, que para los líquidos es el agua y para los gases es el aire a TPN:

$$\rho_R = \rho_{\text{fluido}} / \rho_{\text{ref.}}$$

Son de uso frecuente en la industria las siguientes "unidades" de densidad relativa: grados Baumé ($^{\circ}\text{Bé}$); grados API ($^{\circ}\text{API}$); y grados Brix ($^{\circ}\text{Brix}$). Naturalmente en termodinámica estas "unidades" no tienen ningún significado, y hay que "traducirlas" a unidades de densidad absoluta para poder utilizarlas.

1.3.3. Temperatura: La temperatura es una propiedad intensiva de estado que indica la dirección potencial de transferencia energética en forma de calor, mediante los mecanismos de convección y radiación, entre 2 sistemas que presentan un grado distinto de movimiento molecular.

Puesto que es una dimensión física, no se le puede expresar en términos de cantidades más simples y fundamentales.

Para definirla se recurre a un resultado físico observado en cuerpos diversos, con propiedades características distintas, que hacen contacto entre sí a través de paredes diatérmicas, es decir, en forma tal que no hay restricción entre ellos para el intercambio de energía en

forma de calor. Esta forma de presentar el concepto se conoce como definición operacional de la temperatura, - ya que se recurre a la observación de la estabilidad de otras propiedades, para deducir de tal fenómeno la existencia de la propiedad que se desea definir.

El planteamiento objetivo de tal definición constituye la ley "cero" de la termodinámica (conocida así porque a pesar de haberse propuesto con posterioridad al resto de las leyes termodinámicas es necesariamente anterior a ellas), que establece lo siguiente:

"Cuando dos cuerpos (sistemas) que hacen contacto mutuo a través de paredes diatérmicas con un tercero se encuentran en equilibrio (constancia en sus propiedades características), ambos estarán también en equilibrio entre sí".

Dicho de otro modo, los sistemas que haciendo contacto entre sí mediante paredes diatérmicas exhiben equilibrio, deben tener una propiedad característica común, constante y de un mismo valor para todos ellos, conocida como temperatura; por lo mismo, a tal situación se le llama equilibrio térmico.

Termometría. Del modo descrito queda definido el concepto de temperatura y su posibilidad de medición operacional. Si se desea saber cuándo dos vasos conteniendo algún líquido como el agua, están a la misma temperatura, no se requiere ponerlos en contacto a ver si sus propiedades no cambian con el tiempo. Simplemente se inserta un termoscopio en uno de los vasos y se espera hasta que alguna propiedad del termoscopio tal como la longitud de la columna de mercurio dentro de un tubo capilar de vidrio no varíe. El termoscopio tiene entonces la misma tempe

ratura que el vaso con agua. Si al repetir el procedimiento con el otro vaso la longitud de la columna de Hg es igual, se concluye que la temperatura del líquido en ambos vasos es la misma.

Para facilitar la medición de las columnas y la comparación de temperaturas, se asigna una escala arbitraria al rango de variación del fluido que se expande dentro del capilar, de acuerdo al uso al que se vaya a destinar. Cuando un termoscopio como el de Hg se gradúa con una escala determinada, recibe el nombre de termómetro, llamándose a cada división de esa escala "grado" de temperatura.

Para establecer una escala numérica de temperaturas y la unidad correspondiente, debe elegirse un intervalo de temperaturas fijo y que se pueda reproducir con facilidad.

De los primeros termoscopios de que se tiene conocimiento está el propuesto por Galileo en 1592 y uno muy semejante a éste, propuesto posteriormente por Newton.

En 1659, el astrónomo francés Boullieau construyó el primer termoscopio de mercurio en vidrio. Fue en Florencia, Italia, alrededor de 1660, cuando apareció el primer termómetro. Tenía una escala de 50°. Este termómetro florentino fue introducido posteriormente por Boyle en Inglaterra y más tarde llegó a Francia.

La idea de usar puntos fijos de referencia fácilmente reproducibles para definir escalas termométricas fue propuesta por primera vez en Amsterdam, Holanda, por Gabriel D. Fahrenheit, en 1720. Según el propio Fahrenheit el cero de su escala correspondía a una mezcla de hielo, acetona y sal que producía una temperatu-

tura similar a la más baja registrada en el invierno en su lugar de residencia; mientras que el 100 en esa misma escala debía corresponder a la temperatura promedio del cuerpo humano (aunque en realidad corresponde a 98.7°F).

Poco después, en 1742 el astrónomo sueco y profesor universitario Anders Celsius propuso otra escala centígrada, más fácilmente reproducible: los puntos de fusión y de ebullición del agua pura al nivel del mar.

La construcción de los termómetros de Fahrenheit y de Celsius puede hacerse con cualquier termoscopio, como el de Boullieur, el de alcohol o cualquier otro, con tal de que el fluido termométrico muestre una variación proporcional en su densidad en el rango de definición de la escala. Por lo mismo, no conviene utilizar un termómetro de agua entre 0 y 10°C .

Ejemplo: El volumen específico del agua líquida está dado por la siguiente expresión:

$$v = 1 - 0.00006105 t + 7.733 \times 10^{-6} t^2,$$

$$t: ^{\circ}\text{C}, v: \text{cm}^3/\text{g}.$$

¿A qué temperaturas el termómetro de agua indica la misma lectura?

Solución: La ecuación propuesta exhibe un mínimo:

$$\frac{dv}{dt} = 6.105 \times 10^{-5} + 1.5466 \times 10^{-5} t$$

$$\frac{d^2v}{dt^2} > 0,$$

$$\text{luego: } t \text{ mín} = \frac{6.105 \times 10^{-5}}{1.5466 \times 10^{-5}} = 3.947^{\circ}\text{C}$$

A esta temperatura corresponde el volumen mínimo del -- agua líquida entre 0 y 10°C; de modo que se presentan -- lecturas repetidas en el rango de 0 a 3.9°C con respec-- to al rango entre 3.9 y 7.8°C.

Si bien las escalas de Celsius y de Fahrenheit son cen-- tígrados, no coinciden en el tamaño de grados ni en los puntos de referencia. Sin embargo, la altura de la co-- luma de fluido termométrico de cualquier termoscopio a una temperatura determinada no depende de tales caracte-- rísticas, de modo que debe existir una equivalencia en-- tre las diversas escalas termométricas.

