

Medición de la entropía Unidades

La entropía se mide en unidades de energía divididas por unidades de temperatura (por supuesto absoluta) S [J/°K]. A menudo se encuentran tabulados valores expresados en unidades de energía divididas por unidades de masa y divididas por unidades de temperatura, para las sustancias mas comunes. Expresada por unidad de masa de sustancia se tiene la *entropía específica* s [J/(Kg °K)] o la *entropía molar* s' [J/(mol °K)].

No existen valores absolutos de entropía, sino que se definen valores arbitrarios de referencia. Definido un estado de referencia arbitrario cualquiera x (que suele ser el mismo que para u y h), la entropía de cualquier estado y se determina integrando $\delta Q/T$ a través de cualquier proceso internamente reversible. En general se suele usar una atmósfera de presión y 25 °C como estado de referencia, pero esto no es siempre. Por ejemplo, para el vapor de agua se usa una atmósfera de presión y 0 °C como estado de referencia, al cual se le asigna arbitrariamente el valor de 0 a la entropía específica. En el siguiente capítulo trataremos el cálculo de la entropía para gases reales.

Para *procesos físicos*, el estado de referencia es irrelevante: al calcular variaciones de entropía, realmente no importa cual sea el estado de referencia porque se anula. Sin embargo, si hay *reacciones químicas* hay que emplear valores absolutos. El *Tercer Principio de la Termodinámica*, que dedujo Nernst en base a la mecánica estadística, postula que la entropía absoluta de todas las sustancias a 0 °K es 0. Si tomamos esa base es posible calcular la entropía absoluta de cualquier sustancia.

Ejemplo 5.1 Cálculo de la variación de entropía de una máquina reversible.

Una máquina térmica reversible recibe 1000 BTU de energía en forma de calor a la temperatura de la fuente cálida, 500 °F. Produce trabajo y disipa calor a la fuente fría que está a 100 °F. ¿Cuál es el cambio de entropía de la fuente cálida, de la fuente fría y total del proceso?.

Solución

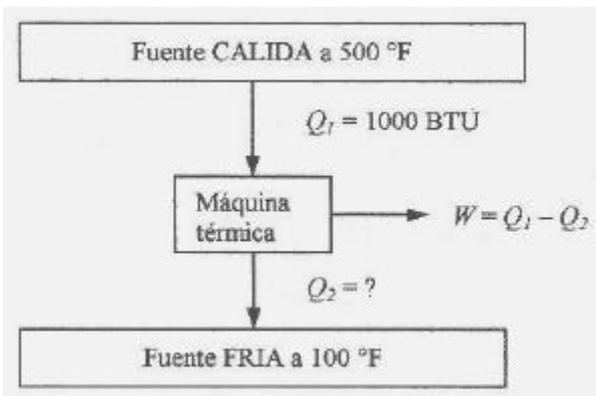
El trabajo de una máquina de Carnot reversible es:

$$W = Q_1 \cdot \eta_c = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1000 \frac{960 - 560}{960} = 417 \text{ BTU}$$

La variación de entropía de la fuente cálida es:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{1000}{960} = 1.04 \frac{\text{BTU}}{^\circ\text{R}}$$

Por la ecuación (5-7), al ser un ciclo reversible: $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ por lo tanto:



$$\Delta S_1 = \frac{Q_2}{T_2} = 1.04 \frac{\text{BTU}}{^\circ\text{R}} \quad \text{Ⓡ} \quad Q_2 = -1.04 \cdot 560 = -583$$

BTU. El signo negativo denota que Q_2 sale del sistema. Sin embargo, desde el punto de vista de la fuente fría Q_2 es positivo puesto que llega a la misma. En otras palabras, es:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{583}{560} = 1.04 \frac{\text{BTU}}{^\circ\text{R}}$$

Se puede obtener el mismo resultado aplicando la ecuación (5-8).

La variación de entropía total del proceso es cero, lo que no ha de sorprender puesto que el proceso se supone reversible.

Ejemplo 5.2 Cálculo de la variación de entropía de una evolución reversible.

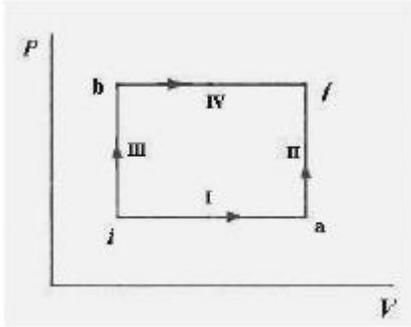
Tenemos 1 Kg de aire en el estado i a $P_i = 1 \text{ ata}$ y $t_i = 0 \text{ °C}$, ocupando un volumen $v_i = 0.773 \text{ m}^3/\text{Kg}$, que pasa al estado f a $P_f = 1.34 \text{ ata}$, $t_f = 200 \text{ °C}$ y $v_f = 1 \text{ m}^3/\text{Kg}$. Evaluar la variación de entropía asumiendo un comportamiento ideal y reversible.

Datos

$$C_p = 0.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}} \quad C_v = 0.171 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}$$

Solución

a) Hemos demostrado que para una evolución reversible es:



$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

Esto es independiente del camino. No sabemos ni nos interesa cual es la evolución, ya que lo único que necesitamos conocer son los estados inicial y final. Podemos por lo tanto elegir el camino que mas nos convenga. Nos resulta cómodo elegir el camino **I-II**.

$$S_f - S_i = S_a - S_i + S_f - S_a$$

$$S_a - S_i = m C_p \ln \frac{T_a}{T_i} \quad \text{y} \quad S_f - S_a = m C_v \ln \frac{T_f}{T_a} \quad (\text{R})$$

$$(\text{R}) \quad S_f - S_i = m C_p \ln \frac{T_a}{T_i} + m C_v \ln \frac{T_f}{T_a} \quad (*)$$

Por otra parte, de la EGI:

$$P_a v_a = R T_a \quad (\text{R}) \quad T_a = \frac{P_a v_a}{R} \quad \text{y} \quad v_a = v_f = \frac{R T_f}{P_f} \quad (\text{R}) \quad T_a = \frac{P_a R T_f}{R P_f} = T_f \frac{P_a}{P_f}$$

$$T_a = T_f \frac{P_a}{P_f} \quad (\text{R}) \quad \frac{T_f}{T_a} = \frac{P_f}{P_a} \quad \text{y} \quad \frac{T_a}{T_i} = \frac{T_f}{T_i} \frac{P_a}{P_f}$$

Por ello, reemplazando en (*):

$$S_f - S_i = m C_p \ln \left\{ \frac{T_f}{T_i} \frac{P_a}{P_f} \right\} + m C_v \ln \frac{P_f}{P_a} = 1 \text{Kg} \cdot 0.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}} \ln \left\{ \frac{473}{273} \frac{1}{1.34} \right\} + 1 \text{Kg} \cdot 0.171 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}} \ln 1.34 =$$

$$= 0.24 \cdot 0.2569 + 0.171 \cdot 0.2927 = 0.1117 \frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{C}}$$

b) Si en vez de hacer el proceso mediante una evolución isobárica seguida de una isócara (camino **I-II**) elegimos seguir una evolución isócara seguida de una isobárica, el resultado no debe variar. Llamemos **III-IV** a este camino. La variación de entropía durante la evolución será igual a la variación de entropía de la evolución isócara mas la variación de entropía de la evolución isobárica:

$$S_f - S_i = \Delta S_{III} + \Delta S_{IV}$$

Llamando **b** al punto final de la evolución isócara tenemos:

$$\Delta S_{III} = m C_v \ln \frac{T_b}{T_i}$$

En cuanto a la evolución isobárica, por la EGI:

$$P = \frac{RT}{v} \quad (\text{R}) \quad \delta Q = m \frac{RT}{v} dv \quad (\text{R}) \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{mRT}{T} \frac{dv}{v} = mR \frac{dv}{v}$$

Por ello, la variación de entropía de la evolución isobárica es:

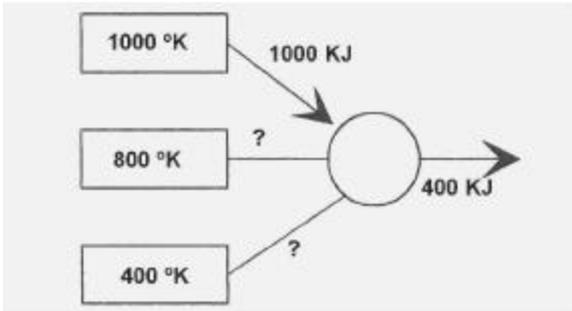
$$\Delta S_{IV} = mR \int_b^f \frac{dv}{v} = mR \ln \frac{v_f}{v_b}$$

Al ser la **III** una evolución a volumen constante, $v_b = v_i$.

Entonces:

$$S_f - S_i = m C_v \ln \frac{T_b}{T_i} + mR \ln \frac{v_f}{v_b} = 1 \text{Kg} \cdot 0.171 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}} \ln \frac{473}{273} + 1 \text{Kg} \cdot \frac{1.987}{29} \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol} \cdot ^\circ\text{C}} \ln \frac{1}{0.773} = 0.1116 \frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{C}}$$

Ejemplo 5.3 Cálculo de las condiciones operativas de una máquina reversible.



Una máquina térmica reversible opera cíclicamente tomando 1000 KJ de una fuente a 1000 °K, y realizando un trabajo de 400 KJ. También está en contacto con otras dos fuentes, cuyas temperaturas se conocen pero no la cantidad de calor intercambiado ni el sentido del flujo de calor, según se describe en el croquis.

Determinar:

- a) magnitud y sentido de las interacciones con las otras dos fuentes.
- b) variaciones de entropía originadas.

Solución

a) Considerando como sistema la máquina, por el Primer Principio se sabe que $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 400$, es decir, $Q = W$ (pues se trata de una máquina cíclica). Como $Q_1 = 1000$ KJ tenemos:

$$1000 \text{ KJ} + Q_2 + Q_3 = 400 \text{ KJ} \tag{1}$$

La máquina es reversible, luego por la ecuación (5-7) tenemos:

$$\frac{Q}{T} = \frac{1000}{1000} + \frac{Q_2}{800} + \frac{Q_3}{400} = 0 \tag{2}$$

De las ecuaciones (1) y (2) tenemos, resolviendo el sistema: $Q_2 = -400$ KJ y $Q_3 = -200$ KJ. El signo negativo nos indica que el sentido de flujo es hacia las fuentes, es decir, el calor sale del sistema.

b) Puesto que la máquina térmica funciona cíclicamente y en forma reversible, no genera entropía. Todo el aumento de entropía se debe al intercambio de calor. La variación de entropía del sistema debida a las fuentes será:

$$S_j = \left\{ \frac{\delta Q}{T} \right\}_j$$

Para la primera fuente:

$$S_1 = \left\{ \frac{\delta Q}{T} \right\}_1 = \frac{1000}{1000} = 1 \frac{\text{KJ}}{^\circ\text{K}}$$

Para la segunda fuente:

$$S_2 = \left\{ \frac{\delta Q}{T} \right\}_2 = \frac{400}{800} = 0.5 \frac{\text{KJ}}{^\circ\text{K}}$$

Por último para la tercera fuente:

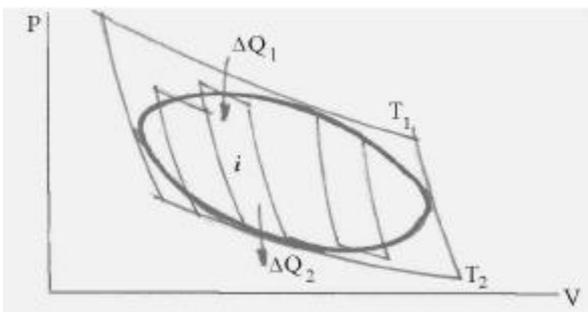
$$S_3 = \left\{ \frac{\delta Q}{T} \right\}_3 = \frac{200}{400} = 0.5 \frac{\text{KJ}}{^\circ\text{K}}$$

Para la totalidad del sistema, la variación de entropía es la suma de las variaciones de entropía de cada componente, de modo que: $S_s = S_1 + S_2 + S_3 = 1 + 0.5 + 0.5 = 0$

Este resultado no nos debe extrañar, puesto que se trata de una máquina cíclica reversible.

5.9.2 Entropía en procesos irreversibles

Sea un ciclo irreversible cualquiera. De forma totalmente análoga al caso de ciclos reversibles, lo descomponemos en una enorme cantidad de pequeños ciclos de Carnot, contruidos con las mismas características que antes.



Considerando un ciclo i cualquiera, tenemos que, por ser un ciclo irreversible en el que existe transmisión de calor que se realiza irreversiblemente, su rendimiento será menor que el rendimiento del ciclo de Carnot reversible. Identificando con el subíndice "C" al ciclo de Carnot y con el subíndice "CI" al ciclo irreversible, tenemos:

$$\eta_c > \eta_{ci}$$

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{y} \quad \eta_{ci} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \textcircled{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$\text{Operando : } 1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \textcircled{R} \frac{T_2}{T_1} > \frac{Q_2}{Q_1} \textcircled{R} \frac{T_2}{T_1} < \frac{Q_2}{Q_1} \textcircled{R} \frac{T_2}{T_1} \quad Q_1 < Q_2 \textcircled{R}$$

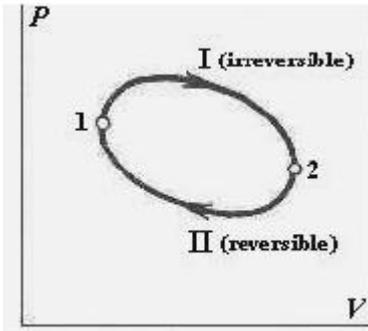
$$\textcircled{R} \frac{\Delta Q_1}{T_1} < \frac{\Delta Q_2}{T_2} \textcircled{R} \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} < 0 \quad (5-13)$$

(Aquí debemos hacer nuevamente la observación de que Q_2 es negativo e integra la suma con su signo propio). Extendiendo esto a la suma para todos los ciclos que integran el ciclo irreversible obtenemos:

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right\} < 0$$

Tomando límite de esta sumatoria para i tendiendo a infinito tenemos:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right\} = \oint \frac{\delta Q}{T} \textcircled{R} \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (5-14)$$



Si en el ciclo anterior efectuamos una división del mismo en dos trayectorias que denominaremos I y II, entre los puntos extremos 1 y 2, siendo la I irreversible y la II reversible, según el croquis, tenemos:

Por la ecuación anterior:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \textcircled{R} \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left\{ \frac{\delta Q}{T} \right\}_I + \int_2^1 \left\{ \frac{\delta Q}{T} \right\}_I < 0$$

Como el camino II es reversible, por las razones ya explicadas anteriormente es:

$$\int_2^1 \left\{ \frac{\delta Q}{T} \right\}_I = S_2 - S_1 \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \frac{\delta Q}{T} < dS \quad (\text{para una evolución reversible}) \quad (5-15)$$

En forma totalmente general plantearemos la siguiente relación:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (5-16)$$

Donde rige el signo igual si la transformación es reversible, y el signo mayor si no lo es. Esta relación se conoce tradicionalmente como la *desigualdad de Clausius*. En particular para sistemas adiabáticamente aislados, por ser $\delta Q = 0$ la relación anterior se escribe:

$$dS \geq 0 \quad (5-17)$$

5.9.3 Entropía e irreversibilidad. Entropía de sistemas aislados

Veamos la relación que existe entre la entropía y el grado de irreversibilidad del sistema. Para ello resulta más sencillo estudiar sistemas aislados. Como ya hemos afirmado anteriormente, la condición necesaria y suficiente para que un sistema experimente una evolución espontánea es que se encuentre en desequilibrio. Un sistema en equilibrio jamás evoluciona espontáneamente en ningún sentido. El grado de irreversibilidad que tenga la evolución depende de la magnitud del desequilibrio, es decir, de que la diferencia en la magnitud de la variable que impulsa la evolución sea mayor o menor. Si esta diferencia se hace tender a cero el grado de irreversibilidad tiende también a cero. En otras palabras, cuando la diferencia en la magnitud de la variable que impulsa la evolución es cero, el proceso es reversible. Veamos algunos ejemplos.

a) Transferencia de calor

Analicemos primero el proceso como flujo de calor espontáneo e irreversible. Sea una envoltura adiabática

que encierra a dos cuerpos en el vacío a dos temperaturas distintas T_1 y T_2 , siendo $T_1 > T_2$.
Existe en un instante un flujo de calor δQ desde el cuerpo 1 hacia el cuerpo 2.

La variación de entropía del cuerpo 1 es:

$$dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1}$$

La variación de entropía del cuerpo 2 es: $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$

La variación de entropía del sistema es la suma de las variaciones de entropía de cada uno de los cuerpos, puesto que el sistema sólo contiene a ambos cuerpos, es decir:

$$dS_{sist} = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \delta Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

$$= dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \delta Q \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

$$dS_{sist} > 0 \text{ porque } T_1 > T_2 \text{ y } \delta Q > 0$$

Además por ser las temperaturas absolutas son ambas positivas.

