

UNITEC^{MR}

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza

PROCESOS DE TERMODINÁMICA

(IM8601)

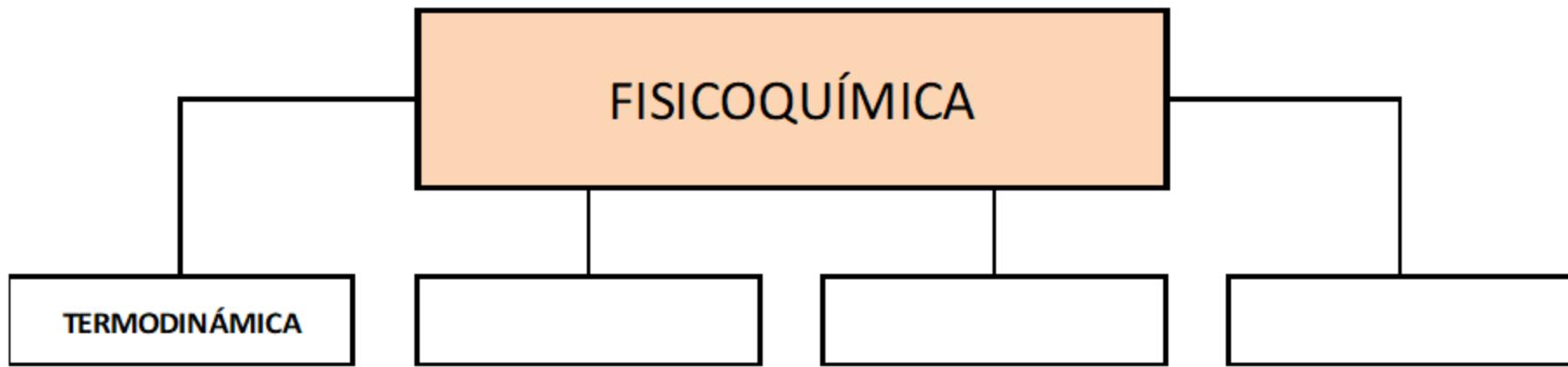
CLASE 1: Introducción

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel



FISICOQUÍMICA



Introducción

FISICOQUÍMICA: estudia principios que gobiernan las propiedades y el comportamiento de los sistemas químicos.

- **Macroscópico:** estudia propiedades de la materia a gran escala.
- **Microscópico:** se basa en el concepto de la molécula (Modelo Cinético Molecular).

La **termodinámica** es la parte de la física que se encarga de la relación entre el calor y el trabajo. Se define como el estudio de la energía, sus formas y transformaciones, así como sus interacciones con la materia.

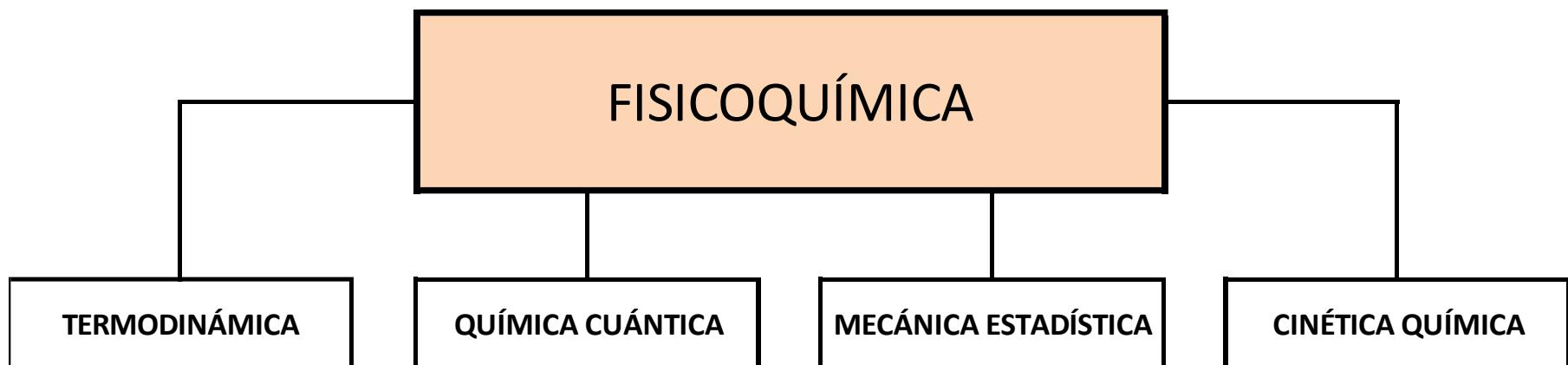
Introducción

En nuestra vida cotidiana tenemos innumerables contactos con dispositivos que transforman una forma de energía en otra. Ejemplos típicos son encender la luz, utilizar un refrigerador, poner en marcha el motor de un automóvil, encender un calentador de agua, gas u otro combustible, y muchos más. En el primer ejemplo de esta lista la energía eléctrica que consumimos se transforma por el foco en energía luminosa; en el refrigerador la energía eléctrica pone a operar un motor que a través de un proceso mecánico enfriá su interior; en el caso de un motor de combustión, como en el de un automóvil, la energía mecánica que permite a un vehículo ponerse en movimiento y, en un calentador, la energía química, del combustible sirve para calentar la estancia donde está ubicado.

García Colín Leopoldo. De la máquina de vapor al cero absoluto (calor y entropía). La ciencia para todos. Fondo de Cultura Económica.

Podemos pensar en múltiples ejemplos más, así mismo, nos haremos la pregunta de cuáles son las reglas o leyes generales que rigen esos procesos y transformaciones; esas leyes son de un área de la ciencia llamada correctamente **termostática** o llamada comúnmente **termodinámica**.

Introducción



Introducción

Relación entre trabajo y calor

La primer máquina térmica de que tenemos evidencia escrita fue descrita por Herón de Alejandría (~130 a.C.) y llamada *eolipila*. Es una turbina de vapor primitiva que consiste de un globo hueco soportado por un pivote de manera que pueda girar alrededor de un par de muñones, uno de ellos hueco. Por dicho muñón se puede injectar vapor de agua, el cual escapa del globo hacia el exterior de dos tubos doblados y orientados tangencialmente en direcciones opuestas y colocados en los extremos del diámetro perpendicular al eje del globo. Al ser expulsado el vapor, el globo reacciona a esta fuerza y gira alrededor de su eje.



<https://youtu.be/1xvgs2thz9E>

HERÓN DE ALEJANDRÍA Y LA EOLÍPILA | DEMOSTRACIÓN EXPERIMENTAL 11:22

Introducción

Relación entre trabajo y calor

Tanto el calor como el trabajo son modos en que los cuerpos y los sistemas transforman su energía. Esto permite establecer un equivalente mecánico del calor. Observa los siguientes ejemplos:

De trabajo mecánico a calor: Frota dos bloques de hielo, y comprobarás que se derriten, aún cuando estés en una cámara frigorífica a una temperatura menor de 0 °C

De calor a trabajo mecánico: En una máquina de vapor, la expansión del vapor de agua que se calienta produce el desplazamiento del pistón

Trabajo y calor son métodos de transferencia de energía. Utilizan la misma unidad de medida en el Sistema Internacional, el julio (J). Además, es habitual utilizar la caloría (cal) para medir el calor. La conversión entre calorías y julios viene dada por:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} \Leftrightarrow 1 \text{ J} = 0.24 \text{ cal}$$

Definiciones iniciales:

- Fisicoquímica
- Energía
- Calor
- Conducción
- Termostática
- Termodinámica
- Temperatura
- Calorimetría
- Termometría
- Energía interna
- Entalpía
- Calor específico
- Capacidad calorífica
- Cp
- Cv
- Diagrama termodinámico
- Proceso de combustión
- Bomba de calor
- Proceso de refrigeración
- Batería
- Proceso isotérmico
- Proceso adiabático
- Proceso isocórico
- Proceso isobárico
- Proceso isométrico

Leyes de la Termodinámica

Las maquinas térmicas, como la que impulsa a esta locomotora, funcionan en el ciclo que produce trabajo resultante a partir del calor suministrado.



La **termodinámica** se ocupa de la transformación de la energía térmica en energía mecánica y del proceso inverso, la conversión del trabajo en calor. Puesto que casi toda la energía disponible de las materias primas se libera en forma de calor, es fácil comprender por qué la termodinámica desempeña un papel tan importante en la ciencia y en la tecnología.

<https://youtu.be/e9-wTBcInw4>

LAS LEYES DE LA TERMODINÁMICA 7:00

La **Ley Cero de la Termodinámica** es un principio de generalización del equilibrio térmico entre cuerpos, o sistemas termodinámicos, en contacto, en el que interviene como parámetro físico empírico la temperatura.

<https://youtu.be/cQVheWILkfA>

Ley cero de la termodinámica 2:02

Leyes de la Termodinámica

Las leyes fundamentales que deben cumplirse en todos los casos en que la energía térmica se utiliza para realizar trabajo. La primera es simplemente otra forma de postular el principio de la conversación de la energía. La segunda ley impone restricciones en torno al empleo eficiente de la energía disponible.

Calor y trabajo

La equivalencia de calor y trabajo como dos formas de energía ha quedado establecida con toda claridad. Se ha demostrado que es posible extraer calor de un sistema por tiempo indefinido, siempre que se le suministre trabajo externo al sistema. Joule demostró la equivalencia mecánica de calor.

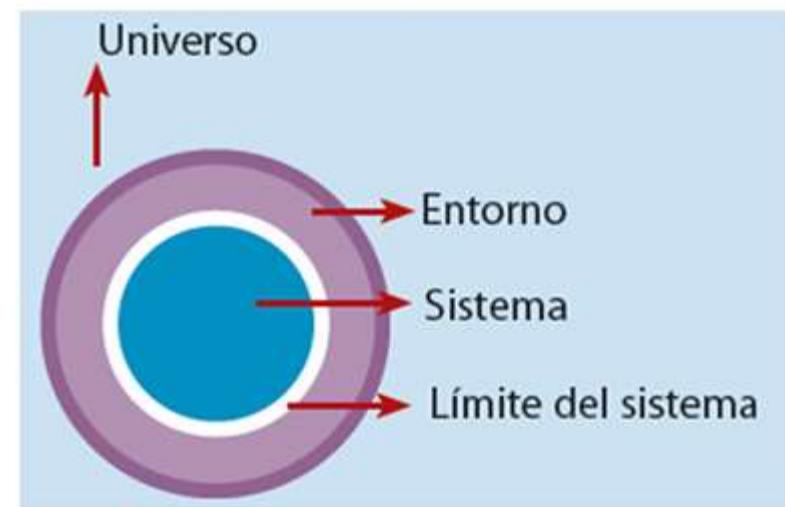
El trabajo, lo mismo que el calor, supone la transferencia de energía, pero existe una diferencia importante entre estos dos términos. En mecánica definimos el trabajo como una cantidad escalar, igual en magnitud al producto de una fuerza por un desplazamiento.

Leyes de la Termodinámica

El calor, por otra parte, es energía que fluye de un cuerpo a otro a causa de la diferencia de temperatura. Una condición indispensable para que se transfiera calor es que exista una diferencia de temperatura. El desplazamiento es la condición necesaria para que se realice un trabajo.

Función de la energía interna

Al estudiar las transformaciones de calor en trabajo o, viceversa, de trabajo en calor es útil exponer el concepto del sistema termodinámico y sus alrededores. Entendemos por sistema un conjunto de moléculas u objetos en los que se encuentra nuestra atención. Es común describirlo por su masa, presión, volumen y temperatura: en cierto modo, esta contenido por sus alrededores.



$$\text{Universo} = \text{Sistema} + \text{Entorno}$$

Leyes de la Termodinámica

Primera ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica es simplemente una nueva exposición del principio de la conversión de la energía.

La energía no puede crearse o destruirse, solo transformarse de una forma a otra.

Al aplicar esta ley a un proceso termodinámico se observa, a partir de la secuencia, que

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

Esta ecuación representa un postulado matemático de la primera ley de la termodinámica, la cual puede enunciarse como sigue: **en cualquier proceso termodinámico, el calor neto absorbido por un sistema es igual a la suma del trabajo neto que este realiza y el cambio de su energía interna.**

https://youtu.be/EC8Ei-39_e8

Primera ley de la termodinámica 6:02

Leyes de la Termodinámica

Segunda ley de la termodinámica

Cuando nos frotamos las manos vigorosamente, el trabajo hecho contra la fricción incrementa la energía interna y ocasiona una elevación de temperatura. El aire de los alrededores constituye un gran depósito a una temperatura más baja, y la energía térmica se transfiere al aire sin que este cambie su temperatura de manera considerable. Cuando dejamos de frotarnos, nuestras manos vuelven a su estado original. De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, la energía mecánica se ha transformado en calor con una eficiencia de 100%.

$$\Delta W = \Delta Q$$

Este tipo de transformación puede continuar indefinidamente en tanto se suministre trabajo. Consideremos ahora el proceso inverso. ¿Es posible convertir la energía térmica en trabajo con una eficiencia del 100%? En el ejemplo anterior, ¿es posible capturar todo el calor transferido al aire y hacerlo volver a nuestras manos, provocando que ellas se froten indefinidamente en forma espontánea? En un día de frío invernal, este proceso favorecería a los cazadores de manos frías. Por desgracia, tal proceso no puede ocurrir, aun cuando no infrinja la primera ley. Tampoco es posible recuperar todo el calor perdido al frenar un automóvil con el propósito de que las ruedas empiecen a girar de nuevo.

<https://youtu.be/gTbpGHiPsI0> Segunda ley de la termodinámica 4:38

PROCESOS DE TERMODINÁMICA

(IM8601)

CLASE 2: Introducción Segunda Parte

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Introducción

El ámbito de la termodinámica

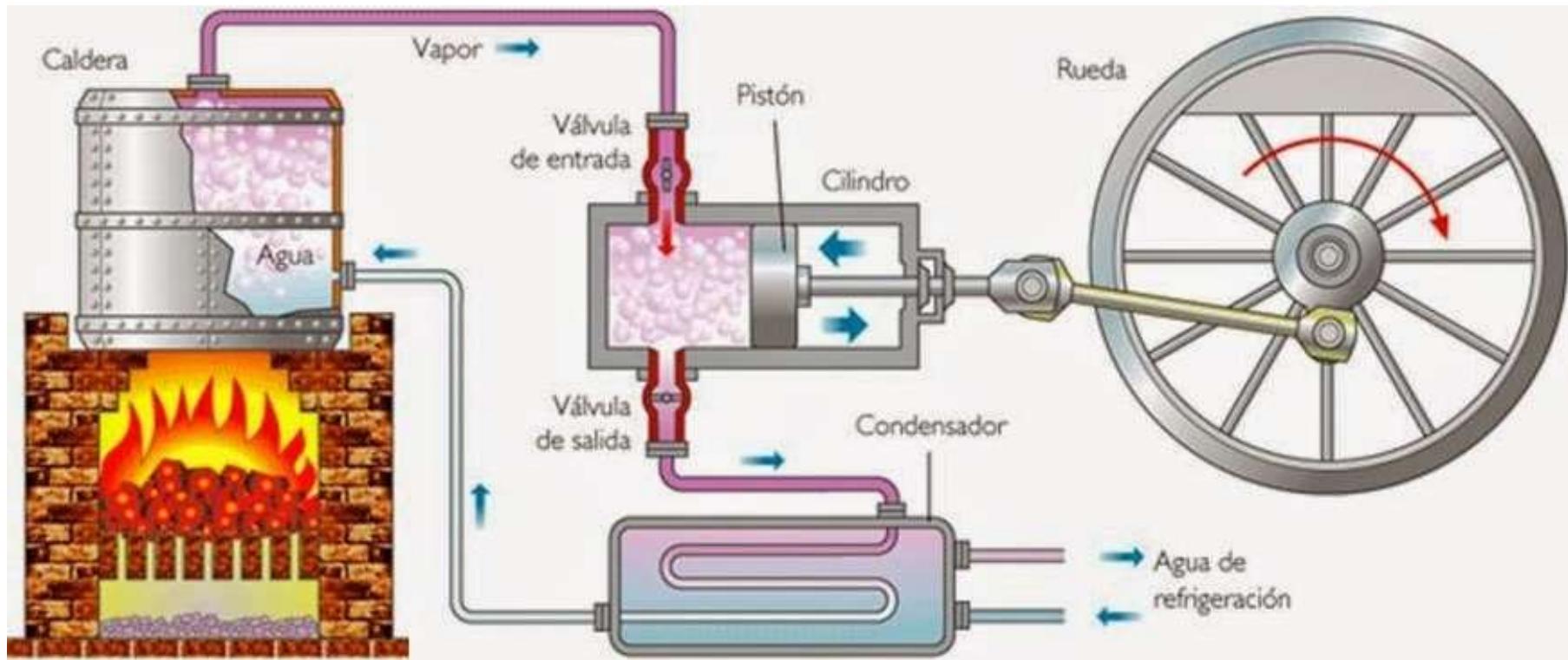
La ciencia de la termodinámica nació en el siglo XIX como una necesidad de describir el funcionamiento de las máquinas de vapor y de establecer límites a los que éstas podían hacer. Es así como el nombre mismo significa potencia generada por el calor, y sus aplicaciones iniciales fueron las máquinas térmicas, de las cuales la más representativa es la máquina de vapor.

Las consideraciones termodinámicas no establecen la *rapidez* con la que se llevan a cabo los procesos físicos o químicos. Ningún planteamiento termodinámico, que es una formulación de una propiedad macroscópica (longitud, tiempo, masa, temperatura, cantidad de sustancia), pueden revelar los mecanismos microscópicos (moleculares) de los procesos físicos o químicos.

Por otra parte, el conocimiento del comportamiento microscópico de la materia puede ser útil en el cálculo de propiedades termodinámicas.

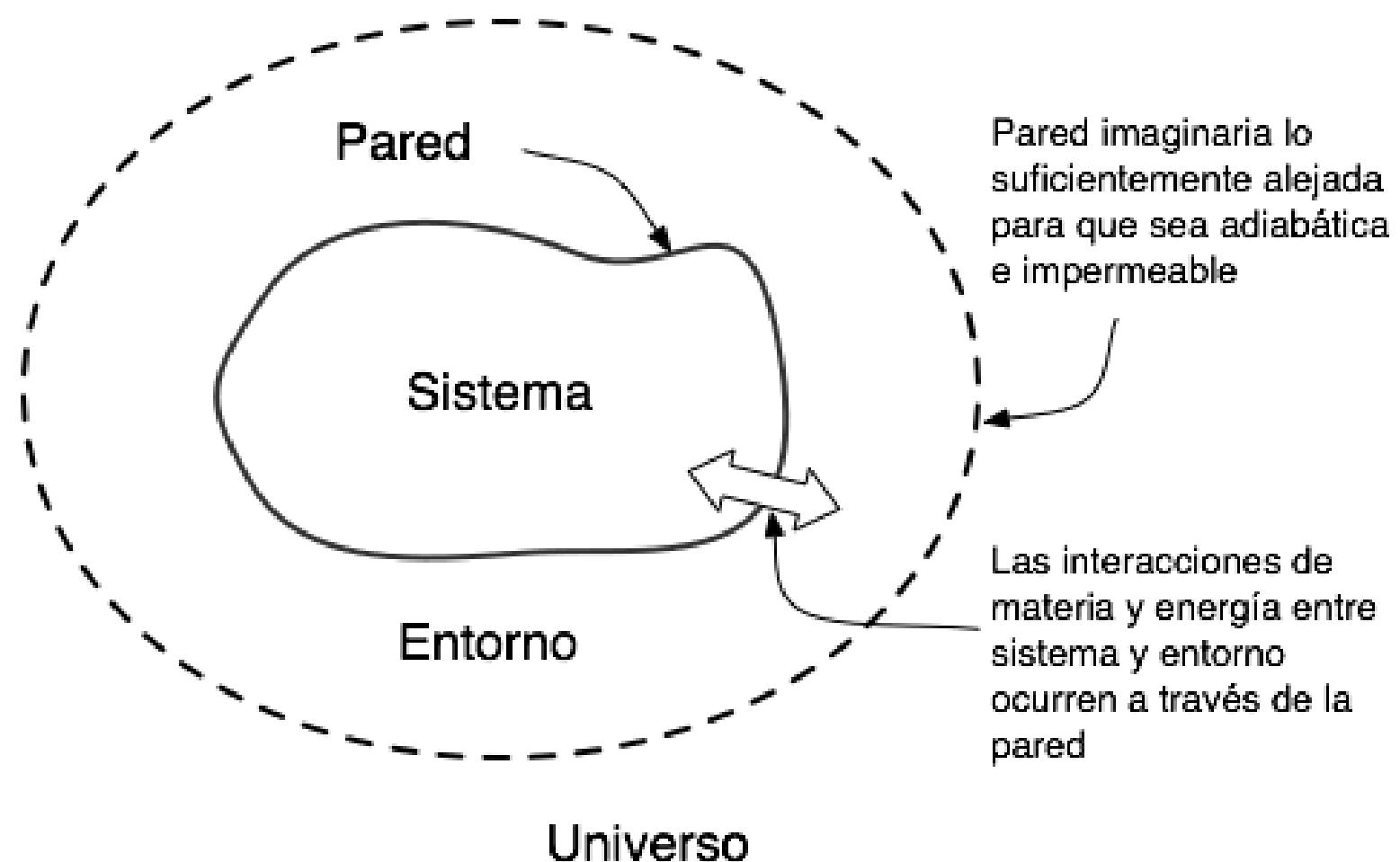
<https://youtu.be/koi1ljGnyyl> La máquina de vapor 1:20

Introducción



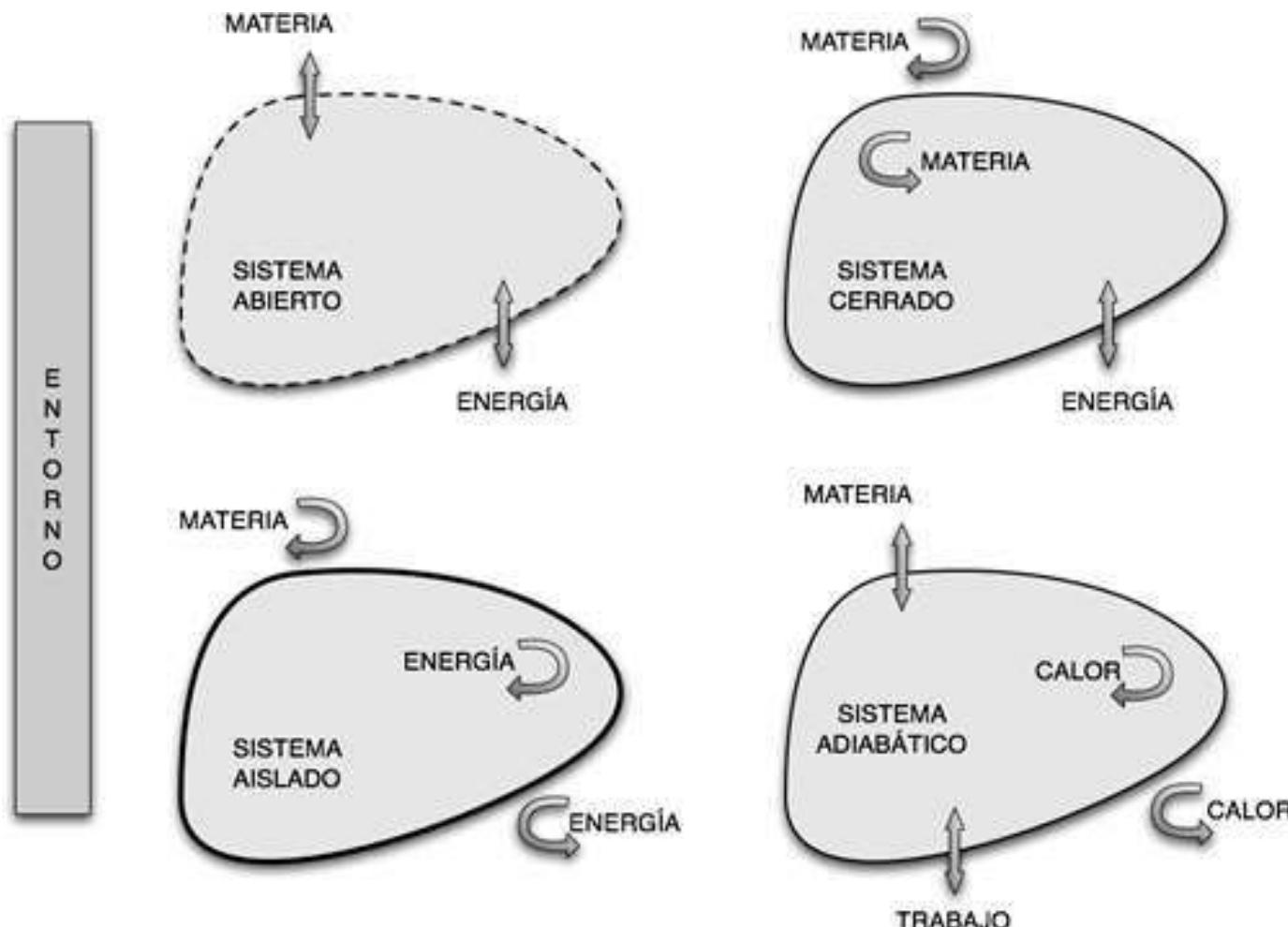
Introducción

Representación de un sistema en termodinámica



Introducción

Naturaleza de un sistema termodinámico

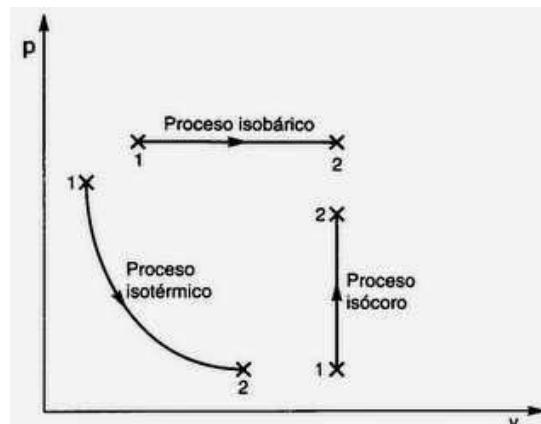


Introducción

Estado de un sistema termodinámico

La caracterización de un sistema termodinámico implica el establecer las variables o propiedades termodinámicas que influyen en él, ello es importante ya que su cuantificación macroscópica sirve medir su energía y el estado del sistema.

Las principales variables termodinámicas usadas para lograr este objetivo son el número de moles (n), la presión (P), el volumen (V) y la temperatura termodinámica (T)



Introducción

Estado de un sistema termodinámico

Cuando un sistema es afectado por sus alrededores y la interacción tiene como consecuencia un cambio en el estado del sistema, se ha efectuado un proceso.

Al definir el concepto de función de estado termodinámico se consideran dos ideas:

- A cada punto del proceso le corresponde un valor determinado de presión, volumen, temperatura y energía; son las llamadas propiedades puntuales
- El cálculo de cada una de estas variables de estado está definido sólo considerando las condiciones finales (x_2) e iniciales (x_1) del proceso:

$$\Delta x_{total} = x_2 - x_1$$

Esta expresión es uno de los más importantes términos para calcular el valor de las funciones de estado presión, volumen, temperatura, energía y entalpía, y no así para el calor y el trabajo.

Introducción

Un sistema termodinámico puede describir una serie de transformaciones que lo lleven desde un cierto estado inicial (en el que el sistema se encuentra a una cierta presión, volumen y temperatura) a un estado final en que en general las variables termodinámicas tendrán un valor diferente. Durante ese proceso el sistema intercambiará energía con los alrededores.

Los procesos termodinámicos pueden ser de tres tipos:

Cuasi estático: es un proceso que tiene lugar de forma infinitamente lenta. Generalmente este hecho implica que el sistema pasa por sucesivos estados de equilibrio, en cuyo caso la transformación es también reversible.

Reversible: es un proceso que, una vez que ha tenido lugar, puede ser invertido (recorrido en sentido contrario) sin causar cambios ni en el sistema ni en sus alrededores.

Irreversible: es un proceso que no es reversible. Los estados intermedios de la transformación no son de equilibrio.

https://youtu.be/46jT61KJ_70

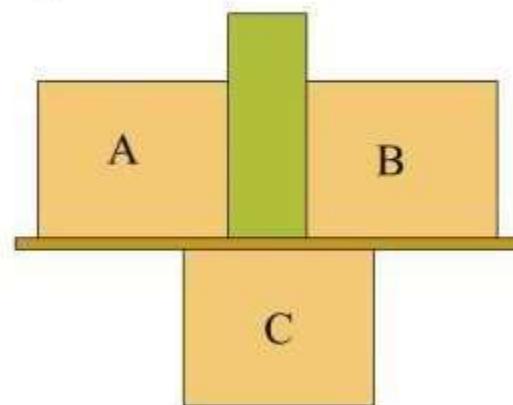
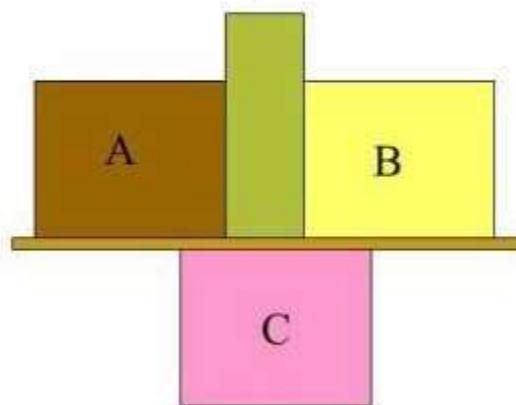
Procesos Termodinámicos 3:42

Introducción

Principio cero de la Termodinámica

Dos o más cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura alcanzan, pasado un tiempo, el equilibrio térmico (misma temperatura).

“Cuando dos sistemas A y B están en equilibrio térmico con un tercero C, A y B también están en equilibrio térmico entre si”



Sistema en equilibrio

Introducción

La expresión que relaciona la cantidad de calor que intercambia una masa m de una cierta sustancia con la variación de temperatura ΔT que experimenta es: $Q = mc\Delta T$, donde c es el calor específico de la sustancia. El calor específico (o capacidad calorífica específica) es la energía necesaria para elevar en un 1 grado la temperatura de 1 kg de masa. Sus unidades en el Sistema Internacional son J/kg K.

Cuando se trabaja con gases es bastante habitual expresar la cantidad de sustancia en términos del número de moles n . En este caso, el calor específico se denomina capacidad calorífica molar C .

C_V : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isocora.

C_P : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isóbara.

Introducción

Calor latente

Cuando se produce un cambio de fase, la sustancia debe absorber o ceder una cierta cantidad de calor para que tenga lugar. El calor absorbido o cedido en un cambio de fase no se traduce en un cambio de temperatura, ya que la energía suministrada o extraída de la sustancia se emplea en cambiar el estado de agregación de la materia. Este calor se denomina calor latente.

Calor latente (L) o calor de cambio de estado, es la energía absorbida o cedida por unidad de masa de sustancia al cambiar de estado. De sólido a líquido este calor se denomina calor latente de fusión, de líquido a vapor calor latente de vaporización y de sólido a vapor calor latente de sublimación. El calor latente para los procesos inversos tiene el mismo valor en valor absoluto, pero serán negativos porque en este caso se trata de un calor cedido. En el Sistema Internacional, el calor latente se mide en J/kg.

<https://youtu.be/jAa4XynomsM> Calor latente y Calor sensible 4:01

Introducción

Primera Ley de la Termodinámica

Un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno en forma de trabajo y de calor, y acumula energía en forma de energía interna. La relación entre estas tres magnitudes viene dada por el principio de conservación de la energía.