Dicha equivalencia debe considerar dos cosas:

- a) El factor de escala, que es el número de grados que una escala ocupa con respecto al número de grados -- que ocupa la otra, en un intervalo fijo de temperatu-- ra.
- b) El empate del nivel de referencia a cero.

Así se tiene que:

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1.8 t(^{\circ}\text{C}) + 32,$$
$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{t(^{\circ}\text{F}) - 32}{1.8} = \frac{t(^{\circ}\text{F}) - 32}{1.8}$$

Al usar sustancias termométricas diversas, se presentan variaciones de densidad diferentes en el rango térmico de definición. Así, para un mismo intervalo de tempera-- turas, el etanol se dilata de diferente forma que el -- éter etílico, que el agua o que el glicol. Consideran-- do tal comportamiento surge la necesidad de proponer -- una sustancia que sirva como patrón absoluto para la -- medición de temperatura, con tal que la variación de la propiedad termométrica sea lineal en todo el rango de -- medición desde el nivel de referencia a cero.

Tal substancia es el gas ideal, para el cual se cumple la ley de Charles:

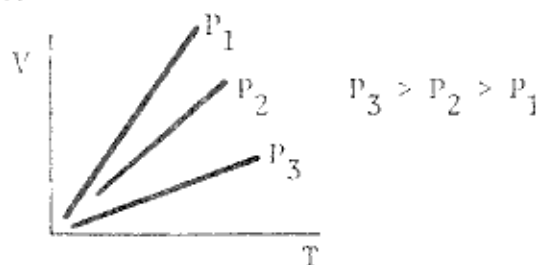


FIG.1.3

De modo que la variación de V con T es lineal y el cero absoluto de temperatura corresponde a la anulación del volumen del gas ideal.

Puesto que un gas ideal es un gas enrarecido (baja densidad) que no exhibe interacción molecular, presenta -- restricciones inherentes a su condición cuando se le -- utiliza como fluido termométrico. La primera es su extrema lentitud para alcanzar el equilibrio térmico y la segunda es que no hay recipiente de vidrio capaz de contenerlo por arriba del punto del oro.

Por eso es que se han propuesto patrones de medición secundarios internacionales, tales como el termómetro de resistencia de platino.

Para graduar un termoscopio de gas ideal, se toman to-- das las precauciones para que la presión del gas sea rigurosamente constante y entonces se mide el volumen del gas en dos puntos de referencia determinados, por ejemplo, en los propuestos por Celsius. Así, a 1 atm., un g.mol. de gas ideal adquiere los siguientes volúmenes en los puntos de fusión y de ebullición del agua:

$$V_0 = 22.414 \text{ l.}, \quad V_{100} = 30.616 \text{ l.}$$

Y dado que la variación es lineal, la temperatura -- Celsius correspondiente a un volumen V de gas ideal es-

tará dada por la ecuación de la línea recta que pasa -- por tres puntos, con 100 divisiones espaciadas uniformemente entre los puntos de referencia:

$$t(^{\circ}\text{C}) = \left(\frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \right) \times 100 \quad \text{-----} \quad (1.6)$$

Cuando se alcanza el cero absoluto de temperatura debe cesar el desplazamiento molecular y anularse el volumen del gas ideal ($V = 0$). Sustituyendo esta condición en la ecuación (1.6), se tiene que el cero absoluto de temperatura, expresado en grados Celsius, corresponde a:

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{-V_0}{V_{100} - V_0} \times 100 \quad \text{-----} \quad (1.7) ,$$

Sustituyendo valores numéricos se llega a:

$$t(^{\circ}\text{C}) \cong -273^{\circ}$$

Puesto que pierde sentido operar con temperaturas absolutas inferiores a cero, lo que se hace para obtener -- una escala termométrica absoluta relacionada con la escala de Celsius es sumar el mismo número de grados que indica la escala arbitraria para la anulación del volumen del gas ideal y así se obtiene, en forma simple, la escala absoluta de temperaturas propuesta por Sir W. -- Thomson (lord Kelvin):

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15 \quad \text{-----} \quad (1.8)$$

Por un razonamiento similar, el profesor universitario John M. Rankine estableció que la escala absoluta correspondiente a la escala Fahrenheit es:

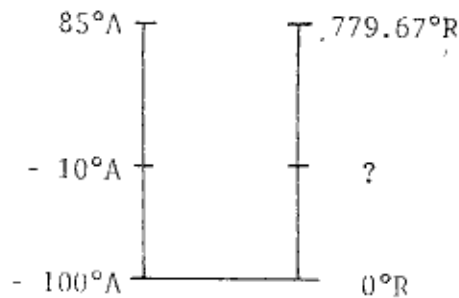
$$T(^{\circ}\text{R}) = t(^{\circ}\text{F}) + 459.67 \quad \text{-----} \quad (1.9)$$

Puesto que todas las escalas absolutas comparten el nivel de referencia base de cero, la conversión entre -- ellas sólo debe considerar el factor de escala:

$$T(^{\circ}\text{R}) = 1.8 T(\text{K}) \text{ ----- (1.10)}$$

Ejemplo: Una escala térmica A se define identificando arbitrariamente el punto de ebullición de una sustancia particular como 85°A (160°C). El punto de fusión de la misma es -10°A . Si el cero absoluto de temperatura corresponde a -100°A ¿Cuál es el punto de fusión de ella en $^{\circ}\text{R}$?

Solución:



De modo que el problema se resuelve con una relación lineal:

$$\begin{array}{ccc} 185^{\circ}\text{A} & \text{---} & 779.67^{\circ}\text{R} \\ 90 & \text{---} & ? \end{array}$$

Respuesta: 379.3°R

1.4. Ecuación de Estado del Gas Ideal:

Definición: Una ecuación de estado es aquella que relaciona entre sí las propiedades de estado que definen a un sistema determinado.

Definición: Gas Ideal es aquel cuyas moléculas carecen de interacción y no tienen volumen propio.