Ahora analicemos lo que sucede cuando el proceso se hace reversible. Para ello es necesario que el intercambio de calor sea impulsado por un gradiente infinitesimal de temperatura. Por lo tanto, obtendremos la variación de entropía calculando la misma expresión anterior cuando ambas temperaturas difieren en una cantidad diferencial. Es decir, si:

$$T_1 - T_2 = dT \quad \text{y} \quad T_2 = T_1 - dT$$

La variación de entropía del cuerpo 1 es: $dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1}$

La variación de entropía del cuerpo 2 es: $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_1 - dT}$

Por lo tanto: $dS_{sist} = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1 - dT} \right) = \delta Q \left(\frac{T_1 - dT - T_1}{T_1(T_1 - dT)} \right) = \delta Q \left(\frac{-dT}{T_1(T_1 - dT)} \right)$

$$= -\delta Q \frac{dT}{T_1(T_1 - dT)}$$

$$= -\delta Q \frac{dT}{T_1^2} \left(1 + \frac{dT}{T_1} + \dots \right)$$

$$= -\delta Q \frac{dT}{T_1^2} \left(1 + \frac{dT}{T_1} \right)$$

$$= -\delta Q \frac{dT}{T_1^2} - \delta Q \frac{dT^2}{T_1^3}$$

$$= -\delta Q \frac{dT}{T_1^2}$$

$$1) \int_{T_i}^{T_i + dT} \frac{dT}{T}$$

En consecuencia la variación de entropía del proceso reversible será:

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

Esto es muy importante. Nos enseña que la variación de entropía se puede usar para medir el grado de irreversibilidad, ya que cuanto mayor sea este mayor será el aumento de entropía que tiene el proceso.

b) Mezcla de gases

Supongamos tener un recipiente dividido por un tabique en dos recintos. El recipiente está aislado, y en una de las dos divisiones tengo nitrógeno a una cierta presión y temperatura, mientras la otra contiene oxígeno en las mismas condiciones. En un momento se elimina la separación y las moléculas de nitrógeno y oxígeno empiezan a mezclarse por difusión. Es un proceso espontáneo inducido por el movimiento browniano (esto es, al azar) de las moléculas, y por lo tanto irreversible. Por lo tanto es $dS_{sist} > 0$.

¿Es remotamente concebible que las moléculas se reagrupen en forma espontánea en dos clases, es decir, inviertan su tendencia a mezclarse?. Si, es imaginable que en un momento dado coincidan todas las moléculas de oxígeno en dirigirse hacia la izquierda y todas las de nitrógeno tomen en ese mismo instante hacia la derecha. La probabilidad de que esto ocurra es, no obstante, no nula pero muy pequeña. Para dar una idea de magnitud, si tenemos un mol de gas, la probabilidad de que en un instante todas las moléculas se agrupen espontáneamente en la mitad derecha del recinto es:

$$P = \frac{1}{2^N} \quad 23$$

Esto por supuesto no implica certidumbre. Cuando hablamos de probabilidades es imposible hablar de certidumbre, ya que ambos conceptos son antagónicos. Pero podemos afirmar que cuando se manejan grandes números la probabilidad tiende a convertirse en certidumbre a medida que la cantidad crece. Por ejemplo, si se lanza una moneda la probabilidad de sacar cara o cruz es de 50% en cada lanzamiento. Si hago pocos lanzamientos, se puede dar una serie de caras o cruces seguidas. Un observador casual, ignorante de las leyes matemáticas que gobiernan estos fenómenos, podría deducir que la moneda cae siempre cara, pero en el largo plazo las series de caras y cruces se equilibran mutuamente.

Esta afirmación tiene una sólida base en la observación experimental. Si tenemos dudas, son incontables las personas que pueden atestiguar que la probabilidad pequeñísima de que las moléculas de aire se agrupen espontáneamente en una mitad de una habitación es casi una certeza. Nadie ha muerto asfixiado porque el aire de un cuarto se haya acumulado en una parte del mismo.

c) Entropía y desorden

Examinando los procesos espontáneos (y en consecuencia, irreversibles) observamos que en todos ellos hay presente un estado ordenado previo al proceso, que se ve acompañado por un aumento del desorden. Entendemos por "orden" la condición en la que resulta más fácil distinguir una estructura diferenciada; por ejemplo cuando tenemos un mazo de cartas en el que las cartas superiores tienen menor valor que las infe-

riores decimos que está “ordenado”, y si no es posible distinguir ninguna pauta (sea por simple observación o aplicando pruebas estadísticas) decimos que hay “desorden”.

En el caso de la transferencia de calor tenemos una distribución de temperaturas previas al flujo de calor que se caracteriza por su desigualdad, es decir, hay puntos o zonas en las que la temperatura es mayor, y hay otros puntos o zonas en las que es menor. La temperatura disminuye en las zonas más calientes a medida que progresa la transferencia, y aumenta en las zonas más frías hasta culminar en un estado de igualdad absoluta de temperaturas. En el momento en que cesa el flujo de energía ha finalizado la transferencia de calor. Aumenta la igualdad y disminuye el orden, o aumenta el desorden. En estas circunstancias se tienen las mismas temperaturas en todo el sistema. Es decir, el proceso se inicia como consecuencia de una diferencia de potencial (distinto nivel energético en distintas zonas) y termina con un sistema equipotencial en todas sus zonas, donde la energía se reparte uniformemente. En otras palabras, se progresa desde el orden hacia el desorden. Este proceso transcurre en el tiempo, de modo que la entropía (que de alguna manera mide el desorden) aumenta con el tiempo.

El proceso de difusión también ocurre con transición desde un estado de orden (moléculas de una clase en un lado, moléculas de otra clase en el otro) hacia uno de desorden (moléculas de ambas clases en ambos lados).

En una reacción química (por ejemplo la combustión) ocurre lo mismo. Moléculas de distintas clases se combinan en forma irreversible desde niveles de alto contenido de energía dando productos de menor contenido de energía, a menudo con liberación de energía de enlace que se disipa irreversiblemente. En este caso la energía tiende a repartirse uniformemente. Las reacciones nucleares siguen un esquema análogo. En todos los casos en que un sistema experimenta una evolución irreversible, se verifica que pasa de un estado ordenado a otro más desordenado, que se caracteriza por una mayor uniformidad.

Todos estos procesos ocurren con aumento de entropía, que podemos conectar con el aumento del grado de desorden, y con la disminución de la *disponibilidad* de la energía. Ya hemos comentado este concepto. Ver el Apéndice al final del capítulo 3 donde se relaciona el aumento de entropía con el de desorden.

Con esto queremos decir lo siguiente. Cuando hay un proceso irreversible como por ejemplo el flujo de calor, una vez que este ha finalizado y se igualan las temperaturas ha desaparecido la capacidad de realizar trabajo mecánico a partir de la energía porque, como ya explicamos anteriormente, este solo es posible cuando hay flujo de energía entre dos fuentes a distinto potencial. Aunque la energía sigue siendo la misma porque no se ha destruido, lo que sí se ha destruido es su capacidad de realizar trabajo, ahora es inutilizable.

d) Entropía del universo

Supongamos tener un sistema en el que ocurre un proceso reversible. Para el sistema, por lo tanto:

$$\Delta S_{sist} > 0.$$

Dijimos antes que en el medio ambiente siempre ocurren procesos irreversibles, esto es inevitable. Por lo tanto: $S_{medio\ ambiente} > 0$.

Sumando ambas inecuaciones: $S_{sist} + S_{medio\ ambiente} > 0$.

El conjunto formado por el sistema y el medio ambiente constituye el universo, porque el medio ambiente es todo lo externo al sistema. El universo es por definición todo lo que existe, por lo tanto es un sistema aislado porque no puede existir nada fuera del mismo, en consecuencia:

$$\boxed{\Delta S_{universo} > 0} \quad (5-18)$$

El aumento de entropía del universo a menudo se llama *generación de entropía*. Volveremos sobre esto más adelante en el apartado 5.13.

Por regla general, los procesos irreversibles se suelen clasificar en tres categorías.

1. Procesos que presentan irreversibilidad mecánica.
2. Procesos que presentan irreversibilidad térmica.
3. Procesos que presentan irreversibilidad química.

Procesos que presentan irreversibilidad mecánica

Los procesos de la primera clase se caracterizan porque experimentan transformaciones de naturaleza mecánica pura. Se pueden dividir en dos tipos según que la causa de la irreversibilidad sea externa o interna. Los que tienen irreversibilidad mecánica externa convierten trabajo mecánico en calor, sonido o vibración. Esta energía puede quedar en el sistema o disiparse hacia el medio, generalmente esto último. Resulta imposible retraer al sistema a su condición original en forma reversible. Ejemplos de este tipo de procesos son: la agitación de un fluido, la detención de un líquido en rotación, la deformación inelástica de un sólido, el paso de electricidad a través de cualquier medio y el fenómeno de histéresis magnética.

Los procesos que tienen irreversibilidad mecánica interna convierten energía interna en trabajo mecánico en forma irreversible o la disipan en forma irreversible. Ejemplos de este tipo de procesos son: un gas ideal que se expande en el vacío, un gas que experimenta una expansión estrangulada, el chasquido de un látigo o una cuerda tensa o de un alambre estirado que se corta, y la rotura de una película de líquido.

Procesos que presentan irreversibilidad térmica

Los procesos que presentan irreversibilidad térmica son aquellos que involucran intercambio de calor con gradientes finitos de temperatura. Ya sea que el sistema experimente cambios en su temperatura como consecuencia del proceso o que ésta permanezca invariable, todos los procesos que involucran intercambio de calor son irreversibles.

Procesos que presentan irreversibilidad química

Son aquellos en los que el sistema experimenta un cambio de composición aunque no haya reacción química. Por supuesto, también involucran los sistemas que experimentan una reacción química. Son ejemplos de procesos con irreversibilidad química la difusión mutua de dos fluidos distintos (ver b, mezcla de gases mas arriba), la mezcla de dos líquidos distintos, la solidificación de un líquido sobre enfriado, la condensación de un vapor sobresaturado, la cristalización de un sólido en una solución sobresaturada, la disolución de un sólido en un solvente, la ósmosis y todas las reacciones químicas.

El hecho de que el Segundo Principio de la Termodinámica se ocupe de los procesos irreversibles, que siempre progresan en el sentido del aumento de entropía del universo y casi siempre en el sentido del aumento de su propio nivel de entropía, nos proporciona la principal justificación de la necesidad del Segundo Principio. El Primer Principio no dice nada sobre el *sentido* de una evolución. Se necesita pues el Segundo Principio que establece un sentido de avance de las evoluciones reales, que siempre ocurren en forma irreversible, y con aumento de la entropía del universo.

5.10 Pérdida de capacidad de realizar trabajo

La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema es una consecuencia directa del Segundo Principio de la Termodinámica. Se manifiesta cuando el sistema sufre una evolución irreversible, y se mide por el aumento de entropía del sistema. De esto se deducen las siguientes conclusiones.

1. La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema es cero si la evolución que experimenta el sistema es reversible.
2. La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema que experimenta una evolución irreversible se debe al aumento de entropía del sistema.

La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un proceso se denomina degradación de la energía y ocurre cuando el proceso sufre una evolución irreversible. De esto se deduce que cuando la evolución es reversible el trabajo realizado por el sistema es el *máximo* posible.

Este valor depende en cada caso del sistema y del tipo de evolución que experimenta. Por ejemplo, si el sistema no realiza trabajo sino que lo consume, como en el caso de un compresor, lo que nos interesa es el trabajo mínimo consumido. En el caso del intercambio de calor, donde no se produce ni se consume trabajo, interesa la capacidad potencial de producir trabajo del calor intercambiado.

Para poder tener las condiciones de referencia normalizadas en todas las distintas evoluciones posibles que puede experimentar un sistema, siempre tomaremos el trabajo máximo con respecto a las condiciones ambientales. Esto parece bastante razonable, puesto que sea cual fuere el sistema y sin importar en qué condiciones se encuentra o con qué condiciones se producen sus interacciones, en definitiva el sistema siempre estará en un medio ambiente cuyas condiciones son conocidas, de modo que resulta más fácil tomar como referencia el medio ambiente. Supongamos tener una turbina. La turbina descarga vapor en el condensador de vapor, pero este a su vez toma agua del medio ambiente, de modo que en definitiva el intercambio de calor se hace con el medio ambiente *por intermedio* del condensador.

La pérdida de capacidad de realizar trabajo se puede evaluar con la siguiente ecuación.

$$W_{nu} = T_0 S \quad (5-19)$$

Esta se conoce como ecuación de Gouy-Stodola, en honor del físico suizo M. Gouy que la propuso en 1889 y del ingeniero checo Stodola que la usó posteriormente en la práctica. El significado de los símbolos usados es: W_{nu} = trabajo no utilizable o pérdida de capacidad de realizar trabajo; T_0 = temperatura del medio; S = aumento de entropía del sistema.

Como la capacidad de realizar trabajo es máxima cuando la evolución es reversible (no hay aumento de entropía del sistema) es fácil medir el trabajo *máximo* que puede hacer un sistema contra el medio ambiente cuando es capaz de realizar trabajo, o *mínimo* cuando lo consume. Analicemos unos cuantos casos sencillos.

Ejemplo 5.4 Cálculo de la pérdida de capacidad de realizar trabajo de un cuerpo muy caliente.

Un molde de acero cuyo calor específico es $C_p = 0.12 \text{ BTU}/(\text{Lb } ^\circ\text{F})$ y pesa 75 Lb se temple en aceite, enfriándose bruscamente desde su temperatura original de 800 °F. La masa de aceite que se encuentra a

temperatura atmosférica (70 °F) es de 300 Lb y su calor específico es $C_p = 0.6 \text{ BTU}/(\text{Lb } ^\circ\text{F})$. ¿Cuál es el cambio de entropía del molde, del aceite y del conjunto?. ¿Cuál es la pérdida de capacidad de realizar trabajo de la energía térmica que intercambia con el medio?.

Solución

Puesto que no sabemos cuanto vale la temperatura final del sistema, hay que calcularla mediante un balance de energía. Sea t dicha temperatura; el calor entregado por el molde al aceite es: $Q = 75 \cdot 0.12(800 - t)$ Como este calor es absorbido por el aceite, es: $75 \cdot 0.12(800 - t) = 300 \cdot 0.6(t - 70)$.

$$4t = \frac{75 \cdot 0.12 \cdot 800 + 300 \cdot 0.6 \cdot 70}{300 \cdot 0.6 + 75 \cdot 0.12} = 104.8 \text{ } ^\circ\text{F}$$

- a) El cambio de entropía del molde se calcula de la ecuación (5-12), asumiendo que es un proceso reversible:

$$S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = m \int \frac{C_p dT}{T} = mC_p \int \frac{dT}{T} = mC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 75 \cdot 0.12 \cdot \ln \frac{104.8 + 460}{800 + 460} = 7.22 \frac{\text{BTU}}{^\circ\text{F}}$$

- b) El cambio de entropía del aceite se calcula del mismo modo:

$$\Delta S_2 = 300 \cdot 0.6 \ln \frac{104.8 + 460}{70 + 460} = 11.45 \frac{\text{BTU}}{^\circ\text{F}}$$

- c) El cambio de entropía del sistema es por supuesto la suma de ambos:

$$\Delta S_S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 11.45 + 7.22 = 18.67 \frac{\text{BTU}}{^\circ\text{F}}$$

- d) La pérdida de capacidad de realizar trabajo de la energía del sistema se puede calcular de la siguiente ecuación referida a la temperatura del medio ambiente:

$$W_{\text{perd}} = T(\Delta S_S) = (70 + 460)18.67 = 9240 \text{ BTU}$$

Esta energía ya no se puede usar para generar trabajo contra el medio porque se ha empleado en calentar el aceite, modificar la estructura cristalina del molde (ese es justamente el objetivo del proceso de templado) y otros cambios irreversibles que ocurrieron durante el proceso.

En el caso de sistemas abiertos, el aumento de entropía del sistema S se calcula como sigue.