La expresión de la primera ley de la termodinámica involucra la suma de energías asociadas a cambio en las condiciones de un sistema, tales energías son el trabajo W , el calor Q ; de tal manera se tiene que:

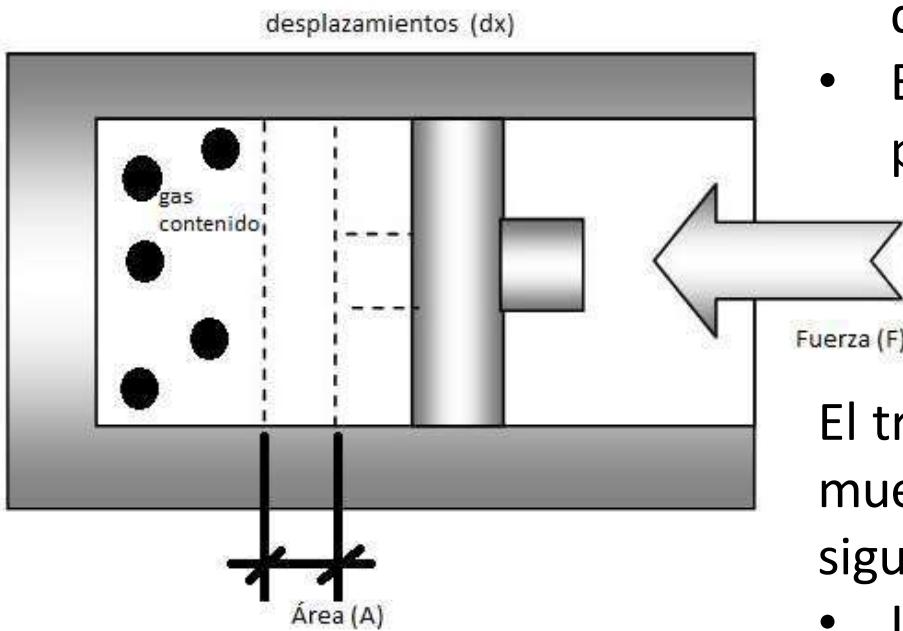
$$\Delta E = Q + W$$

El trabajo se define en función de las propiedades de estado de un sistema, a partir de considerar las interacciones de tipo mecánico en un sistema que contiene un gas, donde hay ausencia de transferencia de calor hacia los alrededores, encerrado en un recipiente de forma cilíndrica con área A en su sección transversal y provisto de un émbolo de peso F que puede deslizarse verticalmente, sin fricción y sin fugas de gas a lo largo del cilindro.

Introducción

Proceso cuasiestático de compresión

- Las moléculas del gas chocan contra las paredes ocasionando un desplazamiento (dx)
- Una de las paredes es un émbolo móvil de área (A)
- El número de colisiones se representa por una fuerza (F)



El trabajo W efectuado en el sistema que se muestra en la figura se caracteriza de la siguiente manera:

- La pared móvil del émbolo de área A se desplaza.
- Existe la aplicación de una Fuerza F que ocasiona un desplazamiento dx

Introducción

La energía producida en el sistema se expresa como el trabajo efectuado por la fuerza F a través del camino recorrido dx :

$$dW = -Fdx = -pAdx = -dV$$

con la presión del gas p y el cambio de volumen dV , el signo negativo indica que el sistema realiza trabajo (aumento de volumen) y su energía interna disminuye; mientras que si realiza trabajo sobre el sistema (disminución de volumen) su energía interna aumenta.

Otra forma de expresar el trabajo de un sistema en función de los cambios de volumen presentados es:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

La expresión anterior es la definición del trabajo termodinámico básico para un Sistema termodinámico reversible.

Introducción

Funciones de estado

Entalpía (H): flujo de calor en los procesos químicos efectuados a presión constante cuando el único trabajo es de presión-volumen», es decir, la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno.

Entropía (S): es la medida directa de la aleatoriedad o del desorden de un sistema.

La entropía describe el grado en que los átomos, las moléculas o los iones se distribuyen en forma desordenada en una determinada región del espacio. En el caso de cualquier sustancia, las partículas en el estado sólido están más ordenadas que las del estado líquido y éstas, a su vez, están más ordenadas que las del estado gaseoso; para la misma cantidad molar de una sustancia:

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$

Introducción

Segunda Ley de la Termodinámica

La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio. Debido a que el universo está constituido por el sistema y los alrededores, para cualquier proceso el cambio de entropía del universo (ΔS_{univ}) es la suma de los cambios de entropía del sistema (ΔS_{sist}) y de sus alrededores (ΔS_{alred}).

Para un proceso espontáneo: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$

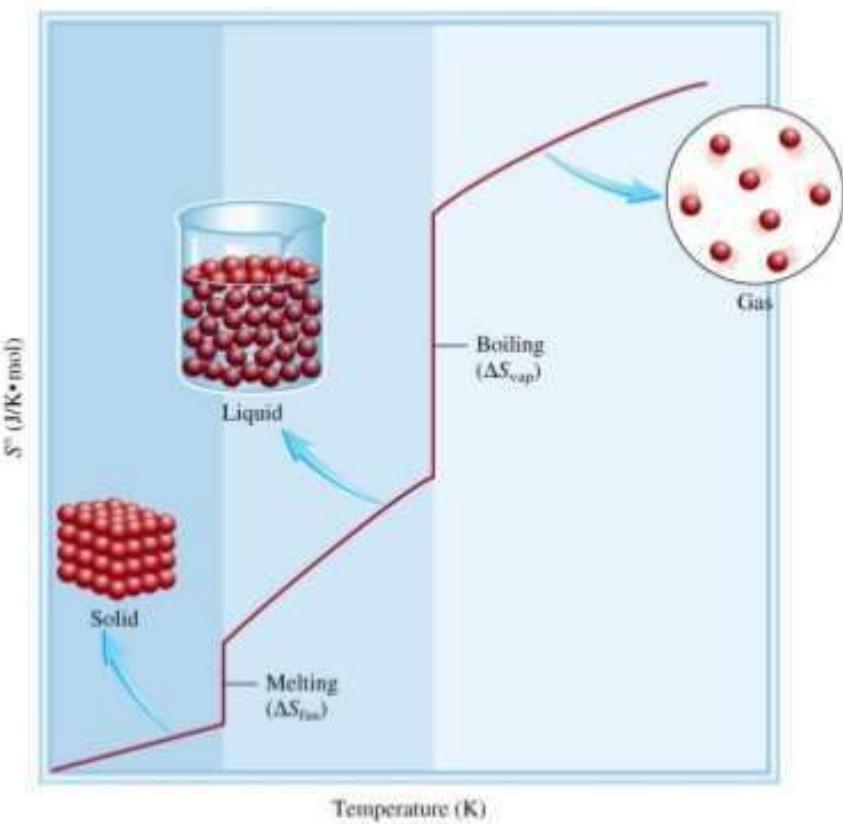
Para un proceso en equilibrio: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$

En tanto $\Delta S_{alre} = \frac{-\Delta H_{sist}}{T}$

Introducción

Tercera Ley de la Termodinámica

La entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto. A medida que aumenta la temperatura la libertad de movimiento también se incrementa. Así la entropía de cualquier sustancia a temperatura superior a 0 K es mayor a cero. Si el cristal es impuro o tiene defectos, entonces su entropía es mayor a cero aun a 0 K porque no está perfectamente ordenado.



Introducción

Energía Libre de Gibbs

Para poder determinar la espontaneidad de una reacción de una manera directa se puede utilizar la función termodinámica *energía libre de Gibbs (G)*:

$$G = H - TS$$

Todas las cantidades de la ecuación son propiedades del sistema y T es su temperatura; por lo tanto G también es una función de estado al igual que H y S. El cambio de energía libre de un sistema para un proceso a temperatura constante es: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

En este contexto, la energía libre es la energía disponible para realizar un trabajo. Así si en una reacción particular se libera energía útil (es decir, si su ΔG es negativo), podemos mencionar que la reacción es espontánea , sin importar lo que ocurra con el resto del universo.

$\Delta G < 0$ la reacción es espontánea en dirección directa.

$\Delta G > 0$ la reacción no es espontánea. Es espontánea en dirección opuesta.

$\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio. No hay cambio neto.

Introducción

Ecuaciones Clave

$C = mCe$	Capacidad calorífica
$q = mCe\Delta t$	Cálculo del intercambio de calor en función del calor específico
$q = C\Delta t$	Cálculo del intercambio de calor en función de la capacidad calorífica
$\Delta H_{reacción} = n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - m\Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$	Cálculo de la entalpía estándar de reacción
$\Delta E = q + w$	Expresión matemática para la primera ley de la termodinámica
$w = -P\Delta V$	Cálculo del trabajo realizado durante la expansión o la compresión de un gas
$H = E + PV$	Definición de entalpía
$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$	Cálculo del cambio de entalpía (o energía) para un proceso a presión constante
$\Delta E = \Delta H - RT\Delta n$	Cálculo del cambio de entalpía (o energía) para un proceso a presión constante

Introducción

Ecuaciones Clave

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$$

Segunda ley de la termodinámica (procesos espontáneos)

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$$

Segunda ley de la termodinámica (procesos en equilibrio)

$$\Delta S^\circ_{reacción} = nS^\circ(\text{productos}) - mS^\circ(\text{reactivos})$$

Cambio de entropía estándar de una reacción

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

Cambio de energía libre a temperatura constante

$$\Delta G^\circ_{reacción} = n\Delta G^\circ_f(\text{productos}) - m\Delta G^\circ_f(\text{reactivos})$$

Cambio de energía libre estándar de una reacción

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$$

Relación entre cambio de energía libre, cambio de energía libre estándar y cociente de reacción

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$

Relación entre el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio

Introducción. Resumen y repaso

La termodinámica es la ciencia que estudia la conversión del calor en trabajo o el proceso inverso, la conversión del trabajo en calor. Hemos visto que en esos procesos no sólo se debe conservar la energía, sino que también hay límites para la eficiencia.

- La primera ley de la termodinámica es un replanteamiento del principio de la conservación de la energía. Indica que el calor neto ΔQ impartido a un sistema es igual al trabajo neto ΔW realizado por el sistema más el cambio neto de la energía interna ΔU del sistema. Simbólicamente:

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U \quad \text{Primera ley de la termodinámica}$$

- En termodinámica, el trabajo ΔW suele realizarse sobre un gas. En esos casos el trabajo se representa en términos de la presión y el volumen. Un diagrama P-V es útil también para medir ΔW . Si la presión es constante

$$\Delta W = P \Delta V$$

ΔW = área bajo la curva P-V

Introducción. Resumen y repaso

Se presentan casos especiales de la primera ley cuando una de las cantidades no se somete a un cambio.

a. Proceso adiabático

$$\Delta Q = 0 \quad \Delta W = -\Delta U$$

b. Proceso isocórico

$$\Delta V = 0 \quad \Delta W = 0 \quad \Delta Q = \Delta U$$

c. Proceso isotérmico

$$\Delta T = 0 \quad \Delta U = 0 \quad \Delta Q = \Delta W$$

d. Proceso isobárico

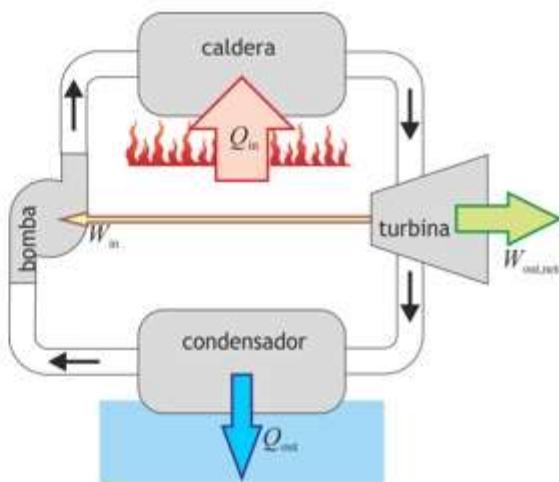
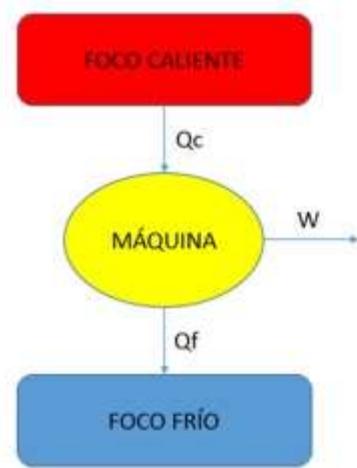
$$\Delta P = 0 \quad \Delta W = P \Delta V$$

- La segunda ley de la termodinámica impone restricciones a la posibilidad de satisfacer la primera. En suma, indica que en todo proceso tiene lugar cierta pérdida de energía a causa de las fuerzas de fricción u otras fuerzas de disipación. Un motor 100% eficiente, o sea, que convierte todo el calor de entrada en un trabajo útil de salida, no es posible.

Introducción. Resumen y repaso

En general, una máquina térmica se representa tal como se muestra en la siguiente figura. El significado de los símbolos empleados en las ecuaciones siguientes puede tomarse de ella. El trabajo que realiza la máquina es la diferencia entre el calor de entrada y el de salida:

$$W = Q_{\text{ent}} - Q_{\text{SAL}} \text{ Trabajo (kcal o J)}$$



Introducción. Resumen y repaso

La eficiencia e de un motor es la razón entre la salida de trabajo y la entrada de calor. Se puede calcular para un motor ideal con cualquiera de las relaciones siguientes:

$$e = \frac{Q_{ent} - Q_{sal}}{Q_{ent}}$$

$$e = \frac{T_{ent} - T_{sal}}{T_{ent}} \text{ Eficiencia}$$

El refrigerador es una máquina térmica que funciona al revés. Una medida del rendimiento de esos aparatos es el grado de enfriamiento que se obtiene a cambio del trabajo que es necesario introducir en el sistema. El enfriamiento se produce a causa de la extracción del calor Q_{frio} del depósito de enfriamiento. El coeficiente de rendimiento K se obtiene ya sea con:

$$K = \frac{Q_{frio}}{Q_{calor} - Q_{frio}}$$

o

$$K = \frac{T_{frio}}{T_{calor} - T_{frio}}$$

Introducción. Ejercicios

1. Un refrigerador ideal funciona entre los 500 y los 400 K. En cada ciclo extrae 800 J de un depósito frío. ¿Cuánto trabajo se lleva a cabo en cada ciclo y cuánto calor se libera al medio?

Introducción. Ejercicios

Un refrigerador ideal funciona entre los 500 y los 400 K. En cada ciclo extrae 800 J de un depósito frío. ¿Cuánto trabajo se lleva a cabo en cada ciclo y cuánto calor se libera al medio?

Primero calcularemos el coeficiente de rendimiento K a partir de la temperatura proporcionada. Como K es la razón de calor extraído $Q_{\text{frío}}$ (800 J) a calor de entrada, después determinamos el trabajo hecho en cada ciclo. El calor de salida puede entonces hallarse porque el trabajo es igual a la diferencia ($Q_{\text{frío}} - Q_{\text{calor}}$).

Solución: Al sustituir las temperaturas absolutas se obtiene:

$$K = \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{calor}} - T_{\text{frío}}} = \frac{400 \text{ K}}{500 \text{ K} - 400 \text{ K}}; \quad K = 4.00$$

Entonces el trabajo en un ciclo se determina, como sigue:

$$K = \frac{Q_{\text{frío}}}{W_{\text{ent}}} \quad \text{o} \quad W_{\text{ent}} = \frac{Q_{\text{frío}}}{K}$$

$$W_{\text{ent}} = \frac{800 \text{ J}}{4} = 200 \text{ J}$$

Introducción. Ejercicios

Ahora, puesto que $W_{\text{ent}} = Q_{\text{calor}} - Q_{\text{frio}}$, es posible hallar Q_{calor} del modo siguiente:

$$\begin{aligned}Q_{\text{calor}} &= W_{\text{ent}} + Q_{\text{frio}} = 200 \text{ J} + 800 \text{ J} \\Q_{\text{calor}} &= 1000 \text{ J}\end{aligned}$$

Cabe advertir que en este ejemplo hemos usado el coeficiente de rendimiento máximo posible. En un refrigerador real, un valor de K más pequeño resulta en la necesidad de más de 200 J de trabajo por ciclo.

Introducción. Ejercicios

2. Una máquina térmica realiza 240 J de trabajo durante el cual su energía interna disminuye en 400 J. ¿Cuál será el intercambio de calor neto de este proceso?

Introducción. Ejercicios

2. Una máquina térmica realiza 240 J de trabajo durante el cual su energía interna disminuye en 400 J. ¿Cuál será el intercambio de calor neto de este proceso?

La energía interna disminuye, así que ΔU es negativo; el trabajo lo efectúa un motor, así que ΔW es positivo. La magnitud y el signo del intercambio de energía térmica ΔQ se halla con base en la primera ley de la termodinámica.

Solución:

Al sustituir $\Delta U = -400 \text{ J}$ y $\Delta W = +240 \text{ J}$ se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta Q &= \Delta U + \Delta W = (-400 \text{ J}) + (240 \text{ J}) \\ &= -400 \text{ J} + 240 \text{ J} = -160 \text{ J}\end{aligned}$$

El signo negativo del intercambio de calor indica que el calor neto es expulsado por el sistema. Si no hay cambio de fase, la temperatura del sistema disminuirá.

PROCESOS DE TERMODINÁMICA

(IM8601)

**CLASE 3: Introducción
Tercera Parte**

CICLO ESCOLAR: 22-2

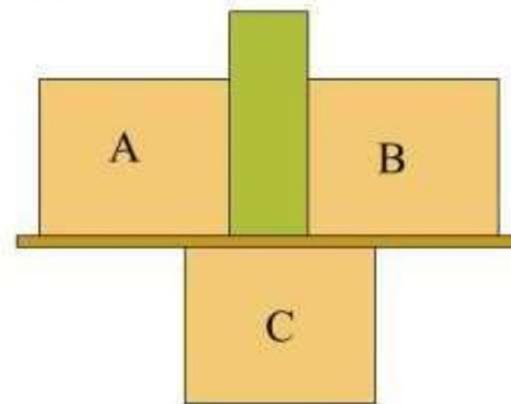
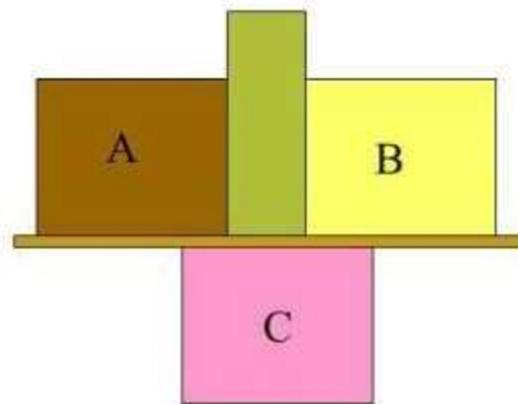
DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Introducción

Principio cero de la Termodinámica

Dos o más cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura alcanzan, pasado un tiempo, el equilibrio térmico (misma temperatura).

“Cuando dos sistemas A y B están en equilibrio térmico con un tercero C, A y B también están en equilibrio térmico entre si”



Sistema en equilibrio

Introducción

La expresión que relaciona la cantidad de calor que intercambia una masa m de una cierta sustancia con la variación de temperatura ΔT que experimenta es: $Q = mc\Delta T$, donde c es el calor específico de la sustancia. El calor específico (o capacidad calorífica específica) es la energía necesaria para elevar en un 1 grado la temperatura de 1 kg de masa. Sus unidades en el Sistema Internacional son J/kg K.

Cuando se trabaja con gases es bastante habitual expresar la cantidad de sustancia en términos del número de moles n . En este caso, el calor específico se denomina capacidad calorífica molar C .

C_V : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isocora.

C_P : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isóbara.

Introducción

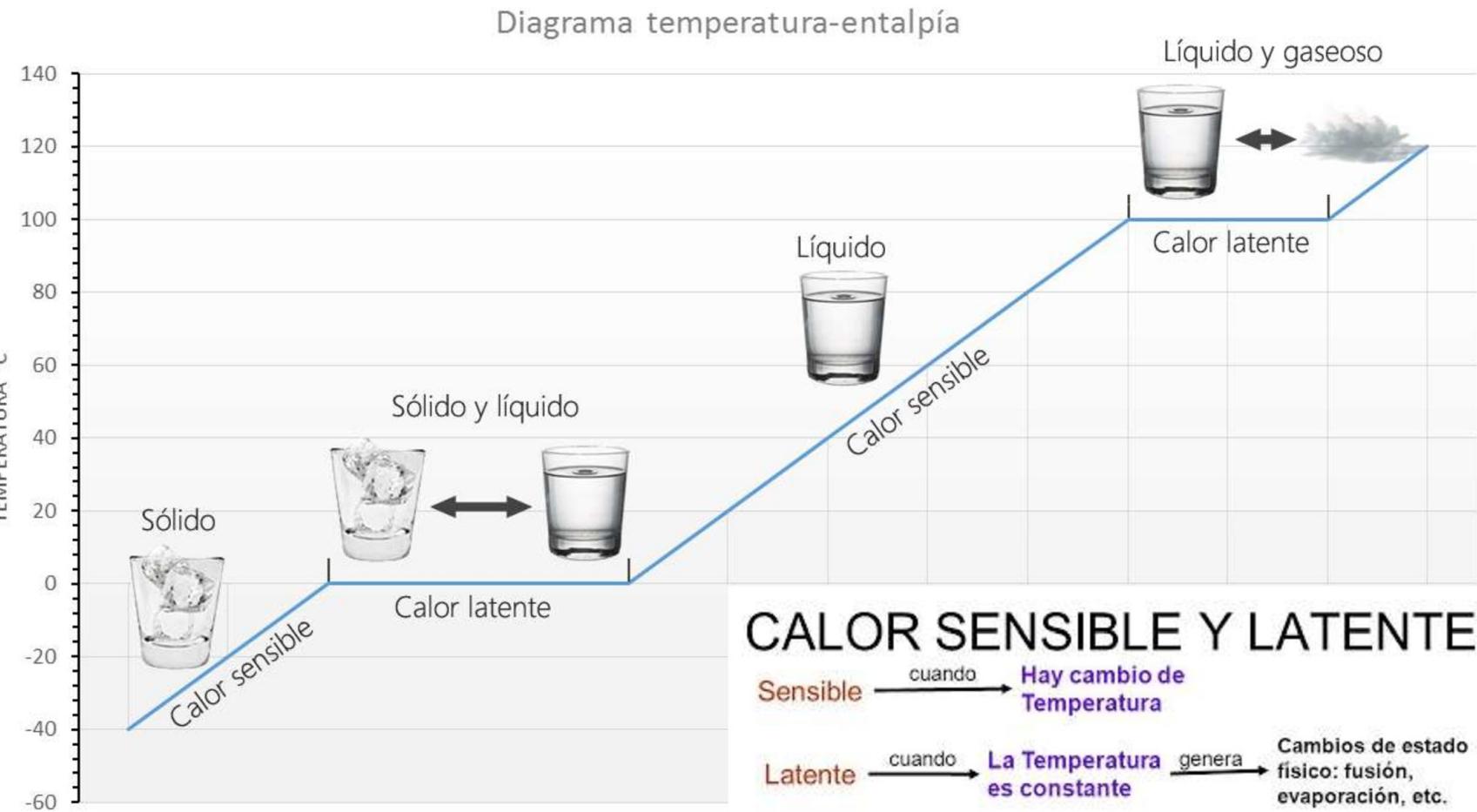
Calor latente

Cuando se produce un cambio de fase, la sustancia debe absorber o ceder una cierta cantidad de calor para que tenga lugar. El calor absorbido o cedido en un cambio de fase no se traduce en un cambio de temperatura, ya que la energía suministrada o extraída de la sustancia se emplea en cambiar el estado de agregación de la materia. Este calor se denomina calor latente.

Calor latente (L) o calor de cambio de estado, es la energía absorbida o cedida por unidad de masa de sustancia al cambiar de estado. De sólido a líquido este calor se denomina calor latente de fusión, de líquido a vapor calor latente de vaporización y de sólido a vapor calor latente de sublimación. El calor latente para los procesos inversos tiene el mismo valor en valor absoluto, pero serán negativos porque en este caso se trata de un calor cedido. En el Sistema Internacional, el calor latente se mide en J/kg.

<https://youtu.be/jAa4XynomsM>

Introducción



Introducción

Primera Ley de la Termodinámica

Un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno en forma de trabajo y de calor, y acumula energía en forma de energía interna. La relación entre estas tres magnitudes viene dada por el principio de conservación de la energía.

La expresión de la primera ley de la termodinámica involucra la suma de energías asociadas a cambio en las condiciones de un sistema, tales energías son el trabajo W , el calor Q ; de tal manera se tiene que:

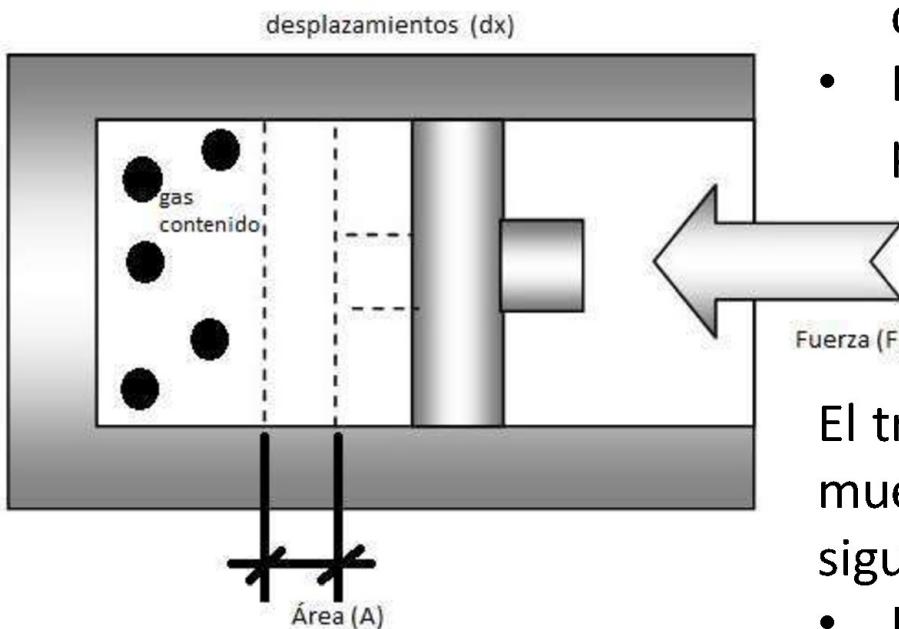
$$\Delta E = Q + W$$

El trabajo se define en función de las propiedades de estado de un sistema, a partir de considerar las interacciones de tipo mecánico en un sistema que contiene un gas, donde hay ausencia de transferencia de calor hacia los alrededores, encerrado en un recipiente de forma cilíndrica con área A en su sección transversal y provisto de un émbolo de peso F que puede deslizarse verticalmente, sin fricción y sin fugas de gas a lo largo del cilindro.

Introducción

Proceso cuasiestático de compresión

- Las moléculas del gas chocan contra las paredes ocasionando un desplazamiento (dx)
- Una de las paredes es un émbolo móvil de área (A)
- El número de colisiones se representa por una fuerza (F)



El trabajo W efectuado en el sistema que se muestra en la figura se caracteriza de la siguiente manera:

- La pared móvil del émbolo de área A se desplaza.
- Existe la aplicación de una Fuerza F que ocasiona un desplazamiento dx

Introducción

La energía producida en el sistema se expresa como el trabajo efectuado por la fuerza F a través del camino recorrido dx :

$$dW = -Fdx = -pAdx = -dV$$

con la presión del gas p y el cambio de volumen dV , el signo negativo indica que el sistema realiza trabajo (aumento de volumen) y su energía interna disminuye; mientras que si realiza trabajo sobre el sistema (disminución de volumen) su energía interna aumenta.

Otra forma de expresar el trabajo de un sistema en función de los cambios de volumen presentados es:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

La expresión anterior es la definición del trabajo termodinámico básico para un sistema termodinámico reversible.

Introducción

Funciones de estado

Entalpía (H): flujo de calor en los procesos químicos efectuados a presión constante cuando el único trabajo es de presión-volumen», es decir, la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno.

Entropía (S): es la medida directa de la aleatoriedad o del desorden de un sistema.

La entropía describe el grado en que los átomos, las moléculas o los iones se distribuyen en forma desordenada en una determinada región del espacio. En el caso de cualquier sustancia, las partículas en el estado sólido están más ordenadas que las del estado líquido y éstas, a su vez, están más ordenadas que las del estado gaseoso; para la misma cantidad molar de una sustancia:

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$

Introducción

Segunda Ley de la Termodinámica

La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio. Debido a que el universo está constituido por el sistema y los alrededores, para cualquier proceso el cambio de entropía del universo (ΔS_{univ}) es la suma de los cambios de entropía del sistema (ΔS_{sist}) y de sus alrededores (ΔS_{alred}).

Para un proceso espontáneo: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$

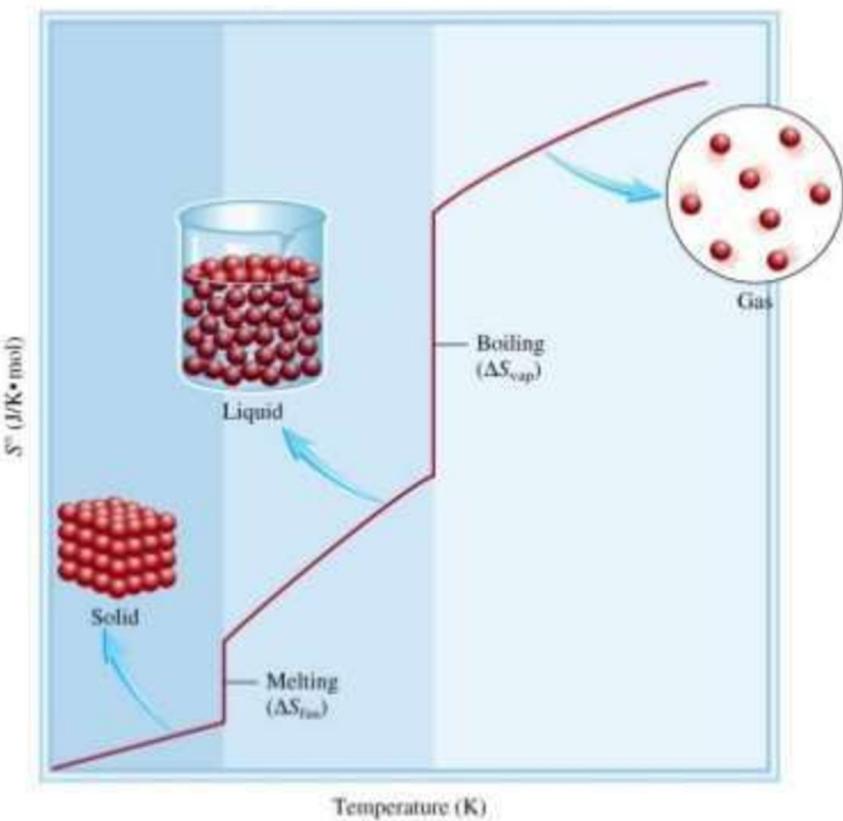
Para un proceso en equilibrio: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$

En tanto $\Delta S_{alre} = \frac{-\Delta H_{sist}}{T}$

Introducción

Tercera Ley de la Termodinámica

La entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto. A medida que aumenta la temperatura la libertad de movimiento también se incrementa. Así la entropía de cualquier sustancia a temperatura superior a 0 K es mayor a cero. Si el cristal es impuro o tiene defectos, entonces su entropía es mayor a cero aun a 0 K porque no está perfectamente ordenado.



Introducción

Energía Libre de Gibbs

Para poder determinar la espontaneidad de una reacción de una manera directa se puede utilizar la función termodinámica *energía libre de Gibbs (G)*:

$$G = H - TS$$

Todas las cantidades de la ecuación son propiedades del sistema y T es su temperatura; por lo tanto G también es una función de estado al igual que H y S. El cambio de energía libre de un sistema para un proceso a temperatura constante es: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

En este contexto, la energía libre es la energía disponible para realizar un trabajo. Así si en una reacción particular se libera energía útil (es decir, si su ΔG es negativo), podemos mencionar que la reacción es espontánea , sin importar lo que ocurra con el resto del universo.