Las propiedades características medibles de un gas ideal son la presión, el volumen, la temperatura, y la masa, y se relacionan a través de las leyes siguientes:

Charles-Gay Lussac: $V \propto T$
 Boyle: $V \propto \frac{1}{P}$
 Avogadro: $V \propto n$

Reuniendo las tres proporcionalidades:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

El signo de proporcionalidad se reemplaza con una constante R :

$$V = R \left(\frac{nT}{P} \right)$$

o bien: $PV = nRT$ ----- (1.11)

o en forma más simplificada :

$$Pv = RT$$
 ----- (1.12)

constituye la ecuación de estado del gas ideal.

En ella, tanto la temperatura como la presión deben ser absolutas.

TABLA 1.1

EQUIVALENCIAS DE LA CONSTANTE GENERAL DE LOS GASES.

R	UNIDADES
0.082057	lt atm/(gmol K)
82.057	cm ³ atm/(gmol K)
1.9859	cal/(gmol K)
1.9859	BTU/(lbmol °R)
8.314	J/(gmol K)
10.731	psia ft ³ /(lbmol °R)
1545.3	lb _f ft/(lb mol °R)
0.7302	atm ft ³ /(lb mol °R)

Ejemplo: Se tiene un litro de un gas ideal a la presión de 2 atm. Si su temperatura se eleva de 25°C a 50°C a presión constante, ¿cuál será el volumen final del gas?.

Solución: $t_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_1 = 298.15 \text{ K}$

$t_2 = 50^\circ\text{C} = 2t_1$, $T_2 = 323.15 \text{ K}$, $2T_1 \neq T_2$

De la ley de Charles:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad , \quad V_2 = V_1 \times \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad ,$$

$$V_2 = 1 \times \left(\frac{323.15}{298.15}\right) = 1.084 \text{ l. ;}$$

es decir, si bien se duplicó la temperatura Celsius, el volumen del gas ideal sólo aumentó un poco más del 8 %, de modo que el volumen del gas ideal es directamente -- proporcional solamente con temperaturas absolutas.

1.5. Primera Ley de la Termodinámica en Sistemas Cerrados:

Esta ley es el principio de conservación de la energía en las interacciones entre los sistemas expresada en la forma causa-efecto del modo siguiente:

$$\Delta(\text{energía del sistema}) = -\Delta(\text{energía de los alrededores})$$

Es decir, la cantidad neta de energía transferida entre un sistema cerrado y sus alrededores, expresada como calor y/o trabajo, - causa al sistema una diferencia en su contenido energético interno (agitación molecular, estructura cristalina, etc.) o energía - interna U , que en forma diferencial se expresa así:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \text{-----} \quad (1.13)$$

y en su forma integrada del siguiente modo:

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = {}_1Q_2 - {}_1W_2 \quad \text{-----} \quad (1.14)$$

De la ecuación anterior se observa que un valor positivo en el calor y/o uno negativo en el trabajo transferidos en el proceso de 1+2 conlleva un incremento en la energía interna del sistema cerrado (y un decremento de la misma magnitud en la de los alrededores); mientras que un calor "negativo" y/o un trabajo "positivo" implican una disminución del contenido energético del sistema cerrado (y un aumento en el de los alrededores).

La primera ley no restringe la interconvertibilidad entre calor y trabajo, de modo que aparentemente podría convertirse cualquier cantidad de calor en trabajo y viceversa, con tal de que la energía interna del sistema convertidor no variase; pero en la realidad tal cosa no sucede. Esta limitación se abordará posteriormente.

1.5.1. Entalpia: Debido a la necesidad de incluir las variaciones de presión y volumen al describir los cambios energéticos de los sistemas, la entalpia se define como una propiedad de estado de conveniencia del modo siguiente:

$$H \equiv U + PV \quad \text{-----} \quad (1.15)$$

que expresada en forma diferencial es:

$$dH = dU + d(PV) ;$$

$$\text{si } P = \text{cte.}, \quad dH = dU + p dV \quad \text{-----} \quad (1.16)$$

(*) Nótese que: $\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U_{1 \rightarrow 2}$,

a diferencia de: $\int_1^2 dQ = {}_1Q_2$, $\int_1^2 dW = {}_1W_2$;

lo cual expresa la distinción en lenguaje matemático, entre una propiedad de estado (U) y una de trayectoria (Q,W).

1.5.2. Capacidad Calorífica:

Capacidad calorífica es aquella propiedad que exhiben los cuerpos para retener o expeler energía en forma de calor. Tal definición se expresa matemáticamente como la relación existente entre el calor absorbido y el incremento térmico asociado, expresados en forma diferencial:

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ ----- (1.17)}$$

La capacidad calorífica C referida a la unidad de masa del sistema se conoce como calor específico c .

Cuando la medición de tal propiedad se hace a volumen constante, se define:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \text{ ----- (1.18)}$$

mientras que si se hace a presión constante:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ ----- (1.19)}$$

Diferenciando parcialmente la ecuación (1.15) con respecto a la temperatura, se llega a:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T}$$

Para un gas ideal:

$$P \frac{\partial V}{\partial T} = R$$

luego, para un gas ideal se cumple la igualdad:

$$C_p = C_v + R \text{ ----- (1.20)}$$

Para un gas ideal diatómico:

$$C_p = \frac{7}{2} R, \quad C_v = \frac{5}{2} R$$

y para uno monoatómico:

$$C_p = \frac{5}{2} R, \quad C_v = \frac{3}{2} R$$

1.5.3. Equivalente Mecánico del Calor:

En el establecimiento de la primera ley termodinámica fue sobresaliente la contribución del científico inglés James Prescott Joule quien estableció en forma precisa la razón de conversión de energía mecánica en energía térmica, utilizando en la concepción de su experimento clásico del recipiente de paredes adiabáticas provisto de paletas de agitación giratorias, el principio del trabajo y la energía:

$$- \Delta E_p = \Delta E_k = W$$

en donde E_p es energía potencial y E_k , energía cinética.

Después de un gran número de experimentos se determinó que la caída de un peso de 778.16 libras a lo largo de un pie de longitud producía a una libra de agua un aumento en su temperatura de 1°F , o sea:

$$778.16 \frac{\text{lb}_f \cdot \text{ft}}{\text{lbm} \cdot ^\circ\text{F}}$$

Así, se define a la unidad térmica británica (BTU) como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 lbm de agua de 59.5 a 60.5°F ($1 \text{ BTU} = 778.16 \text{ lb}_f \cdot \text{ft}$).