$S = \underbrace{S_s}_{\substack{\text{corrientes} \\ \text{que salen}}} + \underbrace{S_e}_{\substack{\text{corrientes} \\ \text{que entran}}}$
--

5.10.1 Compresión de gases

Supongamos tener un compresor. Sean P_i y P_f las presiones inicial y final. Sea T_0 la temperatura del medio. El trabajo mínimo consumido será el que requiere una evolución isotérmica, como ya se dedujo en el apartado 4.1.3 del capítulo 4.

$$W_{\text{mín}} = nRT_i \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Este valor corresponde a una evolución isotérmica realizada a la temperatura de entrada al compresor. Es el trabajo mínimo que se debe gastar para comprimir n moles del gas desde la presión inicial P_i hasta la final P_f mediante una evolución reversible isotérmica en forma isentrópica. En una evolución real el compresor no es isentrópico sino politrópico. De hecho, no existe ninguna evolución isotérmica isentrópica, eso es imposible. Siempre hay un aumento de entropía S del gas o vapor que se comprime, y la pérdida de capacidad de realizar trabajo es de acuerdo a la ecuación de Gouy-Stodola:

$$\Delta W_{\text{nu}} = T_0 \Delta S$$

En consecuencia, el trabajo requerido por el compresor en condiciones reales (irreversibles) es la suma de ambos términos.

$$W_{\text{real}} = nRT_i \ln \frac{P_f}{P_i} + T_0 S$$

¿Qué conclusiones prácticas podemos extraer de esto?. De la última ecuación deducimos que el trabajo consumido por el compresor aumenta proporcionalmente a la relación de compresión P_f/P_i . También aumenta con el aumento de entropía, y es mínimo cuando la evolución es isotérmica. Por lo tanto nos conviene tratar de acercarnos lo mas posible a la evolución isotérmica. Ya habíamos llegado a esta misma conclusión en el apartado 4.2.4 del capítulo 4, donde se estudió la compresión en varias etapas. Ahora la con-

firmamos desde otro punto de vista. En cuanto a la variación de entropía, como se trata de un proceso de flujo se debe calcular como la diferencia entre la entropía del gas en las condiciones de salida menos la entropía en las condiciones de entrada, como ya explicamos.

5.10.2 Intercambio de calor

El trabajo máximo que puede realizar un sistema que experimenta intercambio de calor reversiblemente se puede deducir a partir del ciclo de Carnot, que es un ciclo reversible por definición. Supongamos una máquina de Carnot que opera entre las temperaturas extremas T y T_0 , siendo T_0 la temperatura del medio ambiente. Produce un trabajo $W_{m\acute{a}x}$ intercambiando calor Q con la fuente cálida. El rendimiento del ciclo es:

$$\eta = \frac{W_{m\acute{a}x}}{Q} = \frac{T - T_0}{T} \quad \text{Ⓡ} \quad W_{m\acute{a}x} = Q \frac{T - T_0}{T} \quad (5-20)$$

En cuanto a la pérdida de capacidad de realizar trabajo se puede obtener de la ecuación de Gouy-Stodola. Ya hemos obtenido en el apartado 5.9.3 la variación de entropía de un sistema que experimenta intercambio de calor entre dos temperaturas T_1 y T_2 donde T_1 simbolizaba a la mayor temperatura y T_2 simbolizaba a la menor. En este caso T_1 es T y T_2 es T_0 , de modo que obtenemos:

$$\Delta S = Q \left\{ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right\}$$

Por lo tanto, aplicando la ecuación de Gouy-Stodola obtenemos la pérdida de capacidad de realizar trabajo:

$$\Delta W_{nu} = T_0 \Delta S = T_0 Q \left\{ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right\}$$

Si el intercambio de calor se produce entre dos fuentes a temperaturas T_f y T_c donde T_f es la temperatura de la fuente fría y T_c es la temperatura de la fuente cálida la pérdida de capacidad de realizar trabajo es:

$$\Delta W_{nu} = T_0 \Delta S = T_0 Q \left\{ \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right\}$$

$$\Delta W_{nu} = T_0 Q \frac{T_c - T_f}{T_c T_f} = T_0 Q \frac{\Delta T}{T_c T_f} \quad (5-21)$$

Esta ecuación tiene una gran utilidad práctica porque nos indica que cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas ΔT tanto mayor será la pérdida de capacidad de realizar trabajo de esa energía. Es decir, la "degradación" de la energía aumenta con la diferencia de temperaturas. En la práctica, la mayor diferencia de temperaturas siempre se da en el intercambio de calor entre llamas y fluidos. Esto significa que la pérdida de capacidad de realizar trabajo de la energía que se transfiere en calderas y hornos de alta temperatura es muchísimo mayor que si se hiciese la misma transferencia con menor diferencia de temperatura.

Ejemplo 5.5 Cálculo de la pérdida de capacidad de realizar trabajo de un horno.

Para tener una idea de la magnitud de la pérdida de capacidad de realizar trabajo que genera la irreversibilidad del intercambio de calor en un horno, supongamos que tenemos un fluido que entra a la temperatura atmosférica de 27 °C a un horno cuya temperatura de llama es 2500 °C.

Solución

De la ecuación anterior tenemos

$$\Delta W_{nu} = T_0 Q \frac{T_c - T_0}{T_c T_0} \quad \text{Ⓡ} \quad \frac{\Delta W_{nu}}{Q} = T_0 \frac{T_c - T_0}{T_c T_0} = 300 \frac{2773 - 300}{2773 \cdot 300} = 0.89$$

Esto significa en términos relativos que prácticamente el 90% de la energía que se intercambia como calor pierde capacidad de producir trabajo debido a la irreversibilidad del proceso. Es una proporción enorme.

5.10.3 Mezcla irreversible de fluidos

Los fluidos que se mezclan irreversiblemente pierden capacidad de realizar trabajo porque todos los fenómenos irreversibles ocurren con aumento de entropía. Se puede demostrar que la pérdida de capacidad de realizar trabajo en la mezcla irreversible de fluidos viene dada por la siguiente expresión.

$$\Delta W_{nu} = nR T_0 [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \quad (5-22)$$

x_1 es la fracción molar del fluido 1 en la mezcla y x_2 es la fracción molar del fluido 2 en la mezcla que resulta.

Ejemplo 5.6 Cálculo de la pérdida de capacidad de realizar trabajo de una mezcla.

En una unidad de reforma de nafta se deben mezclar 2800 moles de alimentación con 6000 moles de vapor de agua. Ambas corrientes se encuentran a 1200 °R. Encontrar el trabajo no utilizable o pérdida de capacidad de realizar trabajo producida por la mezcla.

Solución

De la ecuación (5-22) tenemos:

$$W_{\text{mu}} = nRT_0 [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] = 2 \cdot 1200 \left[2800 \cdot \ln\left(\frac{2800}{8800}\right) + 6000 \cdot \ln\left(\frac{6000}{8800}\right) \right] =$$

$$= 13000 \frac{\text{BTU}}{\text{hora}} \approx 3900 \text{ KW}$$

5.10.4 Ciclos frigoríficos

Los ciclos frigoríficos se pueden analizar por comparación con el ciclo reversible de Carnot operando como máquina frigorífica. En este caso, la temperatura T de la fuente fría es menor que la temperatura T_0 del medio ambiente. El rendimiento del ciclo de Carnot es:

$$\eta = \frac{W_{\text{mín}}}{Q} = \frac{T_0 - T}{T} \quad \textcircled{R} \quad W_{\text{mín}} = Q \frac{T_0 - T}{T} \quad (5-23)$$

El trabajo mínimo requerido es entonces una fracción del calor extraído. No es difícil ver que $W_{\text{mín}}$ es menor que Q . Como conclusión deducimos que cuanto mayor sea la diferencia $(T_0 - T)$ tanto mayor será el trabajo requerido para producir el efecto frigorífico. Esto tiene sentido, porque cuanto más baja sea la temperatura de la cámara fría tanto más costosa debe ser la operación de la máquina frigorífica. Pero además hay un intercambio de calor, necesario para sacar el calor de la cámara fría. La ecuación (5-21) que rige la pérdida de capacidad de realizar trabajo debido a la irreversibilidad del intercambio de calor nos enseña que esta crece con la diferencia $(T_0 - T)$ lo que eleva mucho más aun el costo de esta operación. La refrigeración es una de las operaciones más costosas en la práctica.

5.10.5 Destilación

La operación de destilación es en esencia una operación de separación combinada con una de intercambio de calor. En tal sentido la separación se puede considerar la operación inversa de la mezcla. Tal como vimos en el apartado 5.10.3 la ecuación (5-22) permite calcular la pérdida de capacidad de realizar trabajo de la mezcla. El trabajo mínimo requerido por el intercambio de calor es simplemente la diferencia de capacidad de realizar trabajo del calor suministrado al hervidor menos la capacidad de realizar trabajo del calor extraído en el condensador. Si Q' representa el calor intercambiado por mol de mezcla separada y T_0 es la temperatura del medio ambiente tenemos:

$$W_{\text{mín}} = Q'T_0 \left[\frac{1}{T_{\text{condensador}}} - \frac{1}{T_{\text{hervidor}}} \right] \quad (5-24)$$

El rendimiento del sistema de destilación se obtiene dividiendo la pérdida de capacidad de realizar trabajo que se produce en la separación por el trabajo mínimo requerido en el intercambio de calor.

$$\eta = \frac{nRT_0 [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)]}{Q'T_0 \left[\frac{1}{T_{\text{condensador}}} - \frac{1}{T_{\text{hervidor}}} \right]} \quad (5-25)$$

Ejemplo 5.7 Cálculo del rendimiento de una destilación.

Calcular el rendimiento de la separación por destilación en un sistema donde las fracciones molares del componente 1 son: a) 0.5, b) 0.1 y c) 0.01. Se sabe que el rendimiento para el caso a) es 0.67.

Solución

Puesto que: $x_1 + x_2 = 1 \quad \textcircled{R} \quad x_2 = 1 - x_1$

Tomando la ecuación (5-25) tenemos:

$$\eta = \frac{nRT_0 [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)]}{Q'I_0 \left[\frac{1}{T_{\text{condensador}}} - \frac{1}{T_{\text{hervidor}}} \right]} = \frac{nRT_0 [x_1 \ln(x_1) + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)]}{Q'I_0 \left[\frac{1}{T_{\text{condensador}}} - \frac{1}{T_{\text{hervidor}}} \right]} = 0.67 \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \frac{Q: T_0 \left[\frac{1}{T_{\text{condensador}}} - \frac{1}{T_{\text{hervidor}}} \right]}{nRT_0} = \frac{x_1 \ln(x_1) + (1-x_1) \ln(1-x_1)}{0.67} = \frac{0.5 \ln(0.5) + 0.5 \ln(0.5)}{0.67} = 1.0345$$

$$\text{Por lo tanto para el caso b): } \eta = \frac{x_1 \ln(x_1) + (1-x_1) \ln(1-x_1)}{1.0345} = \frac{0.1 \ln(0.1) + 0.9 \ln(0.9)}{1.0345} = 0.31$$

$$\text{Y para el caso c): } \eta = \frac{x_1 \ln(x_1) + (1-x_1) \ln(1-x_1)}{1.0345} = \frac{0.01 \ln(0.01) + 0.99 \ln(0.99)}{1.0345} = 0.05$$

¿Qué conclusiones prácticas podemos extraer del ejemplo que acabamos de ver? La conclusión más importante es el hecho de que el rendimiento de la destilación depende de las concentraciones de los componentes y de la diferencia de temperaturas extremas, es decir, temperaturas del condensador y del hervidor. Analizando los resultados del ejemplo notamos que el rendimiento para una mezcla equimolecular es bastante bueno pero decae rápidamente, siendo cada vez menor a medida que la proporción de uno de los componentes se hace mayor que la otra. Esto nos indica que separar por destilación una mezcla en la que un componente se encuentra presente en muy poca cantidad es muy caro porque el rendimiento es bajo. O dicho en otras palabras la purificación de una sustancia para eliminar vestigios de otra es muy cara.

Es interesante notar que la pérdida de capacidad de realizar trabajo de *todas* las operaciones de separación viene dada por la ecuación (5-22). Por ejemplo es la misma para una destilación que para una cristalización fraccionada. Entonces surge naturalmente la pregunta siguiente. ¿Porqué es tan común encontrar operaciones de destilación y tan raro encontrar operaciones de cristalización fraccionada?. Otra pregunta corta con respuesta larga y complicada. En primer lugar debemos distinguir entre la cristalización desde una solución y la cristalización por enfriamiento de un sólido fundido. La primera aprovecha las distintas solubilidades de dos sustancias distintas en el mismo solvente y la segunda utiliza los diferentes puntos de fusión de sustancias distintas. La causa por la que no se ven muy a menudo operaciones de cristalización desde una solución es que no es fácil encontrar un solvente que se pueda obtener con la suficiente pureza como para no introducir sustancias extrañas y al mismo tiempo sea barato. El único que cumple las dos condiciones es el agua, pero entonces hay infinidad de sustancias que no son solubles en agua. En cuanto a la cristalización por fusión el problema es la diferencia entre las temperaturas de solidificación y de fusión, que crea zonas de superposición en las que no hay una buena separación. Además, muchas sustancias forman mezclas eutécticas. Las mezclas eutécticas son muy difíciles de separar.

5.10.6 Fluidos contenidos en reservorios a presión

En este caso nos interesa estimar la energía *disponible* acumulada en un reservorio que contiene un fluido a presión. Si el fluido es sólo un líquido, sin absolutamente nada de gas, por lo general no resulta técnicamente razonable someterlo a presión elevada porque sería económicamente irracional debido al elevado costo del recipiente. Para soportar la energía elástica almacenada en el líquido, que es prácticamente incompresible, este debería ser muy robusto. En consecuencia, salvo en casos muy excepcionales este valor será muy pequeño para los líquidos. Cuando se debe almacenar energía en un sistema accionado por líquidos, como sucede en los circuitos hidráulicos, se usa un recipiente que contiene gas, a menudo separado del líquido por una membrana elástica para que no se disuelva en el líquido, de modo que el fluido que acumula energía elástica no es el líquido sino el gas. Por lo tanto analizaremos solamente el caso de un gas. Suponiendo comportamiento ideal, el trabajo máximo que puede producir un gas contenido en un recipiente a una presión P_2 contra la presión atmosférica P_1 se puede calcular asumiendo que éste sufre una expansión adiabática reversible, es decir isentrópica. Como la energía liberada será igual a la consumida en la compresión, podemos usar la ecuación (4-10') deducida en el apartado 4.1.4 del capítulo 4.

$$W_{\text{máx}} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] \quad (4-10')$$

Esta ecuación proporciona el trabajo teórico máximo obtenible por expansión adiabática reversible del gas desde la presión inicial P_2 hasta la final P_1 que puede ser la presión atmosférica o cualquier valor hasta el cual se expande el gas.

Un reservorio a presión constituye un riesgo potencial por la posibilidad de liberación súbita de la energía contenida, por ejemplo si se produce la rotura del recipiente. Si el valor calculado mediante la ecuación (4-10') excede a 2 KJ (o su equivalente en capacidad explosiva, que es 4.6 gramos de TNT) se deben tomar precauciones de seguridad. Estas incluyen pero no agotan las siguientes medidas: instalación de válvulas de alivio de presión y discos de ruptura, de señales de peligro y restricciones al paso y al tránsito de vehícu-

los que puedan impactar y dañar al recipiente. Las normas ASME requieren que todo recipiente sometido a una presión manométrica superior a 15 psig debe tener instalada al menos una válvula de alivio y seguridad. Las calderas están sometidas a un conjunto de reglas especiales, mucho más rigurosas.

5.10.7 Motores térmicos

Se denomina *motores* a las máquinas que pueden producir trabajo mecánico. Esta denominación incluye entonces a cualquier máquina capaz de producir trabajo mecánico independientemente de su principio de funcionamiento, es decir que no hace distinción entre sistemas que operan con combustibles químicos, nucleares, o cualquier otra fuente de energía: eléctrica, magnética, o incluso muscular. No obstante, en un sentido más restringido se suele aplicar el término *motor térmico* a los motores que operan tomando energía térmica de una fuente a temperatura mayor que la ambiente. En este sentido, podemos distinguir dos tipos de motor térmico: los que operan por combustión *externa* y los que funcionan por combustión *interna*. Los motores de combustión externa tienen contacto con la fuente que está ubicada en un espacio separado del motor por medio de un elemento conductor del calor. Por ejemplo una caldera que produce vapor de agua para mover un motor de émbolo, como sucede en las locomotoras a vapor, toma energía térmica del horno de la caldera a través de la pared de los tubos. Ese vapor se conduce al motor y allí produce trabajo mecánico de modo que es un motor de combustión externa. El motor de gasolina en cambio es un motor de combustión interna porque la combustión se produce en el interior del pistón que produce trabajo mecánico. El trabajo máximo que puede realizar un motor térmico se deduce a partir del ciclo de Carnot, que es un ciclo reversible que puede operar como motor o como máquina frigorífica. Si una máquina de Carnot opera como motor entre las temperaturas extremas T y T_0 , siendo T_0 la temperatura del medio ambiente, produce un trabajo $W_{máx}$. Sabemos que cualquier motor real tendrá un rendimiento menor, de modo que produce un trabajo también menor para la misma cantidad de calor consumido Q . De la ecuación (5-20) se deduce:

$$W_{máx} = Q \frac{T - T_0}{T}$$

En esta ecuación la temperatura T representa la temperatura de la fuente cálida. De la misma relación se deduce que puesto que T_0 permanece constante, para la misma cantidad de calor consumido Q el trabajo máximo depende del valor de T .