$\Delta G < 0$ la reacción es espontánea en dirección directa.

$\Delta G > 0$ la reacción no es espontánea. Es espontánea en dirección opuesta.

$\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio. No hay cambio neto.

Introducción

Ecuaciones Clave	
$C = mCe$	Capacidad calorífica
$q = mCe\Delta t$	Cálculo del intercambio de calor en función del calor específico
$q = C\Delta t$	Cálculo del intercambio de calor en función de la capacidad calorífica
$\Delta H_{reacción} = n\Delta H_f^{\circ}(productos) - m\Delta H_f^{\circ}(reactivos)$	Cálculo de la entalpía estándar de reacción
$\Delta E = q + w$	Expresión matemática para la primera ley de la termodinámica
$w = -P\Delta V$	Cálculo del trabajo realizado durante la expansión o la compresión de un gas
$H = E + PV$	Definición de entalpía
$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$	Cálculo del cambio de entalpía (o energía) para un proceso a presión constante
$\Delta E = \Delta H - RT\Delta n$	Cálculo del cambio de entalpía (o energía) para un proceso a presión constante

Introducción

Ecuaciones Clave

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$$

Segunda ley de la termodinámica (procesos espontáneos)

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$$

Segunda ley de la termodinámica (procesos en equilibrio)

$$\Delta S^\circ_{reacción} = nS^\circ(\text{productos}) - mS^\circ(\text{reactivos})$$

Cambio de entropía estándar de una reacción

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

Cambio de energía libre a temperatura constante

$$\Delta G^\circ_{reacción} = n\Delta G^\circ_f(\text{productos}) - m\Delta G^\circ_f(\text{reactivos})$$

Cambio de energía libre estándar de una reacción

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$$

Relación entre cambio de energía libre, cambio de energía libre estándar y cociente de reacción

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$

Relación entre el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio

Introducción. Resumen y repaso

La termodinámica es la ciencia que estudia la conversión del calor en trabajo o el proceso inverso, la conversión del trabajo en calor. Hemos visto que en esos procesos no sólo se debe conservar la energía, sino que también hay límites para la eficiencia.

- La primera ley de la termodinámica es un replanteamiento del principio de la conservación de la energía. Indica que el calor neto ΔQ impartido a un sistema es igual al trabajo neto ΔW realizado por el sistema más el cambio neto de la energía interna ΔU del sistema. Simbólicamente:

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U \quad \text{Primera ley de la termodinámica}$$

- En termodinámica, el trabajo ΔW suele realizarse sobre un gas. En esos casos el trabajo se representa en términos de la presión y el volumen. Un diagrama P-V es útil también para medir ΔW . Si la presión es constante

$$\Delta W = P \Delta V$$

ΔW = área bajo la curva P-V

Introducción. Resumen y repaso

Se presentan casos especiales de la primera ley cuando una de las cantidades no se somete a un cambio.

a. Proceso adiabático

$$\Delta Q = 0 \quad \Delta W = -\Delta U$$

b. Proceso isocórico

$$\Delta V = 0 \quad \Delta W = 0 \quad \Delta Q = \Delta U$$

c. Proceso isotérmico

$$\Delta T = 0 \quad \Delta U = 0 \quad \Delta Q = \Delta W$$

d. Proceso isobárico

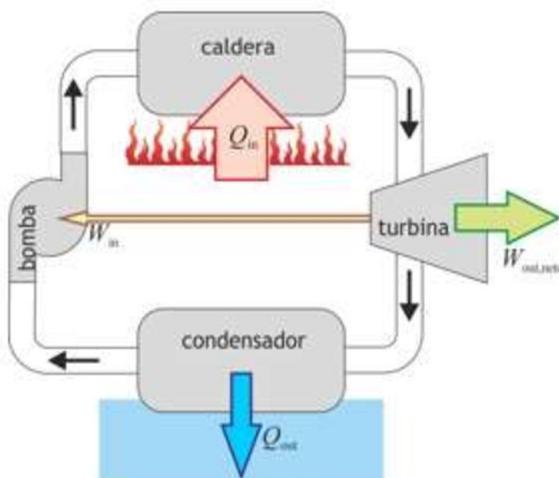
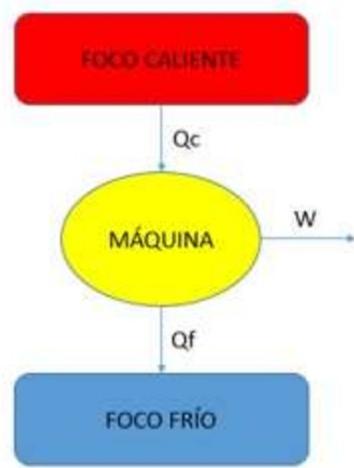
$$\Delta P = 0 \quad \Delta W = P \Delta V$$

- La segunda ley de la termodinámica impone restricciones a la posibilidad de satisfacer la primera. En suma, indica que en todo proceso tiene lugar cierta pérdida de energía a causa de las fuerzas de fricción u otras fuerzas de disipación. Un motor 100% eficiente, o sea, que convierte todo el calor de entrada en un trabajo útil de salida, no es posible.

Introducción. Resumen y repaso

En general, una máquina térmica se representa tal como se muestra en la siguiente figura. El significado de los símbolos empleados en las ecuaciones siguientes puede tomarse de ella. El trabajo que realiza la máquina es la diferencia entre el calor de entrada y el de salida:

$$W = Q_{\text{ent}} - Q_{\text{SAL}} \text{ Trabajo (kcal o J)}$$



<https://youtu.be/f4X0NokgJh0>

Introducción. Resumen y repaso

La eficiencia e de un motor es la razón entre la salida de trabajo y la entrada de calor. Se puede calcular para un motor ideal con cualquiera de las relaciones siguientes:

$$e = \frac{Q_{ent} - Q_{sal}}{Q_{ent}}$$

$$e = \frac{T_{ent} - T_{sal}}{T_{ent}} \text{ Eficiencia}$$

El refrigerador es una máquina térmica que funciona al revés. Una medida del rendimiento de esos aparatos es el grado de enfriamiento que se obtiene a cambio del trabajo que es necesario introducir en el sistema. El enfriamiento se produce a causa de la extracción del calor Q_{frio} del depósito de enfriamiento. El coeficiente de rendimiento K se obtiene ya sea con:

$$K = \frac{Q_{frio}}{Q_{calor} - Q_{frio}}$$

o

$$K = \frac{T_{frio}}{T_{calor} - T_{frio}}$$

Introducción. Ejercicios

Un refrigerador ideal funciona entre los 500 y los 400 K. En cada ciclo extrae 800 J de un depósito frío. ¿Cuánto trabajo se lleva a cabo en cada ciclo y cuánto calor se libera al medio?

Primero calcularemos el coeficiente de rendimiento K a partir de la temperatura proporcionada. Como K es la razón de calor extraído $Q_{\text{frío}}$ (800 J) a calor de entrada, después determinamos el trabajo hecho en cada ciclo. El calor de salida puede entonces hallarse porque el trabajo es igual a la diferencia ($Q_{\text{frío}} - Q_{\text{calor}}$).

Solución: Al sustituir las temperaturas absolutas se obtiene:

$$K = \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{calor}} - T_{\text{frío}}} = \frac{400 \text{ K}}{500 \text{ K} - 400 \text{ K}}; \quad K = 4.00$$

Entonces el trabajo en un ciclo se determina, como sigue:

$$K = \frac{Q_{\text{frío}}}{W_{\text{ent}}} \quad \text{o} \quad W_{\text{ent}} = \frac{Q_{\text{frío}}}{K}$$

$$W_{\text{ent}} = \frac{800 \text{ J}}{4} = 200 \text{ J}$$

Introducción. Ejercicios

Ahora, puesto que $W_{\text{ent}} = Q_{\text{calor}} - Q_{\text{frio}}$, es posible hallar Q_{calor} del modo siguiente:

$$\begin{aligned}Q_{\text{calor}} &= W_{\text{ent}} + Q_{\text{frio}} = 200 \text{ J} + 800 \text{ J} \\Q_{\text{calor}} &= 1000 \text{ J}\end{aligned}$$

Cabe advertir que en este ejemplo hemos usado el coeficiente de rendimiento máximo posible. En un refrigerador real, un valor de K más pequeño resulta en la necesidad de más de 200 J de trabajo por ciclo.

Introducción. Ejercicios

2. Una máquina térmica realiza 240 J de trabajo durante el cual su energía interna disminuye en 400 J. ¿Cuál será el intercambio de calor neto de este proceso?

La energía interna disminuye, así que ΔU es negativo; el trabajo lo efectúa un motor, así que ΔW es positivo. La magnitud y el signo del intercambio de energía térmica ΔQ se halla con base en la primera ley de la termodinámica.

Solución:

Al sustituir $\Delta U = -400 \text{ J}$ y $\Delta W = +240 \text{ J}$ se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta Q &= \Delta U + \Delta W = (-400 \text{ J}) + (240 \text{ J}) \\ &= -400 \text{ J} + 240 \text{ J} = -160 \text{ J}\end{aligned}$$

El signo negativo del intercambio de calor indica que el calor neto es expulsado por el sistema. Si no hay cambio de fase, la temperatura del sistema disminuirá.

INTRODUCCIÓN. Tarea

1. Una máquina ideal que funciona entre dos depósitos a 500 K y 400 K, respectivamente absorbe 900 J de calor del depósito a alta temperatura durante cada ciclo. ¿Cuál es su eficiencia y cuánto calor libera al medio?

La eficiencia ideal se determina con la siguiente ecuación con base a temperaturas absolutas. Es posible emplear la eficiencia para establecer la salida de trabajo y luego restar esta cantidad de la energía total de entrada con el fin de hallar cuanta se pierde.

$$e = \frac{T_{ent} - T_{sal}}{T_{ent}}$$

La eficiencia ideal es:

$$e = \frac{T_{ent} - T_{sal}}{T_{ent}} = \frac{500\text{ K} - 400\text{ K}}{500\text{ K}} = 0.200$$

Por consiguiente, la eficiencia ideal es de 20%. Ahora, por definición, la eficiencia es la razón W_{sal} / Q_{ent} , de modo que se determina que

INTRODUCCIÓN. Tarea

Ahora, por definición, la eficiencia es la razón $W_{\text{sal}} / Q_{\text{ent}}$, de modo que se determina que:

$$e = \frac{W_{\text{sal}}}{Q_{\text{ent}}} = 0.200 \quad \text{o} \quad W_{\text{sal}} = (0.200) (900 \text{ J}) = 180 \text{ J}$$

Con base en la primera ley de la termodinámica, el trabajo neto ha de ser igual al intercambio neto de calor:

$$\begin{aligned} W_{\text{sal}} &= Q_{\text{ent}} - Q_{\text{sal}} & \text{o} & \quad Q_{\text{sal}} = Q_{\text{ent}} - W_{\text{sal}} \\ Q_{\text{sal}} &= 900 \text{ J} - 180 \text{ J} & \text{y} & \quad Q_{\text{sal}} = 720 \text{ J} \end{aligned}$$

Se observa que una máquina ideal con una eficiencia de 20% toma 900 J de energía, realiza 180 J de trabajo y libera 720 J al medio.

INTRODUCCIÓN. Tarea

2. Un refrigerador ideal funciona entre los 375 y los 640 K. En cada ciclo extrae 760 J de un depósito frío. ¿Cuánto trabajo se lleva a cabo en cada ciclo y cuánto calor se libera al medio?

Datos:

$$Q_{frio} = 760 \text{ J}$$

$$T_{frio} = 375 \text{ K}$$

$$T_{calor} = 640 \text{ K}$$

$$K = \frac{T_{frio}}{T_{calor} - T_{frio}}$$

$$K = \frac{375 \text{ K}}{640 \text{ K} - 375 \text{ K}}$$
$$K = 1.41$$

$$K = \frac{Q_{frio}}{W_{ent}} \quad o \quad W_{ent} = \frac{Q_{frio}}{K}$$

$$W_{ent} = \frac{760 \text{ J}}{1.41}$$

$$W_{ent} = 539 \text{ J}$$

$$Q_{calor} = W_{ent} + Q_{frio} = 539.0007 \text{ J} + 760 \text{ J} = 1299.007 \text{ J}$$

Se observa que el refrigerador ideal tiene una K de 1.41 extrae del depósito frío 760 J de energía, realiza 539 J de trabajo y libera 1299 J al medio.

PROCESOS DE TERMODINÁMICA

(IM8601)

CLASE 4: RELACIONES TERMODINÁMICAS

Gases ideales, Ley de Boyle y Ley de Charles

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Gases Ideales

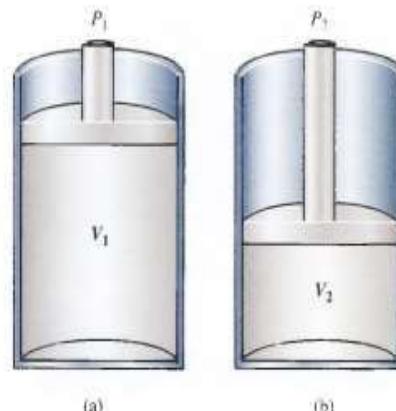
En un gas las moléculas individuales están tan distantes entre sí, que las fuerzas de cohesión que existen entre ellas por lo general son pequeñas. Si bien es cierto que la estructura molecular de diferentes gases puede variar en forma considerable, su comportamiento casi no se ve afectado por el tamaño de las moléculas individuales. Se puede decir con bastante seguridad que cuando una cantidad grande de gas está confinada en un volumen reducido, el volumen ocupado por las moléculas todavía resulta ser una fracción minúscula del volumen total.

Una de las generalizaciones más útiles respecto de los gases es el concepto del gas ideal, cuyo comportamiento no se ve afectado en lo absoluto por fuerzas de cohesión o volúmenes moleculares. Por supuesto, ningún gas real es ideal, pero en condiciones normales de temperatura y presión, el comportamiento de cualquier gas es muy parecido al comportamiento de un gas ideal. Por consiguiente, la observación experimental de gran número de gases reales puede conducir a la deducción de leyes físicas generales que rigen su comportamiento térmico. El grado en el que cualquier gas real obedece estas relaciones está determinado por el grado en que se aproxima al gas ideal.

Ley de Boyle

Las primeras mediciones experimentales del comportamiento térmico de los gases fueron realizadas por Robert Boyle (1627-1691). Él llevó a cabo un estudio exhaustivo de los cambios en el volumen de los gases como resultado de cambios en la presión. Todas las demás variables, como la masa y la temperatura, se mantuvieron constantes. En 1660 Boyle demostró que el volumen de un gas es inversamente proporcional a su presión. En otras palabras, cuando se duplica el volumen, la presión disminuye a la mitad de su valor original. En la actualidad, este hallazgo recibe el nombre de **ley de Boyle**.

Ley de Boyle: Siempre que la masa y la temperatura de una muestra de gas se mantengan constantes, el volumen de dicho gas es inversamente proporcional a su presión absoluta.

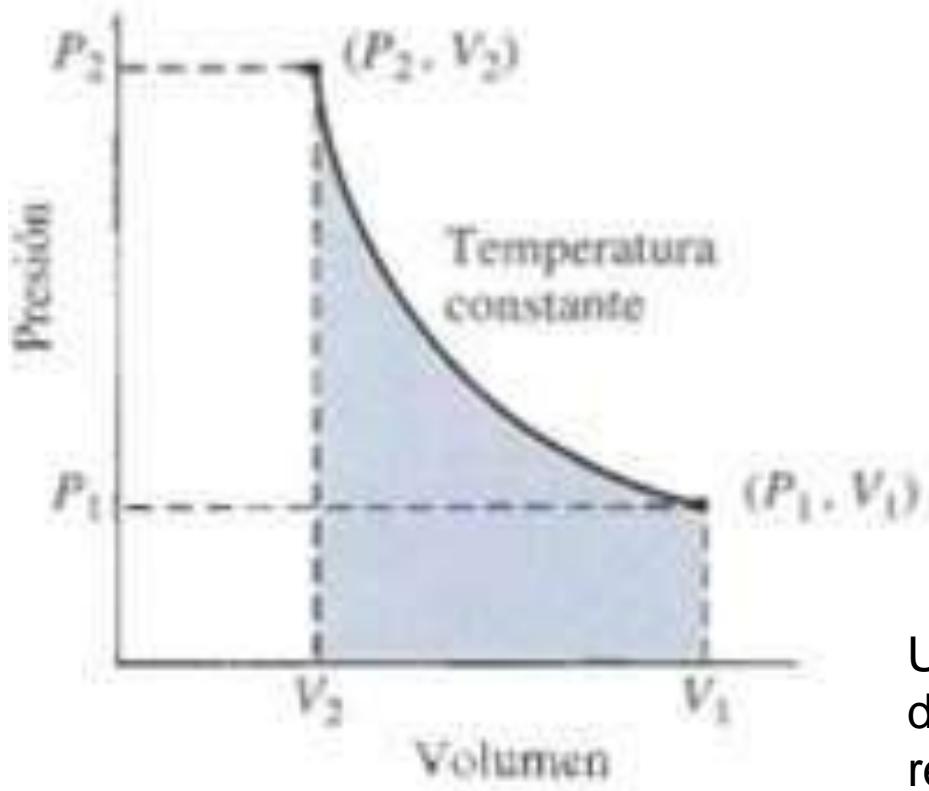


Cuando comprimes un gas a temperatura constante, el producto de su presión por su volumen siempre es constante

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ m y T constantes}$$

Ley de Boyle

Dicho de otro modo, el producto de la presión por el volumen en el estado inicial es igual al producto de la presión por el volumen en el estado final. Es un enunciado matemático de la ley de Boyle. La presión P debe ser la presión absoluta y no la presión manométrica.



Un diagrama P-V muestra que la presión de un gas ideal varía inversamente respecto a su volumen.

Ley de Boyle

Ejercicio

¿Qué volumen de gas hidrógeno a presión atmosférica se requiere para llenar un tanque de 5000 cm³ bajo una presión manométrica de 530 kPa?

- 1 atm = 101.3 kPa → P₁ presión inicial
- La presión absoluta final 530 kPa (presión manométrica)
 $P_2 = 530 \text{ kPa} + 101.3 \text{ kPa} = 631.3 \text{ kPa}$ presión final
- Volumen final V₂ = 5000 cm³
- Partiendo de la Ley Boyle se obtiene el volumen que se requiere para llenar el tanque

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{P_2 V_2}{P_1}$$

$$= \frac{(631 \text{ kPa})(5000 \text{ cm}^3)}{(101.3 \text{ kPa})}$$

$$\approx 31159.92 \text{ cm}^3$$

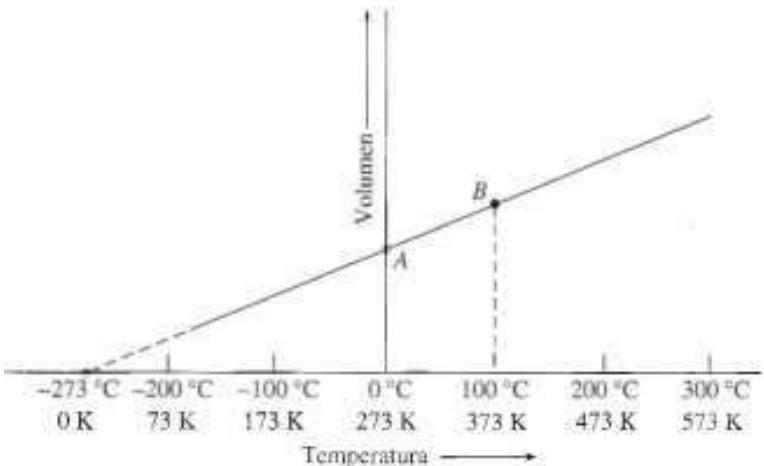
Ley de Charles

El primero que comprobó experimentalmente esta proporcionalidad directa entre el volumen y la temperatura fue Jacques Charles en 1787. La ley de Charles se enuncia de la siguiente manera:

Ley de Charles: Mientras la masa y la presión de un gas se mantengan constantes, el volumen de dicho gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

Se usa el subíndice 1 para referirnos al estado inicial de un gas y el subíndice 2 para referirnos a su estado final, considerando que masa y presión son constantes, se obtiene el enunciado matemático de la ley de Charles:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



Variación del volumen como función de la temperatura. Cuando se extrapola a cero, la temperatura de un gas es la del cero absoluto (0K)

Ley de Charles

En esta ecuación se refiere al volumen de un gas a la temperatura absoluta T, y V es el volumen final de la misma muestra de gas cuando su temperatura absoluta es T. La unidad del SI para el volumen es el metro cúbico (m^3) y, desde luego, es la unidad preferida. Sin embargo es muy común encontrar el litro (L) usado como unidad de volumen, en especial cuando se trabaja con gas. El litro es el volumen contenido en un cubo que mide 10 cm por lado.

$$1 \text{ L} = 1 \text{ 000 cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

Usaremos el litro en algunos ejemplos porque es una unidad de uso muy común. Como siempre, tenga cuidado cuando use cualquier unidad distinta a las unidades del SI en las fórmulas.

Ley de Charles

Ejercicio

Un cilindro sin fricción se llena con 2 L de un gas ideal a 23°C. Un extremo del cilindro está fijo a un pistón móvil y el gas puede expandirse a una presión constante hasta que su volumen llega a 2.5 L. ¿Cuál es la nueva temperatura del gas?

- $T_1 = 23^\circ\text{C} + 273.15 = 296.15 \text{ K}$

$$V_1 = 2 \text{ L}$$

$$V_2 = 2.5 \text{ L}$$

- Partiendo de la Ley de Charles para determinar la T_2

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1}$$

$$T_2 = \frac{(2.5 \text{ L})(296.15 \text{ K})}{(2 \text{ L})} = 370.2 \text{ K} = 97^\circ\text{C}$$

Ley de Gay-Lussac

Las tres cantidades que determinan el estado de una masa dada de gas son su presión, volumen y temperatura. La ley de Boyle se ocupa de los cambios de presión y de volumen a temperatura constante, y la ley de Charles se refiere al volumen y temperatura bajo presión constante. La variación de presión como función de la temperatura se describe en una ley atribuida a Gay-Lussac.

Ley de Gay-Lussac: Si el volumen de una muestra de gas permanece constante, la presión absoluta de dicho gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

Esto significa que, si se duplica la presión aplicada al gas, su temperatura absoluta se duplicará también. La **ley de Gay-Lussac** en forma de ecuación, considerando masa y volumen constantes, puede escribirse como:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Ley de Gay-Lussac

Ejercicio

El neumático de un automóvil se infla a una presión manométrica de 207 kPa (30 lb/in²) en un momento en que la presión de los alrededores es de 1 atm (101.3 kPa) y la temperatura es de 25°C. Después de manejarlo, la temperatura del aire del neumático aumenta a 40°C. Suponga que el volumen de gas cambia sólo ligeramente, ¿cuál es la nueva presión manométrica en el neumático?

- Volumen y masa son constantes
- Presión absoluta

$$P_1 = 207 \text{ kPa} + 101.3 \text{ kPa} = 308.3 \text{ kPa}$$

- Temperatura inicial absoluta

$$T_1 = 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$$

- Temperatura final absoluta

$$T_2 = 40 + 273.15 = 313.15 \text{ K}$$

Ley de Gay-Lussac

Ejercicio

El neumático de un automóvil se infla a una presión manométrica de 207 kPa (30 lb/in²) en un momento en que la presión de los alrededores es de 1 atm (101.3 kPa) y la temperatura es de 25°C. Después de manejarlo, la temperatura del aire del neumático aumenta a 40°C. Suponga que el volumen de gas cambia sólo ligeramente, ¿cuál es la nueva presión manométrica en el neumático?

- Con la Ley de Gay-Lussac se determina la presión final

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1}$$

$$P_2 = \frac{(308.3 \text{ kPa})(313.15 \text{ K})}{298.15 \text{ K}} = 323.81 \text{ kPa}$$

- Se determina la presión manométrica

$$\begin{aligned}\text{Presión manométrica} &= 323.81 \text{ kPa} - 101.3 \text{ kPa} \\ &= 222.51 \text{ kPa}\end{aligned}$$

La lectura sería de 32.25 lb/in²

Ley general de los gases

Hasta ahora hemos estudiado tres leyes que pueden usarse para describir el comportamiento térmico de los gases. La ley de Boyle, se aplica a una muestra de gas cuya temperatura no cambia. La ley de Charles, se aplica a una muestra de gas a presión constante. La ley de Gay-Lussac, corresponde a una muestra de gas a volumen constante.

Por desgracia, generalmente ninguna de estas condiciones se satisface. Lo más común es que un sistema sufra cambios de volumen, de temperatura y de presión como resultado de un proceso térmico. Una relación más general, considerando masa constante, que combina las tres leyes es la siguiente:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

donde (P_1 , V_1 , T_1) pueden considerarse como las coordenadas del estado inicial y (P_2 , V_2 , T_2) las coordenadas del estado final. En otras palabras, para una masa dada, la razón PV/T es constante para cualquier gas ideal.

Ley general de los gases

Ejercicio

Un tanque para oxígeno con un volumen interior de 20 litros se llena con ese gas bajo una presión absoluta de 6 MPa a 20°C. El oxígeno se va a usar en un avión para grandes alturas, donde la presión absoluta es sólo 70 kPa y la temperatura es -20°C. ¿Qué volumen de oxígeno será capaz de suministrar el tanque en esas condiciones?

• Presiones absolutas

$$P_1 = 6 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$P_2 = 7 \times 10^3 \text{ Pa}$$

• Temperaturas absolutas

$$T_1 = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$$

$$T_2 = -20 + 273.15 = 253.15 \text{ K}$$

- Partiendo de la Ley General de los Gases determinamos el V_2

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1}$$

$$= \frac{(6 \times 10^6 \text{ Pa})(20 \text{ L})(253.15 \text{ K})}{(70 \times 10^3 \text{ Pa})(293.15 \text{ K})}$$

$$= 1480 \text{ L}$$

Ley general de los gases

Ahora vamos a considerar el efecto de un cambio de masa en el comportamiento de los gases. Si la temperatura y el volumen de un gas confinado se mantienen constantes, al añadir más gas habrá un incremento proporcional en la presión. En forma similar, si la presión y la temperatura se mantienen fijos, al aumentar la masa habrá un aumento proporcional en el volumen del recipiente. Podemos combinar estas observaciones experimentales con la ecuación para obtener la relación general:

$$\frac{P_1 V_1}{m_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{m_2 T_2}$$

donde m_1 es la masa inicial y m_2 , la masa final. Un estudio de esta relación revelará que la ley de Boyle, la ley de Charles, la ley de Gay-Lussac junto con la ecuación representan casos especiales de la ecuación más general.

Resolución Tarea 5

1. Un globo inflado que tiene un volumen de 0.55 L a nivel del mar (1 atm) se eleva a una altura de 6.5 km, donde la presión es de cerca de 0.4 atm. Suponiendo que la temperatura permanece constante, ¿cuál es el volumen final del globo?

CONDICIONES INICIALES

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$V_1 = 0.55 \text{ L}$$

CONDICIONES FINALES

$$P_2 = 0.4 \text{ atm}$$

$$V_2 = ?$$

$P_1 V_1 = P_2 V_2$ — Ley de Boyle

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

$$= \frac{(1 \text{ atm})(0.55 \text{ L})}{(0.4 \text{ atm})}$$

$$V_2 = 1.375 \text{ L}$$

$$1.4 \text{ L}$$

Resolución Tarea 5

2. Una muestra de 452 mL gas flúor se calienta desde 22°C hasta 187°C a presión constante ¿cuál es su volumen final?

CONDICIONES INICIALES

$$V_1 = 452 \text{ mL} \quad T_1 = 22 + 273.15 = 295.15 \text{ K}$$

CONDICIONES FINALES

$$V_2 = ? \quad T_2 = 187 + 273.15 = 460.15 \text{ K}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \rightarrow \text{Ley de Charles}$$

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1}$$
$$= \frac{(452 \text{ mL})(460.15 \text{ K})}{295.15 \text{ K}}$$

$$V_2 = 704.69 \text{ mL}$$

705 mL

Resolución Tarea 5

3. El hexafluoruro de azufre (SF₆) es un gas incoloro, inodoro y muy reactivo. Calcule la presión (en atm) ejercida por 1.82 moles del gas en un recipiente de acero de 5.43 L de volumen a 69.5°C

$$PV = nRT$$

$$n = 1.82 \text{ moles}$$

$$T = 69.5 + 273.15 = 342.65 \text{ K}$$

$$V = 5.43 \text{ L}$$

$$R = 0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$= \frac{(1.82 \text{ moles}) (0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) (342.65 \text{ K})}{5.43 \text{ L}}$$

$$P = 9.43 \text{ atm}$$

$$\boxed{9.43 \text{ atm}}$$

Resolución Tarea 5

4. Una pequeña burbuja se eleva desde el fondo de un lago, donde la temperatura y presión son 8°C y 6.4 atm, hasta la superficie del agua, donde la temperatura es 25°C y la presión es de 1 atm. Calcule el volumen final (en mL) de la burbuja si su volumen inicial fue de 2.1 mL

CONDICIONES INICIALES

$$P_1 = 6.4 \text{ atm}$$

$$V_1 = 2.1 \text{ mL}$$

$$T_1 = 8 + 273.15 = 281.15 \text{ K}$$

CONDICIONES FINALES

$$P_2 = 1 \text{ atm}$$

$$V_2 = ?$$

$$T_2 = 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \longrightarrow \text{Ley general de los gases}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2}$$

$$V_2 = \frac{(6.4 \text{ atm})(2.1 \text{ mL})(298.15 \text{ K})}{(281.15 \text{ K})(1 \text{ atm})} = 14.25 \text{ mL} \quad [14.25 \text{ mL}]$$

Resolución Tarea 5

5. El argón es un gas inerte que se utiliza en los focos para retrasar la vaporización del filamento. Un cierto foco tiene argón a 1.2 atm y 18°C se calienta a 85°C a volumen constante. Calcule su presión final (en atm).

CONDICIONES INICIALES

$$P_1 = 1.2 \text{ atm}$$

$$T_1 = 18 + 273.15 = 291.15 \text{ K}$$

CONDICIONES FINALES

$$P_2 = ?$$

$$T_2 = 85 + 273.15 = 358.15 \text{ K}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{Ley Gay-Lussac}$$

$$P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1}$$

$$P_2 = \frac{(1.2 \text{ atm})(358.15 \text{ K})}{291.15 \text{ K}} = 1.476 \text{ atm}$$

1.48 atm

PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

CLASE 5: Relaciones Fundamentales

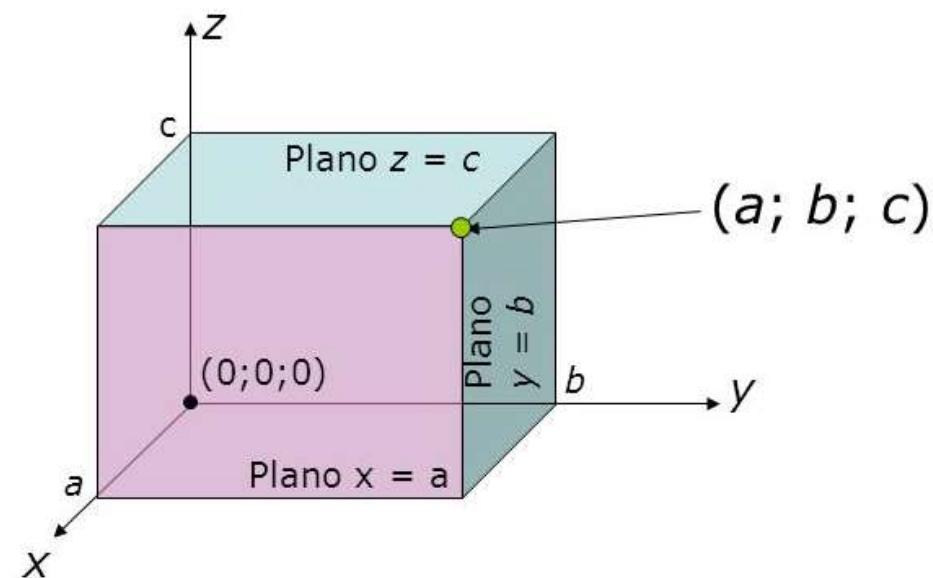
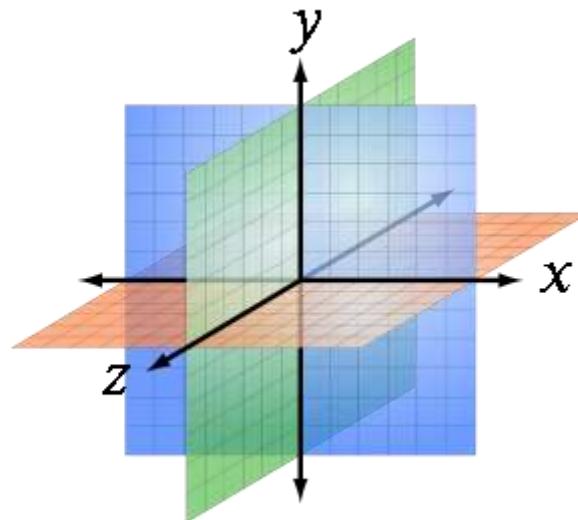
CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

Las matemáticas requeridas en termodinámica son mínimas, sin embargo, es importante tener una clara comprensión de los elementos necesarios.