Por similitud, se define a la caloría como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua de 15.5 a 16.5°C . Por lo mismo, el BTU es una cantidad mayor que la caloría:

$$1 \text{ BTU} = 252 \text{ cal}$$

así como la caloría es mayor que el Joule:

$$1 \text{ cal} = 4.1865 \text{ J.}$$

También se tiene la siguiente equivalencia útil:

$$1 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3 = 0.185 \text{ BTU}$$

1.5.4. Procesos Reversibles con Gases Ideales:

Definición: Un proceso reversible es aquel que se realiza en etapas de tamaño infinitesimal, de modo que el sistema puede regresar a sus condiciones originales sin que se alteren sus propiedades ni las de los alrededores, simplemente invirtiendo la dirección de aplicación de la fuerza directriz del proceso.

La ley de Boyle expresa que las isotermas son hipérbolas en coordenadas $P - V$:

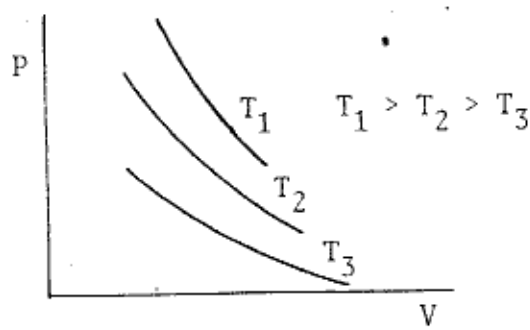


FIG. 1.4

Mientras que la ley de Charles establece que las isócoras son líneas rectas en coordenadas $P - T$:

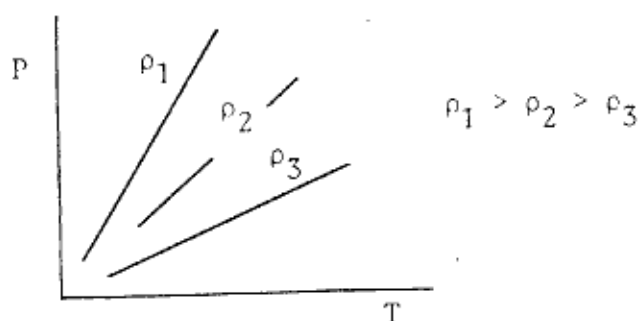


FIG. 1.5

La representación tridimensional de estos diagramas conduce a la superficie $P - V - T$ del gas ideal (Fig. 1.6):

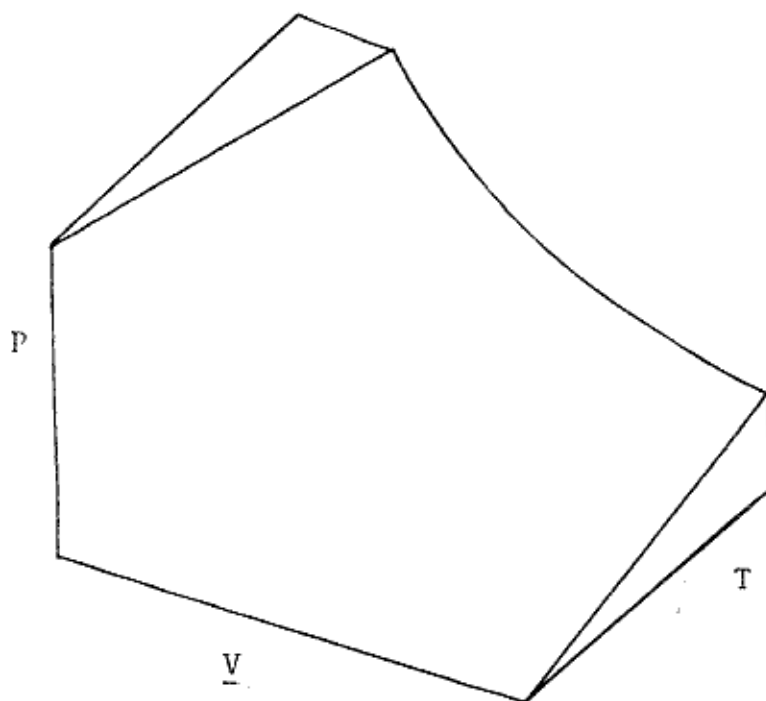


FIG. 1.6

Cada punto sobre esta superficie representa un estado de equilibrio, y un proceso cuasiestático cualquiera quedará representado con una línea sobre dicha superficie.

Los procesos con gases ideales obedecen la siguiente relación:

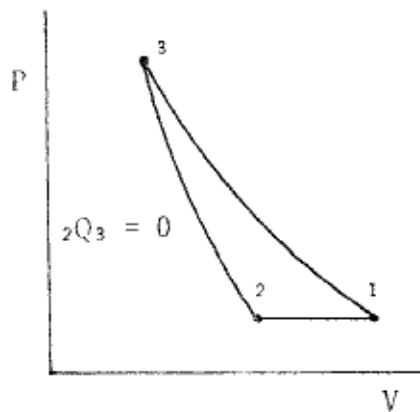
$$PV^\delta = \text{cte.}$$

Casos particulares:

- $\delta = 0$ proceso isobárico
- $\delta = 1$ proceso isotérmico
- $\delta = \infty$ proceso isocórico
- $\delta = \gamma$ proceso adiabático ($Q = 0$, $\gamma = C_p/C_v$)
- $\delta = \delta$ proceso politrópico (todo cambia)

Ejemplo: El siguiente es un diagrama de un proceso cíclico reversible de un gas ideal monoatómico.

Complétese el cuadro P-V-T, nómbrase a cada uno de los procesos y resuélvase el ciclo en BTU.