Supongamos que comparamos dos motores, digamos uno de nafta y uno de otra clase que alcanza una temperatura mayor en la combustión. Ambos consumen la misma cantidad de combustible, y por lo tanto la misma cantidad de calor Q . De la relación anterior se deduce que el motor que alcanza mayor temperatura en la combustión produce mayor cantidad de trabajo mecánico para igual consumo de combustible, o lo que es lo mismo, tiene mayor rendimiento. Aunque no usan el mismo combustible, es el caso del motor de gasoil (ciclo Diesel) y del motor a nafta (ciclo Otto) donde el Diesel alcanza temperaturas mayores. Por esta razón se lo usa en los servicios más exigentes, que requieren una mayor eficiencia: camiones, locomotoras, barcos y otros servicios pesados. La obtención de mayores temperaturas máximas está directamente relacionada con la relación de compresión, es decir el cociente de presión máxima sobre presión mínima. En el ciclo Diesel la relación de compresión es mucho mayor que en el Otto.

5.11 Ecuación unificada del Primero y Segundo Principios

Ya hemos visto que para cualquier sistema se verifica:

$$dS \varepsilon \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Segundo principio}) \quad || \quad (\text{Primer principio}) \quad || \quad TdS \varepsilon dU + \delta W$$

Pero $\delta Q = dU + \delta W$ (Primer principio) ||

Desglosando δW en trabajo de expansión y trabajo distinto del de expansión tenemos:

$$TdS \varepsilon dU + \delta W_e + \delta W_o \quad (\text{Segundo principio}) \quad || \quad TdS \varepsilon dU + PdV + \delta W_o \quad \text{o también}$$

$$TdS \varepsilon dH \quad VdP + \delta W_o$$

$$\left. \begin{array}{l} TdS \varepsilon dU + PdV + \delta W_o \\ TdS \varepsilon dH \quad VdP + \delta W_o \end{array} \right\} \quad \text{Ecuación unificada de Primer y Segundo Principios} \quad (5-26)$$

En particular, si no hay trabajo distinto del de expansión:

$$\left. \begin{array}{l} TdS \varepsilon dU + PdV \\ TdS \varepsilon dH \quad VdP \end{array} \right\}$$

Asumiendo condición de **gas ideal** y **evolución reversible**:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad P = \frac{nRT}{V} \quad \text{y además} \quad dU = nC_v dT \quad \text{y} \quad dH = nC_p dT$$

$$TdS = nCv dT + nRlT \frac{dV}{V} = 0 \quad \textcircled{R} \quad dS = nCv \frac{dT}{T} + nRl \frac{dV}{V}$$

$$TdS = nCp dT - nRlT \frac{dP}{P} = 0 \quad \textcircled{R} \quad dS = nCp \frac{dT}{T} - nRl \frac{dP}{P}$$

Dividiendo por el número de moles:

$$ds = Cv \frac{dT}{T} + Rl \frac{dV}{V} \tag{5-27}$$

$$ds = Cp \frac{dT}{T} - Rl \frac{dP}{P} \tag{5-28}$$

Integrando:

$$\int ds = s_2' - s_1' = \int Cv \frac{dT}{T} + Rl \int \frac{dV}{V} \tag{5-29}$$

$$\int ds = s_2' - s_1' = \int Cp \frac{dT}{T} - Rl \int \frac{dP}{P} \tag{5-30}$$

Para integrar las anteriores, recordemos que:

$$Cp - Cv = Rl \quad \textcircled{R} \quad Cv = Cp - Rl \quad \text{y} \quad Cp = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Si Cp' y Cv' son constantes en un intervalo $(T_1, T_2)(P_1, P_2)$ pequeño las dos anteriores se integran:

$$s_2' - s_1' = Cv \ln \frac{T_2}{T_1} + Rl \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{5-31}$$

$$s_2' - s_1' = Cp \ln \frac{T_2}{T_1} - Rl \ln \frac{P_2}{P_1} \tag{5-32}$$

El aumento de entropía producido por un proceso de mezclado ideal se puede calcular a partir de las ecuaciones (5-31) y (5-32). Para ello es necesario deducir expresiones apropiadas que permitan calcular la entropía del sistema antes y después de producirse la mezcla. Resulta evidente que la entropía de un sistema en el que tiene lugar una mezcla ideal debe aumentar puesto que la mezcla es un proceso irreversible.



Imaginemos un sistema en el que hay dos gases ideales en estados distintos caracterizados por sus propiedades P - V - T , separados por un tabique removible. Se quita el tabique. El sistema experimenta una transformación en la que se igualan las condiciones P - V - T , y además se mezclan los gases.

Podemos representar el proceso por un croquis como el que vemos. La entropía del sistema después de la mezcla se puede calcular como el producto de la masa por la entropía específica (es decir, por unidad de masa) del sistema. En cambio la entropía del sistema antes de la mezcla será la suma de las entropías de los dos compartimientos. Podemos expresar estas relaciones de la siguiente manera.

La entropía del sistema antes de la mezcla es:

$$m \cdot s = m_1 \cdot s_1 + m_2 \cdot s_2 + m_3 \cdot s_3 + \dots + m_C \cdot s_C = \sum_{i=1}^C m_i \cdot s_i$$

Si diferenciamos esta expresión se obtiene:

$$m \cdot ds = m_1 \cdot ds_1 + m_2 \cdot ds_2 + m_3 \cdot ds_3 + \dots + m_C \cdot ds_C = \sum_{i=1}^C m_i \cdot ds_i$$

O, si se quiere expresar en una base molar:

$$n \cdot ds = n_1 \cdot ds_1 + n_2 \cdot ds_2 + n_3 \cdot ds_3 + \dots + n_C \cdot ds_C = \sum_{i=1}^C n_i \cdot ds_i$$

La variación de entropía de un componente i será, de acuerdo a la ecuación (5-28) la siguiente.

$$ds_i = C_{p_i} \frac{dT}{T} - R_i \frac{dP}{P} \quad (5-33)$$

También se puede evaluar a partir de la ecuación (5-27) de la siguiente forma.

$$ds_i = C_{v_i} \frac{dT}{T} + R_i \frac{dV}{V} \quad (5-34)$$

Integrando estas ecuaciones obtenemos la variación de entropía del sistema producida como consecuencia de la mezcla. La elección depende por supuesto de los datos disponibles. Si tenemos o podemos calcular con razonable exactitud el efecto de la mezcla sobre la temperatura y la presión usamos la primera, y si se dispone de datos sobre el efecto de la mezcla sobre la temperatura y el volumen se usa la segunda.

Ejemplo 5.8 Cálculo de los parámetros de una mezcla de gases.

Analicemos un proceso de mezclado ideal, espontáneo y por lo tanto irreversible. Un mol de O_2 a 30 psia (2 ata) y 60°F (16°C) está en un recipiente que se conecta con otro que contiene 2 moles de N_2 a 10 psia (0.68 ata) y 100 °F (38 °C). Se comunican ambos recintos mediante una válvula y se mezclan los gases. Determinar: a) temperatura y presión de equilibrio después de la mezcla; b) variación de entropía de cada gas y ΔS de la mezcla. Asumir que las condiciones son las mismas que en la experiencia de Joule-Kelvin.

Datos

$$C_{p'}_{O_2} = 7.115 \quad C_{p'}_{N_2} = 6.994 \quad C_{v'}_{O_2} = 5.02 \quad C_{v'}_{N_2} = 4.97$$

Solución

Debido a que el sistema está aislado $\Delta U = 0$. Llamando T a la temperatura final de la mezcla tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_{O_2} + \Delta U_{N_2} = n_{O_2} C_{v_{O_2}}(T - T_{O_2}) + n_{N_2} C_{v_{N_2}}(T - T_{N_2}) = 0 \\ &= 1 \cdot 5.02(T - 60) + 2 \cdot 4.97(T - 100) = 0 \quad \Rightarrow T = 86.5 \text{ °F} \end{aligned}$$

No conocemos el volumen del recinto, que es la suma de los volúmenes de cada gas. Lo calculamos.

$$\text{Para el } O_2 \quad V_{O_2} = \frac{n_{O_2} R T}{P} = \frac{1 \cdot 1545 \cdot 520}{30 - 144} = 186.2 \text{ pies}^3$$

$$\text{Para el } N_2 \quad V_{N_2} = \frac{n_{N_2} R T}{P} = \frac{2 \cdot 1545 \cdot 560}{10 - 144} = 1203 \text{ pies}^3$$

$$\text{Por lo tanto volumen del recinto} = V_{O_2} + V_{N_2} = 186.2 + 1203 = 1389.2 \text{ pies}^3$$

$$\text{En consecuencia: } P = \frac{N R T}{V} = \frac{3 \cdot 1545 \cdot (460 + 86.6)}{1389.2 \cdot 144} = 12.7 \text{ psia}$$

La variación de entropía para cada componente se obtiene de la ecuación (5-34).

$$\text{Para el } O_2 \quad \Delta S_{O_2} = n_{O_2} \left[C_{v_{O_2}} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right] = 5.02 \ln \frac{546.6}{520} + 1.987 \ln \frac{1389.2}{186.2} = 4.231 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}}$$

$$\text{Para el } N_2 \quad \Delta S_{N_2} = 2 \cdot 4.97 \ln \frac{546.6}{560} + 1.987 \ln \frac{1389.2}{1203} = 0.32 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}}$$

El aumento de entropía del sistema se obtiene de la suma de ambos ΔS :

$$\Delta S_{sist} = \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2} = 4.231 + 0.32 = 4.551 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}}$$

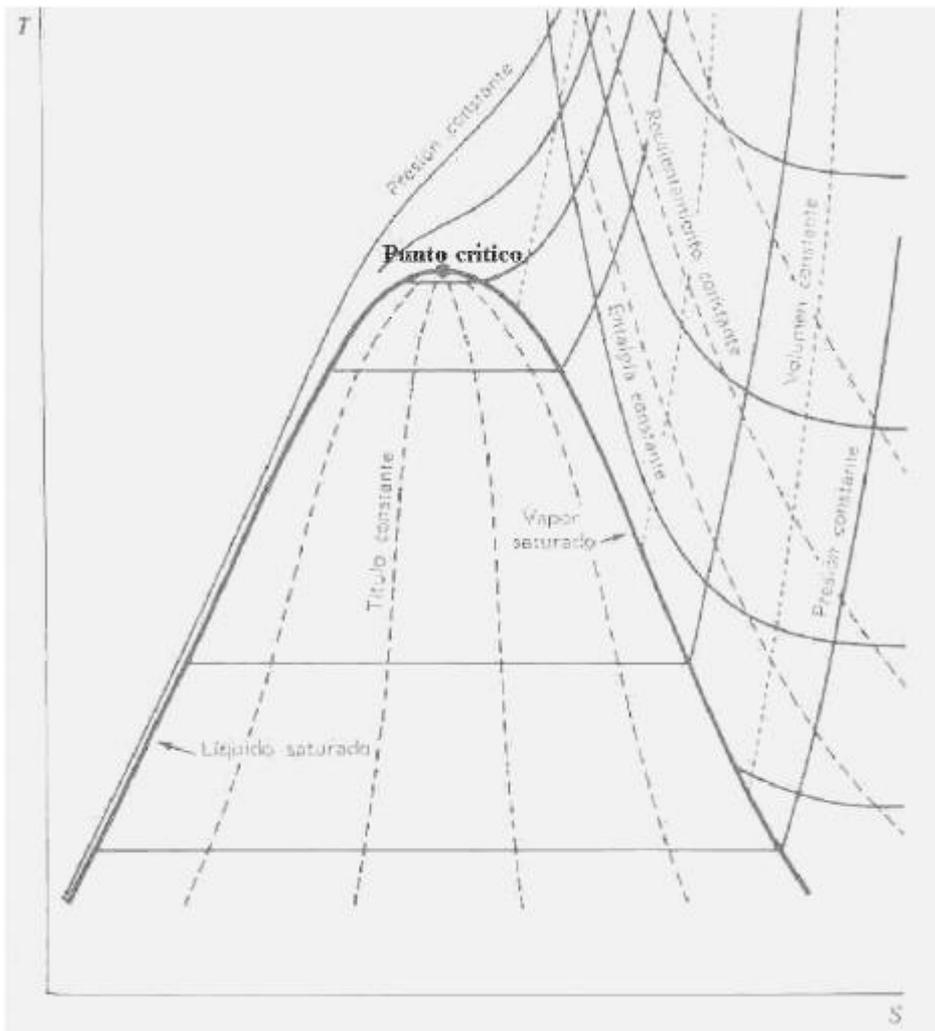
Nótese que el efecto del intercambio de calor es el que menos contribuye en este caso al aumento de entropía debido a que las temperaturas no son tan diferentes. Hay una fuerte expansión irreversible del O_2 que estaba comprimido y esta es la mayor contribución al aumento de entropía del sistema.

¿Qué conclusión podemos obtener de las ecuaciones (5-33) y (5-34)? La primera es de la forma $s = f(T, V)$ y la segunda de la forma $s = f(T, P)$. Recordemos de paso que ambas fueron deducidas asumiendo comportamiento ideal. En una palabra, la entropía de un gas ideal es función de la temperatura y la presión o de la temperatura y el volumen. Esta es una diferencia gigantesca con las propiedades entalpía y energía interna, que para un gas ideal sólo dependen de la temperatura. Esto es muy importante, porque implica que la entropía puede variar mucho con diferencias pequeñas de temperatura o aún en evoluciones isotérmicas si hay una gran variación de presión.

5.12 Diagramas entrópicos

Es posible medir la entropía de un sistema, puesto que la entropía es una propiedad de estado, pero los razonamientos y cálculos involucrados son bastante complejos y no los expondremos aquí. En la mayoría de los casos sólo interesan las variaciones de entropía que experimenta un sistema, que son independientes de los valores absolutos. Por eso las escalas de entropía de diagramas suelen establecerse asignando arbitrariamente el valor $S = 0$ a un estado de referencia, midiendo la variación de entropía que experimenta el sistema con respecto a dicho estado de referencia. De este modo se puede graficar la entropía en función de otros parámetros de estado. Existen dos diagramas entrópicos muy usados que son el $T-S$ y el $H-S$ o de Mollier. Si bien no es un diagrama entrópico, nos ocuparemos también del diagrama $P-H$, muy usado para cálculos de ingeniería. Siempre que sea posible, se debe recurrir a diagramas porque al estar basados en mediciones experimentales son más exactos que las estimaciones que, por más elaboradas que sean, siempre son sólo estimaciones. Los diagramas no son tan exactos como las tablas de propiedades de las cuales provienen pero tienen una virtud que las tablas no poseen: es más fácil ubicar los puntos que representan los estados sucesivos por los que atraviesa el sistema durante las evoluciones que experimenta. Ya hemos tratado algunos diagramas entrópicos en forma introductoria en el apartado 1.8.3 del capítulo 1. Aquí nos ocupamos de esta cuestión con más detalle.

5.12.1 Diagrama temperatura-entropía



Vamos a examinar el diagrama $T-S$. Todas las transformaciones se suponen ideales y reversibles; esta simplificación nos permite dar una imagen cualitativa que coincide a grandes rasgos bastante bien con el aspecto real de la gráfica.

Recordemos que este diagrama ya ha sido tratado en el apartado 1.8.3.1 del capítulo 1.

En esta gráfica se aprecia la zona de coexistencia de fases con un aspecto de campana similar al que ofrece la curva de Andrews en el diagrama $P-V$.

La curva de puntos de burbuja delimita la zona de líquido y la zona de coexistencia de fases. La curva de puntos de rocío separa la zona de coexistencia de fases de la zona de vapor.

Pasamos ahora a deducir la forma de las distintas curvas que se suelen encontrar en este diagrama.

a) Evolución a volumen constante.

$$\delta Q = C_v dT \quad \textcircled{R} \quad \frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} \quad \textcircled{R} \quad dS = C_v \frac{dT}{T} \quad \textcircled{R} \quad \int dS = \int_{T_0}^T C_v \frac{dT}{T}$$

Suponiendo C_v constante, es:

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} \quad \textcircled{R} \quad \ln \frac{T}{T_0} = \frac{S - S_0}{C_v} \quad \textcircled{R} \quad T = T_0 e^{\frac{S - S_0}{C_v}} \quad (5-35)$$

Como la función exponencial tiene concavidad hacia arriba esta es la forma que tienen las curvas isócoras fuera de la zona de coexistencia de fases. Dentro de ella, como coexisten vapor y líquido simultáneamente, la diferencia de los valores de C_V para ambos hace que las isócoras tengan una ligera concavidad hacia abajo.

b) Evolución a presión constante.

$$\delta Q = C_p dT \quad \text{Ⓡ} \quad \frac{\delta Q}{T} = C_p \frac{dT}{T} \quad \text{Ⓡ} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} \quad \text{Ⓡ} \quad dS = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T}$$

Suponiendo C_p constante, es:

$$S - S_0 = C_p \ln \frac{T}{T_0} \quad \text{Ⓡ} \quad \ln \frac{T}{T_0} = \frac{S - S_0}{C_p} \quad \text{Ⓡ} \quad T = T_0 e^{\frac{S - S_0}{C_p}} \quad (5-36)$$

En el interior de la zona de coexistencia de fases hay cambio de fase (paso de estado líquido a vapor y viceversa) por lo que, según se deduce de la regla de las fases, la presión debe permanecer constante. Fuera de ella, en cambio, la curva es exponencial.

c) Evolución isotérmica.