Considérese la función $f(x, y, z) = c = \text{constante}$
que representa una superficie en un espacio tridimensional de coordenadas x, y, z .



Dos variables cualesquiera de las tres especifican únicamente el valor de la tercera. Por lo tanto, una representación alterna es $z = z(x, y)$

ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

donde el valor de z esta únicamente especificado por los valores de x y y . Una superficie general se especifica matemáticamente en términos de n variables.

La representación física de la superficie general con n variables es difícil de representar en un dibujo cuando n es mayor que 3.

Las líneas de intersección se muestran como líneas de $y = \text{constante}$. Estas líneas pueden proyectarse sobre el plano de coordenadas xz para formar una representación bidimensional de la superficie. En la figura se muestran las representaciones en las superficies xz , xy , y , en forma similar, las de yz .

Un sistema general de coordenadas se compone de variables independientes, que pueden variar independientemente sin que haya cambio en las otras. Las coordenadas x , y y z son variables independientes para un sistema general de coordenadas. El concepto de una variable dependiente surge al introducir una función como la ecuación $f(x, y, z) = c$. Dos variables especifican únicamente la tercera para una superficie, de modo que una variable depende de las otras dos variables independientes.

ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

Derivadas parciales

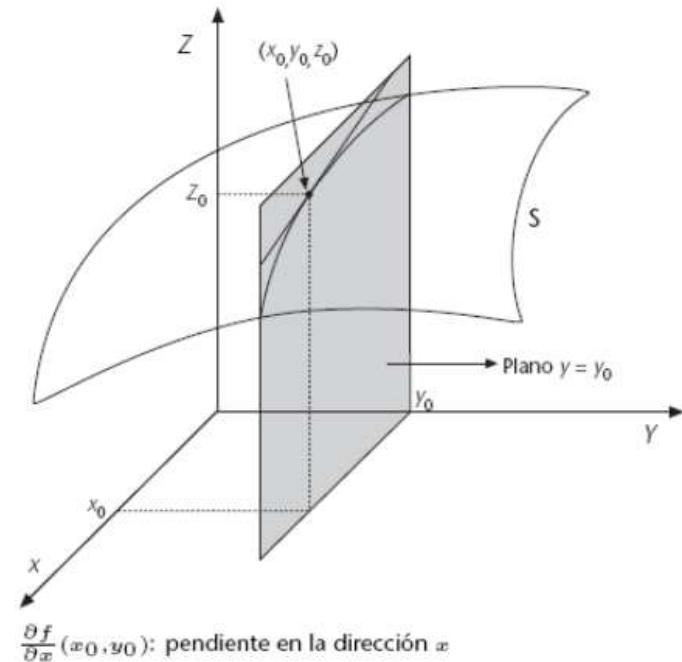
Una derivada parcial representa la rapidez del cambio de una variable dependiente respecto a una sola variable independiente, cuando todas las otras variables independientes se mantienen constantes.

Matemáticamente esto se escribe como:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x}$$

para la superficie descrita por la ecuación $z = z(x, y)$

La derivada se toma con respecto a la variable independiente x , manteniendo y constante; esto representa geométricamente la pendiente de una curva obtenida al pasar un plano paralelo a las coordenadas x y z (a y constante) por la superficie.



ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

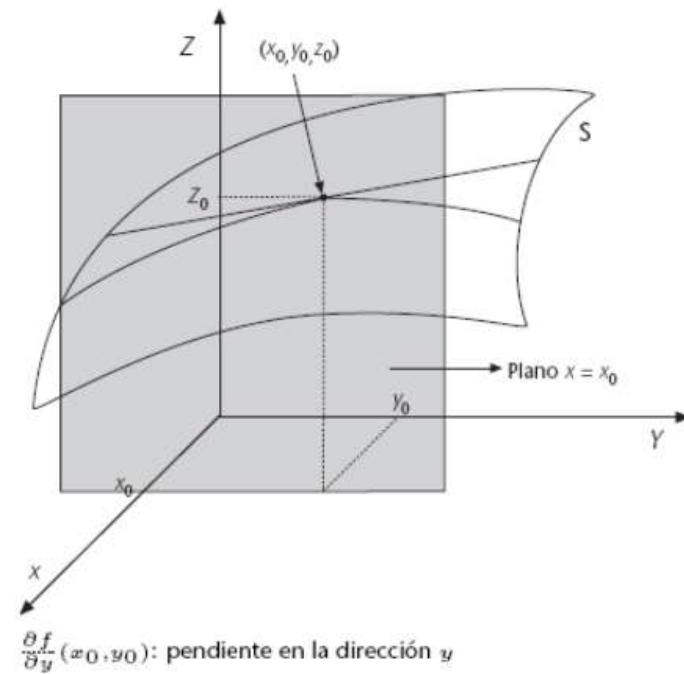
Para el ejemplo tridimensional de la ecuación $z = z(x, y)$, existen dos variables independientes; por lo tanto, otra posible derivada:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{z(x, y + \Delta y) - z(x, y)}{\Delta y}$$

Las derivadas parciales generalmente dependen de valores particulares de las variables independientes; es decir, la pendiente de la línea sobre la superficie es función del plano específico y en consideración y del punto específico x sobre la línea. Por lo tanto, es posible obtener derivadas parciales de las derivadas parciales. La segunda derivada se escribe:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$



ANTECEDENTES MATEMÁTICOS

Ejemplo

Para un gas ideal se tiene la relación $P = mRT/V$, donde P es la presión, V es el volumen, m es la masa, R la constante de los gases y T es la temperatura. Verifique cuando m y R son constantes que la función es unívoca y continua, es decir:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Sea $P = P(V, T)$. Las primeras derivadas respecto a las variables independientes V y T son:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{mRT}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{mR}{V}$$

Las segundas derivadas son:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]_V = -\frac{mR}{V^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_T = -\frac{mR}{V^2}$$

Por lo tanto la función es unívoca y continua.

Relaciones Fundamentales

El estado del sistema queda definido al especificar dos propiedades termodinámicas independientes cualesquiera. De esto se sigue que todas las otras propiedades quedan fijas cuando se han especificado esas dos propiedades. En otras palabras, se pueden elegir dos propiedades termodinámicas independientes cualesquiera y todas las otras propiedades dependientes quedan fijas.

Por ejemplo, si se fijan dos propiedades independientes como S y V , entonces la energía interna en ese estado está determinada en el valor $U(S, V)$. Para ver lo que esto implica, se determina la diferencial total de U en función de sus derivadas parciales como:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$$

Ahora, recordando la ecuación:

$$du = Tds - Pdv$$

Obsérvese que ninguna de esas ecuaciones contiene consideraciones sobre la reversibilidad del proceso, de sistemas adiabáticos, etc. Ambas son completamente generales; la primer ecuación es una relación matemática entre las derivadas totales y las parciales y la segunda ecuación es un resultado general de la primera ley que proporciona de una relación entre las propiedades termodinámicas para un sistema simple que contiene una sustancia pura.

Relaciones Fundamentales

Al comparar las dos ecuaciones, se encuentran las identidades:

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

$$P = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

que se establecen como las relaciones que definen a T y P.

Así, si se cuenta con datos para la energía interna U en función de S y V , entonces es posible calcular todas las propiedades termodinámicas para un estado dado. Cuando se proporcionan S y V , U se calcula de los datos; las T y P correspondientes se encuentran mediante las ecuaciones de identidad; entonces la entalpía H , la función de Helmholtz A y la función de Gibbs G se encuentran a partir de sus definiciones:

$$h = u + Pv$$

$$a = u - Ts$$

$$g = h - Ts$$

Relaciones Fundamentales

Al parecer, la función $u(s, v)$ contiene la información necesaria para encontrar todas las otras propiedades para un estado dado; por lo tanto, a esta función se le ha llamado ecuación fundamental o función termodinámica característica de un sistema.

¿Es verdad que cualquier propiedad dependiente se encuentra en función de dos propiedades independientes? No lo es, ya que si se eligen como variables independientes propiedades diferentes a S y V , no es posible desarrollar un conjunto de ecuaciones equivalentes a las ecuaciones equivalentes a T y P , dado que no se pueden acoplar las derivadas parciales con las propiedades en la ecuación de estado. Se habrían introducido ciertos grados de libertad en las ecuaciones; es decir, se tendrían menos ecuaciones que propiedades desconocidas.

¿Cómo se determinan cuáles conjuntos de variables dependientes e independientes son ecuaciones fundamentales? Se deben elegir conjuntos que contengan variables dependientes e independientes que puedan acoplarse con el conjunto de variables de una ecuación de estado general.

Relaciones Fundamentales

$$du = Tds - Pdv$$

$$dh = Tds + vdP$$

Con las definiciones de las funciones de Helmholtz y de Gibbs y las ecuaciones anteriores se obtienen otras dos ecuaciones:

$$da = du - Tds - sdT = -Pdv - sdT$$

$$dg = dh - Tds - sdT = vdP - sdT$$

Por lo tanto, las ecuaciones fundamentales son:

$$U(s, v) \rightarrow du = Tds - Pdv$$

$$H(s, P) \rightarrow dh = Tds + vdP$$

$$A(v, T) \rightarrow da = -Pdv - sdT$$

$$G(P, T) \rightarrow dg = vdP - sdT$$

https://youtu.be/49nDy2bLS_I

Deducción de las relaciones de Maxwell 18:38

Relaciones Fundamentales

Relaciones de Maxwell

Partiendo de las relaciones fundamentales se obtienen las ecuaciones que reciben el nombre de relaciones de Maxwell, las cuales relacionan las propiedades termodinámicas, las cuales se cumplen para las propiedades de las sustancias simples y compresibles.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

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

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

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

El postulado de estado estableció que el estado de un sistema simple compresible se especifica por completo mediante dos propiedades intensivas independientes. Los valores de las propiedades en los estados especificados sólo pueden determinarse después de que se elige un estado de referencia, cuya elección es del todo arbitraria.

Cambios en La Energía Interna

<https://youtu.be/HFhqY764PB4> ¿Qué es la ENERGÍA INTERNA? 2:48

Se tiene a la energía como una función de T y v; esto es, $u = u(T, v)$ y tome su diferencial total:

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

La capacidad calorífica a volumen constante es igual

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

Utilizando la definición de C_v en la diferencial total se obtiene:

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

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Ahora la entropía como una función de T y v; esto es, $s = s(T, v)$ y tome su diferencial total

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dv$$

Una de las relaciones de Gibbs, define que: $du = -sdT - Pdv$

Se despeja en función de ds , u se reemplaza: $ds = \frac{du + Pdv}{T}$

Reemplazando

$$\frac{du + Pdv}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dv$$

Se despeja en función de du:

$$du = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dv - Pdv$$

Se saca factor común agrupando término y se expresa de la siguiente manera:

$$du = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + [T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P] dv$$

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

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

Al comparar esta última ecuación con la ecuación de la diferencial total de u:

$$du = C_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV$$

Se determina que:

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

Y que:

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

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Al utilizar la tercera relación de Maxwell, que proviene del diferencial total de la energía de Helmholtz, se obtiene:

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

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

Al sustituir

$$[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T \text{ sustituir en; } du = C_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dv$$

El cambio en la energía interna de un sistema compresible simple asociado con un cambio de estado de (T_1, V_1) a (T_2, V_2) se determina mediante integración:

$$\int_{u1}^{u2} du = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} [T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] dv$$

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Entalpía

La mayoría de los cambios físicos y químicos, incluidos los que tienen lugar en los sistemas vivos, ocurren en condiciones de presión constante de la atmósfera. En el laboratorio, por ejemplo, con frecuencia las reacciones se realizan en vasos de precipitados, matraces o tubos de ensayo, que permanecen abiertos a los alrededores y, por lo tanto, su presión aproximada es de una atmósfera (atm). Para medir el calor absorbido o liberado por un sistema durante un proceso a presión constante, los químicos utilizan una propiedad denominada entalpía como que se presenta por el símbolo H y se define como $E + PV$. La entalpía es una propiedad extensiva, su magnitud depende de la cantidad de materia presente. Es posible determinar la entalpía de una sustancia, por lo tanto, lo que mide realmente es el cambio de entalpía, ΔH . (La letra griega delta, Δ , simboliza cambio.) La entalpía de reacción, ΔH , es la diferencia entre las entalpias de los productos y las entalpias de los reactivos:

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

En otras palabras, ΔH representa el calor absorbido o liberado durante una reacción.

<https://youtu.be/WTueNBv5wfl> Entalpía 3:40

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Cambios De Entalpía

La relación general para dh se determina exactamente de la misma manera. Esta vez elija la entalpía como una función de T y P , es decir, $h = h(T, P)$, y tome su diferencial total.

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

La capacidad calorífica: $C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$

Sustituyendo se tiene:

$$dh = C_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

Ahora se tiene la entropía como una función de T y P ; esto es $s = s(T, P)$, considerando su diferencial total:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Utilizando la relación de Gibbs

$$dh = Tds + vdP$$

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Se despeja en función de ds , u se reemplaza

$$ds = \frac{dh + vdP}{T}$$

Sustituyendo

$$ds = \frac{dh + vdP}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Al igual que los coeficientes de dT y dP

$$\underline{dh} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + [T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V] dp$$

Al utilizar la cuarta relación de Maxwell

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

$$\text{Reemplazando } V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$$

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Sustituyendo en la ecuación:

$$dh = C_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dh = C_p dT + [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P] dP$$

$$\int_{h_1}^{h_2} dh = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P] dP$$

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Entropía

Para predecir la espontaneidad de un proceso es necesario conocer dos cosas respecto del sistema. Una es el cambio de la entalpía, que es equivalente al ΔE para la mayoría de los procesos. La otra es la **entropía (S)**, que es una medida directa de la aleatoriedad o del desorden de un sistema. A medida que aumenta el desorden de un sistema, mayor será su entropía. Por el contrario, cuanto más grande sea el orden de un sistema, menor será su entropía.

En el caso de cualquier sustancia, las partículas en el estado sólido están más ordenadas que las del estado líquido, y éstas a su vez, están más ordenadas que las del estado gaseoso. Por lo tanto, para la misma cantidad molecular de una sustancia, se puede escribir:

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gas}}$$

En otras palabras, la entropía describe el grado en que los átomos, las moléculas o los iones se distribuyen en forma desordenada en una determinada región del espacio.

<https://youtu.be/2mjjv1DESrU> ¿Qué es la Entropía? 4:57

Relaciones generalizadas para las variaciones de entropía, energía interna y entalpía

Cambios De Entropía

Aquí se desarrollan dos relaciones generales para los cambios de entropía de un sistema simple compresible.

La primera relación se obtiene al sustituir la primera derivada parcial en la diferencial total de ds , y la segunda derivada parcial por la tercera relación de Maxwell, lo que produce:

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dv$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dv$$

La segunda relación se obtiene sustituyendo la primera derivada parcial en la diferencial total de ds , y la segunda derivada parcial por la cuarta relación de Maxwell lo que resulta:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

Relaciones Generalizadas para Cp Y Cv

Capacidad calorífica

Cuando un sistema absorbe calor sensible, o sea que sufre un incremento de temperatura ΔT , siendo Q el calor absorbido, se denomina Capacidad Calorífica Media del sistema a la relación:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{donde} \quad \Delta T = T_f - T_i \quad (\text{temperatura inicial} - \text{temperatura final})$$

Puede entonces definirse también como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un cuerpo. La capacidad calorífica es una propiedad extensiva porque depende de la cantidad de sustancia que forma el sistema.

Como también depende de la temperatura, el valor de Q obtenido de la ecuación anterior solo es válido para el intervalo de temperaturas entre T_f y T_i . Para definir la capacidad calorífica a una temperatura dada, es necesario hacer lo más pequeño posible al intervalo de temperaturas, haciendo tender hacia ella, el valor de la otra temperatura.

$$C = \lim_{T_f \rightarrow T_i} \frac{Q}{(T_f - T_i)} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T}$$
$$T_f \rightarrow T_i \quad \Delta T \rightarrow 0$$

Relaciones Generalizadas para Cp Y Cv

Capacidad calorífica

Como la cantidad de calor Q depende del camino o proceso, seguido para obtener el incremento de temperatura ΔT (o sea que no es función de estado), la ecuación anterior podrá escribirse:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Donde δQ es una cantidad de calor infinitamente pequeña o diferencial inexacta, ya que no es la diferencial de una función real.

Como la cantidad de calor para provocar un mismo incremento ΔT a la misma cantidad de masa, varía según las condiciones en que se lo suministre, la capacidad calorífica de un cuerpo dependerá también del proceso que se haya seguido en la transferencia de calor. Así por ej., para elevar en un grado la temperatura de un gas a volumen constante, se requiere menos calor que si se lo calienta a presión constante. Esto significa que la “capacidad calorífica a volumen constante” C_v es menor que la “capacidad calorífica a presión constante” C_p .

Relaciones Generalizadas para Cp Y Cv

Medida de la capacidad calorífica y calores específicos

La capacidad calorífica de un sistema puede ser negativa, nula, positiva o infinita, según el tipo de proceso que experimente el sistema durante el intercambio de calor, ya que como vimos antes, el calor depende del camino o proceso para obtener el incremento de temperatura. Si el proceso se realiza a presión constante, la capacidad calorífica se denomina a presión constante y se designa por el símbolo C_p . Será entonces:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

Análogamente, en un proceso a volumen constante se puede definir la capacidad calorífica a volumen constante que se expresa por la relación:

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT}$$

Donde Q_p y Q_v son las cantidades elementales de calor intercambiadas a presión y volumen constante respectivamente. C_p depende de P y T y C_v depende de V y T .

En general C_p y C_v son distintas y toman valores particulares para cada sistema. Aunque las capacidades caloríficas son funciones de dos variables, dentro de un intervalo pequeño de variación, pueden considerarse constantes. En el caso de un sólido o de un líquido los valores de C_p y C_v son muy parecidos, pero en un gas son muy distintos.

https://youtu.be/lkq2IHKEF_A Calores Específicos (hasta 9:15)

GENERALIDADES

1. A 25 C° y 1 atm, varios elementos y compuestos moleculares existen en forma de gases. Los compuestos iónicos son sólidos más que gaseosos en condiciones atmosféricas.
2. Los gases ejercen presión porque sus moléculas se mueven libremente y chocan con cualquier superficie con la que hacen contacto. Las unidades de presión de los gases incluyen milímetros de mercurio (mmHg), torr, pascales y atmósferas. Una atmósfera es igual a 760 mmHg o 760 torr.
3. Las relaciones de presión-volumen de los gases ideales están gobernadas por la ley de Boyle: el volumen es inversamente proporcional a la presión (a T y n constantes).
4. Las relaciones de temperatura-volumen de los gases ideales se describen por la ley de Charles y Gay-Lussac el volumen es directamente proporcional a la temperatura (@ P y n constantes).
5. El cero absoluto (-273.15) es la menor temperatura teóricamente obtenible. La escala de temperatura Kelvin toma como 0K el cero absoluto. En todos los cálculos de las leyes de los gases la temperatura se debe expresar en Kelvin.
6. Las relaciones de cantidad volumen de los gases ideales se describen por la ley de Avogadro: volúmenes iguales de gases contienen igual número de moléculas (@ la misma T y P).

GENERALIDADES

7. Las ecuaciones del gas ideal $PV = nRT$, combinan las leyes de Boyle, Charles y Avogadro esta ecuación describe el comportamiento del gas ideal.
8. La ley de Dalton de las presiones parciales establece que, en una mezcla de gases, cada gas ejerce la misma presión que ejercería si estuviera solo y ocupa el mismo volumen.
9. La teoría cinética molecular, una forma matemática de describir el comportamiento de las moléculas de los gases, se basa en las siguientes suposiciones: las moléculas de los gases están separadas por distancias más grandes que las de sus propias dimensiones, poseen masa, pero su volumen es despreciable, están en continuo movimiento y con frecuencia chocan entre sí. Las moléculas no se atraen y se repelen entre sí. La curva de distribución de velocidad de Maxwell muestra cuántas moléculas de un gas se mueven a distintas velocidades a una temperatura dada. Cuando la temperatura se eleva, aumenta el número de moléculas que se mueven a mayor velocidad.
11. La difusión de los gases demuestra el movimiento molecular aleatorio.
12. La ecuación de Van der Waals es una modificación de la ecuación del gas ideal que toma en cuenta el comportamiento no ideal de los gases reales. Corrige considerando el hecho de que las moléculas de un gas real se ejercen fuerzas entre ellas y que además tienen volumen. Las constantes de Van der Waals se determinan experimentalmente para cada gas.

PROCESOS DE TERMODINÁMICA

(IM8601)

CLASE 6: Ecuación Clapeyron y
Coeficiente de Joule-Thomson

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Ecuación Clapeyron

Relaciones de Maxwell

Son de gran valor en la termodinámica porque brindan un medio para determinar el cambio en la entropía, que no es posible medir directamente, a partir de la medición de los cambios en las propiedades P, v y T.

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

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

LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON

Las relaciones de Maxwell tienen implicaciones de largo alcance para la investigación en la termodinámica y con frecuencia se utilizan para deducir relaciones termodinámicas útiles. La ecuación de Clapeyron es una de esas relaciones, y permite determinar el cambio de entalpía asociado con un cambio de fase (como la entalpía de vaporización h_{fg}) a partir sólo del conocimiento de datos de P, v y T.

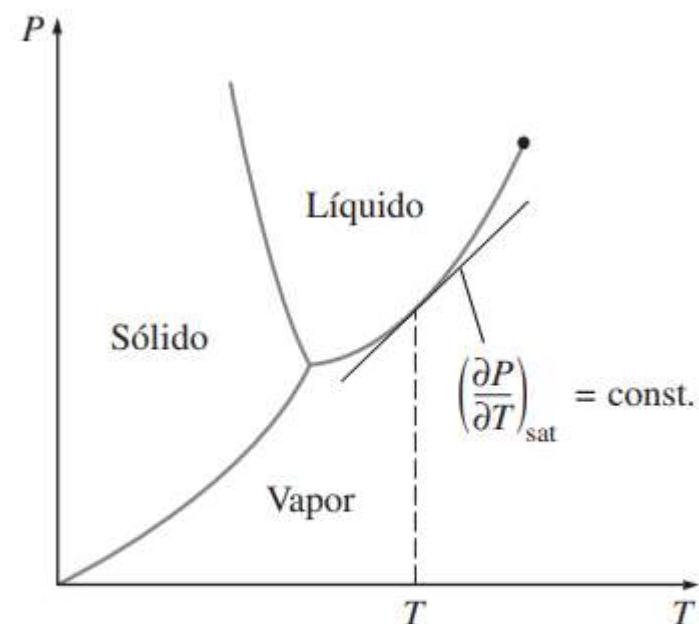
Ecuación Clapeyron

Considere la relación de Maxwell: $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$

Durante un proceso de cambio de fase, la presión es la de saturación, que depende sólo de la temperatura y es independiente del volumen específico.

Es decir, $P_{\text{sat}} = f(T_{\text{sat}})$. Por lo tanto, la derivada parcial $(\partial P / \partial T)_v$ puede expresarse como la derivada total $(dP/dT)_{\text{sat}}$, que es la pendiente de la curva de saturación sobre un diagrama P-T en el estado de saturación especificado.

Esta pendiente no depende del volumen específico, por lo que puede tratarse como una constante durante la integración de la ecuación de Maxwell entre los dos estados de saturación a la misma temperatura.



La pendiente de la curva de saturación en un diagrama P-T es constante a T o P constante.

Ecuación Clapeyron

En un proceso isotérmico de cambio de fase líquido-vapor, por ejemplo, la integración produce:

$$s_g - s_f = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} (v_g - v_f)$$

O bien:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}}$$

Durante este proceso, la presión también permanece constante. En consecuencia, a partir de la ecuación $dh = T ds + v dP$

$$dh = T ds + v dP \xrightarrow{0} \int_f^g dh = \int_f^g T ds \rightarrow h_{fg} = \underline{\underline{T s_{fg}}}$$

Si se sustituye este último resultado en la ecuación resultado de la integración:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}}$$



$$\boxed{\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}}}$$

ECUACIÓN DE CLAPEYRON

Ecuación Clapeyron

Ésta es una importante relación termodinámica dado que permite determinar la entalpía de vaporización h_{fg} a una temperatura determinada, midiendo simplemente la pendiente de la curva de saturación en un diagrama P-T y el volumen específico del líquido saturado y del vapor saturado a la temperatura dada. La ecuación de Clapeyron es aplicable a cualquier proceso de cambio de fase que suceda a temperatura y presión constantes. Se expresa en una forma general como:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_{12}}{T v_{12}} \quad \text{donde los subíndices 1 y 2 indican las dos fases}$$

La ecuación de Clapeyron puede simplificarse para cambios de fase líquido-vapor y sólido-vapor con algunas aproximaciones. A bajas presiones $V_g \gg V_f$, por lo que $V_{fg} \cong V_g$. Si se considera el vapor como un gas ideal, se tiene $V_g = RT/P$. Al sustituir estas aproximaciones en la ecuación de Clapeyron, se encuentra:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{Ph_{fg}}{RT^2}$$

O bien:

$$\left(\frac{dP}{P} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{dT}{T^2} \right)_{\text{sat}}$$

Ecuación Clapeyron

En pequeños intervalos de temperatura, h_{fg} puede considerarse como una constante en algún valor promedio. Entonces, al integrar esta ecuación entre los dos estados de saturación se obtiene:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{\text{sat}} \cong \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)_{\text{sat}}$$

Esta ecuación se llama ecuación de Clapeyron-Clausius, y puede emplearse para determinar la variación de la presión de saturación con la temperatura. También se utiliza en la región sólido-vapor cuando se sustituye h_{fg} por h_{ig} (la entalpía de sublimación) de la sustancia.

Calor de vaporización y punto de ebullición

Una medida de la intensidad de las fuerzas intermoleculares que se ejercen en un líquido es el calor molar de vaporización (ΔH_{vap}), definido como la energía (por lo general, en kJ) necesaria para vaporizar un mol de un líquido. El calor molar de vaporización está relacionado directamente con la magnitud de las fuerzas intermoleculares que hay en el líquido. Si la atracción intermolecular es fuerte, se necesita mucha energía para liberar a las moléculas de la fase líquida. Por consiguiente, el líquido tiene una presión de vapor relativamente baja y un elevado calor molar de vaporización.

La relación cuantitativa entre la presión de vapor P de un líquido y la temperatura absoluta T , está dada por la ecuación de Clausius – Clapeyron

$$\ln P = - \frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$$

donde \ln es el logaritmo natural, R es la constante de los gases (8.314 J/K mol), y C es una constante. La ecuación de Clausius – Clapeyron tiene la forma de la ecuación de la recta $y=mx + b$:

$$\ln P = \left(- \frac{\Delta H_{vap}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

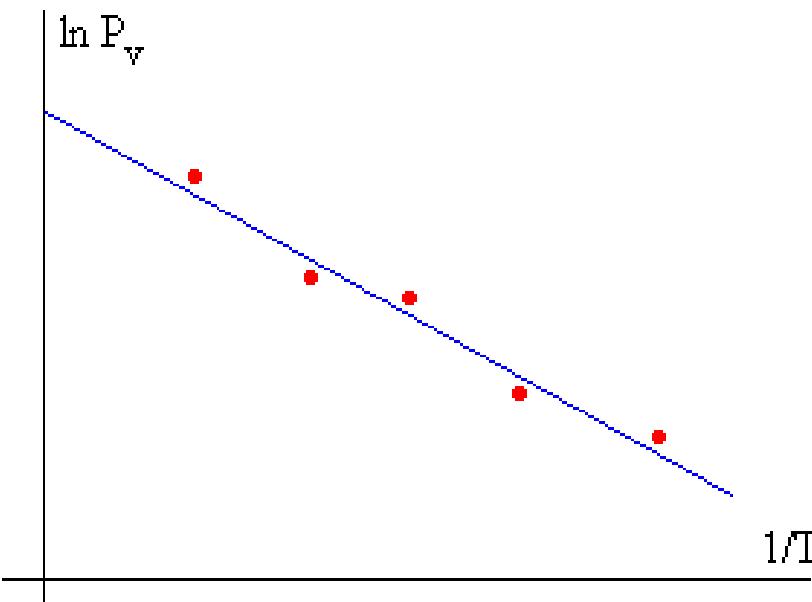
Calor de vaporización y punto de ebullición

Al medir la presión de vapor de un líquido a distintas temperaturas y trazando una gráfica $\ln P$ vs $1/T$, se determina la pendiente de la recta que es igual a

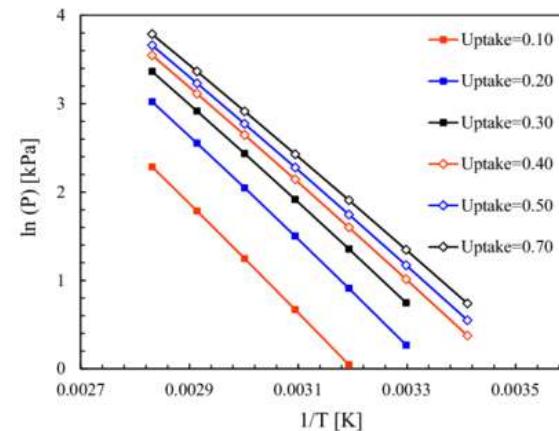
$$\left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \right)$$

Se supone que ΔH_{vap} es independiente de la temperatura

Éste es el método que se utiliza para determinar los calores de vaporización de líquidos



La pendiente negativa de la recta cambia para cada sustancia, mayor pendiente indica una ΔH_{vap} mucho mayor.