Edo.	P(psia)	V(ft ³)	T(°R)
1	500	130	807.7
2		100	
3		80	

Solución:

a) Propiedades P-V-T:

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{500 \times 130}{10.731 \times 807.7} = 7.5 \text{ lb mol.}$$

puesto que el proceso 1→2 es isobárico:

$$P_2 = P_1 = 500 \text{ psia} ,$$

$$T_2 = T_1 \times \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 807.7 \times \left(\frac{100}{130}\right) = 621.3^\circ\text{R}$$

dado que $Q_3 = 0$, el proceso es adiabático, luego:

$$\delta = \gamma = C_p/C_v = 5/3 ,$$

$$P_3 = P_2 \times \left(\frac{V_2}{V_3}\right) = 500 \times \left(\frac{100}{80}\right)^{1.666} ,$$

$$P_3 = 725.14 \text{ psia} ,$$

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = 720.96^\circ\text{R} ,$$

Para el proceso 3→1:

$$\delta = \frac{\ln(P_1/P_3)}{\ln(V_3/V_1)} \cong 0.766$$

Luego el proceso es politrópico.

b) Ciclo:

Proceso 1→2:

$${}_1W_2 = P\Delta V/J = 500 \times (-30) \times 0.185 \frac{\text{BTU}}{\text{psia ft}^3} ,$$

$${}_1W_2 = -2775.92 \text{ BTU} ,$$

$$\Delta U_{1\rightarrow 2} = nC_v\Delta T = -4163.89 \text{ BTU} ,$$

$$\Delta H_{1\rightarrow 2} = \Delta U \times \gamma = nC_p\Delta T = -6939.82 \text{ BTU} ,$$

$${}_1Q_2 = (\Delta U + W)_{1\rightarrow 2} = \Delta H = Q_p = -6939.82 \text{ BTU} ,$$

Proceso 2→3:

$${}_2W_3 = \frac{\Delta(PV)/J}{1-\gamma} = \frac{(725.14 \times 80 - 500 \times 100)}{-0.666} \times 0.185 ,$$

$${}_2W_3 = -2226.25 \text{ BTU} ,$$

$$\Delta U_{2\rightarrow 3} = -{}_2W_3 = 2226.25 \text{ BTU} ,$$

$$\Delta H_{2\rightarrow 3} = \Delta U \times \gamma = 3710.42 \text{ BTU} ,$$

Proceso 3→1:

$${}_3W_1 = \frac{\Delta(PV)/J}{1-\gamma} = \frac{(500 \times 130 - 725.14 \times 80)}{1-0.766} \times 0.185 ,$$

$${}_3W_1 = 5520.67 \text{ BTU} ,$$

$$\Delta U_{3\rightarrow 1} = nC_v\Delta T = 1937.64 \text{ BTU} ,$$

$$\Delta H_{3\rightarrow 1} = \Delta U \times \gamma = 3229.40 \text{ BTU} ,$$

$${}_3Q_1 = (\Delta U + W)_{3\rightarrow 1} = 7458.32 \text{ BTU} ,$$

Resumen (BTU):

Proceso	ΔH	ΔH	Q	W
1→2	-4163.89	-6939.82	-6939.82	-2775.92
2→5	2226.25	3710.42	0	2226.25
3→1	1937.64	3229.40	7458.32	5520.67
Ciclo	0	0	518.5	518.5

Se trata de una máquina térmica, puesto que recibe calor de los alrededores (+) y hace trabajo sobre ellos (+)

1.5.5. Termoquímica.

Es la aplicación de la primera ley de la termodinámica (conservación de energía) a sistemas con reacción química.

Para ello se debe operar con ecuaciones termoquímicas, es decir, ecuaciones balanceadas estequiométricamente indicando el estado de agregación de reactivos y productos y el calor (ΔU , ΔH) asociado a la reacción.

Puesto que ni U ni H pueden medirse directamente, el cambio en tales propiedades en las reacciones químicas se refiere al estado estándar, es decir, a 25°C y 1 atmósfera todos los elementos en su estado basal o forma alotrópica más estable se consideran con valores nulos de U y H .

Así, el gas cloro y el carbono amorfo tienen una entalpía y una energía interna de formación iguales a cero; no así el cloro líquido o el carbono como grafito o diamante, que requieren de un intercambio energético con los alrededores para adquirir esos estados a partir de las formas más estables.

Considerando los signos de los cambios energéticos en las reacciones, se dice que son exotérmicas cuando $\Delta H:(-)$, $\Delta U:(-)$ (desprendimiento de

calor) y endotérmicas en el caso contrario. Cuando el cálculo se hace a 25°C y 1 atm., (condiciones estándar) se indica simplemente con un exponente "cero" asociado al cambio: (ΔU° , ΔH°).

Al respecto, conviene enfatizar que en todas las reacciones de combustión completa de cualquier hidrocarburo, sea cíclico o alifático, los únicos productos de reacción son el bióxido de carbono y el agua.

También debe entenderse que el término "calor de formación" se aplica al cambio energético asociado a la formación de un compuesto a partir de sus elementos.

Una vez teniendo las ecuaciones termoquímicas completas, se deben realizar con ellas las transformaciones lineales requeridas para obtener la ecuación termoquímica deseada. A este procedimiento que no es - - otra cosa sino como se indicó al principio, un caso particular de la 1a. ley, se conoce como "Ley de Hess!"

El cálculo de calores de reacción a temperaturas distintas de la estándar requiere del conocimiento de las funcionalidades de los C_p con la temperatura de reactivos y productos, y se hace a través de la - - aplicación de la definición de ΔH en lo que se conoce como "Ley de -- Kirchoff" de calores de reacción.

Ejemplo: Calcúlese el Δh_f° del benceno a partir de la siguiente información:

$$\Delta h_c^\circ(\text{benc.}) = -780.98 \text{ kcal/gmol}$$

$$\Delta h_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -94.052 \text{ kcal/gmol}$$

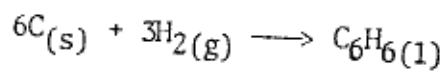
$$\Delta h_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -68.317 \text{ kcal/gmol}$$

Solución:

Ecuaciones termoquímicas disponibles:

Reacción	ΔH° (kcal/gmol)	Nº ec.
$C_6H_6(1) + 7.5 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 3H_2O(1)$	-780.98	1
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-94.052	2
$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(1)$	-68.317	3

Ecuación deseada:



Opérese linealmente sobre (1), (2) y (3) de modo que se obtenga como resultado la ecuación deseada:

(1) x -1:	$6CO_2(g) + 3H_2O(1) \rightarrow C_6H_6(1) + 7\frac{1}{2}O_2(g)$	- 1 x (-780.98)
+ (2) x 6:	$6C(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g)$	+ 6 x (-94.052)
+ (3) x 3:	$3H_2(g) + 3/2 O_2(g) \rightarrow 3H_2O(1)$	+ 3 x (-68.317)
<hr/>		
Σ:	$6 C(s) + 3 H_2(g) \rightarrow C_6H_6(1)$	+ 11.71

O sea que si se pudiera obtener benceno a partir de sus elementos el calor asociado a la reacción endotérmica sería de 11,710 cal/mol.