Viene representada por supuesto por una recta paralela al eje S . Las curvas de las evoluciones isotérmica e isobárica coinciden dentro de la zona de coexistencia de fases, puesto que en el cambio de fase se recordará que la temperatura y la presión dependen una de otra. La variación de entropía del cambio de fase se puede calcular conociendo el calor latente de vaporización a esa temperatura y presión:

$$S_V - S_L = \frac{\lambda}{T} \quad (5-37)$$

En cambio fuera de la zona de coexistencia de fases no se suelen representar las isothermas sino las llamadas curvas de "recalentamiento constante" que son muy empinadas y con pendiente negativa. Dicho en otras palabras, una evolución a "recalentamiento constante" en el diagrama T - S se presenta siempre con aumento de entropía. El término "recalentamiento constante" significa la diferencia entre la temperatura del vapor y la temperatura de saturación que le corresponde a la misma presión.

d) Evolución isentrópica.

Viene representada por una recta paralela al eje T .

e) Curvas de título constante.

Además en el interior de la zona de coexistencia de fases del diagrama se suelen incluir las curvas de título constante. El título de vapor se define como la masa de vapor dividida por la masa total, o sea la masa de vapor dividida por la masa de líquido más vapor:

$$x = \frac{m_V}{m_V + m_L} \quad (5-38)$$

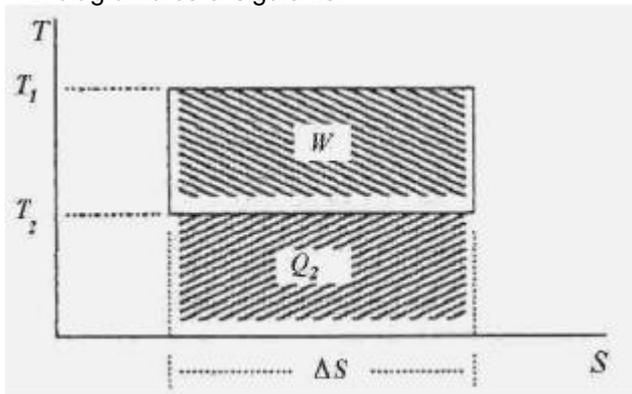
Las curvas de título constante parten del punto crítico, en la cúspide de la curva que separa la zona de coexistencia de fases de las demás, y transcurren hacia el eje S como un haz.

f) Representación del ciclo de Carnot.

El ciclo de Carnot viene representado por dos isothermas (paralelas al eje S) y dos adiabáticas. Suponiendo que todas las evoluciones son reversibles, entonces las adiabáticas son también isentrópicas, puesto que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{entonces si} \quad \delta Q = 0 \quad \text{Ⓡ} \quad dS = 0.$$

El diagrama es el siguiente:



$$Q_1 = T_1 \Delta S \quad Q_2 = T_2 \Delta S$$

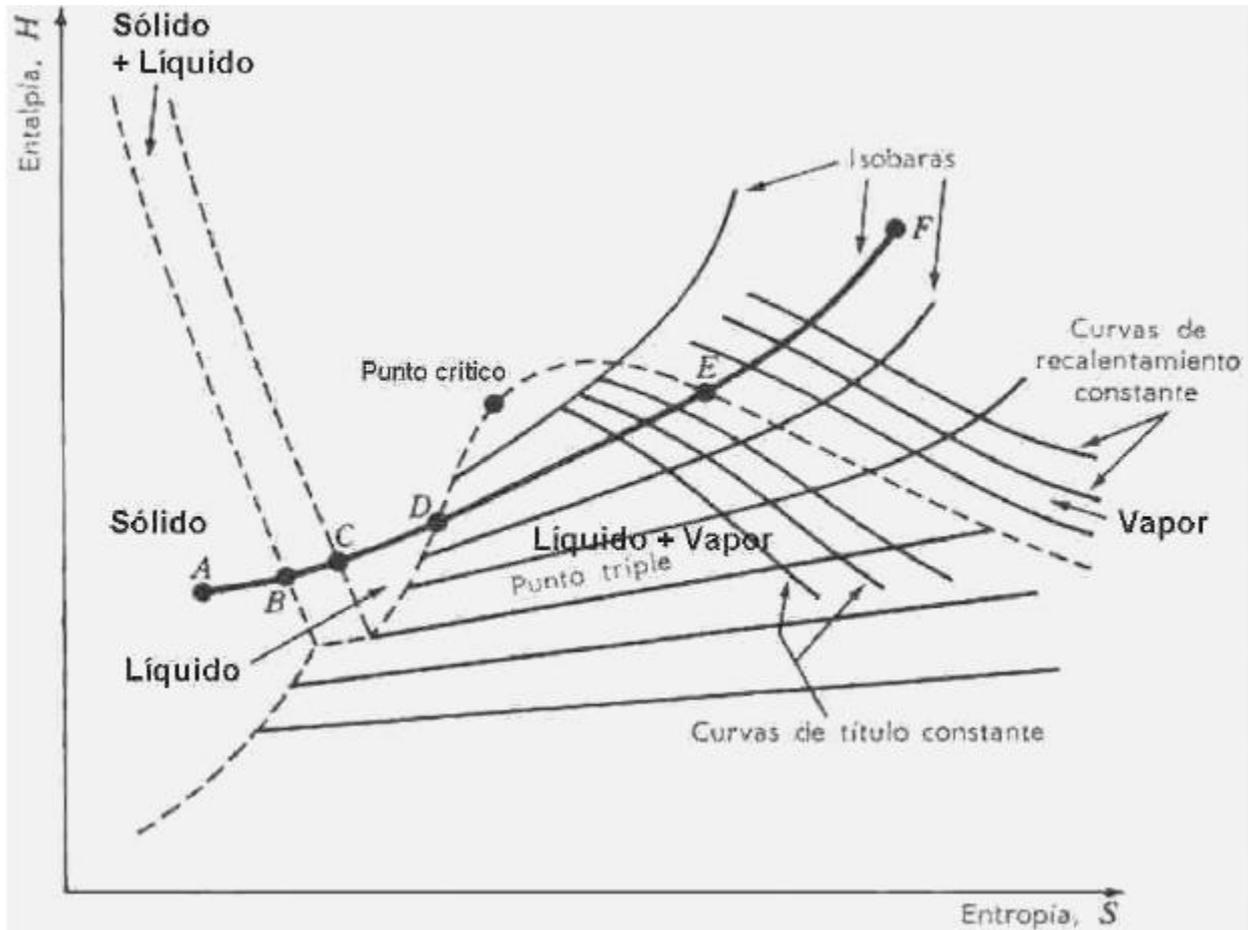
$$W = Q_1 - Q_2 = \Delta S (T_1 - T_2) = Q_1 \eta = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{Ⓡ} \quad Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$$

W representa la fracción utilizable del calor Q_1 mientras Q_2 representa la fracción no utilizable.

5.12.2 Diagrama entalpía-entropía o de Mollier

Este diagrama es uno de los más usados en diversas aplicaciones de la Termodinámica. El diagrama $H-S$ o de Mollier que vemos a continuación abarca una zona mucho más amplia de lo que generalmente se acostumbra.



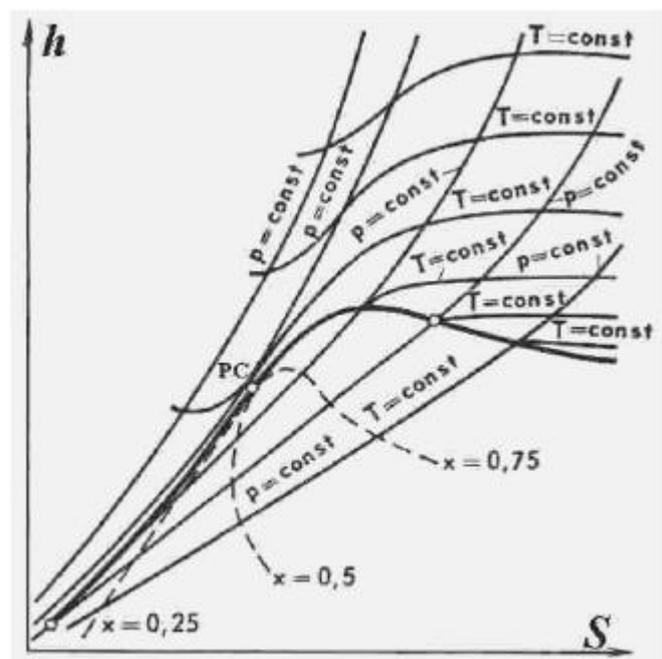
Supongamos que se tiene hielo cuyo estado se representa por el punto A en la zona del sólido. Si se calienta a presión constante se alcanza la curva de fusión en el punto B y si se sigue calentando se alcanza la curva de puntos de burbuja en el punto D . Si continuamos calentando se alcanza la curva de puntos de rocío en el punto E . A partir de ese punto y hasta el F el proceso produce vapor recalentado.

Normalmente no interesa la zona de sólido, de manera que el diagrama usado para cálculos técnicos tiene el origen de coordenadas aproximadamente en donde está el punto D .

Los diagramas usados en la práctica tienen un aspecto parecido al que se observa a la derecha. En él podemos ver las curvas de título constante en el interior de la zona de coexistencia de fases, y las curvas isobaras y de recalentamiento constante en la de vapor recalentado.

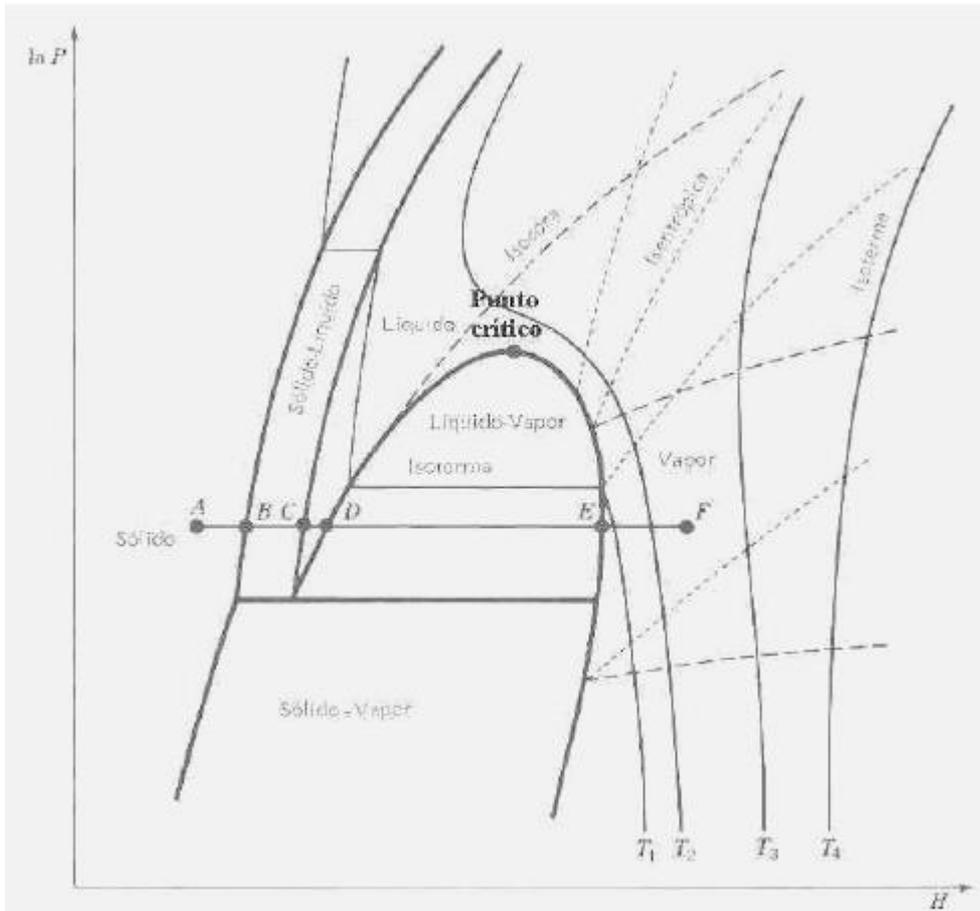
En estos diagramas interesa fundamentalmente estimar valores de entalpía lo más exactamente que sea posible en la zona de vapor recalentado, situada por encima y a la derecha de la curva de puntos de rocío. Por eso es la zona más ampliada del diagrama de Mollier en su versión usada para cálculos de ingeniería.

En el capítulo 8 (véase el apartado 8.7) volveremos sobre esta cuestión.



5.12.3 Diagrama logaritmo de la presión-entalpía

El diagrama P - H se presenta normalmente con la presión en escala logarítmica y la entalpía en escala lineal, razón por la que se lo denomina diagrama $\ln P$ - H . El siguiente diagrama muestra su aspecto.



Cabe acotar que esta es una versión aumentada para incluir la zona de coexistencia de fases sólido-vapor, situada en la parte inferior. Normalmente esta zona se omite en los diagramas ordinarios, ya que tiene menor interés y es comparativamente menos usada que la zona de coexistencia de fases líquido-vapor.

Puesto que el calor latente de ebullición es la diferencia de la entalpía del vapor saturado y del líquido saturado, está representado en el diagrama por la longitud del segmento DE a la presión que le corresponde. Esta longitud va disminuyendo a medida que aumenta la presión hasta el punto crítico, donde es cero. De esto se deduce que el calor

latente de ebullición disminuye con el aumento de temperatura, puesto que las isobaras coinciden con las isotermas dentro de la zona de coexistencia de fases líquido-vapor. Por el mismo razonamiento, el calor de sublimación está representado por la longitud del segmento que atraviesa la zona de coexistencia de fases sólido-vapor, situada en la parte inferior. Este es prácticamente constante.

Tiene especial interés observar las isotermas. En el interior de la zona de coexistencia de fases líquido-vapor estas coinciden con las isobaras, es decir, son horizontales. En la zona de vapor recalentado, en cambio, las isotermas (curvas en línea llena) tienen una pendiente muy acusada. Si el vapor se comportase como un gas ideal, serían rectas verticales. Lo más interesante es que un aumento de presión a temperatura constante produce un aumento de entalpía en ciertas regiones del diagrama, y una disminución de entalpía en otras. Esta diferencia de comportamiento está ligada con el coeficiente de Joule-Thomson que estudiamos en el capítulo 3, apartado 3.6.2.

5.13 Generación de entropía. El balance de entropía

Definimos la velocidad de generación de entropía en un sistema que experimenta una evolución adiabática como la velocidad de variación del contenido de entropía del sistema con el tiempo. En alguna bibliografía se denomina *irreversibilidad* a la generación de entropía. Representando el tiempo con la letra τ tenemos:

$$\frac{dS}{d\tau} = \sigma \quad (5-39)$$

Es evidente que en un proceso real (que siempre tiene alguna irreversibilidad) por ser $dS > 0$ será $\sigma > 0$.

La generación de entropía surge como consecuencia del intenso desagrado que tienen los científicos por las ambigüedades. Esto viene de la época de la desigualdad de Clausius. Recordemos que la misma se expresa en la ecuación (5-16), que establece:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{R} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

Como el signo igual es válido solamente en las evoluciones reversibles, que son una idealización que no se presenta nunca en la realidad, sólo el signo > se debe tener en cuenta. Para convertir el signo > en un signo = hace falta agregar un término. Se introduce un término σ que representa la entropía generada por el sistema, de modo que la desigualdad de Clausius se escribe de la siguiente manera.

$$dS - \frac{\delta Q}{T} - \sigma = 0$$

El término σ es la *generación de entropía* del sistema. Esta es la *ecuación fundamental del balance de entropía*. Por supuesto, al despejar la generación de entropía se obtiene:

$$\sigma = dS - \frac{\delta Q}{T}$$

Este concepto es de gran importancia práctica, ya que cuando un proceso tiene un alto grado de irreversibilidad su generación de entropía es grande, lo que implica un alto grado de inutilización de la energía disponible, o sea menor eficacia. Disminución de eficacia en el uso de la energía significa, claro está, mayores costos. En un mundo finito, cuyos limitados recursos son cada vez mas escasos, la competitividad de un proceso industrial depende rigidamente de la eficacia con que se usa la energía. Dicho en otra forma, un proceso energéticamente eficiente produce riqueza y uno ineficiente produce gastos.

El balance de entropía se puede plantear en términos similares a los usados cuando tratamos el balance de energía en el apartado 3.3 del capítulo 3. Para un sistema abierto, el balance de entropía se puede plantear en la siguiente forma.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Entropía que} \\ \text{entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Entropía que} \\ \text{sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Generación} \\ \text{de} \\ \text{entropía} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Entropía que} \\ \text{se acumula} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right]$$

El balance de entropía es análogo al de energía. En un sistema abierto, la corriente que atraviesa el sistema de flujo tiene una entropía de entrada y otra distinta de salida. También puede existir un flujo de energía en forma de calor, que agrega entropía y en el proceso mismo se genera entropía a causa de las irreversibilidades que inevitablemente acompañan a todo proceso real. Pero antes de tratar la cuestión en los sistemas abiertos, comencemos por analizar un sistema cerrado.