Calor de vaporización y punto de ebullición

La ecuación de Clausius – Clapeyron se puede utilizar para calcular la presión de vapor de un líquido a temperaturas distintas. Si se conocen los valores de ΔH_{vap} y P de un líquido a una temperatura dada, se pueden calcular la presión de vapor del líquido a otra temperatura. A temperaturas T_1 y T_2 las presiones de vapor son P_1 y P_2 , así se puede escribir:

$$\ln P_1 = - \frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} + C$$

$$\ln P_2 = - \frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} + C$$

Al restar ambas expresiones se obtiene:

$$\ln P_1 - \ln P_2 = - \frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} - \left(- \frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} \right)$$

$$\ln P_1 - \ln P_2 = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Calor de vaporización y punto de ebullición

Por lo tanto:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

Calores molares de vaporización para líquidos

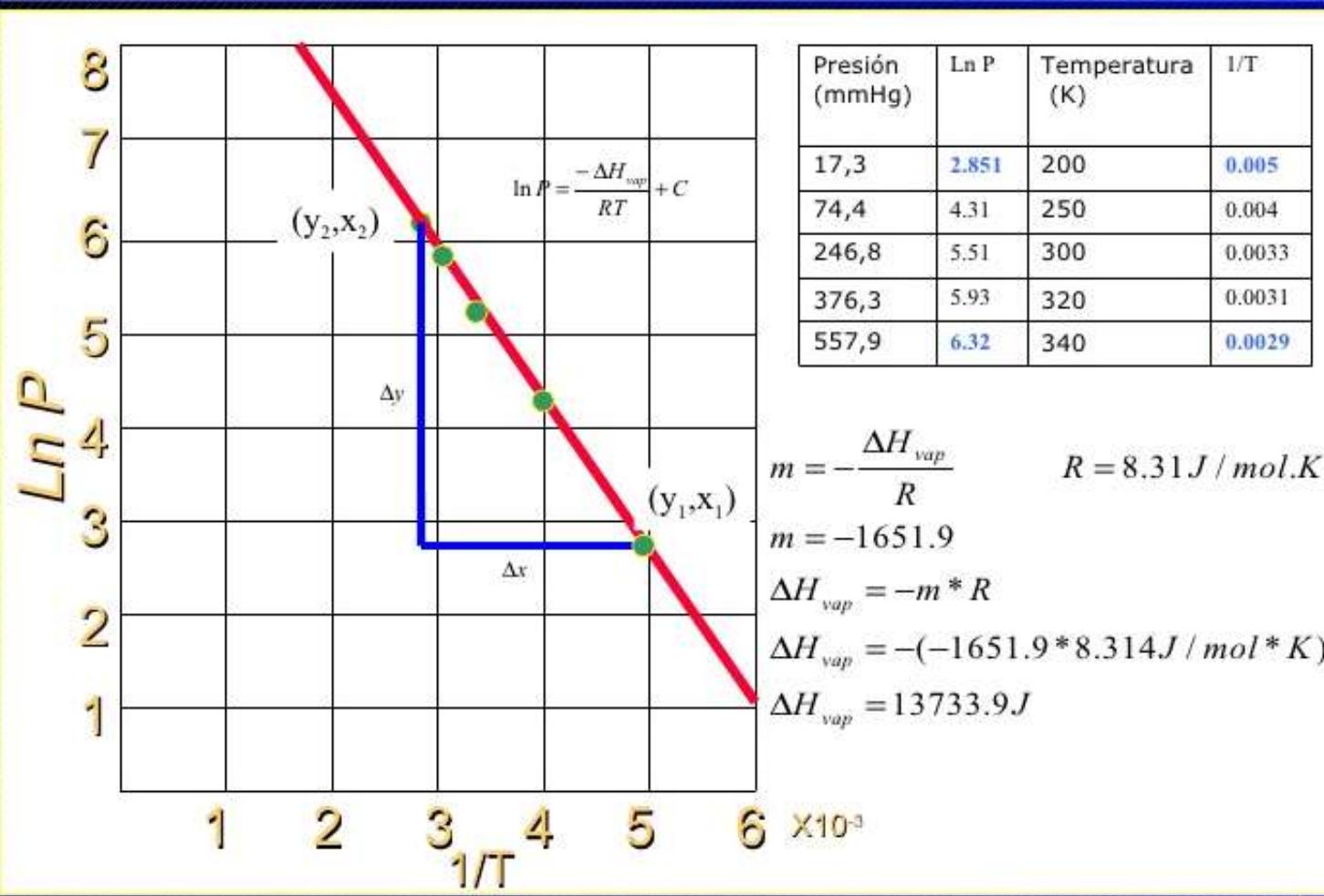
Sustancia	Punto de ebullición [°C] @ 1 atm	ΔH_{vap} [kJ/mol]
Argón (Ar)	-186	6.3
Benceno (C_6H_6)	80.1	31.0
Etanol (C_2H_5OH)	78.3	39.3
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	34.6	26.0
Mercurio (Hg)	357	59.0
Metano (CH_4)	-164	9.2
Agua (H_2O)	100	40.79

<https://youtu.be/TCnOiqjnyAI>

QUE ES LA PRESION DE VAPOR DE UNA SUSTANCIA Y FACTORES QUE LA AFECTAN 9:52

Calor de vaporización y punto de ebullición

- Con los siguientes datos grafique $\ln P$ vs. $1/T$ y determine el calor molar de vaporización del mercurio (Hg).



Calor de vaporización y punto de ebullición

Ejemplo:

El éter etílico es un líquido orgánico muy inflamable que se utiliza como disolvente. La presión de vapor del éter etílico es de 401 mmHg a 18°C. Calcule su presión de vapor a 32 °C.

Calor de vaporización y punto de ebullición

Ejemplo:

El éter etílico es un líquido orgánico muy inflamable que se utiliza como disolvente. La presión de vapor del éter etílico es de 401 mmHg a 18°C. Calcule presión de vapor a 32 °C.

Datos:

De la tabla se tiene $\Delta H_{vap} = 26.0 \text{ kJ/mol} = 26\,000 \text{ J/mol}$

$$P_1 = 401 \text{ mmHg}$$

$$T_1 = 18^\circ\text{C} = 291 \text{ K}$$

$$T_2 = 32^\circ\text{C} = 305 \text{ K}$$

$$P_2 = ?$$

Se utiliza la ecuación:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{401 \text{ mmHg}}{P_2} = \frac{26\,000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K mol}} \left(\frac{291\text{K} - 305\text{K}}{(291\text{K})(305\text{K})} \right)$$

Calor de vaporización y punto de ebullición

Ejemplo:

El éter etílico es un líquido orgánico muy inflamable que se utiliza como disolvente. La presión de vapor del éter etílico es de 401 mmHg a 18°C. Calcule presión de vapor a 32 °C.

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{401 \text{ mmHg}}{P_2} = \frac{26\,000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K mol}} \left(\frac{291K - 305K}{(291K)(305K)} \right)$$

$$\ln \frac{401}{P_2} = -0.4933$$

$$\frac{401}{P_2} = e^{-0.4933}$$

$$P_2 = 656.73 \text{ mmHg}$$

Coeficiente Joule - Thompson

El **coeficiente de Joule-Thomson** es una medida del cambio en la temperatura con la presión durante un proceso de entalpía constante.

Cuando un fluido pasa por un obstáculo como un tapón poroso, un tubo capilar o una válvula ordinaria, disminuye su presión. La temperatura del fluido puede permanecer invariable o es posible incluso que aumente durante un proceso de estrangulamiento.

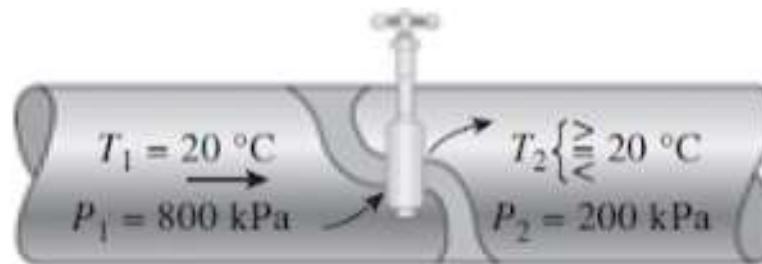
La entalpía del fluido permanece aproximadamente constante durante tal proceso de estrangulamiento. Un fluido puede experimentar una reducción considerable de su temperatura debido al estrangulamiento, lo que constituye la base de operación en los refrigeradores y en la mayor parte de los acondicionadores de aire. Sin embargo, esto no siempre sucede. La temperatura del fluido puede permanecer invariable o es posible incluso que aumente durante un proceso de estrangulamiento.

El comportamiento de la temperatura de un fluido durante un proceso de estrangulamiento ($h=\text{constante}$) está descrito por el **coeficiente de Joule-Thomson**, definido como

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

Coeficiente Joule - Thompson

La temperatura de un fluido puede aumentar, disminuir o permanecer constante durante un proceso de estrangulamiento:



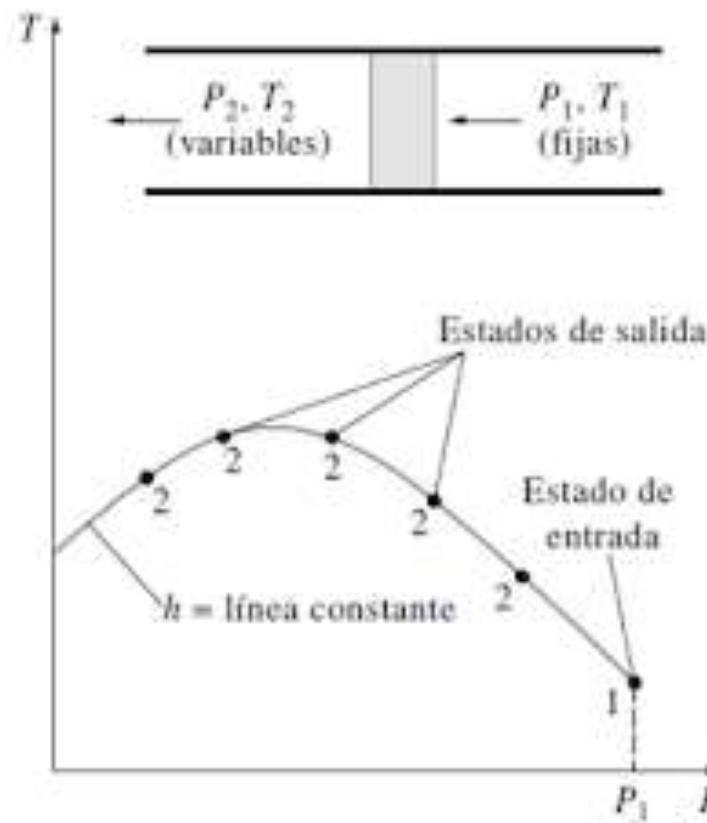
El coeficiente de Joule-Thomson es una medida del cambio en la temperatura con la presión durante un proceso de entalpía constante. Observa durante un proceso de estrangulamiento que si:

$$\mu_{JT} \begin{cases} < 0 & \text{la temperatura aumenta} \\ = 0 & \text{la temperatura permanece constante} \\ > 0 & \text{la temperatura disminuye} \end{cases}$$

Un examen cuidadoso de la ecuación con la que se define, revela que el coeficiente de Joule-Thomson representa pendiente de las líneas $h=\text{constante}$ en un diagrama $T-P$. Dichos diagramas pueden construirse con facilidad a partir de mediciones de temperatura y presión durante los procesos de estrangulamiento.

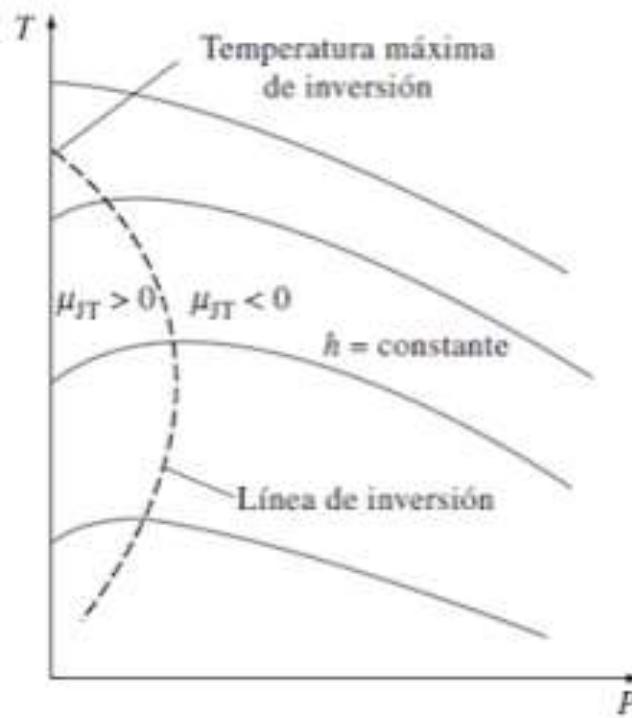
Coeficiente Joule - Thompson

El experimento se repite para tapones porosos de diferentes tamaños, cada uno de ellos con un conjunto diferente de T_2 y P_2 . Al graficar las temperaturas con las presiones se obtiene una línea de $h = \text{constante}$ sobre un diagrama $T-P$, como se muestra a continuación:



Coeficiente Joule - Thompson

Con la repetición del experimento para diferentes conjuntos de presión y temperatura de entrada y graficando los resultados, se construye un diagrama T - P para una sustancia con varias líneas de $h = \text{constante}$, tal como se indica en la figura, que muestra las líneas de entalpía constante de una sustancia en un diagrama T - P:



Coeficiente Joule - Thompson

La línea que pasa por estos puntos recibe el nombre de **línea de inversión**, y la temperatura en un punto donde la línea de entalpía constante interseca la línea de inversión se conoce como **temperatura de inversión**. La temperatura es la intersección de la línea $P = 0$ (eje de ordenadas) y la parte superior de la línea de inversión recibe el nombre de **temperatura máxima de inversión**.

Observe que la pendiente de las líneas de $h = \text{constante}$ son negativas ($\mu_{JT} < 0$) en estados a la derecha de la línea de inversión, y positivas ($\mu_{JT} > 0$) a la izquierda de ésta.

Se desarrolla una relación general para el coeficiente de Joule-Thomson en términos de los calores específicos, la presión, el volumen y la temperatura. Esto se logra con facilidad modificando la relación generalizada para el cambio de entalpía:

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Para un proceso de $h = \text{constante}$ tenemos $dh = 0$. Así, esta ecuación puede reacomodarse para obtener:

$$-\frac{1}{c_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \mu_{JT}$$

Coeficiente Joule - Thompson

$$-\frac{1}{c_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \mu_{JT}$$

Que es la relación deseada. De este modo, el coeficiente de Joule-Thomson se determina a partir del conocimiento del calor específico a presión constante, y del comportamiento $P-v-T$ de la sustancia. Desde luego, también es posible predecir el calor específico a presión constante de una sustancia utilizando el coeficiente de Joule-Thomson, el cual se determina de una forma relativamente sencilla, con los datos $P-v-T$ de la sustancia.

<https://youtu.be/-LcpDm6m990>

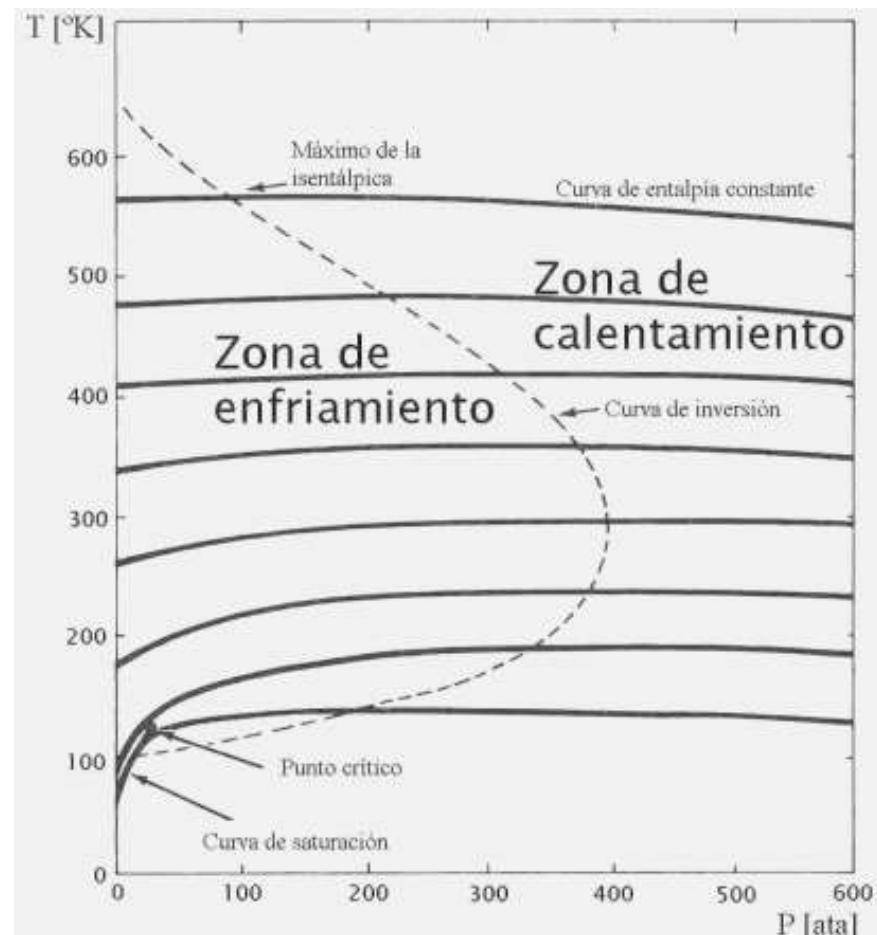
Experimento de Joule-Thomson 6:10

Coeficiente Joule - Thompson

El significado del coeficiente de Joule-Thomson es el siguiente: si se grafican en un diagrama T-P las líneas isoentálpicas (es decir, de entalpía constante) μ define la pendiente de cada curva isoentálpica.

En el diagrama vemos una serie de curvas isoentálpicas. Interesa particularmente definir el punto en el que $\mu = 0$. En un diagrama de este tipo, uniendo los puntos en los que $\mu = 0$ para cada curva isoentálpica se obtiene la llamada curva de inversión. Si tomamos en cuenta los valores de μ , se pueden definir tres casos asumiendo una disminución de presión al pasar el gas a través de una restricción, es decir cuando $dP < 0$.

- a) $\mu < 0$. Dado que $dP < 0 \Rightarrow dT > 0$ o sea que el gas se calienta. Es decir, cuando $\mu < 0$ la operación de expansión del gas no produce enfriamiento, sino calentamiento. Las condiciones son adversas.
- b) $\mu = 0$. No hay variación de temperatura. En tales condiciones no puede haber un enfriamiento del gas.



- c) $\mu > 0$. Puesto que $dP < 0 \Rightarrow dT < 0$, es decir que el gas se enfria. La condición es propicia para el enfriamiento del gas.

PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

**CLASE 7: Diagramas Termodinámicos
Generalizados**

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Diagramas termodinámicos generalizados

Dan una representación gráfica de los procesos. Un diagrama de cualquier tipo es una representación gráfica de uno o mas conjuntos de datos numéricos organizados en forma de tabla. Es sabido que la representación gráfica tiene mucho mas capacidad de síntesis y de "llegada" que largos párrafos de texto. Uno puede ver de un vistazo muchas mas cosas y obtiene una imagen mental mucho mas completa que con una tabla o con una descripción puramente verbal.

En Termodinámica se hace uso casi permanente de diagramas o gráficos, que incluso se usan para cálculos computacionales.

Existen muchísimos diagramas de propiedades termodinámicas. Los más comunes se basan en propiedades P-V-T o sea propiedades de estado. Otros usan mezclas de propiedades de estado y otras propiedades como la entalpía, la energía interna o la entropía.

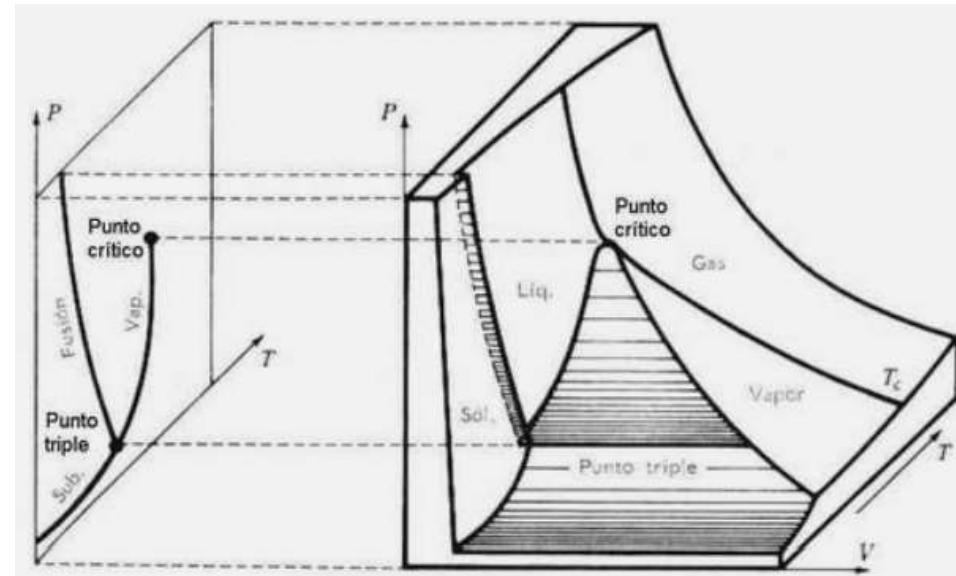
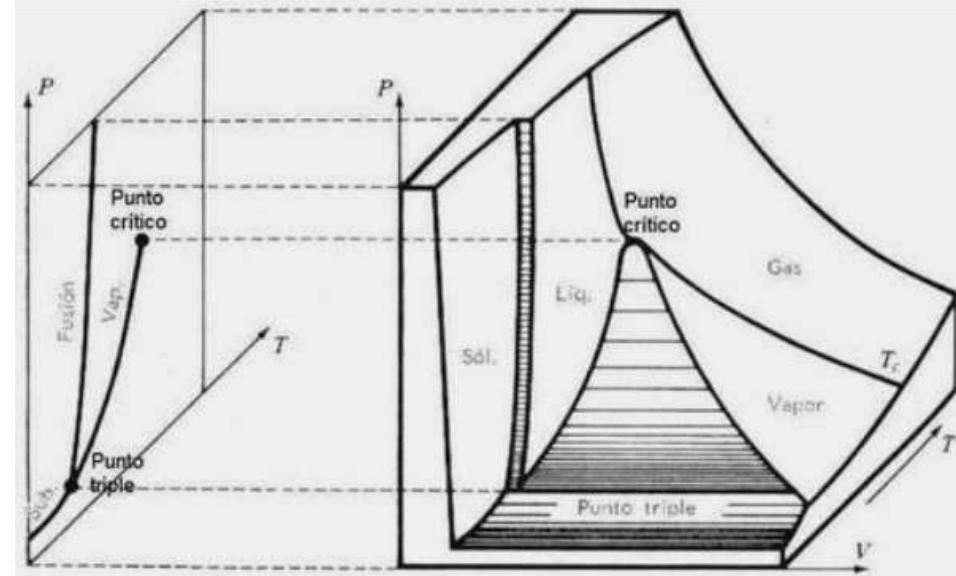
Existen dos tipos de diagramas termodinámicos. Dado que no se puede definir el estado de un sistema si no se fijan valores de los tres parámetros de estado, en realidad solo existe un tipo: el diagrama de tres ejes o tridimensional. Los diagramas planos se obtienen tomando planos paralelos a uno de los planos diedros, y trazando curvas paramétricas para valores definidos del tercer eje.

Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama termodinámico P-V-T de tres ejes

El diagrama termodinámico de tres ejes resume las propiedades P-V-T de una sustancia pura. Se trata de un diagrama en el que se define una superficie en un sistema de ejes coordenados presión-volumen-temperatura. La superficie tiene zonas en las que solo existe una fase, y zonas de coexistencia de dos fases. La única condición en la que coexisten tres fases no es una zona, sino una delgada línea que delimita dos zonas en las que coexisten dos fases.

En la primer figura vemos el diagrama de superficie P-V-T de una sustancia que se contrae al solidificarse. En este tipo de sustancias, el sólido es mas denso que el líquido. En una mezcla sólido-líquido tiende a irse al fondo del recipiente. Estas sustancias son mucho mas abundantes en la naturaleza que las que se dilatan al solidificarse.



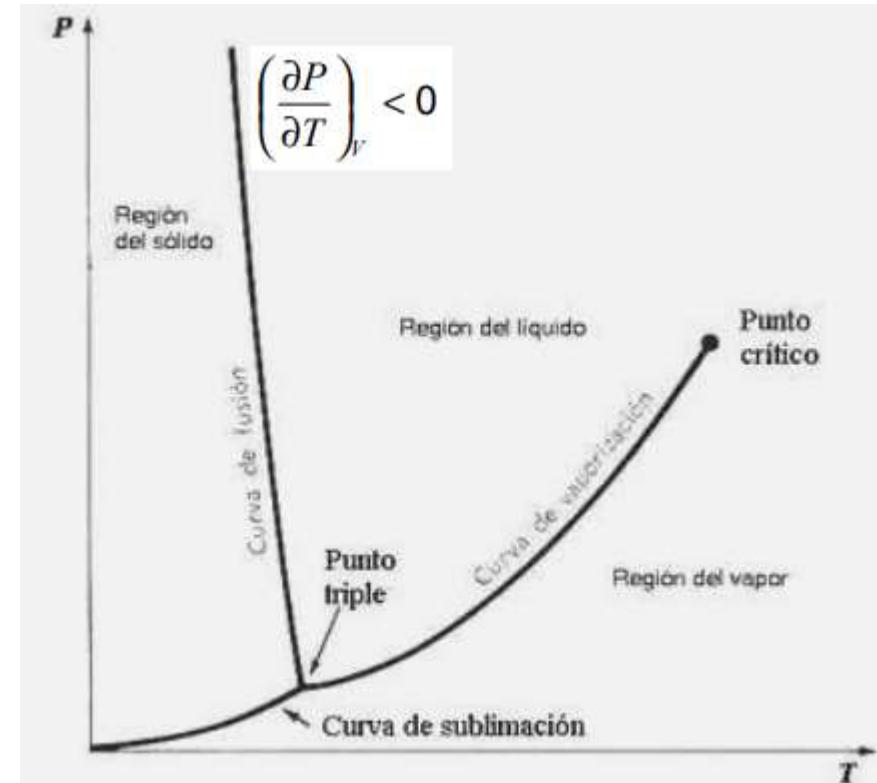
Diagramas termodinámicos generalizados

Diagramas termodinámicos P-V-T de dos ejes

Los diagramas de dos ejes no son mas que proyecciones de la superficie tridimensional sobre uno de los planos.

Diagrama presión-temperatura

En el plano P-T obtenemos el siguiente gráfico por proyección de la superficie P-V-T para una sustancia tal como el agua, que se expande al congelarse. Los puntos que representan la coexistencia de dos fases son los que forman las curvas que vemos en el diagrama. La curva de fusión contiene los puntos de coexistencia de las fases sólido y líquido. La curva de vaporización contiene los puntos en los que coexisten las fases líquido y vapor. La curva de sublimación contiene los puntos en los que coexisten las fases sólido y vapor. El punto triple representa el único punto en el que coexisten las tres fases.

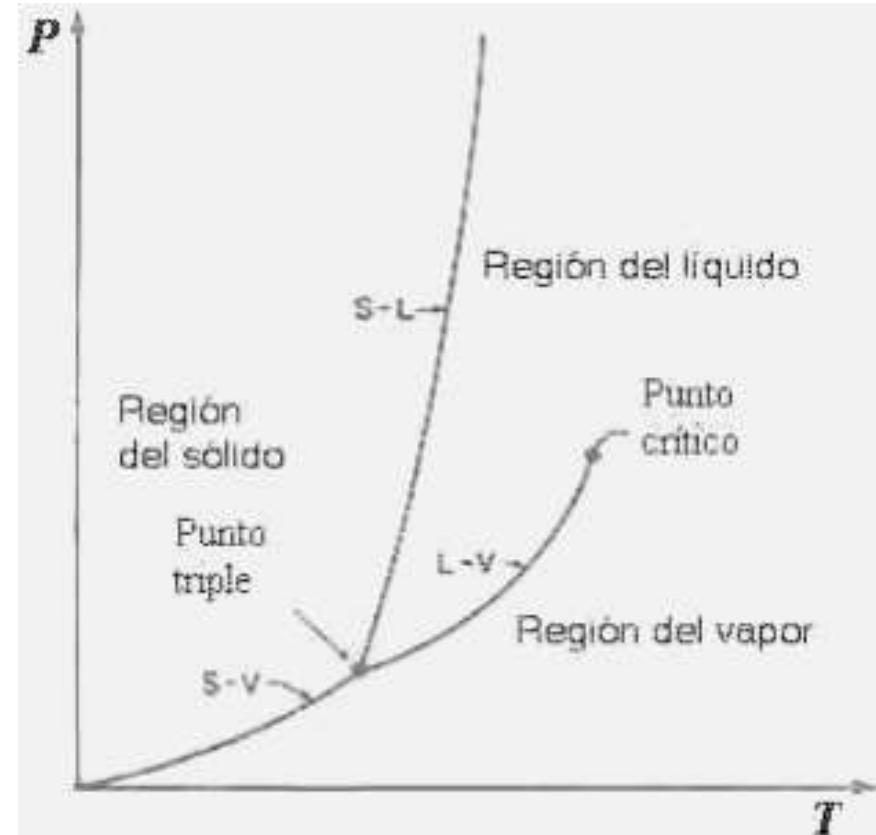


Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama presión-temperatura

En la mayor parte de las sustancias puras esto no sucede, porque se contraen al solidificarse. Es decir, el sólido tiene mayor densidad que el líquido y por supuesto no flota. La gran mayoría de las sustancias orgánicas tienen este comportamiento. Como se puede observar, en este caso la pendiente de la curva de fusión es positiva, lo que permite deducir que el sólido se contrae al solidificarse.

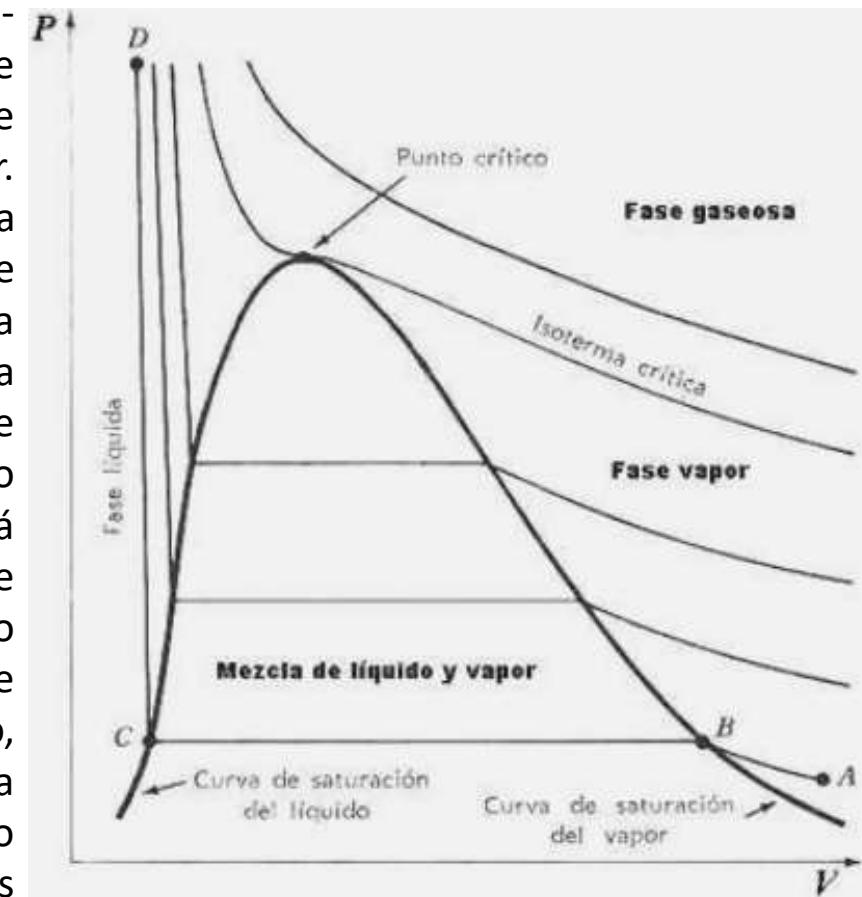
En ambos diagramas se tiene un punto máximo en la curva de vaporización. Este es el punto crítico. En la curva de fusión, en cambio, la evidencia experimental disponible no parece indicar que exista un máximo, por lo que se piensa que esa curva se extiende en forma indefinida. Algo similar puede decirse de la posible existencia de un mínimo en la curva de sublimación. En ninguno de los dos casos podemos deducir nada de la teoría respecto a la existencia de máximos o mínimos.



Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama presión-volumen

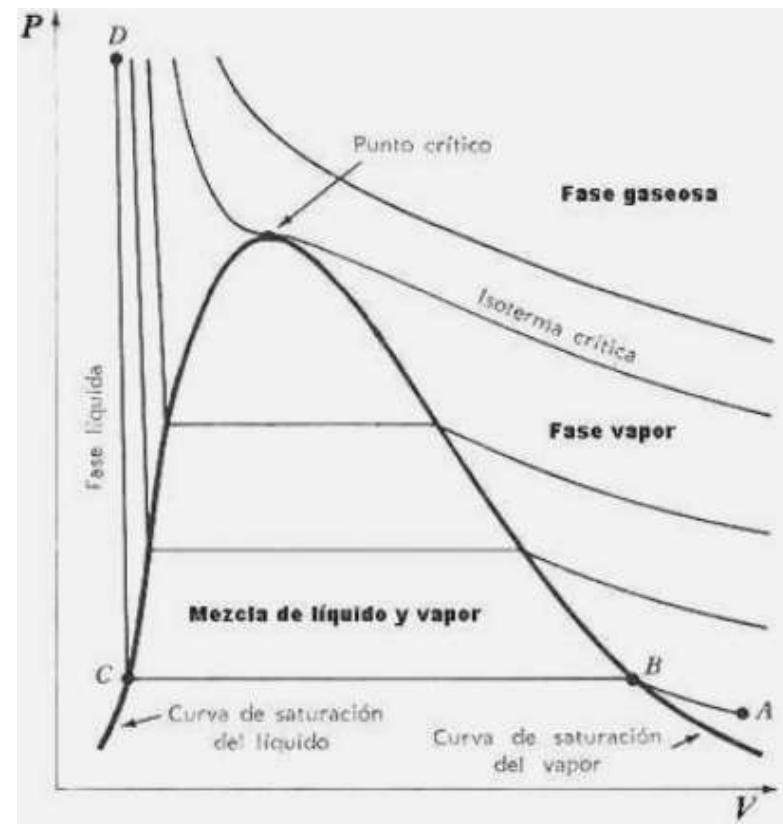
Otro diagrama muy conocido es el diagrama presión-volumen o P-V. Hemos seguido la convención que establece que por encima de la isoterma crítica se encuentra la fase gaseosa y por debajo la fase vapor. La curva de saturación del líquido (también llamada curva de puntos de burbuja) separa la fase líquida de la zona de coexistencia de fase líquida y vapor. La curva de saturación del vapor (también llamada curva de puntos de rocío) separa la zona de coexistencia de fase líquida y vapor de la fase vapor. Cualquier estado en el que comienza un cambio de fase se dice que está saturado. Por eso estas curvas se llaman de saturación. El vapor que se encuentra en equilibrio con su líquido (es decir, dentro de la zona de coexistencia de fases) se suele llamar vapor húmedo, mientras que el vapor situado a la derecha de la curva de puntos de rocío se denomina vapor recalentado o vapor seco. El vapor que está sobre la curva de puntos de rocío se suele llamar vapor saturado seco.



Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama presión-volumen

Supongamos por ejemplo que tenemos un sistema cuyo estado corresponde al punto A del diagrama. Se comienza a comprimir el vapor hasta el punto B en el que comienza a aparecer algo de líquido en el seno del vapor, en forma de finas gotitas, como una niebla. La cantidad y tamaño de las gotitas aumenta a medida que progresá la compresión, a lo largo de la trayectoria desde el punto B hasta el punto C. En este punto todo el vapor se ha convertido en líquido. A partir de allí, por más que se aplique mayor presión no se consigue disminuir el volumen del líquido, debido a que el coeficiente de compresibilidad isotérmica de los líquidos es muy pequeño. Por ese motivo, la curva CD es prácticamente vertical. Si nos ubicamos en un punto sobre la curva del líquido saturado lo que tenemos es líquido puro a su temperatura de ebullición. A este líquido se lo suele llamar líquido saturado.

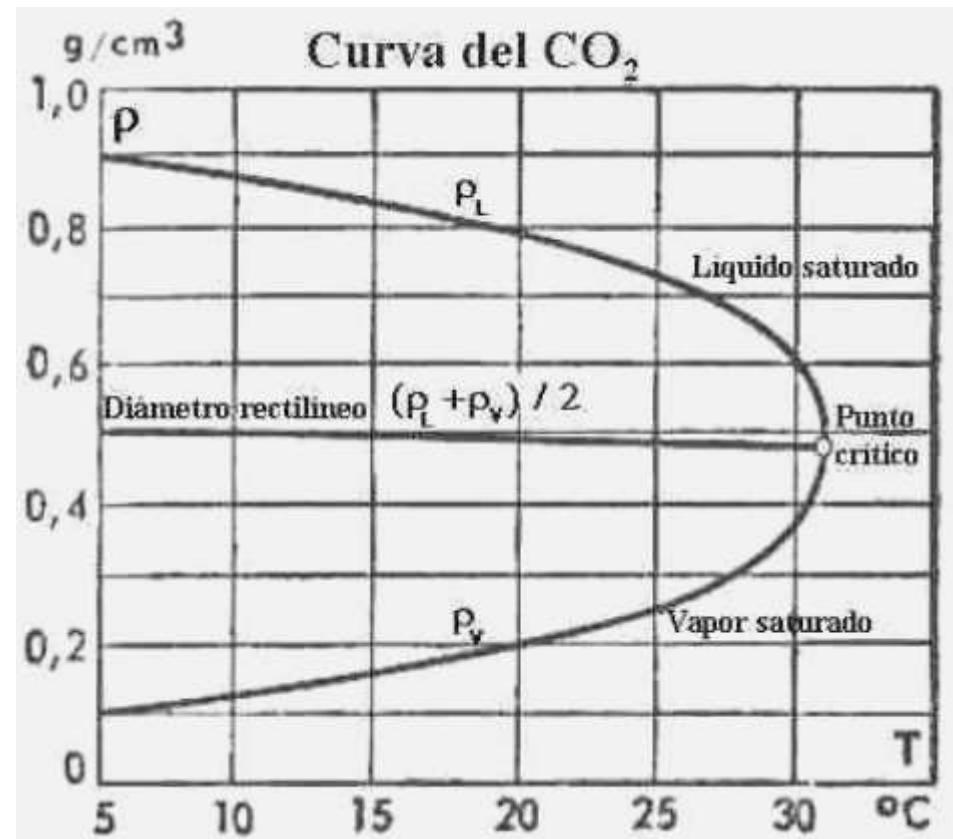


Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama densidad-temperatura

El diagrama p-T se suele dibujar con la densidad en el eje de ordenadas. Quedan definidas dos curvas: la superior corresponde al líquido saturado, y la inferior al vapor saturado.

Dos investigadores franceses descubrieron una ley empírica que relaciona las densidades de líquido y vapor saturados que se conoce como “ley del diámetro rectilíneo” o de Cailletet y Mathias. Esta regla establece la dependencia del promedio aritmético de las densidades de líquido y vapor con la temperatura. Esta dependencia es lineal. La recta dibujada de este modo en el plano p-T se suele llamar “diámetro rectilíneo”



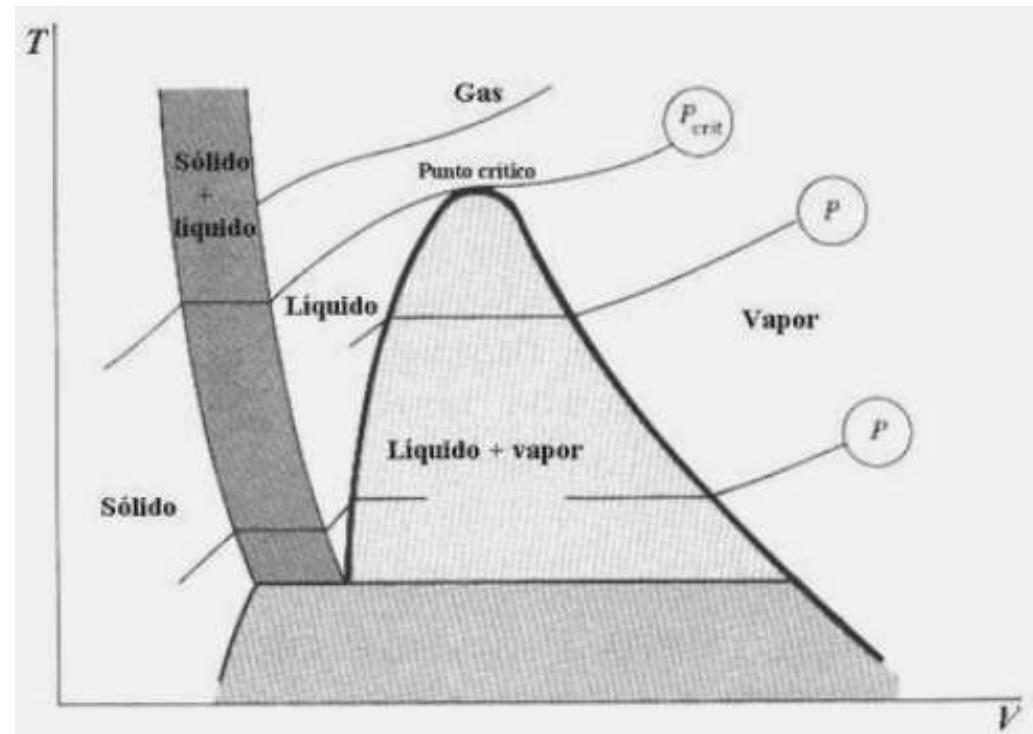
La recta que representa al diámetro rectilíneo se puede prolongar hasta el punto crítico, y esta extrapolación proporciona un valor estimado de densidad crítica. No obstante, existe tal discrepancia entre distintos valores obtenidos por este y otros métodos, que los datos de volumen o densidad críticos se consideran menos confiables que los de presión o temperatura.

Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama temperatura-volumen

Este diagrama deriva del anterior pero tiene un aspecto completamente distinto, por eso lo tratamos por separado. Es posible obtenerlo a partir de la superficie P-V-T proyectándola sobre el plano T-V. Es comparativamente menos usado que los anteriores.

Este diagrama, al igual que los anteriores, presenta la curva de campana que contiene la zona de coexistencia de fases. Podemos apreciar las zonas de sólido, de coexistencia de sólido y líquido, de líquido, de coexistencia de líquido y vapor, y de vapor. Por encima de la isobara crítica (curva de presión constante) está la zona de gas.

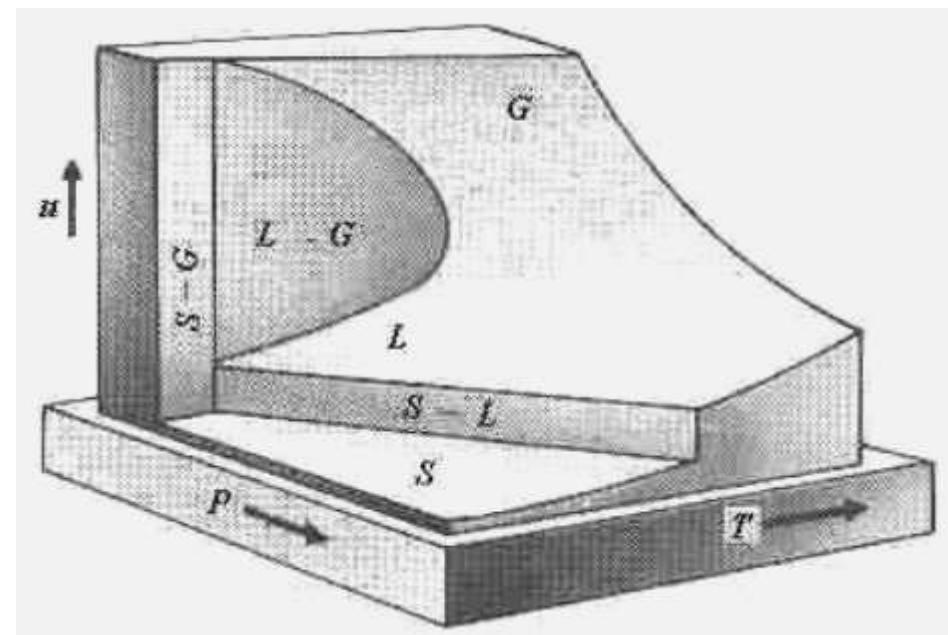


Diagramas termodinámicos generalizados

Otros diagramas termodinámicos

Además de los diagramas P-V-T existen otros diagramas que usan propiedades distintas, como la energía interna U, la entropía S y la entalpía H

Se observa un diagrama U-P-T, relativamente poco usado, que muestra la estructura típica de un diagrama de superficie termodinámica en tres ejes. Se pueden identificar las zonas de coexistencia de fases, y las zonas de sólido, líquido y vapor. El diagrama es similar a una superficie P-V-T, con la diferencia de que está girado y se observa desde una perspectiva distinta.

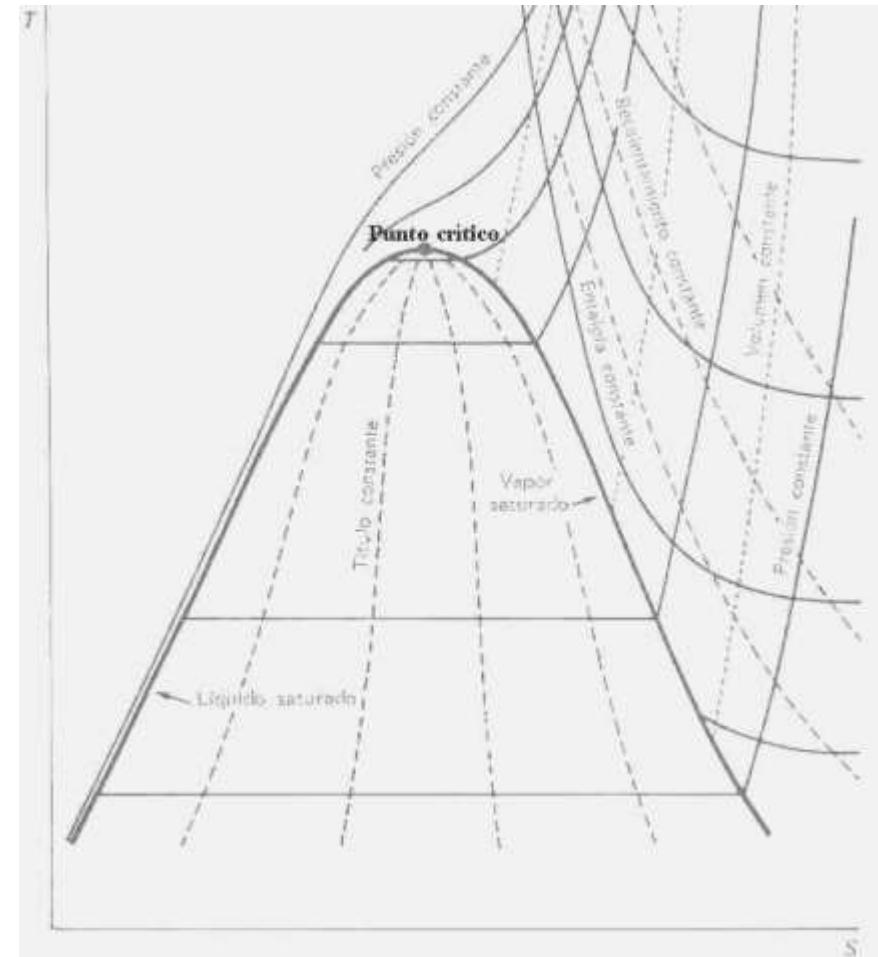


Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama temperatura-entropía

El diagrama T-S se usa para cálculos técnicos aproximados y para visualizar las transformaciones que sufre un fluido de trabajo operando en ciertos procesos.

Nótese el parecido con el diagrama P-V. La figura es muy similar. Una característica útil de este diagrama, que también se puede ver en otros en los que aparece la zona de coexistencia de fases, es la presencia de curvas de título constante

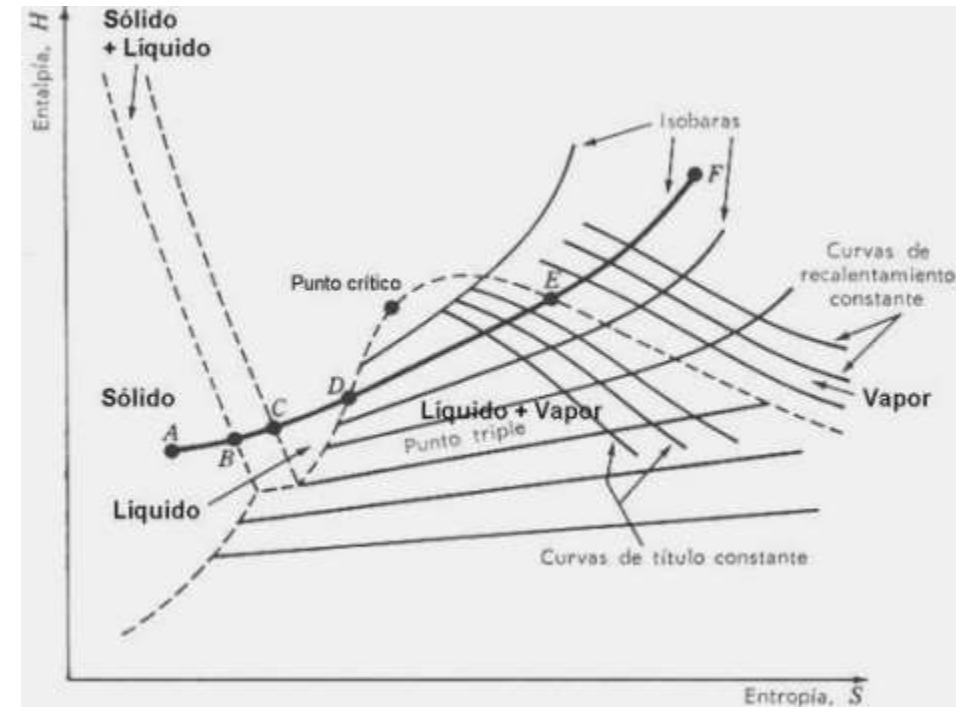


Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama entalpía-entropía o de Mollier

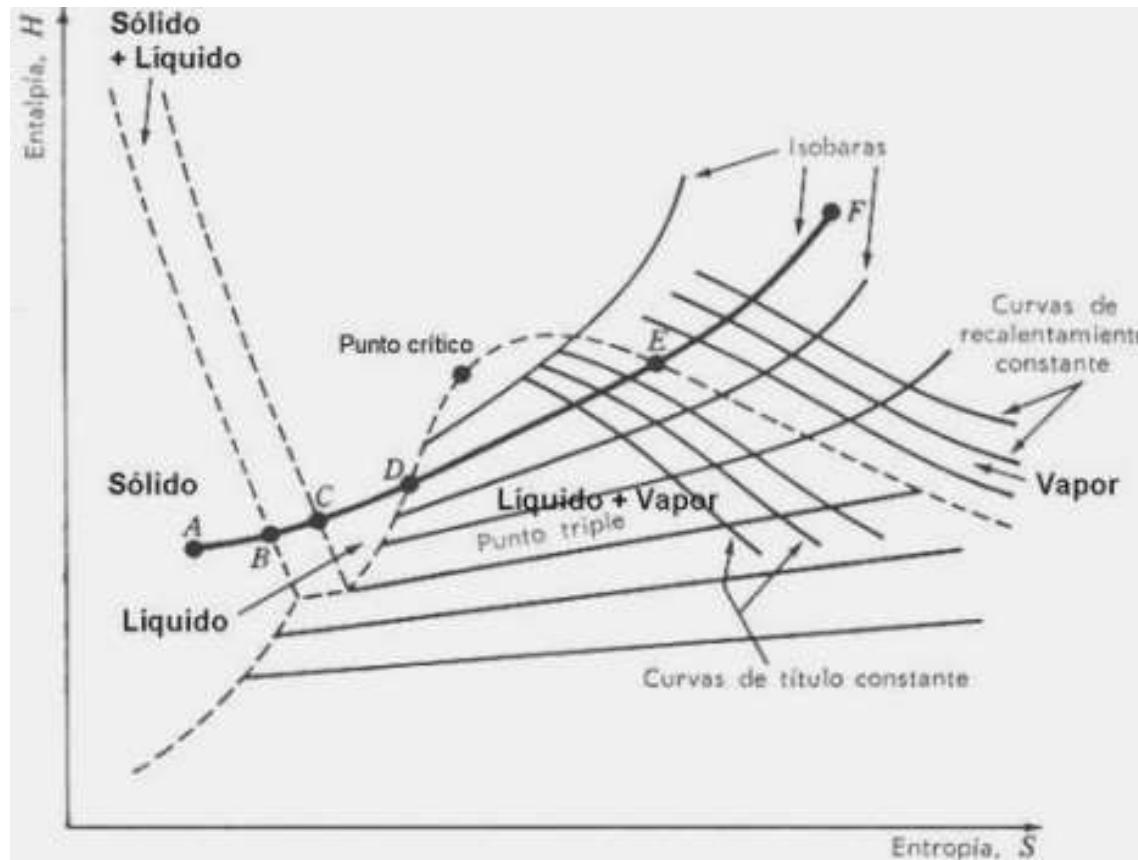
El diagrama entalpía-entropía, también conocido como diagrama de Mollier, tiene diversas aplicaciones técnicas. Es muy usado para estimar la entalpía de sustancias puras, y de las mezclas de sustancias que se encuentran con mayor frecuencia en Ingeniería.

Se pueden definir cinco zonas en el diagrama. A la izquierda está la zona que describe el estado sólido, separada de la zona de coexistencia de fases sólido-líquido por una curva en línea cortada que pasa por el punto B. A su derecha la zona de líquido y la curva en línea cortada que pasa por el punto D separa la zona de líquido de la zona de coexistencia de fases líquido-vapor. Esta se encuentra separada de la zona de vapor por la curva en línea cortada que pasa por el punto E.



Por lo general figuran en este diagrama las curvas que corresponden a las evoluciones a presión constante (isobáras), las de sobrecalentamiento constante, y las de título constante. Las curvas de sobrecalentamiento constante representan el lugar común de todos los estados del sistema en los que la temperatura excede de la de saturación en un valor fijo.

Diagramas termodinámicos generalizados



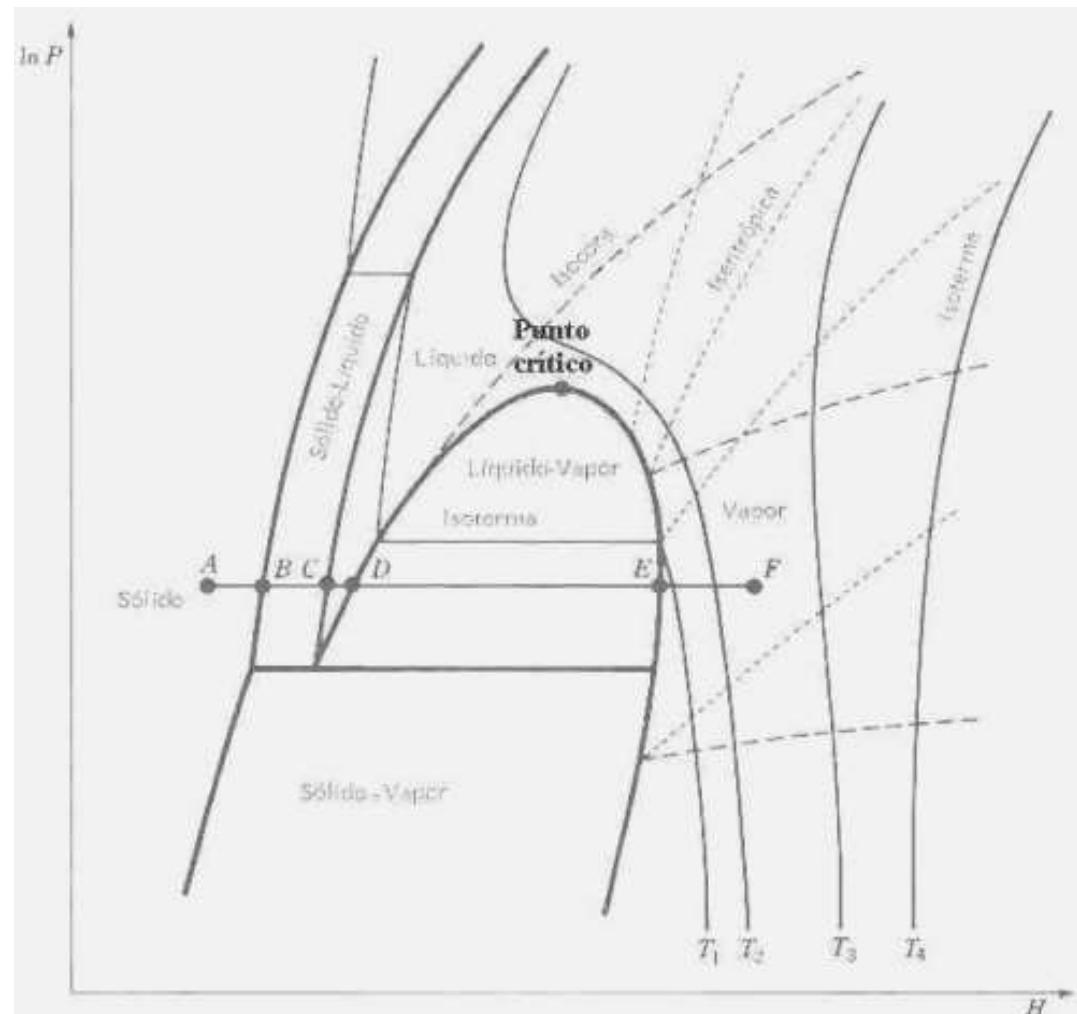
Supongamos que se tiene hielo cuyo estado se representa por el punto A en la zona del sólido. Si se calienta a presión constante se alcanza la curva de fusión en el punto B y si se sigue calentando se alcanza la curva de puntos de burbuja en el punto D. Si continuamos calentando se alcanza la curva de puntos de rocío en el punto E. A partir de ese punto y hasta el F el proceso produce vapor recalentado. Normalmente la zona de sólido no tiene aplicación, de manera que el diagrama usado para cálculos técnicos tiene el origen de coordenadas aproximadamente en donde está el punto D.

Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama logaritmo de la presión-entalpía

El diagrama P-H se suele construir tomando escala logarítmica en el eje de ordenadas, donde de ordinario está la presión; por eso se suele denominar de ese modo. Encuentra mucho uso en cálculos técnicos aproximados, particularmente de ciclos frigoríficos y procesos que involucran licuación de gases.

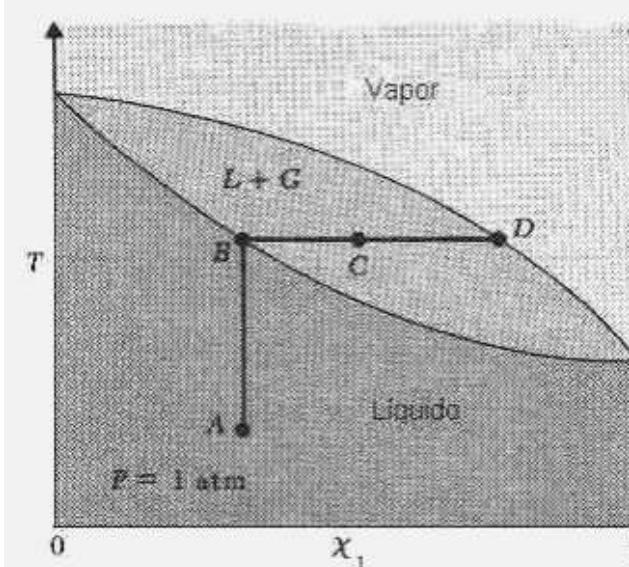
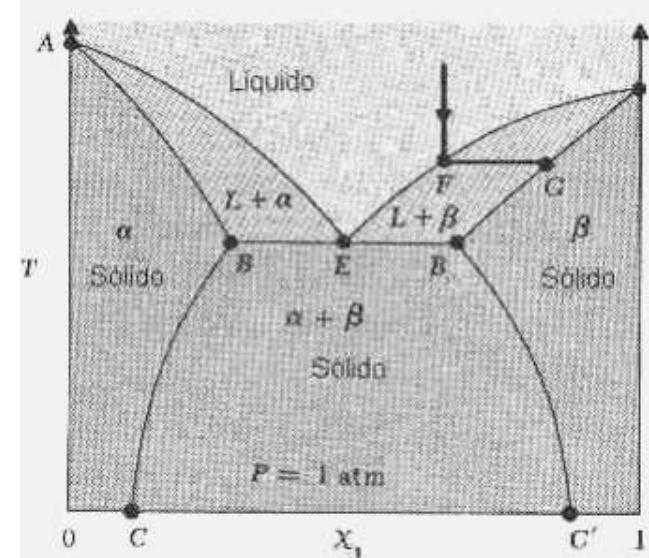
Es posible seguir una evolución isobárica desde el punto A, situado en la zona del sólido, hasta B sobre la curva de sólido-líquido, luego hasta C sobre la curva de solidificación, en D está sobre la curva de líquido saturado, en E se encuentra sobre la curva de vapor saturado, y en F en la zona de vapor recalentado. Como en el caso del diagrama de Mollier, los diagramas P-H usados en Ingeniería omiten la zona de coexistencia de fases sólido-vapor, ya que no tiene aplicación en cálculos técnicos.



Diagramas termodinámicos generalizados

Diagramas de composición variable

La variación de la composición se encuentra en una variedad de procesos de la realidad. En cualquier proceso que involucre una mezcla la única forma de representar las transformaciones que experimenta el sistema es tomando en cuenta la composición, porque todas esas transformaciones inevitablemente producen cambios de composición. Se pueden distinguir tres tipos de diagramas en función de la composición. Una clase son los llamados diagramas de fase, en los que se representan los cambios de fase que se producen como consecuencia de los cambios de composición que se producen al variar alguna propiedad de estado. A continuación vemos dos diagramas de fase.



<https://youtu.be/KNOn72fgXHg>

DIAGRAMAS TERMODINAMICOS 12:25

PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

CLASE 8: Reacciones Químicas

CICLO ESCOLAR: 22-1

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Procesos de combustión teórica y real

La combustión es una reacción química durante la cual se oxida un combustible y se libera una gran cantidad de energía.

Sus aplicaciones se pueden resumir en:

- calefacción de habitáculos (hogueras, estufas, calderas),
- producción de electricidad (centrales térmicas),
- propulsión (motores alternativos, turbinas de vapor, turbinas de gas),
- proceso de materiales (reducción de óxidos, fundición, cocción),
- eliminación de residuos (incineración de basura),
- producción de frío (frigoríficos de absorción),
- control de incendios (barreras cortafuegos, materiales ignífugos),
- iluminación (hasta finales del siglo XIX era el único método de luz artificial).

El proceso de combustión es el más importante en ingeniería porque todavía hoy, aunque tiende a disminuir (96% en 1975, 90% en 1985 y 40% en 1995), la mayor parte de la producción mundial de energía se hace por combustión de petróleo, carbón y gas natural. Cada vez va siendo más importante analizar la combustión controlada de materiales de desecho (incineración), con el fin de minimizar la contaminación ambiental.

Procesos de combustión teórica y real

La combustión (quemar algo) es un proceso tan fácil de realizar porque genera mucha entropía y por tanto su viabilidad (tendencia a reaccionar) es muy alta; mucha energía ordenada en los enlaces químicos pasa bruscamente a energía térmica (desordenada) de las partículas producidas. Sin embargo, el proceso de combustión es difícil de analizar por los siguientes motivos:

- es un proceso multidisciplinario (termoquímico-fluidodinámico) fuertemente acoplado,
- los procesos de transporte de especies y calor (fenómenos de no equilibrio) son dominantes,
- la fuerte exotermicidad da lugar a altas temperaturas, enormes gradientes (llama), e importantes fuerzas de flotabilidad por dilatación diferencial,
- Los enormes gradientes espaciales y los cortos tiempos de residencia en ellos provocan estados de no equilibrio local (quimiluminiscencia, ionización).