Puesto que los elementos y compuestos gaseosos que intervienen en las reacciones se comportan casi siempre como gases ideales, el calor de reacción a presión constante se relaciona con el calor a volumen constante mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n_g) \cdot RT \text{ ----- (1.21)}$$

en donde Δn_g es el número de moles en el estado gaseoso del lado de productos, menos los moles en el mismo estado del lado de reactivos.

Ejemplo: Calcúlese el calor de formación a volumen constante del benceno.

Solución:

$$\Delta H_f^\circ = 11,710 \text{ cal/mol (g)}$$

$$\Delta n_g = -3$$

Sustituyendo valores numéricos en (1.21) :

$$\Delta U_f^\circ = 11,710 + 3 \times 1.9859 \times 298.15 \text{ ,}$$

$$\Delta U_f^\circ = 13,485 \text{ cal/gmol de benceno}$$

La diferencia entre ambos calores de reacción representa el trabajo involucrado en la disminución del volumen al efectuarse ésta.

Efecto de la Temperatura sobre el Calor de Reacción

(Ley de Kirchoff)

En la literatura se reportan calores de formación estándar, y capacidades caloríficas en función de la temperatura. Con esa información es posible calcular el calor de reacción a cualquier temperatura T.

Se puede proceder de dos formas equivalentes:

- I. Se calientan los reactivos hasta $T > T_0$ y se efectúa la reacción a T.
- II. Se efectúa la reacción a la temperatura estándar T_0 y se calientan los productos hasta T.

Entonces, para cada ruta se tiene :

$$\Delta H_{(I)} = \bar{C}_{p(\text{reacts})} (T - T_0) + \Delta H_{(T)}$$

$$\Delta H_{(II)} = \Delta H_0 + \bar{C}_{p(\text{prods})} (T - T_0)$$

Puesto que H es una propiedad de estado, ΔH debe tener un mismo valor para cualquier trayectoria :

$$\begin{aligned} \bar{C}_{p(\text{reacts})} (T - T_0) + \Delta H_{(T)} &= \Delta H_0 + \bar{C}_{p(\text{prods})} (T - T_0) \quad , \\ \Delta H_{(T)} &= \Delta H_0 + [\bar{C}_{p(\text{prods})} - \bar{C}_{p(\text{reacts})}] \cdot (T - T_0) \quad \text{----- (1.22)} \end{aligned}$$

que es la forma integrada de la ecuación de Kirchoff tomando valores promedio de C_p 's.

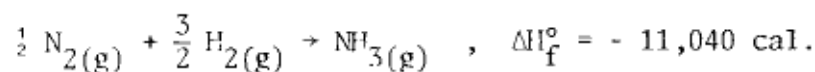
Cuando se integra en forma indefinida se tiene :

$$\int d(\Delta H) = \int \Delta C_p \, dT + K \quad \text{----- (1.23)}$$

en donde K es una constante de integración.

Ejemplo : Calcúlese el calor de formación del amoniaco a 1000 °K.

Datos :



COMP.	a	b x 10 ³	c x 10 ⁷
N ₂ (g)	6.76	0.606	1.3
H ₂ (g)	6.62	0.810	---
NH ₃ (g)	6.189	7.887	- 7.28

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad : \quad [\text{cal/gmol} \cdot \text{gdo.}] \quad , \quad \text{con T en Kelvin.}$$

Solución :

$$\begin{aligned} C_p (\text{reacts.}): & \frac{1}{2} C_p(\text{N}_2) + \frac{3}{2} C_p (\text{H}_2) \\ & \frac{3.38 + 0.303 \times 10^{-3}T + 0.65 \times 10^{-7} T^2}{13.31 + 1.523 \times 10^{-3}T + 0.65 \times 10^{-7} T^2} \\ & + \frac{9.93 + 1.22 \times 10^{-3}T}{13.31 + 1.523 \times 10^{-3}T + 0.65 \times 10^{-7} T^2} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= (6.189 - 13.31) + (7.887 - 1.523) \times 10^{-3} T \\ &+ (-7.28 - 0.65) \times 10^{-7} T^2 \end{aligned}$$

Luego, sustituyendo en la ecuación de Kirchoff (ec. 1.23) :

$$\Delta H = (-7.12 + 6.364 \times 10^{-3} T - 7.93 \times 10^{-7} T^2) dT + K,$$

$$\Delta H = -7.12 T + 3.182 \times 10^{-3} T^2 - 2.64 \times 10^{-7} T^3 + K,$$

pero $\Delta H^\circ = -11,040 \text{ cal.}$ ($T^\circ = 298 \text{ K}$).

luego:

$$K = -9190 \text{ cal.}, \text{ de donde:}$$

$$\Delta H = -9190 - 7.12 T + 3.182 \times 10^{-3} T^2 - 2.64 \times 10^{-7} T^3,$$

Sustituyendo $T = 1000 \text{ }^\circ\text{K}$ se obtiene :

$$\Delta H = -13,390 \text{ cal.},$$

O sea, a 1000 K se desprenden 2350 calorías más que a 298 K .

1.6. Segunda Ley de la Termodinámica:

Esta ley es axiomática y establece la direccionalidad y espontaneidad de los procesos naturales. Esto significa que aplicando un análisis mediante la segunda ley se concluye la imposibilidad de construir máquinas de movimiento perpetuo, o aceptar que el agua fluya por sí misma río arriba.

Por su naturaleza axiomática, no existe un postulado único sino que los diversos axiomas se relacionan e implican entre sí.

En la imposibilidad de construir una máquina que convierta todo el calor en trabajo, se suscitó la búsqueda de la máquina que lo hiciera en la forma más efectiva.