5.13.1 El balance de entropía en un sistema cerrado

El balance de entropía en un sistema cerrado que sólo intercambia energía en forma de trabajo y de calor con el medio es muy fácil de establecer, ya que el sistema es cerrado. No entra ni sale entropía del sistema, aunque sí entra o sale entropía del calor intercambiado, de modo que la acumulación de entropía (o variación del contenido de entropía del sistema) debe ser igual a la suma de la generación de entropía mas (o menos, según sea el signo del flujo calórico) la entropía del calor. En algunas fuentes bibliográficas se llama *generación externa de entropía* a la entropía del calor para distinguirla de la generación de entropía debida a los mecanismos internos del propio sistema, que se suele denominar *generación interna de entropía*.

La variación del contenido de entropía del sistema es igual entonces a la suma de las contribuciones de dos factores: la variación de entropía generada por el intercambio de calor y la variación de entropía generada internamente como consecuencia de la irreversibilidad del proceso, en el curso de la operación que se está analizando. En otras palabras, la ecuación resulta como sigue.

$$\left[\begin{array}{l} \text{variación del contenido} \\ \text{de entropía del sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{variación de entropía} \\ \text{producida por el calor} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Generación interna} \\ \text{de entropía} \end{array} \right]$$

Planteando las variaciones con respecto al tiempo se obtiene:

$$S = S_f \quad S_i = \underbrace{\int_i^f \frac{\delta Q}{T}}_{\text{entropía del calor}} + \underbrace{\sigma}_{\text{internamente de entropía}} \tag{5-40}$$

Si el calor total intercambiado por unidad de tiempo entre el estado inicial i y el estado final f es conocido e igual a Q , es posible simplificar esta relación de la siguiente manera.

$$S = S_f \quad S_i = \underbrace{Q}_{\text{entropía del calor}} + \underbrace{\sigma}_{\text{generación internamente de entropía}} \tag{5-41}$$

Una de las preguntas más frecuentes (y de las dudas más persistentes) relacionadas con esta cuestión es la siguiente. ¿Porqué no interviene el trabajo en el balance de entropía?. Puesto que admitimos que el sistema puede producir o consumir energía en forma de trabajo, no parece sensato excluirlo del balance ya que se trata de un componente importante. De hecho es el más importante si la evolución del sistema es adiabática. La respuesta es la siguiente: el trabajo no se excluye del balance, sino que forma parte del término que hemos llamado generación de entropía. El motivo por el cual se contabiliza el calor por separado es de ordenamiento. Puesto que la generación de entropía surge de la desigualdad de Clausius, es decir de la ecuación (5-16), hay que recordar que la misma se obtiene (ver el apartado 5.9.2) analizando un ciclo irreversible cualquiera, que puede producir o consumir trabajo. El trabajo está, pues, incluido en la generación interna de entropía. Parte de la misma se produce como consecuencia de las irreversibilidades que tiene el sistema para producir trabajo, de modo que no hay necesidad de contabilizarlo por separado.

5.13.2 El balance de entropía en un sistema abierto

El balance de entropía de un sistema abierto depende del régimen con que se produce el flujo. Se puede establecer una estructura análoga a la que planteamos en el estudio que hicimos del Primer Principio para sistemas abiertos en el apartado 3.10 del capítulo 3, en el que se tratan entropías en lugar de energías. En otros términos, podemos establecer un balance de entropía para el sistema en régimen transitorio, del cual se deduce fácilmente una expresión más sencilla para el caso de régimen estacionario. Planteando el balance de entropía tenemos que la variación del contenido de entropía (que para régimen transitorio será una función del tiempo) es la suma de dos contribuciones: la variación de entropía del calor y la generación de entropía. Esencialmente es la misma igualdad del apartado anterior, en la que el primer término es ahora una función del flujo.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Variación del contenido} \\ \text{de entropía del sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Variación de entropía} \\ \text{producida por el calor} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Generación interna} \\ \text{de entropía} \end{array} \right]$$

Usando la simbología habitual, podemos escribir esta igualdad de la siguiente forma.

$$\frac{dS}{dt} = \underbrace{(m \cdot s)_{\text{corrientes que salen}}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{que sale}}} - \underbrace{(m \cdot s)_{\text{corrientes que entran}}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{que entra}}} = \underbrace{\int_i^f \frac{\delta Q}{T}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{del calor}}} + \underbrace{\sigma}_{\substack{\text{generación} \\ \text{interna de} \\ \text{entropía}}} \quad (5-42)$$

Variación del contenido de entropía del sistema por unidad de tiempo

En régimen estable la dependencia del tiempo no desaparece porque la entropía varía con el tiempo ya que aumenta, pero el aumento es a velocidad constante y esta relación se simplifica de la siguiente forma.

$$S = \underbrace{(m \cdot s)_{\text{corrientes que salen}}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{que sale}}} - \underbrace{(m \cdot s)_{\text{corrientes que entran}}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{que entra}}} = \underbrace{\int_i^f \frac{\delta Q}{T}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{del calor}}} + \underbrace{\sigma}_{\substack{\text{generación} \\ \text{interna de} \\ \text{entropía}}} \quad (5-43)$$

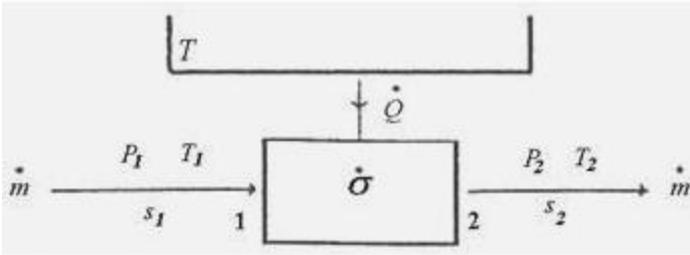
Variación del contenido de entropía del sistema por unidad de tiempo

En esta relación podemos simplificar aún más, teniendo en cuenta que para un régimen de flujo de calor en estado estacionario la integral será directamente el cociente del flujo de calor constante (por unidad de tiempo, claro está) dividido por la temperatura.

$$S = \underbrace{(m \cdot s)_{\text{corrientes que salen}}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{sale}}} - \underbrace{(m \cdot s)_{\text{corrientes que entran}}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{entra}}} = \underbrace{\frac{Q}{T}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{del calor}}} + \underbrace{\sigma}_{\substack{\text{generación} \\ \text{interna de} \\ \text{entropía}}} \quad (5-44)$$

Variación del contenido de entropía del sistema por unidad de tiempo

Planteamos el balance de entropía en un sistema de flujo tal como el del siguiente croquis. Puede ser un intercambiador de calor, un motor, una planta de energía termoeléctrica, o cualquier proceso que involucre intercambio de energía. No nos preocupa la naturaleza del proceso, al que consideramos como una caja negra, concentrando el análisis en su interacción con el medio ambiente, de la que extraemos toda la información necesaria para nuestras conclusiones. Suponemos que el régimen es estable o permanente, es decir, se cumplen las condiciones impuestas en el apartado 3.5.3 del capítulo 3.



m es el caudal másico

El balance de entropía en estado estacionario es:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{de la} \\ \text{corriente 1} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{del} \\ \text{calor} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{generada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{de la} \\ \text{corriente 2} \end{array} \right\}$$

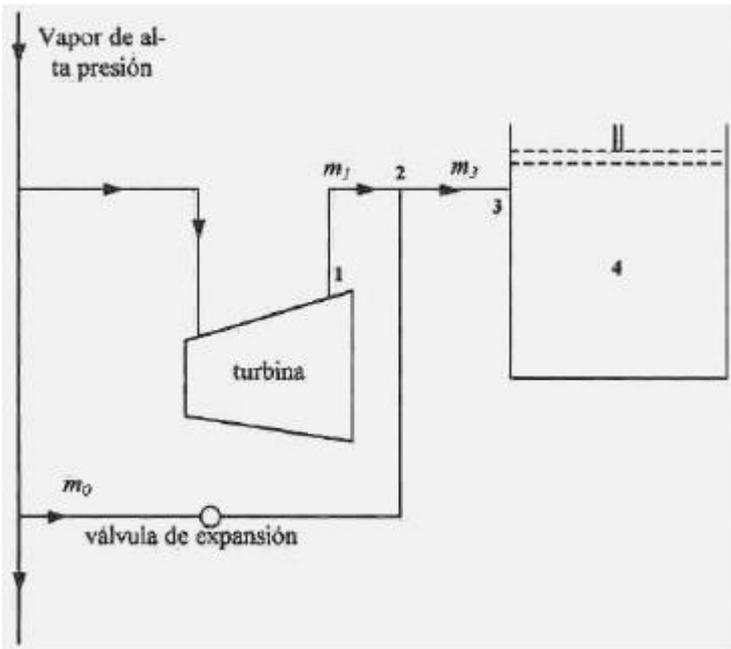
$$mS_1 + \frac{Q'}{T} + \sigma = mS_2$$

$$\sigma = m(S_2 - S_1) - \frac{Q}{T}$$

(5-45)

En un proceso adiabático el término del calor desaparece, y la velocidad de generación de entropía es igual a la variación de entropía del sistema en el tiempo.

Ejemplo 5.9 Cálculo de la operación de un acumulador de vapor.



Una línea de vapor vivo con una presión de 42.2 ata y a una temperatura de 371 °C suministra vapor de agua a una turbina de generación de energía eléctrica que suponemos que opera reversiblemente. La disposición se ilustra en el croquis adjunto.

El vapor luego descarga en un acumulador que tiene una presión de 1.56 ata y una temperatura de 132 °C. Para ayudar a mantener la presión y temperatura del mismo hay una válvula de expansión que conecta la línea de vapor de alta presión con el acumulador. Este se conectará luego a la línea de vapor de baja presión que se envía a planta para calefacción (vapor saturado de proceso). El acumulador tiene una sección transversal de 3.45 m² y está cerrado por un pistón sin rozamiento en su parte superior. Suponiendo que no hay pérdidas por rozamiento ¿cuántos kilogramos de vapor fluyen a través de la turbina por cada metro de elevación del pistón?.

Solución

Nuestro enfoque se basa en suponer que el depósito es muy grande con respecto al caudal que ingresa al mismo, lo que nos permite suponer que las condiciones en el interior del depósito permanecen constantes. Llamaremos m_0 , m_1 y m_3 a los flujos de masa que circulan por los tres ramales que confluyen en la válvula de expansión 2 por metro de elevación del pistón. Conocemos las condiciones en la línea de vapor de alta y en el depósito pero no en los puntos 1, 2 y 3. Por lo tanto, para resolver este problema hay que calcular desde los extremos hacia el medio. Hay que obtener un balance en la unión 2 que permita deducir las condiciones de salida de la turbina 1. Para ello hace falta conocer las condiciones en 3 y en 1. Veamos primero las condiciones en 3. Las condiciones en el depósito son conocidas: $P_4 = 1.56$ ata, $t_4 = 132$ °C. De estos datos obtenemos: $h_4 = 652.7$ Kcal/Kg y $v_4 = 1.61$ m³/Kg. No conocemos la condición en 3. Podemos suponer que su presión es la misma que la del depósito, pero no conocemos la temperatura. Planteando un balance de entropía en el acumulador tenemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{que entra} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{del calor} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{generada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{que sale} \end{array} \right\}$$

Pero, puesto que no hay salida del depósito y este es adiabático:

$$\left\{ \int_{\text{del calor}} \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \right\} = \left\{ \int_{\text{que sale}} \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \right\} = 0$$

Además, admitiendo que las condiciones en el interior del depósito no varían, su entropía debe permanecer constante, puesto que es una función de estado, por lo que:

$$\left\{ \int_{\text{generada}} \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \right\} = 0$$

Ahora este resultado nos conduce a una deducción desconcertante. Si el segundo, tercer y cuarto términos son nulos, entonces el primero también lo es. Pero nosotros *sabemos* que la entropía del vapor que entra al tanque *no* es nula. ¿Porqué se produce esta contradicción?. La respuesta es que hemos usado una ecuación de balance de entropía que solo es válida para condiciones de régimen estacionario, pero el sistema no opera en régimen estacionario, porque no se cumple la ecuación de continuidad ya que sólo entra vapor al sistema pero no sale nada del mismo. No obstante, igual podemos usar el balance de entropía para sistemas en régimen estacionario si se razona del siguiente modo. Aunque sabemos que la entropía del vapor que entra al depósito no es nula, el hecho de que la entropía generada sea cero significa que el proceso no ocurre con aumento de entropía. Entonces la entropía del interior del depósito tiene que ser igual a la del vapor que entra al mismo, es decir: $S_4 = S_3$. Si la entropía del vapor en el depósito es igual a la del vapor que entra, significa que las condiciones en el interior del depósito son iguales a las del vapor que entra, de lo que se deduce que la entalpía y el volumen específico en **3** son los mismos que en **4**, es decir que $h_3 = 652.7 \text{ Kcal/Kg}$ y $v_3 = 1.16 \text{ m}^3/\text{Kg}$. Puesto que conocemos el volumen específico en **3** es fácil calcular la cantidad de vapor que ingresa al depósito. Por cada metro de elevación ingresa:

$$m_3 = \frac{3.54 \text{ m}^2}{1.16 \text{ m}^3/\text{Kg}} = 2.98 \text{ Kg}$$

Dado que la evolución en la válvula de expansión es isentálpica la entalpía h_0 es igual a la del vapor vivo. La entalpía del vapor vivo a 42.2 ata y 371 °C es 750 Kcal/Kg.

La entalpía a la salida de la turbina se puede obtener de un balance de entropía y de un balance de entalpía en la turbina. Puesto que suponemos que la turbina opera reversiblemente, la entropía a la salida será igual a la de entrada. Por lo tanto conocemos la entropía y la presión y del diagrama de Mollier encontramos la entalpía $h_1 = 591.6 \text{ Kcal/Kg}$. Planteando un balance energético y de masa en la conexión **2** tenemos:

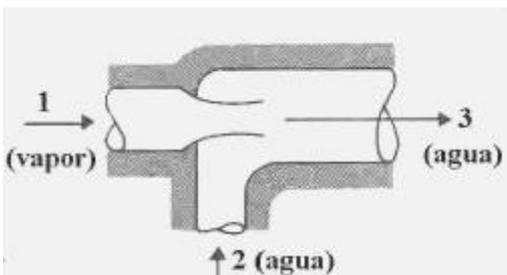
$$m_0 h_0 + m_1 h_1 = m_3 h_3$$

$$m_0 + m_1 = m_3 \quad \textcircled{R} \quad m_0 = m_3 - m_1$$

Reemplazando en la anterior: $(m_3 - m_1)h_0 + m_1 h_1 = m_3 h_3 \quad \textcircled{R} \quad m_1 = \frac{m_3(h_3 - h_0)}{h_1 - h_0}$

Reemplazando valores obtenemos: $m_1 = 2.98 \frac{652.7 - 750}{591.6 - 750} = 1.83 \text{ Kg} \quad \textcircled{R} \quad m_0 = m_3 - m_1 = 1.15 \text{ Kg}$

Ejemplo 5.10 Cálculo de las condiciones operativas de un inyector.



Un inventor solicita una patente de una bomba dinámica denominada "inyector" cuya geometría se describe en el croquis adjunto. La idea del inventor es que entre vapor vivo al recinto de mezcla por el conducto 1 mientras entra agua por el conducto 2. El vapor, acelerado por la disminución de sección, choca con el agua, se mezcla y condensa, y la impulsa hacia la salida 3 en donde (según afirma) se verifica un aumento de presión con respecto a la que tiene en el conducto 2.

Según su solicitud, el vapor tiene una presión de 3 bar y está a 250 °C, necesaria para impulsar agua desde la presión inicial

de 1 bar y 20 °C hasta la presión de salida de 5 bar.

Aunque no indica cual es la temperatura de salida en 3 proporciona un dato útil: al realizar las pruebas preliminares el aparato funcionó según lo afirma con una relación de caudales de masa de 10 Kg de agua por cada Kg de vapor consumido. El equipo es adiabático, y funciona en régimen permanente.

Se nos pide una opinión técnica sobre la viabilidad del aparato. ¿Qué puede decir la Termodinámica sobre esto?.

Datos

En base a las especificaciones sometidas por el inventor, se pueden deducir los siguientes valores.

Estado	P (KPa)	T (°C)	h (KJ/Kg)	s (KJ/Kg °K)
1	300	250	2967.87	7.5183
2	100	20	83.94	0.2931
3	500	82.56	346.12	1.1030

Solución

Lo que determina si el proceso es posible o no es el Segundo Principio de la Termodinámica. Como la mezcla del agua y el vapor con la condensación que esta trae aparejada es un proceso irreversible, la generación de entropía debe ser distinta de cero. Es imposible que sea negativa o nula, porque ello contradice el Segundo Principio ya que es un proceso irreversible, en consecuencia debe ser positiva.