Procesos de combustión teórica y real

El carácter multidisciplinario del proceso de combustión demanda un vasto soporte de ciencias básicas:

- la Termodinámica, que determina si el proceso es viable y predice la composición final, la energía liberada y la temperatura alcanzada en el equilibrio;
- la Cinética química, que trata de predecir el mecanismo detallado de la reacción, la velocidad de reacción, el por qué se producen radicales luminiscentes e ionizados, etc;
- la Transmisión de calor y de masa, que determina cómo se difunden la energía térmica y las especies; y
- la Mecánica de fluidos, que, con los datos de las anteriores, establece los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema.

Este amplio soporte necesario para el análisis científico de la combustión es la causa de que en muchos casos se renuncie a él y se limite el estudio a una descripción fenomenológica de las características de la combustión (tipos de combustibles, preparación de la mezcla, tipos de llamas, tipos de quemadores, dispersión de contaminantes) y de algunos sistemas prácticos (cámaras de combustión continua, cámaras de combustión intermitente, etc).

Procesos de combustión teórica y real

Las reacciones típicas de combustión suelen tener lugar entre los combustibles fósiles (materia orgánica descompuesta durante eras geológicas) y el oxígeno del aire.

Los **combustibles comerciales** se pueden clasificar en:

Naturales o primarios:

- Sólidos: Carbón, madera y otros tipos de biomasa, aunque pueden incluirse muchos metales (son demasiado caros y sólo se usan para destello térmico o luminoso). A veces se incluye entre los combustibles sólidos en sentido amplio el uranio, aunque el proceso que con él se realiza no es de combustión sino de desintegración radiactiva.
- Líquidos: Petróleo y sus derivados (gasolina, gasóleo y fuelóleo).
- Gaseosos: Gas natural y gases licuados del petróleo (GLP) .

Artificiales o secundarios:

- Sólidos: Coque (destilado de la hulla), carbón vegetal (destilado de madera a unos 250°C; madera + calor → carbón vegetal + licores piroleñosos+gas+alquitrán), aglomerado de hulla (ladrillos de aglomerado de menudos de hulla con brea), biomasa residual (basura y desagües humanos, estiércol, paja, etc.).

Procesos de combustión teórica y real

Artificiales o secundarios:

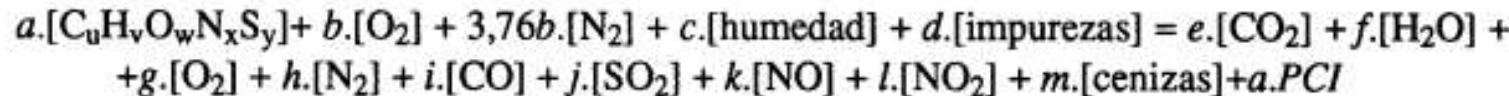
- Líquidos: Alcoholes (destilados de la biomasa), aceites de nafta y benzol (destilados del petróleo).
- Gaseosos: Destilados de la madera (gas pobre, compuesto de CO y H₂ y obtenido quemando madera a 900 °C con 1/3 del aire teórico), destilados de la hulla (gas de aire, conteniendo principalmente CO, y gas de agua o gas ciudad antiguo, conteniendo principalmente H₂ y CO), destilados de las naftas del petróleo (gas ciudad moderno, conteniendo principalmente H₂ y CH₄). En el futuro se podría generar hidrógeno por descomposición térmica del vapor de agua a T>2500 K, aunque no vale la energía solar (400 K) ni siquiera la de fisión nuclear (1500 K). Los aparatos para producir gas combustible artificial se llaman gasógenos.

Las propiedades más relevantes de los combustibles son: la composición (y contenido de impurezas), la entalpia estándar de reacción (también llamada poder calorífico, en valor absoluto); la densidad, viscosidad y coeficiente de dilatación (para el almacenamiento y transporte); la entalpía de vaporización (conviene que sea baja); la presión de vapor (conviene que sea alta para que no haya que gasificar artificialmente); los límites de ignición (por chispa), autoinflamación y extinción, la toxicidad y la compatibilidad con otros materiales (tubos, juntas, válvulas, bombas, etc.).

Procesos de combustión teórica y real

El **comburente (u oxidante)** principal es el oxígeno del aire, aunque en algunas aplicaciones especiales se usa aire enriquecido en oxígeno e incluso oxígeno puro. El aire puede suponerse que tiene una composición molar de $0.21\text{ O}_2 + 0.79\text{ N}_2$, es decir, 3.76 moles de N_2 por cada mol de O_2 , o bien 3.3 kilos de N_2 por cada kilo de O_2 ($1\text{ kmol O}_2 + 3.76\text{ kmol N}_2 = 4.76\text{ kmol aire}$)

La reacción de combustión puede ponerse de una forma general, que sirve a la vez de balance másico y energético, como:



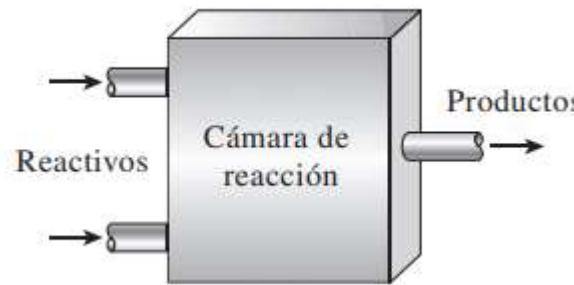
Donde:

- $[\text{C}_u\text{H}_v\text{O}_w\text{N}_x\text{S}_y]$ se refiere a un mol de materia combustible (un compuesto o una mezcla de compuestos)
- Las constantes a , b , ..., m , dependen de las condiciones iniciales y finales, y como la relación es indiferente frente a una constante multiplicativa, suele tomarse $a = 1$ (por mol de combustible), o bien $e + f + g + h + i + j + k + l = 1$ (por mol de productos gaseosos).
- Aunque en los combustibles líquidos y gaseosos la humedad y cenizas son despreciables, el carbón normal suele tener 4% en peso de humedad y hasta un 10% de cenizas.

Procesos de combustión teórica y real

Se denomina combustión teórica a la que sólo diera como productos CO_2 y H_2O (y SO_2 si hay azufre); es decir, en los productos no aparecerían restos in quemados, ni disociados, ni oxidante sobrante. También se le llama a veces combustión estequiométral aunque conviene no olvidar que una reacción estequiométrica es aquella que muestra en que proporciones relativas cambia la composición, y tan estequiométrica es $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ como $\text{C} + (\frac{1}{2})\text{O}_2 = \text{CO}$. Se llama combustión completa la que sólo daría como productos CO_2 y H_2O y el oxidante y materia inerte sobrantes.

Durante un proceso de combustión los componentes que existen antes de la reacción reciben el nombre de reactivos, y los componentes que existen después de la reacción se denominan productos:



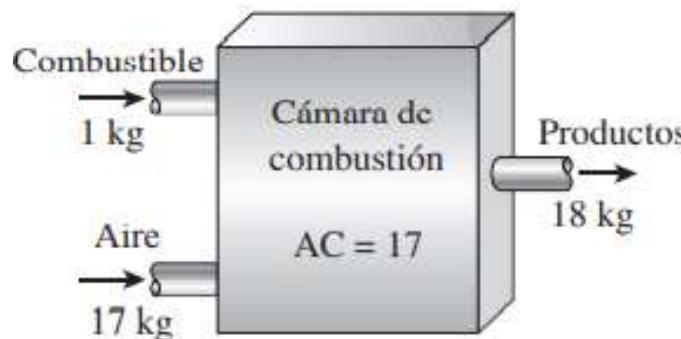
Debe mencionarse que poner un combustible en estrecho contacto con el oxígeno no es suficiente para iniciar la combustión. El combustible debe llevarse arriba de su temperatura de ignición para iniciar la combustión. Las temperaturas de ignición mínimas aproximadas de varias sustancias del aire atmosférico son 260 °C para la gasolina, 400 °C para el carbón, 580 °C para el hidrógeno, 610 °C para el monóxido de carbono y 630 °C para el metano.

Procesos de combustión teórica y real

Las variables que influyen en el proceso de combustión son:

- la composición (relación combustible / comburente y relación gas inerte / comburente),
- la temperatura,
- la presión,
- el campo de velocidades,
- la presencia de catalizadores (sustancias que aunque no parecen reaccionar, porque no se consumen, controlan el progreso de la reacción).

Una cantidad utilizada frecuentemente en el análisis de procesos de combustión para cuantificar las cantidades de combustible y aire es la relación aire-combustible, **AC**. Suele expresarse en una base de masa y se define como la relación entre la masa del aire y la masa de combustible en un proceso de combustión:



$$AC = \frac{m_{\text{aire}}}{m_{\text{comb}}}$$

La relación aire-combustible (AC) representa la cantidad de aire utilizada por unidad de masa de combustible durante un proceso de combustión.

Procesos de combustión teórica y real

$$AC = \frac{m_{\text{aire}}}{m_{\text{comb}}}$$

La masa m de una sustancia se relaciona con el número de moles N por medio de la relación $m = NM$, donde M es la masa molar.

La relación aire-combustible puede expresarse también en una base molar como la proporción entre el número de moles de aire y el número de moles del combustible. El recíproco de la relación aire-combustible se conoce como relación combustible-aire.

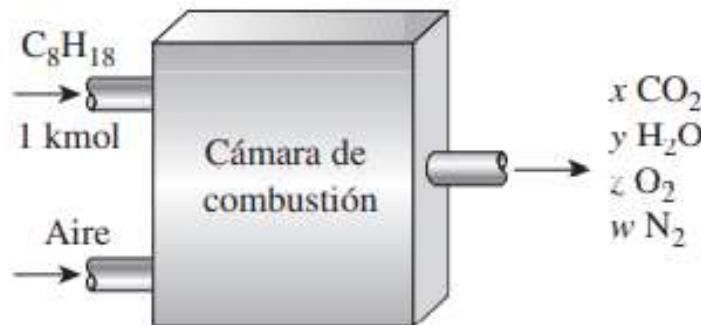
<https://youtu.be/LMKu6gZ8nAk> hasta 6:24

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo: Balance de ecuación de combustión.

Un kmol de octano (C_8H_{18}) se quema con aire que contiene 20 kmol de O_2 , como se muestra en la figura. Suponga que los productos contienen sólo CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 , determine el número de moles en cada gas en los productos y la relación aire-combustible para este proceso de combustión.

La masa molar del aire es $M_{\text{aire}} = 28.97 \text{ kg/kmol} \approx 29.0 \text{ kg/kmol}$



Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo: Balance de ecuación de combustión.

Un kmol de octano (C_8H_{18}) se quema con aire que contiene 20 kmol de O_2 , como se muestra en la figura. Suponga que los productos contienen sólo CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 , determine el número de moles en cada gas en los productos y la relación aire-combustible para este proceso de combustión.

La masa molar del aire es $M_{aire} = 28.97 \text{ kg/kmol} \approx 29.0 \text{ kg/kmol}$

SOLUCIÓN:

Están dadas las cantidades de combustible y la cantidad de oxígeno en el aire. Se deben determinar la cantidad de los productos y la AC.

La ecuación química para este proceso de combustión puede escribirse como:



donde los términos en el paréntesis representan la composición de aire seco que contiene 1 kmol de O_2 y x , y , z y w representan los números de moles desconocidos de los gases en los productos. Estas incógnitas se determinan con la aplicación del balance de masa a cada uno de los elementos, es decir, la masa o el número total de moles de cada elemento en los reactivos debe ser igual a la o el de los productos.

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo: Balance de ecuación de combustión.

SOLUCIÓN:

A_{TEO} = 20 kmol, representa el número de moles de oxígeno, no el número de moles de aire.



Aplicando el principio de conservación de la masa:

$$C: \quad 8 = x \quad \rightarrow x = 8$$

$$H: \quad 18 = 2y \quad \rightarrow y = 9$$

$$O: \quad 2(20) = 2(x) + y + 2z \quad \rightarrow 40 = 16 + 9 + 2z; z = 7.5$$

$$N: \quad 20(3.76) = w \quad \rightarrow w = 75.2$$

Por lo tanto la reacción balanceada con los coeficientes estequiométricos es:



El número de moles de aire se obtiene sumando $(20 \times 3.76) = 75.2$ moles de nitrógeno a los 20 moles de oxígeno, lo que da un total de 95.2 moles de aire.

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo: Balance de ecuación de combustión.

SOLUCIÓN:

La relación aire-combustible (AC) se determina tomando la proporción entre la masa de aire y la masa de combustible:

$$AC = \frac{m_{aire}}{m_{combustible}} = \frac{(NM)_{aire}}{(NM)_C + (NM)_{H_2}}$$

$$AC = \frac{m_{aire}}{m_{combustible}} = \frac{(20 \times 4.76 \text{ kmol}) \left(29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)}{(8 \text{ kmol}) \left(12 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) + (9 \text{ kmol}) \left(2 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)}$$

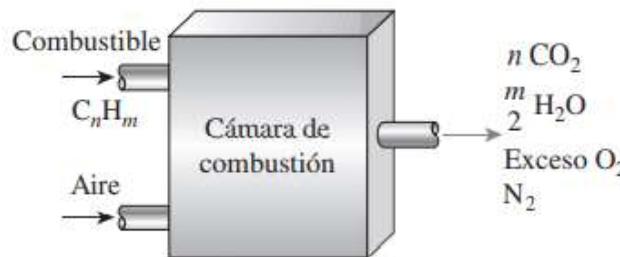
$$AC = 24.22 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg combustible}}$$

Es decir, se emplean 24.2 kg de aire para quemar cada kilogramo de combustible durante este proceso de combustión.

Procesos de combustión teórica y real

Muchas veces es muy útil estudiar la combustión de un combustible con la suposición de que la combustión es completa.

Un proceso de combustión está completo si todo el carbono en el combustible se transforma en CO_2 , todo el hidrógeno se transforma en H_2O y todo el azufre (si lo hay) se transforma en SO_2 . Esto es, todos los componentes combustibles de un combustible se queman totalmente durante un proceso de combustión completa. Por el contrario, un proceso de combustión es incompleto si los productos de combustión contienen algo de combustible o componentes no quemados, como C, H₂, CO, o bien, OH.



Un proceso de combustión es completo si todos los componentes inflamables del combustible se queman por completo.

El oxígeno insuficiente es una razón obvia para la combustión incompleta, pero no la única. La combustión incompleta sucede incluso cuando en la cámara de combustión hay más oxígeno del necesario para la combustión completa. Esto puede atribuirse al mezclado insuficiente en la cámara de combustión durante el limitado tiempo en que el oxígeno y el combustible quedan en contacto. Otra causa de combustión incompleta es la disociación, la cual se vuelve importante a elevadas temperaturas.

Procesos de combustión teórica y real

La cantidad mínima de aire necesaria para la combustión completa de un combustible recibe el nombre de **aire estequiométrico o teórico**.

De manera que cuando un combustible se quema por completo con aire teórico, no estará presente el oxígeno sin combinar el producto de los gases. El aire teórico también se conoce como cantidad de aire químicamente correcta o aire 100 por ciento teórico.

Un proceso de combustión con cantidad de aire menor está condenado a ser incompleto. El proceso de combustión ideal durante el cual un combustible se quema por completo con aire teórico se conoce como combustión estequiométrica o teórica de ese combustible. Por ejemplo, la combustión teórica del metano es:



Note que los productos de la combustión teórica no contienen metano sin quemar ni C, H₂, CO, OH u O₂ libre.

En los procesos de combustión reales es una práctica común emplear más aire que la cantidad estequiométrica, con el fin de aumentar las oportunidades de combustión completa o para controlar la temperatura de la cámara de combustión. La cantidad de aire en exceso de la cantidad estequiométrica se llama exceso de aire. La cantidad de exceso de aire suele expresarse en términos del aire estequiométrico como exceso de aire porcentual o aire teórico porcentual. Cantidades de aire menores que la cantidad estequiométrica reciben el nombre de deficiencia de aire, y se expresan a menudo como deficiencia de aire porcentual.

PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

CLASE 9: Reacciones Químicas 2^a Parte

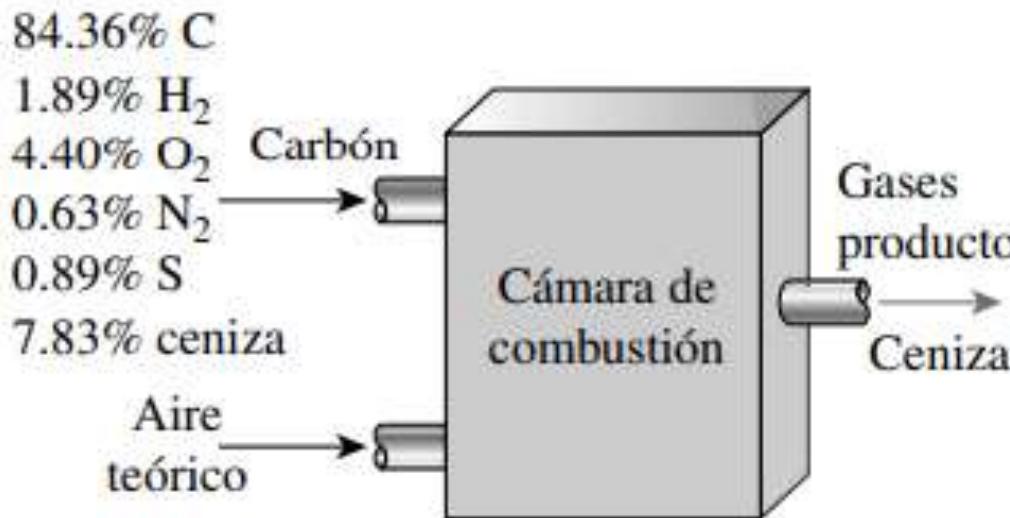
CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 2. Combustión de carbón con aire teórico

Carbón de Pensilvania, con un análisis elemental (en masa) de 84.36 por ciento C, 1.89 por ciento H₂, 4.40 por ciento O₂, 0.63 por ciento N₂, 0.89 por ciento S y 7.83 por ciento cenizas (no combustibles), se quema con la cantidad teórica de aire. Haciendo caso omiso del contenido de cenizas, determine las fracciones molares y la masa molar aparente de los gases producto de combustión. También determine la relación aire-combustible necesaria para este proceso de combustión.



Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo. Combustión de carbón con aire teórico

Se quema carbón con análisis en masa conocido con la cantidad teórica de aire. Se deben determinar las fracciones molares de los gases productos, su masa molar aparente y la relación aire-combustible.

Supuestos:

- La combustión es estequiométrica y, por lo tanto, completa.
- Los productos de combustión contienen CO₂, H₂O, SO₂ y N₂ solamente (la ceniza se ignora).
- Los gases de combustión son gases ideales.

Las masas molares del C, H₂, O₂, S y aire son 12, 2, 32, 32 y 29 kg/kmol, respectivamente. Ahora consideramos una base de 100 kg de carbón por simplicidad. Observando que los porcentajes másicos en este caso corresponden a las masas de los constituyentes, los números de moles de los constituyentes del carbón se determinan como

$$N_C = \frac{m_C}{M_C} = \frac{84.36 \text{ kg}}{12 \text{ kg/kmol}} = 7.030 \text{ kmol}$$

$$N_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{1.89 \text{ kg}}{2 \text{ kg/kmol}} = 0.9450 \text{ kmol}$$

$$N_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{4.40 \text{ kg}}{32 \text{ kg/kmol}} = 0.1375 \text{ kmol}$$

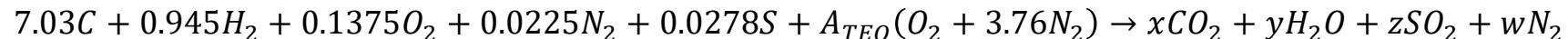
$$N_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{0.63 \text{ kg}}{28 \text{ kg/kmol}} = 0.0225 \text{ kmol}$$

$$N_S = \frac{m_S}{M_S} = \frac{0.89 \text{ kg}}{32 \text{ kg/kmol}} =$$

$$= 0.0278 \text{ kmol}$$

Procesos de combustión teórica y real

La ceniza consiste en el material no combustible en el carbón. Por lo tanto, la masa del contenido de ceniza que entra a la cámara de combustión es igual al contenido mísico que sale. Haciendo caso omiso, por simplicidad, de este componente no reactivo, la ecuación de combustión se puede escribir como:



Realizando el balance de masa para los constituyentes, se obtiene:

$$C: \quad 7.03 = x \quad \rightarrow \quad x = 7.03$$

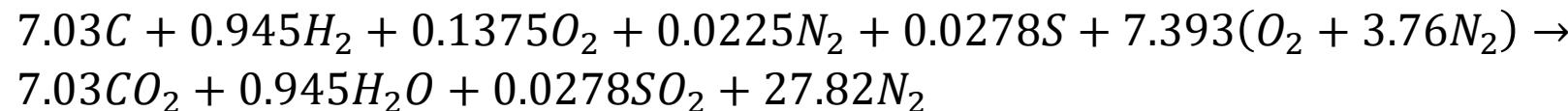
$$H: \quad 0.945 = y \quad \rightarrow \quad y = 0.945$$

$$S: \quad 0.0278 = z \quad \rightarrow \quad z = 0.0278$$

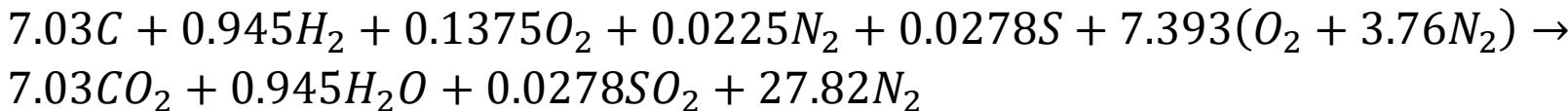
$$O: 0.1375 + A_{TEO} = x + (1/2)y + z \rightarrow 0.1375 + A_{TEO} = 7.03 + (0.5)(0.945) + 0.0278; \\ A_{TEO} = 7.393$$

$$N: \quad 0.0225 + A_{TEO} (3.76) = w \rightarrow w = 27.82$$

Entonces la reacción se escribe con estos coeficientes estequiométricos:



Procesos de combustión teórica y real



Las fracciones molares de los gases producto se determinan como sigue:

$$N_{PRODUCTOS} = 7.03 + 0.945 + 0.0278 + 27.82 = 35.823 \text{ kmol}$$

$$y_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}}{N_{prod}} = \frac{7.03 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.1963$$

$$y_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{N_{prod}} = \frac{0.945 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.02638$$

$$y_{SO_2} = \frac{N_{SO_2}}{N_{prod}} = \frac{0.0278 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.000776$$

$$y_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_{prod}} = \frac{27.82 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.7767$$

$$M_{PRODUCTOS} = \frac{m_{PRODUCTOS}}{N_{PRODUCTOS}} = \frac{(7.03 \times 44 + 0.945 \times 18 + 0.0278 \times 64 + 27.82 \times 28) \text{ kg}}{35.82 \text{ mol}} = 30.9 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

La relación masica aire-combustible se determina por:

$$AC = \frac{m_{AIRE}}{m_{COMBUSTIBLE}} = \frac{(7.393 \times 4.76 \text{ kmol}) \left(29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)}{100 \text{ kg}} = 10.2 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg combustible}}$$

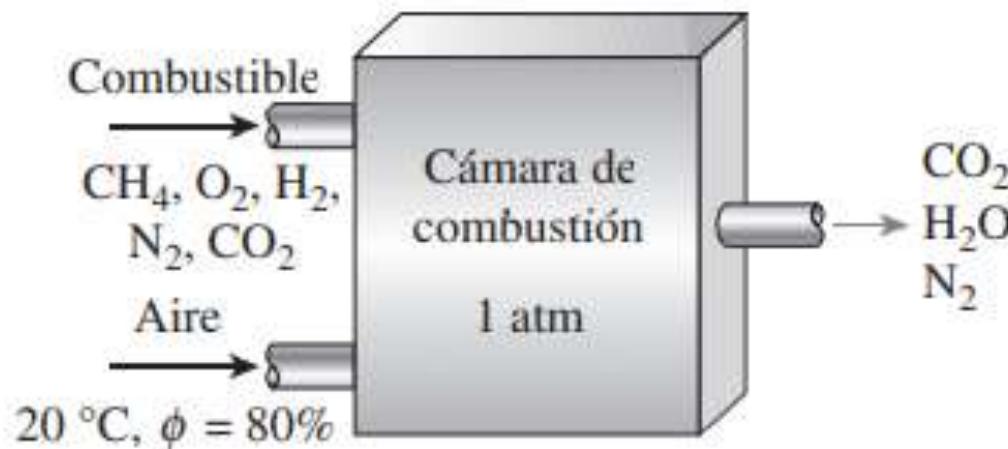
Por lo tanto se suministran 10.2 kg de aire por cada kg de carbón en el horno.

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo

Cierto gas natural tiene el siguiente análisis volumétrico: 72 por ciento de CH₄, 9 por ciento de H₂, 14 por ciento de N₂, 2 por ciento de O₂ y 3 por ciento de CO₂. Este gas se quema con la cantidad estequiométrica de aire que entra a la cámara de combustión a 20 °C, 1 atm y 80 por ciento de humedad relativa. Suponga una combustión completa. Determine el número de moles en cada gas en los productos y la relación aire-combustible.

Considere que la presión de saturación del agua a 20 °C es 2.3392 kPa, 1 atmósfera = 101.325 kPa



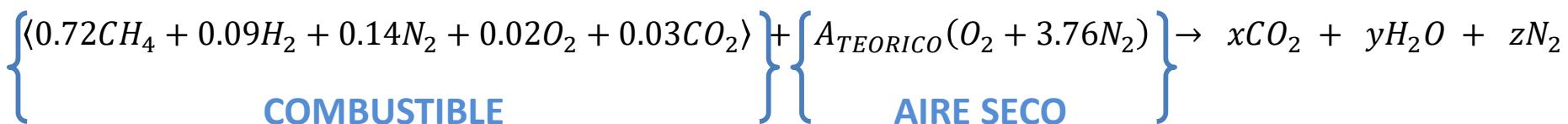
Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo

Un combustible gaseoso es quemado con la cantidad estequiométrica de aire húmedo. Se determinará la temperatura de punto de rocío de los productos.

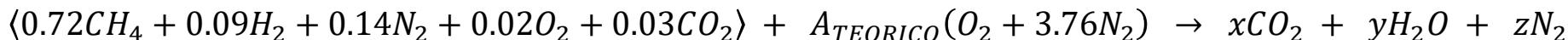
Supuestos:

- El combustible es quemado completamente y por lo tanto, todo el carbono en el combustible se quemará en CO₂ y todo el hidrógeno en H₂O.
- El combustible es quemado con la cantidad estequiométrica de aire y así no habrá O₂ libre en los gases producidos.
- Los gases de combustión son gases ideales.
- La humedad en el aire no reacciona con nada; simplemente se muestra como H₂O adicional en los productos. En consecuencia, por simplicidad se balanceará la ecuación de combustión usando aire seco y luego se agregarán la humedad a ambos lados de la ecuación.
- Para gases ideales, las fracciones de volumen son equivalentes a las fracciones molares.



Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo



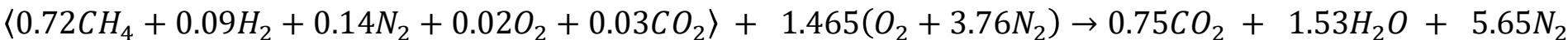
Se determinan los coeficientes desconocidos en la ecuación anterior a partir de balances de masa:

C: $0.72 + 0.03 = x \rightarrow x = 0.75$

H: $0.72(4) + 0.09(2) = 2y \rightarrow y = 1.53$

O: $0.02(2) + 0.03(2) + A_{TEO}(2) = 2x + y \rightarrow 0.04 + 0.06 + A_{TEO}(2) = 2(0.75) + 1.53$
 $A_{TEO}(2) = 2.93$
 $A_{TEO} = 1.465$

N: $0.14(2) + A_{TEO}(3.76)(2) = 2z \rightarrow 0.14(2) + 1.465(3.76)(2) = 2z$
 $z = 5.6484$



Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo

Se determina la cantidad de humedad que acompaña al aire seco:

$$4.76 A_{TEO} = (4.76)(1.465) \\ = 6.97 \text{ kmol de aire seco}$$

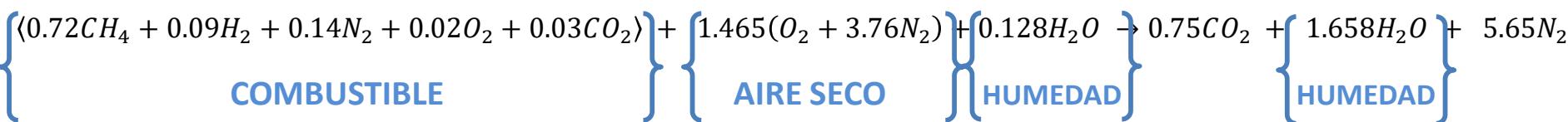
La presión parcial de la humedad en el aire es:

$$P_{v,aire} = \phi_{aire} P_{sat @ 20^\circ C} = (0.80)(2.3392 \text{ kPa}) = 1.8713 \text{ kPa}$$

Con el supuesto de un comportamiento de gas ideal, el número de moles de humedad en el aire es:

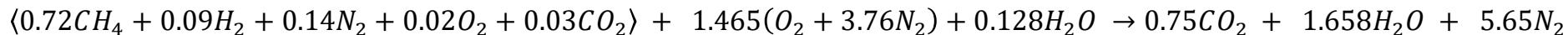
$$N_{v,aire} = \left(\frac{P_{v,aire}}{P_{total}} \right) N_{total} = \left(\frac{1.871 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} \right) (6.97) = 0.128 \text{ kmol}$$

Agregando de ambos lados la cantidad de humedad:



Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo



Se determine el número de moles en cada gas en los productos y la masa aparente:

$$N_{PRODUCTOS} = 0.75 + 1.658 + 5.65 = 8.058 \text{ kmol}$$

$$M_{PRODUCTOS} = \frac{m_{PRODUCTOS}}{N_{PRODUCTOS}} = \frac{(0.75 \times 44 + 1.658 \times 18 + 5.65 \times 28) \text{ kg}}{8.058 \text{ mol}} = 27.43 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

Se determina la relación aire- combustible:

$$AC = \frac{m_{AIRE}}{m_{COMBUSTIBLE}} = \frac{(1.465 \times 4.76 \text{ kmol}) \left(29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) + (0.128 \text{ kmol}) \left(18 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)}{(0.72 \text{ kmol}) \left(16 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) + (0.09 \text{ kmol}) \left(2 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) + (0.14 \text{ kmol}) \left(28 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) + (0.02 \text{ kmol}) \left(16 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) + (0.03 \text{ kmol}) \left(44 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)}$$

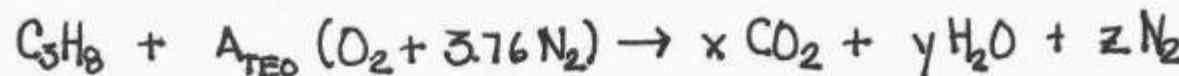
$$AC = 11.85 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg combustible}}$$

Por lo tanto se suministran 11.85 kg de aire húmedo por cada kg de gas natural.