A su vez, la solución de tal incógnita condujo a la definición de una propiedad de estado, la entropía, y con ella la posibilidad de plantear más adelante en forma objetiva los conceptos de espontaneidad y de equilibrio entre fases y químico.

1.6.1. Axiomas:

1. Clausius: "Es imposible que el calor pase por sí solo desde una región de menor temperatura a otra de mayor temperatura".

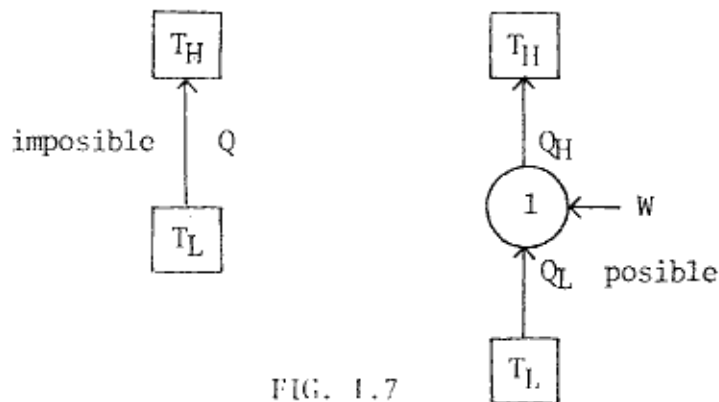


FIG. 1.7

2. Kelvin-Planck: "Es imposible para cualquier dispositivo operar -- cíclicamente, producir trabajo e intercambiar calor solamente con una región de temperatura constante; o sea, es imposible para un sistema que opera en un ciclo y que está conectado a un solo depósito térmico producir una cantidad positiva de trabajo en los alrededores".

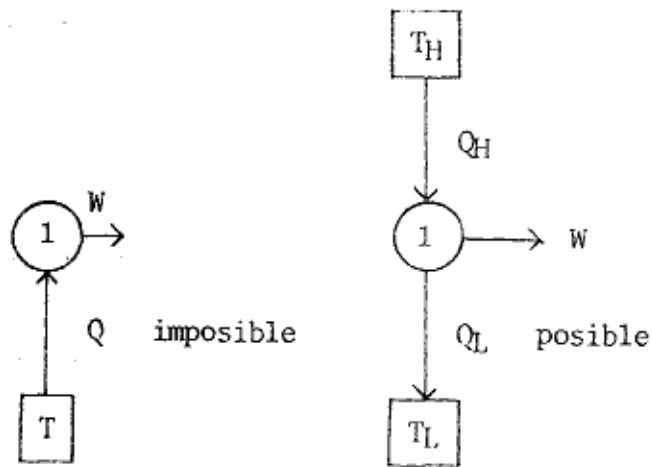


FIG. 1.8

3. Caratheodory: "En la vecindad de cualquier estado particular 2 - de un sistema existen estados vecinos 1 que son inaccesibles mediante un cambio adiabático desde el estado 2".

1.6.2. Ciclo de Carnot :

A los 24 años de edad, en 1824, el notable ingeniero francés Nicolas Leonard Sadi Carnot resolvió la incógnita de la forma más efectiva de transformar el calor en trabajo, proponiendo el ciclo reversible que lleva su nombre :

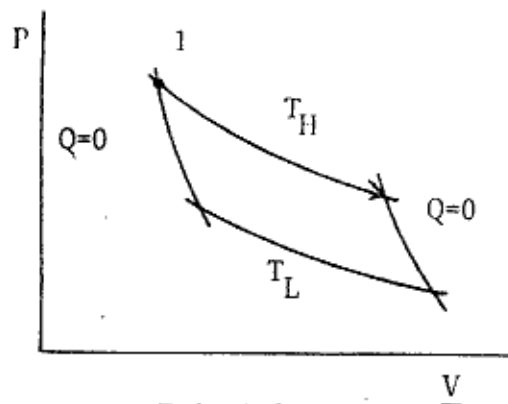


FIG. 1.9

Al invertir la dirección del proceso, se tiene un refrigerador o máquina frigorífica de Carnot.

1.6.3. Principio de Carnot :

a) Máquinas térmicas.

a.1) "Es imposible construir una máquina que opere entre dos regiones de distinta temperatura y que sea más eficiente que una máquina reversible que opere entre las mismas regiones de temperatura".

a.2) "Todas las máquinas térmicas reversibles tienen la misma eficiencia si operan entre las mismas regiones de temperatura".

b) Refrigeradores.

b.1) "Ningún refrigerador puede tener un coeficiente de funcionamiento mayor que otro reversible, si ambos operan entre los mismos límites de temperatura".

b.2) "Todos los refrigeradores reversibles que operan entre los mismos límites de temperatura tienen el mismo coeficiente de funcionamiento".

1.6.4. Eficiencia Térmica :

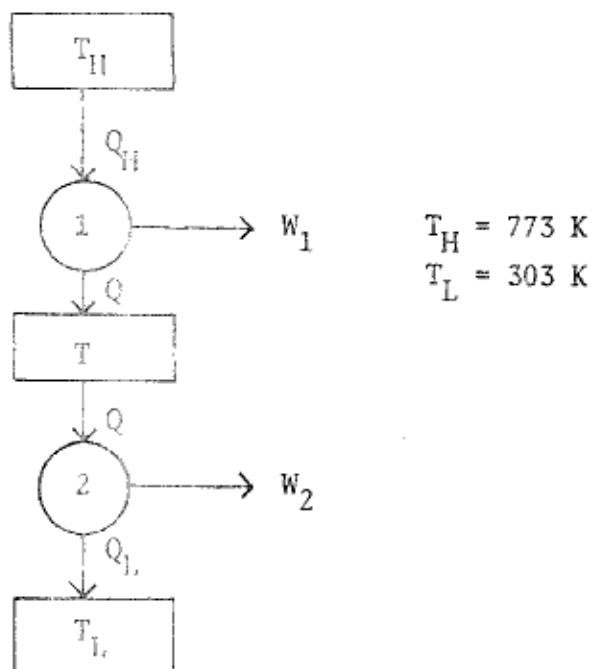
Se define como la relación del trabajo realizado al calor recibido por una máquina térmica :

$$\eta_{\text{tér.}} = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1.24)$$

en donde Q_H es el calor que recibe la máquina térmica reversible desde una región a una temperatura T_H para hacer un trabajo W en los alrededores, expulsando una cantidad de calor Q_L a una región de menor temperatura T_L .