De acuerdo al balance de entropía, ecuación (5-44), la generación de entropía es:

$$\sigma = \sum (m \cdot s)_{\text{corrientes que salen}} - \sum (m \cdot s)_{\text{corrientes que entran}} + \frac{Q}{T}$$

Puesto que se supone que el aparato es adiabático, el tercer término de la derecha es nulo.

Por lo tanto la generación de entropía se debe exclusivamente a la diferencia de entropías entre la única corriente que sale y las dos corrientes que entran. Es decir:

$$\sigma = m_3 \cdot s_3 - (m_1 \cdot s_1 + m_2 \cdot s_2)$$

El problema ahora reside en que no conocemos el caudal de masa de ninguna de las corrientes, aunque si conocemos sus entropías específicas. La única posibilidad que queda es expresar los caudales de masa en función de uno de ellos, por ejemplo el caudal de masa de vapor. Se deduce del balance de masa (ecuación de continuidad) que:

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad \text{y puesto que} \quad \frac{m_2}{m_1} = 10 \quad \text{entonces} \quad m_3 = m_1 + 10m_1 = 11m_1$$

En consecuencia obtenemos:

$$\sigma = 11m_1 \cdot 1.103 - (m_1 \cdot 0.2931 + 11m_1 \cdot 7.5183) = m_1(11 \cdot 1.103 - 112931) = 1.6837m_1$$

Luego la generación de entropía es 1.6837 KJ por Kg de vapor. Como es positiva, el aparato no viola el Segundo Principio de la Termodinámica, es decir, no es imposible que funcione según afirma el inventor.

EXERGIA. EL ANÁLISIS EXERGETICO

5.14 Exergía

Este parámetro sirve, al igual que la entropía, para medir el grado de irreversibilidad de un proceso y la pérdida que esta produce de utilizabilidad de la energía disponible. Se usa mucho para comparar tecnologías alternativas, para el diseño óptimo de equipos, para proyectar mejoras en la operación de equipos ya existentes y para evaluar el efecto de medidas de conservación de la energía.

Definimos la exergía como el potencial máximo de producir trabajo de un sistema con relación a su entorno.

Desde el punto de vista matemático se define de la siguiente manera.

$$B = H - T_0 S \quad (5-46)$$

En esta relación T_0 representa la temperatura *del medio ambiente*. Es necesario aclarar que desde el punto de vista formal *la exergía no es una propiedad de estado del sistema*. Una propiedad de estado del sistema sólo se define en función de propiedades del sistema. Puesto que la exergía se define en función de la temperatura del medio ambiente, se deduce que no puede ser una propiedad de estado del sistema. No obstante, tiene algunos de los atributos de las propiedades de estado del sistema. Por ejemplo, es una función potencial. Esto significa que para un valor determinado de temperatura del medio ambiente se puede calcular la variación de exergía en función de las propiedades iniciales y finales del sistema.

Esto en muchos casos causa no poca confusión, ya que muchos se apoyan en este hecho para clasificar a la exergía entre las propiedades de estado. Esta es una denominación engañosa. Si se habla de *propiedad de estado* a secas, sin especificar a qué nos referimos, se debe interpretar que se está hablando de una propiedad del sistema. Como acabamos de ver, la exergía no es una propiedad de estado, y sólo se puede *tratar* a la exergía como si lo fuese mientras que la temperatura del medio ambiente no cambie.

Esta objeción ha sido advertida por varios teóricos y se han hecho propuestas para salvarla. Así Szargut y otros (Standard Chemical Exergy of Some Elements and Compounds on the Planet Earth, *Energy* 11, no. 8, pp. 733-755, 1986) proponen establecer como condiciones standard o de referencia para el medio ambiente: $T_0 = 298.15 \text{ °K}$ (25 °C) y $P_0 = 1 \text{ atm}$, con la aclaración siguiente "a menos que se diga lo contrario".

Kotas y otros (Different Definitions of Exergetic Efficiencies, JETC IV Nancy, 1995) proponen condiciones de referencia similares. Desde el punto de vista práctico, una vez establecido un estado de referencia para el medio ambiente cualquier otro estado del medio que no se aparte demasiado del primero produce resultados iguales en los cálculos, o con diferencias despreciables. Sin embargo, es preciso asegurar que los parámetros standard o de referencia del medio sean constantes. Se sobreentiende que el medio ambiente es tan grande en comparación con el sistema que sus parámetros de estado (es decir, la temperatura y la presión) no son afectados por la interacción con el sistema.

A temperatura constante e igual a la de los alrededores del sistema, T_0 , aplicando diferencias finitas a la ecuación que define la exergía tenemos:

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (5-47)$$

Es fácil reconocer en el segundo sumando de la derecha la pérdida de capacidad de realizar trabajo que se estudió en el apartado 5.10 y que se define en la ecuación (5-19) de Gouy-Stodola.

La exergía se refiere a un estado standard o de referencia que generalmente es el del medio ambiente, o sea el del aire que lo rodea, y que *se define* como 20 a 25 °C y 1 atmósfera, y por convención saturado de humedad. Esto último no plantea diferencias prácticas importantes con el aire a cualquier otra humedad.

Como ya hemos explicado, una vez que se han fijados los parámetros del medio ambiente, cualquier variación de valor de la exergía del sistema se debe exclusivamente a variaciones de los parámetros de estado del sistema. En este sentido y suponiendo que se cumple la condición de estado de referencia invariable del sistema, la exergía es una propiedad *casi de estado* porque aunque no sea una propiedad de estado en el sentido estricto, se comporta como si lo fuera. Así y todo, es muy importante tener cuidado de no mezclar en los cálculos valores de exergía basados en diferentes condiciones standard del medio porque esto puede dar lugar a errores. La magnitud e importancia de estos errores es directamente proporcional a la diferencia que existe entre las diferentes condiciones standard del medio.

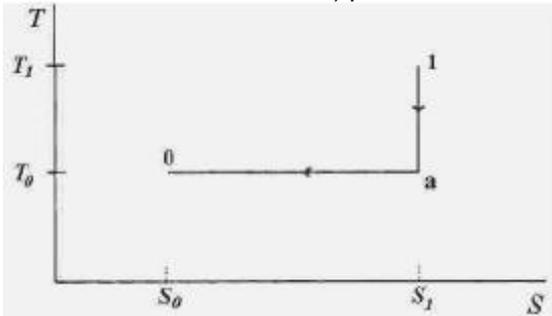
Dado que la exergía se mide en las mismas unidades que la entalpía y que el producto ($T-S$), es decir en unidades de energía, se la debe considerar como el potencial de manifestación de la exergía. Esto significa que es imposible *crear* exergía, por las mismas razones que es imposible crear energía. Sin embargo la exergía no se conserva, no hay ningún "principio de conservación de la exergía". Esto significa que, aunque no se puede crear exergía, sí es posible destruirla. A menudo hablaremos de *destruir* exergía. Esto se debe entender en el contexto de la definición de la exergía, que es el potencial máximo de producir trabajo de un sistema con relación a su entorno. Cuando se habla de *destruir* exergía queremos decir que, por el aumento de entropía, disminuye el potencial de producción de trabajo de la energía total del sistema con respecto al medio ambiente.

5.14.1 Exergía en sistemas abiertos

El trabajo útil máximo que puede producir un sistema abierto es el teórico generado en condiciones totalmente reversibles. Analicemos un proceso que se realice desde un estado 1, de desequilibrio con el medio, hacia otro estado 0 de equilibrio, y que es además el estado del medio ambiente.

Hacemos la evolución en dos etapas: una isentrópica de T_1 a T_0 y otra isotérmica de S_1 a S_0 . La etapa isentrópica es reversible y admitimos que la isotérmica (en la que el sistema se enfría hasta alcanzar la entropía de equilibrio con el medio S_0) ocurre con intercambio de calor casi estático reversible (por ejemplo con gradientes infinitesimales de temperatura).

Cualquier otro camino distinto del elegido es irreversible porque involucra la equiparación de entropías (es decir sacar calor del sistema) por un mecanismo *no isotérmico* y por lo tanto *irreversible*.



El trabajo realizado en la transformación 1 \square a es:

$$W_{1\square a} = H_1 - H_a \quad (\text{evolución adiabática en un sistema}$$

abierto). El trabajo en la etapa a \square 0 es:

$$W_{a\square 0} = H_a - H_0 + Q_{a\square 0} \quad \text{y} \quad Q_{a\square 0} = T_0(S_0 - S_a)$$

$$4W_{a\square 0} = H_a - H_0 + T_0(S_0 - S_a) =$$

$$= H_a - H_0 + T_0(S_a - S_0) = H_a - H_0 - T_0(S_1 - S_0)$$

Por lo tanto el trabajo máximo es:

$$W_{\text{máx}} = W_{1\square a} + W_{a\square 0} = H_1 - H_a + H_a - H_0 - T_0(S_1 - S_0) = H_1 - H_0 - T_0(S_1 - S_0)$$

Calculemos B del sistema en la evolución que planteamos mas arriba.

$$B_1 = H_1 - T_0 S_1 - (H_0 - T_0 S_0) = H_1 - H_0 - T_0(S_1 - S_0) = W_{\text{máx}} \quad (5-48)$$

Este es el máximo trabajo que se puede obtener del sistema, incluyendo trabajo mecánico, electromagnético, cinético, potencial, químico, etc. si el proceso continúa hasta alcanzar el equilibrio con el ambiente. Es la

exergía del sistema en el estado 1. Nótese que esta función nos permite analizar la capacidad de realizar trabajo de un sistema midiendo una propiedad del conjunto (sistema + medio ambiente) haciendo abstracción de sus características constructivas y sólo observando cómo interacciona con el medio, es decir tratándolo como caja negra, sin importar su naturaleza.

En efecto, sea por ejemplo una turbina, de la que no se conocen sus características constructivas ni operativas. Puede ser de acción o de salto de velocidad, puede operar con vapor de agua o de alcohol. Sólo nos interesa conocer que entra vapor con las condiciones P_1 y T_1 y sale con las condiciones P_2 y T_2 . La exergía es una combinación lineal de propiedades de estado. Por lo tanto depende únicamente de los valores de las propiedades de estado P y T iniciales y finales, que determinan a H y a S , de las que depende B , y de la temperatura del medio T_0 . Entonces:

$$\begin{array}{l} B_1 = H_1 - H_0 - T_0(S_1 - S_0) \\ B_2 = H_2 - H_0 - T_0(S_2 - S_0) \\ \hline B = B_1 - B_2 = H_1 - H_2 - T_0(S_1 - S_2) = W_{\text{máximo teórico}} \end{array} \quad (5-49)$$

En la realidad existe un cierto grado de irreversibilidad, y por tanto que el trabajo producido será menor, W_r . La pérdida de utilizabilidad de la energía debida a las irreversibilidades del proceso es:

$$\Delta W = B_1 - B_2 - W_r \quad (5-50)$$

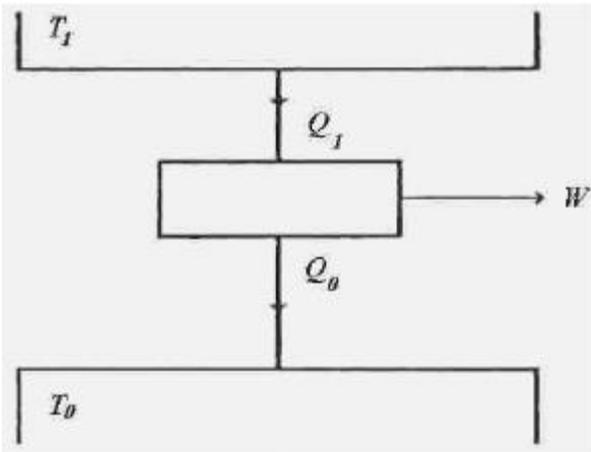
5.14.2 Significado físico de la exergía

Como ya hemos explicado mas arriba, aunque la exergía es una propiedad casi de estado, no es una propiedad de estado *del sistema* ya que depende de la temperatura T_0 del medio que lo rodea y con el cual interactúa. Casi siempre se puede usar la temperatura de la atmósfera en lugar de la del medio para calcular la exergía sin cometer un error importante.

Este error sólo se resuelve en forma satisfactoria si se define la temperatura de referencia T_0 como la temperatura final de equilibrio para una evolución del sistema que agote totalmente su capacidad de transferir energía en forma de trabajo mediante cualquier mecanismo posible. Por regla general, esta temperatura es igual a la atmosférica.

Sea una fuente a temperatura T_1 mayor que la temperatura T_0 de referencia, que entrega calor Q_1 a un sistema que realiza trabajo útil W , liberando calor Q_0 a la atmósfera y operando con un rendimiento η .

$$W = Q_1 - Q_0 \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} \quad \text{R} \quad W = \eta Q_1$$



Siendo η_c el rendimiento de una máquina de Carnot el trabajo máximo $W_{\text{máx}}$ es:

$$W_{\text{máx}} = \eta_c Q_1 = \left\{ 1 - \frac{T_0}{T_1} \right\} Q_1 = Q_1 - \frac{T_0}{T_1} Q_1$$

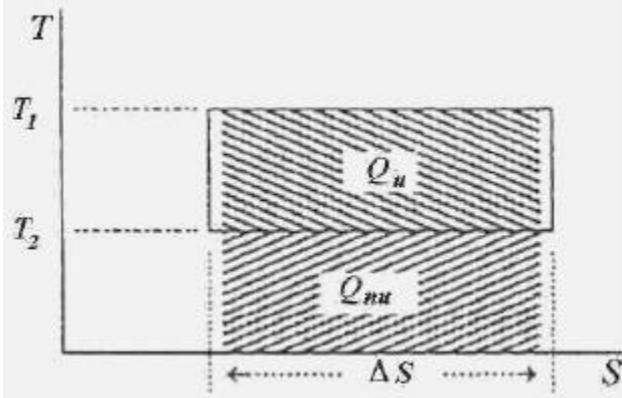
A este trabajo máximo que es la fracción utilizable Q_u del calor total lo llamamos exergía del calor. De modo análogo llamamos a Q_0 la fracción no utilizable o anergía Q_{nu} . Durante cualquier proceso de conversión de energía siempre se puede convertir exergía en anergía pero es *imposible* convertir anergía en exergía.

La fracción no utilizable la podemos calcular por medio del rendimiento.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = 1 - \frac{Q_0}{Q_1} \quad \text{R} \quad Q_0 = Q_1(1 - \eta)$$

$$B_q = Q_u = Q_1 - \frac{T_0}{T_1} Q_1 \quad (5-51)$$

Es obvio que para procesos reversibles B_q depende de la diferencia entre T_1 y T_0 . Cuanto mayor sea la diferencia ($T_1 - T_0$) tanto mayor será la magnitud de B_q ,



que tiende a cero cuando T_1 tiende a T_0 .

El cálculo de Q_u y de Q_{nu} también se puede hacer mediante la entropía como vemos en el diagrama.

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}; Q_{nu} = T_0 \frac{Q_0}{T_1} = T_0 \Delta S$$

$$Q_u = Q_1 - T_0 \frac{Q_1}{T_1} = Q_1 - T_0 \Delta S = T_1 \Delta S - T_0 \Delta S$$

$$Q_u = \Delta S(T_1 - T_0)$$

Respecto de la fuente a T_1 es:

$$Q_1 = Q_F$$

y:

$$\Delta S = \Delta S_F \quad \text{y} \quad Q_u = T_0 \Delta S_F - Q_F \quad (5-52)$$

Exergía de un cuerpo de masa finita

En el caso de un cuerpo que intercambia calor con el sistema la diferencia con respecto del caso anterior de una fuente consiste en que no puede entregar o recibir calor indefinidamente sin variar su temperatura. Veamos esta situación. Sea un cuerpo a temperatura T_1 mayor que T_0 ambiente. Se intercala una máquina y se intercambia calor produciendo trabajo. El cuerpo se va enfriando, porque su capacidad calorífica, a diferencia de la de una fuente como la atmósfera, no es infinita. Si la máquina es reversible el trabajo útil es máximo. El trabajo útil es:

$$Q_u = |Q_c| - T_0 |\Delta S_c|$$

Q_c es el calor cedido por el cuerpo, y debe calcularse teniendo en cuenta que su temperatura T está variando a medida que entrega calor.

$$Q_c = \int_{T_1}^{T_0} T dS$$

Como el cuerpo cede calor, $Q_c < 0$ y también $\Delta S_c < 0$

$$Q_u = T_0 \Delta S_c - Q_c \quad (5-53)$$

Ejemplo 5.11 Cálculo de la exergía de la combustión.

Determinar la exergía del calor producido por combustión en el aire de 1 Kg de combustible cuyo poder calorífico inferior es PCI = 20000 KJ/Kg. La temperatura de combustión es de 1300 °C. Los parámetros del medio son: $P_0 = 1$ bar, $t_0 = 20$ °C. Considerar que el calor específico de los gases producto de la combustión es constante.