Procesos de combustión teórica y real

ACTIVIDAD CLASE 9

Se quema combustible de propano (C_3H_8) en presencia de aire. Suponiendo que la combustión es teórica —es decir, sólo están presentes en los productos nitrógeno (N_2), vapor de agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2)— determine a) la fracción molar de dióxido de carbono y b) las fracciones molar y masica del vapor de agua en los productos

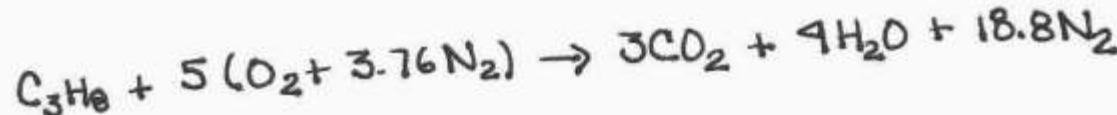


$$C: \quad 3 = x \rightarrow x = 3$$

$$H: \quad 8 = 2y \rightarrow y = 4$$

$$O: \quad A_{TEO}(2) = 2x + y \rightarrow A_{TEO}(2) = 2(3) + 4 \\ A_{TEO} = 5$$

$$N: \quad A_{TEO}(3.76) = z \rightarrow z = 5(3.76) \\ z = 18.8$$



Procesos de combustión teórica y real

ACTIVIDAD CLASE 9

$$N_{\text{PRODUCTOS}} = 3 + 4 + 18.8 = 25.8 \text{ kmol}$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{PRODUCTOS}}} = \frac{3 \text{ kmol}}{25.8 \text{ kmol}} =$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{PRODUCTOS}}} = \frac{4 \text{ kmol}}{25.8 \text{ kmol}} =$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{N_{\text{N}_2}}{N_{\text{PRODUCTOS}}} = \frac{18.8 \text{ kmol}}{25.8 \text{ kmol}} =$$

$$M_{\text{PRODUCTOS}} = \frac{m_{\text{PRODUCTOS}}}{N_{\text{PRODUCTOS}}} = \frac{(3 \times 44 + 4 \times 18 + 18.8 \times 28) \text{ kg}}{25.8 \text{ kmol}} = 28.31 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

RELACIÓN MÁSICA AIRE-COMBUSTIBLE

$$AC = \frac{M_{\text{AIRE}}}{M_{\text{COMBUSTIBLE}}} = \frac{(5 \times 1.16 \text{ kmol}) (29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}})}{100 \text{ kg}} = 6.902 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg combustible}}$$

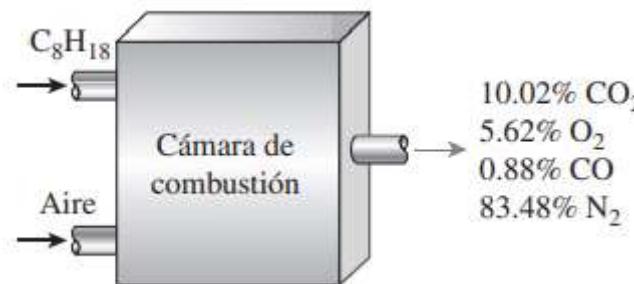
Por lo tanto se suministran 6.9 kg de aire por cada kg de propano.

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 4. Análisis inverso de combustión

Se quema octano (C_8H_{18}) con aire seco. El análisis volumétrico de los productos en una base seca es:

CO_2 : 10.02 por ciento
 O_2 : 5.62 por ciento
 CO : 0.88 por ciento
 N_2 : 83.48 por ciento



Determine: a) la relación aire-combustible, b) el porcentaje de aire teórico utilizado

Suposiciones

Los gases de combustión son gases ideales. Propiedades La presión de saturación del agua a 25 °C es 3.1698 kPa. El H_2O en los gases de combustión comenzará a condensarse cuando la temperatura caiga a la temperatura de punto de rocío.

Para gases ideales, las fracciones de volumen son equivalentes a las fracciones molares. Si se considera 100 kmol de productos secos, por conveniencia.

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 4. Análisis inverso de combustión

La ecuación de combustión se escribe como:



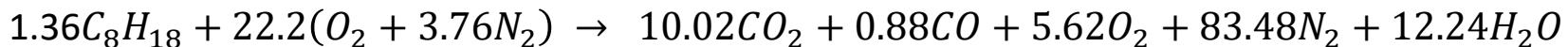
Los coeficientes desconocidos x, $A_{TEORICO}$ y b se determinan de los balances de masa:

C: $x(8) = 10.02 + 0.88 \rightarrow x = 1.36$

H: $x(18) = 2b \rightarrow (1.36)(18) = 2b$
 $b = 12.24$

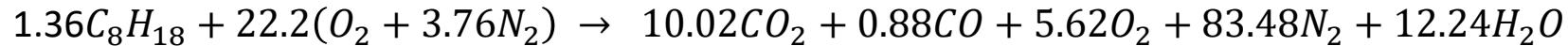
N: $A_{TEO}(3.76)(2) = 83.48(2) \rightarrow A_{TEO} = 22.20$

O: $A_{TEO}(2) = (10.02)(2) + (0.88) + (5.62)(2) + b \rightarrow 44.4 = 44.4$



Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo 4. Análisis inverso de combustión



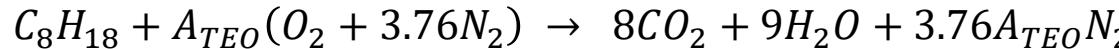
- a. La relación aire-combustible se determina tomando la proporción entre la masa del aire y la masa del combustible:

$$AC = \frac{m_{AIRE}}{m_{COMBUSTIBLE}} = \frac{(22.2 \times 4.76 \text{ kmol}) \left(29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)}{(1.36 \text{ kmol}) \left(114 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)} = 19.77 \frac{\text{kg de aire}}{\text{kg de combustible}}$$

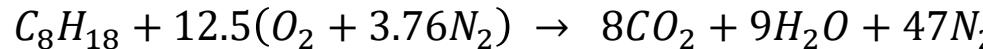
- b. Para encontrar el porcentaje de aire teórico utilizado se necesita conocer la cantidad teórica de aire, a partir de la ecuación de combustión teórica del combustible:



Balanceando el C y el H quedaría:



Entonces O: (2)A_{TEORICA} = 16 + 9 → A_{TEORICA} = 12.5

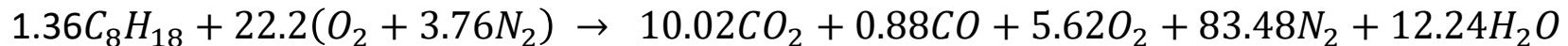


Procesos de combustión teórica y real

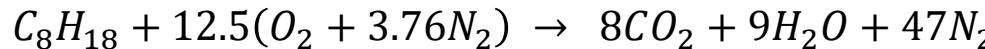
Ejemplo 4. Análisis inverso de combustión

Porcentaje de aire teórico, se deberán de comparar las dos reacciones, la estequiométrica y la teórica:

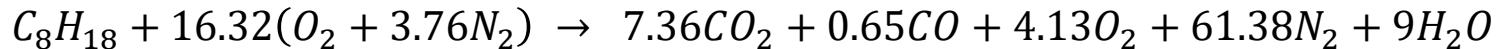
- Reacción de combustión estequiométrica:



- Reacción de combustión teórica:



Para encontrar el porcentaje de aire teórico en ambas reacciones el combustible deberá considerarse a 1 kmol, por lo tanto la reacción de combustión estequiométrica será:



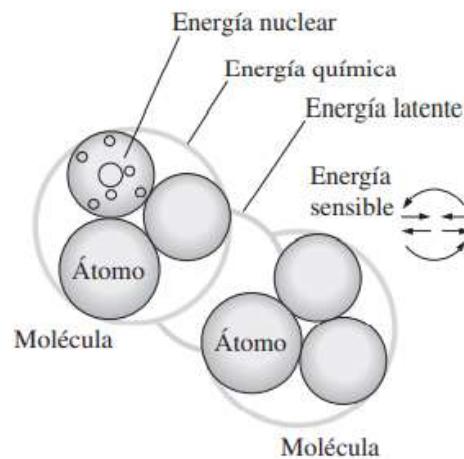
Ahora se plantea la relación:

$$\text{Porcentaje de aire teórico} = \frac{m_{AIRE ESTEQ}}{m_{AIRE TH}} = \frac{N_{AIRE ESTEQ}}{N_{AIRE TH}} = \frac{(16.32)(4.76)}{(12.50)(4.76)} = 1.3056 \rightarrow 131\%$$

Se empleó 31% del exceso de aire durante este proceso de combustión.

Entalpía de formación y entalpía de combustión

Las moléculas de un sistema poseen energía en diversas formas, como la energía sensible y la latente (asociadas a un cambio de estado), la energía química (relativa a la estructura molecular) y la energía nuclear (vinculada con la estructura atómica).



La forma microscópica de la energía de una sustancia se compone de las energías sensible, latente, química y nuclear.

Durante una reacción química se rompen algunos de los enlaces químicos que unen a los átomos en las moléculas y se forman otros nuevos. En general, la energía química asociada a estos enlaces es diferente para los reactivos y los productos. Por lo tanto, un proceso que implica reacciones químicas implicará cambios en las energías químicas, los cuales deben tomarse en cuenta en un balance de energía.

Entalpía de formación y entalpía de combustión

Si se supone que los átomos de cada reactivo permanecen intactos (sin reacciones nucleares) y se ignora cualquier cambio en las energías cinética y potencial, el cambio de energía de un sistema durante una reacción química se deberá a un cambio en el estado, y a un cambio en la composición química. Es decir:

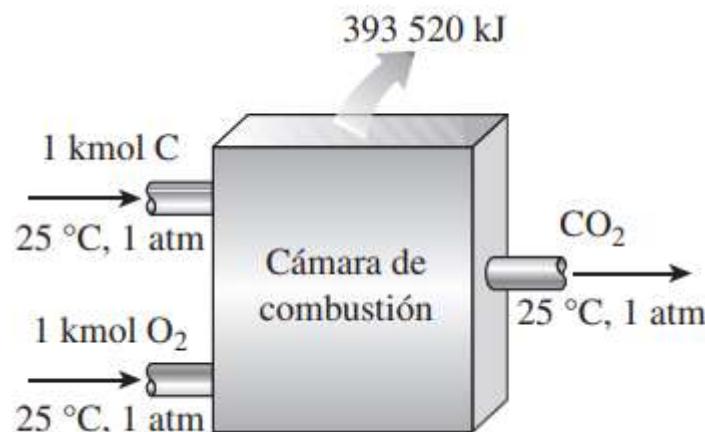
$$\Delta E_{sistema} = \Delta E_{estado} + \Delta E_{química}$$

Por consiguiente, cuando los productos formados durante una reacción química salen de la cámara de reacción en el estado de entrada de los reactivos, se tiene $\Delta E_{estado} = 0$ y, en este caso, el cambio de energía del sistema se debe tan sólo a los cambios de su composición química. La termodinámica se ocupa de los cambios en la energía de un sistema durante un proceso, y no de los valores de energía en los estados particulares.

Por lo tanto, se puede elegir cualquier estado como el estado de referencia y asignar un valor cero a la energía interna o entalpía de una sustancia en ese estado. Cuando un proceso no implica cambios en la composición química, el estado de referencia elegido no tiene efecto en los resultados. Sin embargo, cuando los procesos implican reacciones químicas, la composición del sistema al final de un proceso ya no es la misma que al inicio del mismo. En este caso es necesario tener un estado de referencia común para todas las sustancias. El estado de referencia elegido es 25 °C (77 °F) y 1 atm, que se conoce como estado de referencia estándar.

Entalpía de formación y entalpía de combustión

Considere la formación de CO₂ a partir de sus elementos, carbono y oxígeno, durante un proceso de combustión de flujo estacionario. Tanto el carbono como el oxígeno entran a la cámara de combustión a 25 °C y 1 atm. El CO₂ formado durante este proceso abandona también la cámara de combustión a 25 °C y 1 atm. La combustión de carbono es una reacción exotérmica (una reacción durante la cual la energía química se libera en forma de calor). Por lo tanto, durante este proceso una cierta cantidad de calor se transferirá de la cámara de combustión a los alrededores, la cual equivale a 393 520 kJ/kmol del CO₂ formado.



Este proceso no incluye interacciones de trabajo. De este modo, de acuerdo con la relación de balance de energía para flujo estacionario, la transferencia de calor durante este proceso debe ser igual a la diferencia entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reactivos. Es decir:

$$Q = H_{PRODUCTOS} - H_{REACTIVOS} = -393\,520 \text{ kJ}$$

Puesto que ambos, los reactivos y los productos están en el mismo estado, el cambio de entalpía durante este proceso se debe únicamente a los cambios en la composición química del sistema.

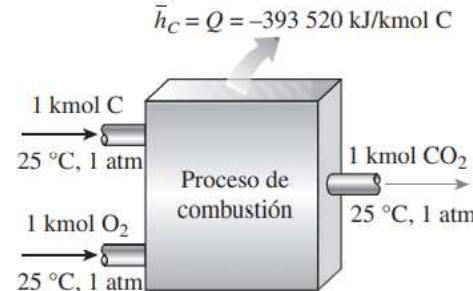
Entalpía de formación y entalpía de combustión

Este cambio de entalpía será distinto para diferentes reacciones, y sería deseable tener una propiedad que representara los cambios en la energía química durante una reacción. Esta propiedad es la **entalpía de reacción h_R** , que se define como la diferencia entre la entalpía de los productos en un estado especificado y la entalpía de los reactivos en el mismo estado para una reacción completa.

En los procesos de combustión, la entalpía de reacción suele conocerse como la **entalpía de combustión h_C** , la cual representa la cantidad de calor liberado durante un proceso de combustión de flujo estacionario cuando 1 kmol (o 1 kg) de combustible se quema por completo a una temperatura y presión especificadas. Esto se expresa así:

$$h_R = h_C = H_{PRODUCTOS} - H_{REACTIVOS} = -393\,520 \text{ kJ}$$

cual es -393 520 kJ/kmol para el carbono en el estado de referencia estándar. La entalpía de combustión de un combustible particular será distinta a diferentes temperaturas y presiones.



La entalpía de combustión representa la cantidad de energía liberada cuando un combustible se quema durante un proceso de flujo estacionario a un estado especificado.

Entalpía de formación y entalpía de combustión

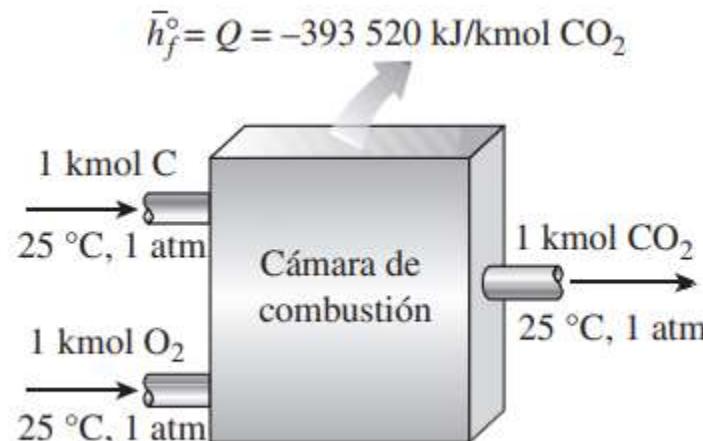
La entalpía de combustión es una propiedad muy útil en el análisis de los procesos de quema de combustibles.

Sin embargo, hay tantos diferentes combustibles y mezclas de combustibles que no es práctico hacer una lista de los valores de h_c para todos los casos posibles. Además, la entalpía de combustión no es muy útil cuando la combustión es incompleta. Así un planteamiento más práctico sería tener una propiedad fundamental para representar la energía química de un elemento o un compuesto en algún estado de referencia. Esta propiedad es la entalpía de formación h_f , la cual puede considerarse como la entalpía de una sustancia en un estado especificado debida a su composición química.

Nuevamente considerando la formación de CO_2 a partir de sus elementos C y O_2 a 25 °C y 1 atm durante un proceso de flujo estacionario. Se determinó que el cambio de entalpía durante este proceso es -393 520 kJ/ kmol. Pero $H_{\text{react}} = 0$ puesto que ambos reactivos son elementos en el estado de referencia estándar, y los productos se componen de 1 kmol de CO_2 en el mismo estado. En consecuencia, la entalpía de formación del CO_2 en el estado de referencia estándar es -393 520 kJ/kmol. Es decir:

$$\overline{h_{f,\text{CO}_2}^\circ} = -393\,520 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

Entalpía de formación y entalpía de combustión



La entalpía de formación de un compuesto representa la cantidad de energía absorbida o liberada cuando el componente se forma a partir de sus elementos estables durante un proceso de flujo estacionario a un estado específico.

El signo negativo se debe al hecho de que la entalpía de 1 kmol de CO₂ a 25 °C y 1 atm es 393 520 kJ menos que la entalpía de 1 kmol de C y 1 kmol de O₂ en el mismo estado. En otras palabras, 393 520 kJ de energía química se liberan (salen del sistema como calor) cuando C y O₂ se combinan para formar 1 kmol de CO₂. En consecuencia, una entalpía de formación negativa para un compuesto indica que se libera calor durante la formación de ese compuesto a partir de sus elementos estables. Un valor positivo indica que se absorbe calor.

Entalpía de formación y entalpía de combustión

Otro término empleado en conjunto con la combustión de combustibles es el poder calorífico del combustible, que se define como la cantidad de calor liberado cuando un combustible se quema por completo en un proceso de flujo estacionario y los productos vuelven al estado de los reactivos. En otras palabras, el poder calorífico de un combustible es igual al valor absoluto de la entalpía de combustión del combustible. Es decir:

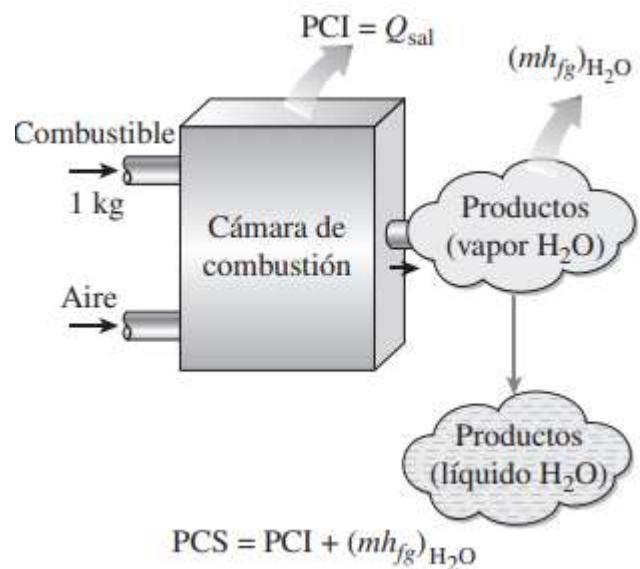
$$\text{Poder calorífico} = |h_C| \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg combustible}} \right]$$

El poder calorífico depende de la fase del H₂O en los productos. El poder calorífico recibe el nombre de poder calorífico superior (PCS o HHV por sus siglas en inglés *higher heating value*) cuando el H₂O en los productos está en forma líquida, y se llama poder calorífico inferior (PCI o LHV por sus siglas en inglés, *lower heating value*) cuando el H₂O en los productos está en forma de vapor. Los dos poderes caloríficos se relacionan por medio de:

$$PCS = PCI + (mh_{fg})_{H2O} \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg combustible}} \right]$$

donde m es la masa de H₂O en los productos por unidad de masa de combustible y h_{fg} es la entalpía de vaporización del agua a la temperatura especificada. El poder calorífico o entalpía de combustión de un combustible puede determinarse a partir de conocer la entalpía de formación para los compuestos implicados.

Entalpía de formación y entalpía de combustión



El poder calorífico superior de un combustible es igual a la suma del poder calorífico inferior del combustible y el calor latente de vaporización del H₂O en los productos.

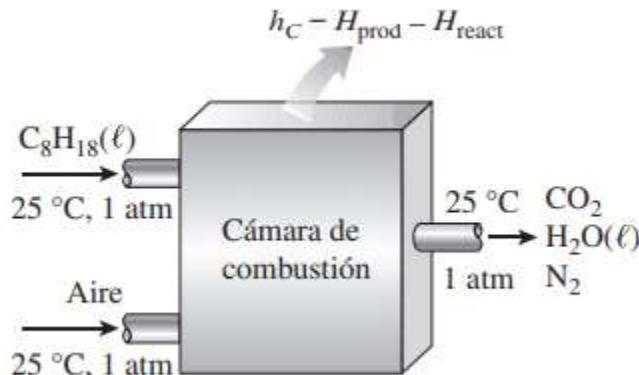
Entalpía de formación y entalpía de combustión

Ejemplo. Evaluación de la entalpía de combustión

Determine la entalpía de combustión del octano líquido (C_8H_{18}) a 25 °C y 1 atm, utilizando los datos de entalpía de formación de tabla. Suponga que el agua en los productos está en forma líquida.

Propiedades: La entalpía de formación a 25 °C y 1 atm es

393 520 kJ/kmol para el CO_2 , 285 830 kJ/kmol para el $H_2O(l)$ y 249 950 kJ/kmol para el $C_8H_{18}(l)$

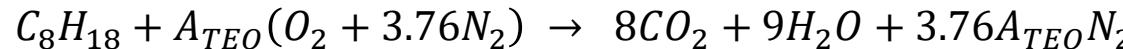


Se debe determinar la entalpía de combustión de un combustible utilizando datos de entalpía de formación.

Entalpía de formación y entalpía de combustión

Ejemplo. Evaluación de la entalpía de combustión

La ecuación estequiométrica teórica de la reacción de combustión para esta reacción es:



Tanto los reactivos como los productos están en el estado de referencia estándar de 25 °C y 1 atm. Además, N₂ y O₂ son elementos estables, por lo que su entalpía de formación es cero. En ese caso la entalpía de combustión del C₈H₁₈ se transforma en:

$$\bar{h}_c = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}}$$

$$\bar{h}_c = \sum N_p \bar{h}_{f,p}^\circ - \sum N_r \bar{h}_{f,r}^\circ$$

$$\bar{h}_c = (N\bar{h}_f^\circ)_{CO_2} + (N\bar{h}_f^\circ)_{H_2O} - (N\bar{h}_f^\circ)_{C_8H_{18}}$$

$$\bar{h}_c = (8 \text{ kmol})(-393\,520 \text{ kJ/kmol}) + (9 \text{ kmol})(-285\,830 \text{ kJ/kmol}) - (1 \text{ kmol})(-249\,950 \text{ kJ/kmol})$$

$$= -5\,471\,000 \text{ kJ/kmol C}_8\text{H}_{18} = -47\,891 \text{ kJ/kg C}_8\text{H}_{18}$$

PROCESOS DE TERMODINÁMICA

(IM8601)

CLASE 10: Equilibrio químico

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Equilibrio químico

Se analizaron los procesos de combustión, bajo el supuesto de que la combustión era completa cuando había suficiente tiempo y oxígeno. Sin embargo, a menudo, esto no sucede así. Una reacción química puede alcanzar un estado de equilibrio antes de que se complete aun cuando exista suficiente tiempo y oxígeno. Se dice que *un sistema se encuentra en equilibrio si no se presentan cambios dentro del mismo cuando es aislado de sus alrededores. Un sistema aislado está en equilibrio mecánico si no ocurren cambios de presión; está en equilibrio térmico si no ocurren cambios de temperatura; está en equilibrio de fase si no se presentan transformaciones de una fase a otra y está en equilibrio químico si no se presentan cambios en la composición química del sistema.*

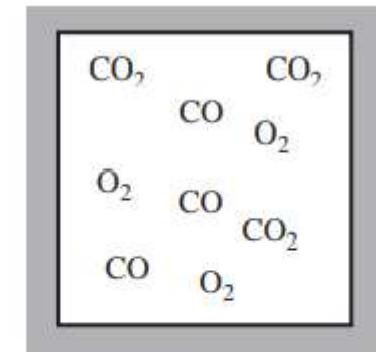
Las condiciones de equilibrio mecánico y térmico son obvias, sin embargo, las condiciones de equilibrio químico y de fase pueden ser bastante complicadas. El criterio de equilibrio para sistemas reactivos se basa en la segunda ley de la termodinámica; más específicamente, en el principio de incremento de entropía. En sistemas adiabáticos, el equilibrio químico se establece cuando la entropía del sistema reactivo alcanza un valor máximo. Sin embargo, la mayoría de los sistemas reactivos que se encuentran en la práctica no son adiabáticos. Por lo tanto, es necesario desarrollar un criterio de equilibrio aplicable a cualquier sistema reactivo.

Equilibrio químico

CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Considere una cámara de reacción que contenga una mezcla de CO, O₂ y CO₂ a una temperatura y presión especificadas. Trate de predecir lo que sucederá en dicha cámara.

Suponga que la mezcla de CO, O₂ y CO₂ mencionada antes se encuentra en equilibrio químico a una temperatura y presión especificadas. La composición química de la mezcla no cambia a menos que la temperatura y presión de la mezcla cambien. Esto es, una mezcla reactiva —en general— tiene diferentes composiciones de equilibrio a presiones y temperaturas distintas. Por lo tanto, cuando se desarrolla un criterio general para el equilibrio químico, se considera un sistema reactivo bajo una presión y temperatura establecidas.

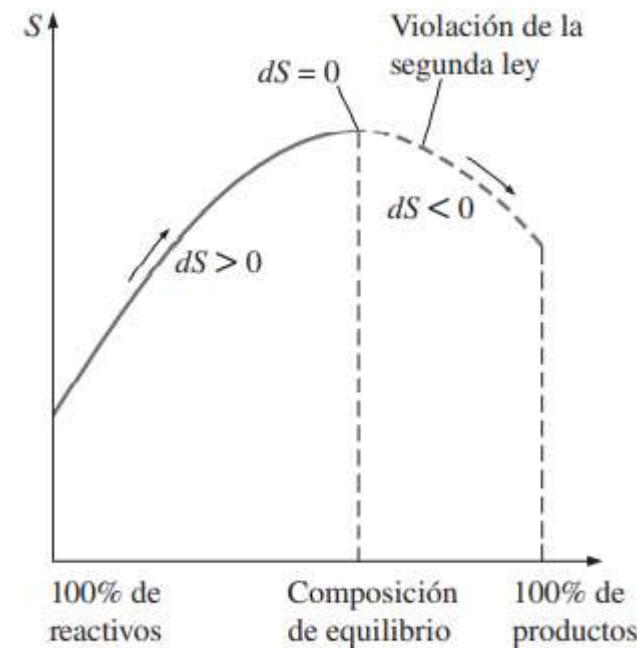


Una cámara de reacción que contiene una mezcla de CO₂, CO y O₂ a una temperatura y presión especificadas.

Equilibrio químico

CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Una reacción química en una cámara adiabática se lleva a cabo en la dirección donde la entropía aumenta. Cuando la entropía alcanza un valor máximo, la reacción se detiene. Por lo tanto, la entropía es una propiedad muy útil en el análisis de sistemas adiabáticos reactivos. Sin embargo, cuando un sistema reactivo involucra una transferencia de calor, el uso de la ecuación del principio de incremento de entropía, resulta impráctico, puesto que éste requiere de un conocimiento de la transferencia térmica entre el sistema y sus alrededores. Un método más práctico sería desarrollar una relación para el criterio de equilibrio en términos de las propiedades de los sistemas reactivos solamente.



Criterio de equilibrio de una reacción química que se lleva a cabo adiabáticamente.

Equilibrio químico

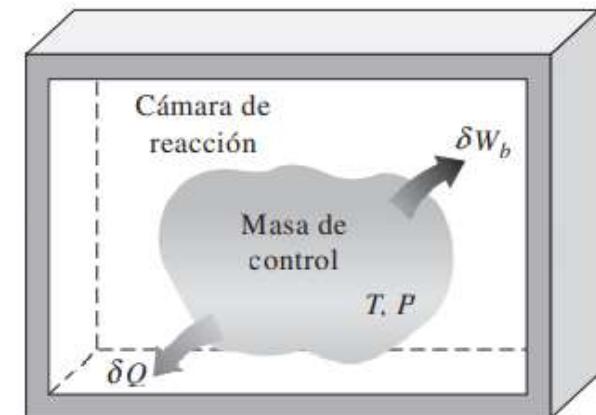
CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Considere un sistema simple compresible reactivo (o no reactivo) con una masa constante con modos de trabajo en cuasiequilibrio solamente a una temperatura T y una presión P especificadas. Combinando las ecuaciones de la primera y la segunda ley para este sistema se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q - P dV = dU \\ ds \geq \frac{\delta Q}{T} \end{array} \right\} \quad dU + P dV - T ds \leq 0$$

El diferencial de la función de Gibbs ($G = H - TS$) a presión y temperatura constantes es

$$\begin{aligned} (dG)_{T,P} &= dH - T dS - S dT \\ &= (dU + P dV + V dP) \xrightarrow{0} - T dS - S dT \xrightarrow{0} \\ &= dU + P dV - T dS \end{aligned}$$



Una masa de control experimenta una reacción química a una temperatura y presión específicas.

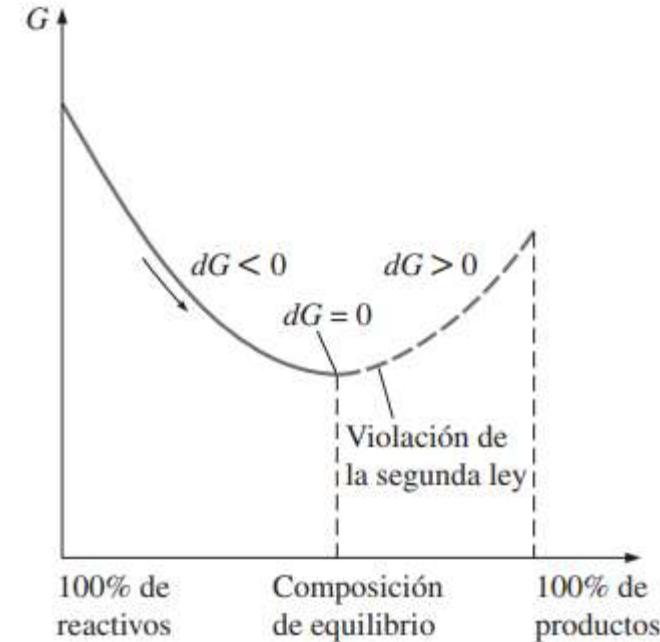
Equilibrio químico

CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

De las ecuaciones anteriores, se tiene que $(dG)_{T,P} \leq 0$. Por lo tanto, una reacción química a una temperatura y presión especificadas se lleva a cabo en la dirección de una función de Gibbs decreciente. La reacción se detiene y se establece el equilibrio químico cuando la función de Gibbs alcanza un valor mínimo. Por lo tanto, el criterio para el equilibrio químico puede expresarse como:

$$(dG)_{T,P} = 0$$

Una reacción química a una temperatura y presión especificadas no puede llevarse a cabo en la dirección de la función de Gibbs creciente puesto que sería una violación de la segunda ley de la termodinámica. Note que si la temperatura o la presión se modifica, el sistema reactivo tendrá un estado de equilibrio diferente, que es el estado de la función de Gibbs mínima a la nueva presión y temperatura.



Criterio de equilibrio químico para una masa fija a una temperatura y presión especificadas.

Equilibrio químico

CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Para obtener una relación para el equilibrio químico en términos de las propiedades de los componentes individuales, considere una mezcla de cuatro componentes químicos A, B, C y D que se encuentren en equilibrio a una temperatura y presión especificadas. Permita que el número de moles de los componentes respectivos sean N_A , N_B , N_C y N_D . Ahora considere una reacción que ocurra a un grado infinitesimal durante el cual las cantidades diferenciales de A y B (reactivos) se conviertan en C y D (productos), mientras que la temperatura y la presión permanezcan constantes:



El criterio de equilibrio requiere que el cambio en la función de Gibbs de la mezcla durante este proceso sea igual a cero. Esto es:

$$(dG)_{T,P} = 0$$

$$(dG)_{T,P} = \sum (dG_i)_{T,P} = \sum (\bar{g}_i dN_i)_{T,P} = 0$$

O bien:

$$\bar{g}_C dN_C + \bar{g}_D dN_D + \bar{g}_A dN_A + \bar{g}_B dN_B = 0$$

donde las \bar{g} son las funciones de Gibbs molares (también llamadas potenciales químicos) a una temperatura y presión específicas, y las dN son los cambios diferenciales en el número de moles de los componentes.

<https://youtu.be/4q0jFY4vzAo> Equilibrio y constante de equilibrio 14:50

<https://youtu.be/4NkVSasiLgl> EQUILIBRIO Y TEMPERATURA. ECUACIÓN DE VAN'T HOFF 15:21