Ejemplo : Dos máquinas de Carnot operan en serie. La primera recibe calor de una región a 500°C y lo descarga a una temperatura T a la que lo toma la máquina 2 y disipa el calor a una región que está a 30°C . ¿Cuál es el valor de T y la eficiencia de las máquinas si $W_1 = W_2$?.

Solución :



Se sabe que :

$$\frac{Q_H}{Q} = \frac{T_H}{T} \quad \text{-----} \quad (1)$$

$$\frac{Q}{Q_L} = \frac{T}{T_L} \quad \text{-----} \quad (2)$$

Los balances de energía indican que :

$$W_1 = Q_H - Q \quad \text{-----} \quad (3)$$

$$W_2 = Q - Q_L \quad \text{-----} \quad (4)$$

Sustituyendo (1) en (3), (2) en (4) y reorganizando :

$$W_1 = Q \left(\frac{T_H}{T} - 1 \right) ; \quad W_2 = Q \left(1 - \frac{T_L}{T} \right)$$

Puesto que $W_1 = W_2$ se sigue que :

$$\frac{T_H}{T} - 1 = 1 - \frac{T_L}{T} ;$$

$$T = \frac{T_H + T_L}{2} = 538 \text{ K} ,$$

Luego :

$$\eta_1 = 1 - \frac{538}{773} = 0.3 ; \quad \eta_2 = 1 - \frac{303}{538} = 0.44$$

1.5. Coeficiente de Funcionamiento :

Se define como la relación del calor removido al trabajo utilizado por un refrigerador :

$$\beta = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad \text{----- (1.25)}$$

Ejemplo : Se opera un refrigerador con un motor de $\frac{1}{4}$ h.p.. Si el espacio refrigerado debe estar a -20°C , estando los alrededores a 35°C ; ¿ qué cantidad máxima de calor podrá colarse hacia el espacio refrigerado (cal/min), si es que el motor opera continuamente ? . Supóngase que el coeficiente de funcionamiento de este equipo equivale al 75 % del correspondiente a una máquina reversible.

1 h.p. = 10.688 kcal/min.

Solución:

Balance de energía : $\dot{W} = \dot{Q}_H - \dot{Q}_L$ ----- (1)

donde : $\dot{W} = dW/de$

Coeficiente de funcionamiento :

$$\beta = \frac{\dot{Q}_L}{\dot{Q}_H - \dot{Q}_L} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad \text{----- (2)}$$

Del enunciado del problema, para el refrigerador disponible :

$$\beta = 0.75 \left(\frac{253}{308 - 253} \right) = 3.45$$

Sustituyendo en (2) y reorganizando :

$$\dot{Q}_L = 3.45 (\dot{Q}_H - \dot{Q}_L)$$

Pero : $\dot{W} = \frac{1}{4} \times 10.688 \frac{\text{kcal}}{\text{min}} = \dot{Q}_H - \dot{Q}_L = 2.672$,

Luego : $\dot{Q}_L = 3.45 \times 2.672 = 9.2124$ kcal/min. ,

$$\dot{Q}_H = 11.8904 \text{ kcal/min.}$$

La máxima cantidad de calor fugado tolerable es de $9.81 \frac{\text{kcal}}{\text{min}}$.

1.7. Criterios de Equilibrio.

1.7.1. Definición de Entropía.-

Considérense dos máquinas térmicas 1 y 2 operando entre los mismos límites de temperatura, con la diferencia de que la máquina 1 es reversible - mientras que la 2 no lo es :

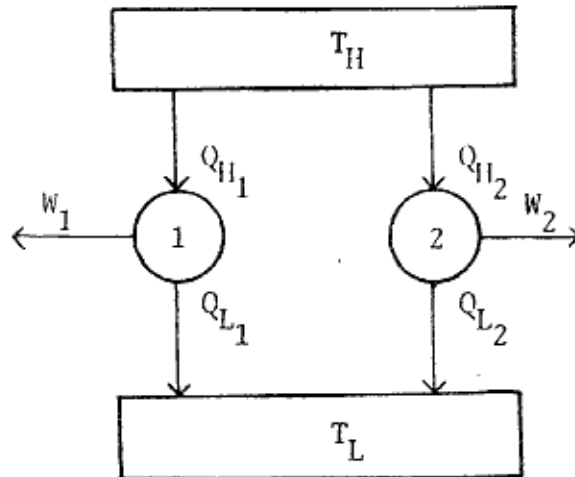


FIG. 1.10

Para la máquina 1 se cumple :

$$Q_H/Q_L = T_H/T_L, \quad Q_H/T_H = Q_L/T_L, \quad \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

que en forma integral para el ciclo se expresa como :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Para la máquina irreversible, que toma la misma cantidad de calor de la región a T_H que la máquina reversible, se tiene que :

$$W_2 < W_1, \text{ es decir: } \eta_1 > \eta_2$$

y puesto que : $Q_{H1} = Q_{H2}$,

entonces : $Q_{L2} > Q_{L1}$

Luego, si : $(Q_H/T_H) - (Q_{L(1)}/T_L) = 0$

necesariamente : $(Q_H/T_H) - (Q_{L(2)}/T_L) < 0$

o en forma integral : $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

De modo que la desigualdad de Clausius es :

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

en donde la igualdad es válida para procesos reversibles y la desigualdad para los irreversibles.

Puesto que la integral cíclica de cualquier propiedad de estado siempre es nula, la igualdad a cero en la desigualdad de Clausius sugiere la existencia de una nueva propiedad de estado llamada entropía (S), que para procesos reversibles se define como :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{dT} \quad \text{----- (1.26)}$$

Cambios de Entropía en Procesos Reversibles con Gases Ideales.-

De la primera ley :

$$dQ_{rev} = dU + dW_{rev} \quad \text{----- (1)}$$

De la segunda ley : $dQ_{rev} = TdS$

$$\text{----- (2)}$$