Solución

La principal dificultad que enfrentamos al tratar de evaluar la exergía del calor es que la temperatura es variable, porque cuando se transmite el calor al sistema que produce trabajo los gases (que son el medio de transmisión de calor) se enfrían. Esta dificultad se puede superar si calculamos la exergía del calor como igual (pero de signo contrario) a la exergía de la fuente, considerada como un cuerpo finito.

De acuerdo a la ecuación (5-53) la exergía de la fuente es:

$$B_1 = T_0 S_c - Q_c = B_c \quad \text{y} \quad B_c = Q_c - T_0 S_c$$

En esta ecuación B_c es la exergía del calor (lo que deseamos calcular), Q_c representa el calor producido en la combustión, T_0 es por supuesto la temperatura absoluta del medio ambiente, y ΔS_c es la variación de entropía del gas al enfriarse desde la temperatura de la combustión hasta la temperatura ambiente, a presión constante. Esta se puede calcular mediante la ecuación (5-28), en la que se toma la entropía en función de la temperatura y la presión. De acuerdo a la ecuación (5-28) tenemos:

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Pero como la evolución ocurre a presión constante, resulta:

$$ds = C_p \frac{dT}{T} \quad \text{y} \quad S = C_p \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Nótese que en este pequeño estudio hemos pasado algo por alto. Este trabajo no es todo trabajo útil pues el sistema se expande al pasar de P_1 a P_0 , o sea que ha realizado trabajo de expansión. Como este trabajo de expansión se hace contra la atmósfera, debe restarse del trabajo anterior para obtener el trabajo útil.

$$W_u = W_{P_0}(V_0 - V_1) = U_1 - U_0 - T_0(S_1 - S_0) - P_0(Y_0 - V_1)$$

$$W_u = U_1 + P_0 Y_1 - (U_0 + P_0 Y_0) - T_0(S_1 - S_0)$$

Vamos a introducir las funciones de Gouy-Darrieus, llamadas así en honor de M. Gouy quien en 1889 desarrollara por primera vez el concepto.

La primera función de Gouy-Darrieus es:

$$b^0 = U - T_0 S + P_0 Y$$

La segunda función de Gouy-Darrieus es:

$$b^1 = H - T_0 S$$

Es fácil ver que ambas son funciones de estado, aunque no del sistema puesto que P_0 , T_0 son propiedades del medio ambiente. Entonces:

$$W_u = b^1 - b^0 = \Delta B \quad (5-55)$$

Además es fácil ver que el trabajo útil máximo es el mismo por cualquiera de los dos caminos. En efecto, supongamos por ejemplo que el trabajo útil por el camino 1-3-0 fuese mayor que el del camino 1-2-0. Entonces quedaría:

$$W_{u130} > W_{u120} \quad \text{Ⓡ} \quad W' = W_{u130} - W_{u120} \text{ siendo } W' > 0.$$

W' sería el trabajo que resulta de invertir el camino de la evolución 1-2-0, quedando así determinado un ciclo virtual. Pero como hemos incluido el calor Q_{20} en el cálculo de W , el ciclo así obtenido produciría trabajo intercambiando calor con una sola fuente, la atmósfera, lo que contradice el enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio de la Termodinámica.

Variación de exergía de un sistema cerrado

$$dB = dU - T_0 dS + P_0 dV \quad dU = \delta Q - \delta W$$

$$\Delta B = \delta Q - T_0 \Delta S - (\delta W - P_0 \Delta V)$$

$$\text{Pero } \delta Q - T_0 dS = \delta Q_u \text{ (calor útil)}$$

$$\text{Además por ser } (P_0 dV) \text{ el trabajo de dilatación es: } \delta W - P_0 dV = \delta W_u$$

$$\Delta B = \delta Q_u - \delta W_u \quad (5-56)$$

5.14.5 Rendimiento exergético, rendimiento térmico y rendimiento isentrópico

No ha sido posible aún definir un rendimiento totalmente general, que se pueda aplicar con igual resultado a motores y a otros procesos en los que el objetivo no es producir trabajo. Hoy se deben distinguir dos tipos de eficiencia exergética: aquella referida a motores y aquella referida a otros procesos.

Efectividad de motores

Veamos la eficiencia de una máquina térmica. El rendimiento térmico de una máquina térmica que funciona como motor se define:

$$\eta = \frac{W}{Q_e} \quad (5-57)$$

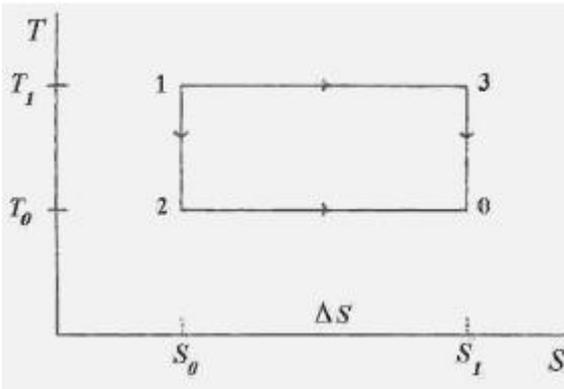
Donde Q_e es el calor entregado a la máquina para la producción del trabajo W . Es un cociente de energías de distinta calidad. El trabajo W es exergía pura porque por definición exergía es energía capaz de producir trabajo ideal reversible. En cambio Q_e es anergía + exergía, porque una parte de Q_e se malgasta por las irreversibilidades inherentes al sistema. El rendimiento expresado de esta manera se suele denominar *rendimiento térmico*.

El *rendimiento isentrópico* de una máquina térmica que funciona como motor se define como el cociente del trabajo *real* producido dividido por el trabajo que produciría si la evolución fuese isentrópica. Es decir:

$$\eta_s = \frac{W}{W_s} \quad (5-57')$$

El *rendimiento exergético* de una máquina térmica que funciona como motor se define como el cociente de las exergías producidas sobre las exergías consumidas. Es decir:

$$\eta_{ex} = \frac{W}{Ex. cons.} \tag{5-58}$$



“Ex. cons” son las exergías consumidas, o sea: $(Q_{u1} - Q_{u2})$.

Supongamos por ejemplo un motor reversible de Carnot.

$$W = (T_1 - T_2)\Delta S$$

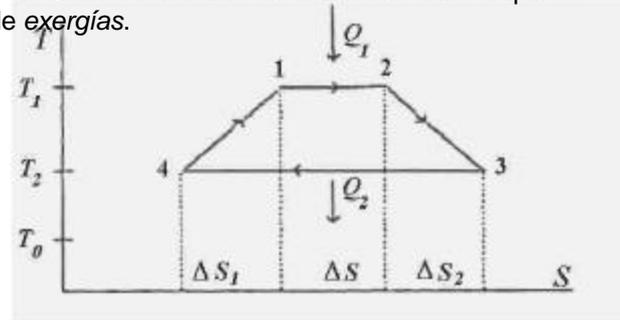
$$Q_{u1} = (T_1 - T_0)\Delta S$$

$$Q_{u2} = (T_2 - T_0)\Delta S$$

$$\eta_{ex} = \frac{(T_1 - T_2)\Delta S}{[(T_1 - T_0) - (T_2 - T_0)]\Delta S} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_2} = 1$$

Existe una gran diferencia entre el rendimiento exergético y el rendimiento térmico. El rendimiento térmico de una máquina de Carnot reversible es *siempre* menor que 1. No puede ser igual a 1 porque eso significaría una violación del enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio como demostramos en el apartado 5.7. En cambio el rendimiento exergético de una máquina de Carnot reversible es 1. Esto se debe a que es un cociente de energías de igual calidad, es un cociente de *exergías*.

Veamos ahora el caso de una máquina de Carnot con un cierto grado de irreversibilidad en la compresión (etapa 4-1) que opera con aumento de entropía y en la expansión (etapa 2-3) que tampoco es isentrópica.



$$Q_1 = T_1 \Delta S \quad Q_2 = T_2(\Delta S + \Delta S_1 + \Delta S_2)$$

$$W = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2)\Delta S - T_2(\Delta S_1 + \Delta S_2)$$

El calor útil es:

$$Q_{u1} - Q_{u2} = (T_1 - T_0)\Delta S - (T_2 - T_0)(\Delta S + \Delta S_1 + \Delta S_2)$$

$$= (T_1 - T_2)\Delta S - T_2(\Delta S_1 + \Delta S_2) + T_0(\Delta S_1 + \Delta S_2)$$

$$\eta_{ex} = \frac{W}{Ex. cons.} = \frac{(T_1 - T_2)\Delta S - T_2(\Delta S_1 + \Delta S_2) + T_0(\Delta S_1 + \Delta S_2)}{(T_1 - T_2)\Delta S - T_2(\Delta S_1 + \Delta S_2) + T_0(\Delta S_1 + \Delta S_2)}$$

(5-59)

Llamando J a $(T_1 - T_2)\Delta S - T_2(\Delta S_1 + \Delta S_2)$ y K a $T_0(\Delta S_1 + \Delta S_2)$ tenemos:

$$\eta_{ex} = \frac{J + K}{J} < 1$$

Queda claro que a mayor grado de irreversibilidad corresponde mayor anergía, menor exergía y menor rendimiento exergético. También a mayor irreversibilidad corresponde mayor generación de entropía. Así se puede considerar a la entropía como una medida de la magnitud de la conversión de exergía en anergía.

Ejemplo 5.12 Cálculo del rendimiento exergético de una turbina de vapor.

La temperatura media de suministro de calor para el vapor de agua en una instalación de turbina de vapor es igual a 330 °C. Calcular el rendimiento térmico de la instalación de turbina de vapor y el rendimiento exergético del ciclo teórico de la misma. Al hacer el cálculo del rendimiento exergético, considerar que en el hogar de la caldera se quema el combustible a la presión atmosférica; la temperatura máxima de la llama es $t_{llama} = 1350$ °C; el calor específico de los productos de la combustión es constante. La temperatura del medio se toma igual a 29°C. Se supone que no hay pérdida de calor en la caldera.

Solución

El rendimiento térmico del ciclo se determina así: de la ecuación (5-4) tenemos tomando como temperatura de la fuente cálida la temperatura media de 330 °C: $T_1 = 330 + 273 = 603$ °K.

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{603 - 302}{603} = 0.499$$

El rendimiento exergético se calcula por medio de la ecuación (5-58) obteniendo:

$$\eta_{ex} = \frac{W}{Ex.cons.}$$

Las exergías consumidas se pueden calcular como se explica en el ejemplo 5.11. De acuerdo a lo que se dedujo en dicho ejemplo tenemos:

$$\eta_{ex} = \frac{W}{Q_c \left[1 - \frac{T_0}{T_1} \ln \frac{T_1}{T_0} \right]} = \frac{\eta_t - Q_c}{Q_c \left[1 - \frac{T_0}{T_1} \ln \frac{T_1}{T_0} \right]} = \frac{\eta_t}{1 - \frac{T_0}{T_1} \ln \frac{T_1}{T_0}} = \frac{0.499}{1 - \frac{302}{1623} \ln \frac{1623}{302}} = 0.811$$

En este punto se plantea la siguiente pregunta. ¿Porqué es el rendimiento exergético mayor que el rendimiento térmico o de Carnot?. La respuesta se encuentra en la propia definición del rendimiento exergético. De acuerdo a la ecuación (5-58) el rendimiento exergético resulta de dividir el trabajo producido por la exergía consumida, mientras que en el caso del rendimiento térmico se divide el trabajo producido por el calor consumido. Pero como la exergía es menor que el calor, el rendimiento exergético resulta mayor que el térmico, ya que se está dividiendo el mismo trabajo por un número mas pequeño. Esto nos enseña que no tiene sentido comparar ambos rendimientos, ya que en realidad miden cosas diferentes.

Efectividad de procesos

Nos apoyamos en la definición dada por Gaggioli y Petit (*Chem. Tech.*, vol. 7, pág. 496, 1977) que dividen las sustancias en dos clases: sustancias de proceso que son el sujeto del proceso, o sea las sustancias sobre las que se opera para efectuar los cambios que son la esencia del proceso, y sustancias de trabajo que son las que se emplean como medios del proceso. Por ejemplo, si se trata de calentar una corriente de etanol con el fin de purificarlo en una columna de rectificación y obtener alcohol puro de 96°, el etanol es la sustancia de proceso y el vapor empleado como medio calefactor es la sustancia de trabajo. La eficiencia Gaggioli es muy usada para evaluar el comportamiento de distintos diseños de intercambiadores de calor que son típicos procesos en los que no se produce trabajo mecánico. La eficiencia Gaggioli se define como:

$$\eta_G = \frac{\Delta B_p}{\Delta B_t} \quad (5-60)$$

ΔB_p = variación de exergía del producto. ΔB_t = variación de exergía de la sustancia de trabajo.

Esto es, si no hubiese generación de entropía en un intercambiador isotérmico ideal de superficie infinita, la variación de exergía del producto sería igual a la variación de exergía de la sustancia de trabajo porque la generación de entropía es cero, y la eficiencia o rendimiento Gaggioli es uno. Evidentemente en un intercambiador real la exergía entregada por la sustancia de trabajo (vapor) al enfriarse es igual a la absorbida por el producto (etanol) al calentarse mas una cierta porción de energía disipada en vencer las resistencias ofrecidas por ambos fluidos al paso de calor mas las pérdidas al medio ambiente, de modo que el rendimiento es siempre menor que uno.

Efectividad del intercambio de calor

La eficiencia exergética de un intercambiador de calor se define de manera similar al caso de un proceso. Supongamos que el intercambiador de calor es un calentador, sin pérdidas de energía al medio ambiente y sin consumo de energía como trabajo mecánico. En ese caso la sustancia de proceso es el fluido frío porque es el fluido sobre el cual se hace la operación de calentamiento, es el sujeto del proceso. En cuanto al fluido cálido (el que entrega calor) es la sustancia de trabajo. Entonces usando la ecuación (5-60) obtenemos la siguiente expresión.

$$\eta_{ex} = \frac{\Delta B_f}{\Delta B_c} \quad (5-61)$$

ΔB_f = variación de exergía del fluido frío. ΔB_c = variación de exergía del fluido cálido.

5.14.6 Balance exergético

El balance de exergía sirve para analizar sistemas reales, para extraer conclusiones útiles con el fin de mejorar su funcionamiento. Es la parte mas importante del análisis exergético. El análisis exergético difiere del energético en dos aspectos muy importantes. Cuando se realiza un análisis energético basado en el Primer Principio de la Termodinámica no se hacen distinciones entre las distintas clases o corrientes de energía.

Todas las formas de transferir energía se consideran equivalentes, y no se toma en cuenta la pérdida de *calidad* de la energía. Por ejemplo, para el análisis energético tiene la misma calidad una corriente de energía que se mueve desde una fuente cálida hacia una fuente fría que la corriente inversa. Sin embargo, el Segundo Principio de la Termodinámica nos enseña que la *calidad* de estas dos corrientes es distinta, ya que para el Segundo Principio importa el *sentido* de las mismas. En el análisis exergético se toma en cuenta la pérdida de calidad del flujo “contra la corriente” que requiere hacer una inversión extra no exigida por el flujo “a favor de la corriente” lo que indica una diferencia de calidad de ambas corrientes. Es capaz de detectar y cuantificar las ineficiencias que existen en el proceso, cosa que el análisis basado en el Primer Principio no es capaz de hacer.

Examinemos primero el caso de un sistema cerrado. Supongamos tener un sistema cerrado que en el curso de una evolución desde el estado inicial **1** al estado final **2** recibe una cierta cantidad de energía en forma de calor Q , entrega otra cierta cantidad de energía en forma de trabajo W variando su volumen en la cantidad ΔV y modificando su entropía en una magnitud ΔS . De acuerdo a la ecuación (5-56) deducida en el apartado 5.14.4 tenemos:

$$B = Q - T_0 \Delta S - (W - P_0 \Delta V) \quad (5-62)$$

¿Qué significa esta igualdad?. Podemos ver es que la exergía disminuye puesto que para cualquier evolución real irreversible ΔS es siempre positivo. Además, el trabajo que produce el sistema se considera positivo por convención, de modo que toda evolución irreversible capaz de producir trabajo ocurre *siempre* con disminución de exergía. ¿Qué podemos deducir de este hecho?. Al disminuir la capacidad de producir trabajo en cada evolución, cualquier sistema cerrado deberá reponerse a los valores originales de antes de la evolución si se lo quiere seguir usando para producir trabajo. En otros términos, debe poder operar en ciclos, de otro modo su capacidad de realizar trabajo se agota de inmediato.

El caso en el que tiene mayor interés y utilidad el balance de exergía es el de los sistemas abiertos, por lo que nos concentraremos en esta cuestión. Para plantear el balance de exergía en un sistema abierto partiremos de la hipótesis de que la exergía es conservativa y que el régimen es estable, es decir que en definitiva la exergía que entra al sistema de flujo debe ser igual a la exergía que sale, por todos los conceptos.

Puede entrar o salir exergía en forma de cualquier flujo de energía, ya sea macroscópica, como calor o como trabajo mecánico, eléctrico o químico.

Para plantear el balance de exergías suponemos en principio que el sistema se encuentra en régimen permanente o estable, tanto desde el punto de vista de las corrientes como desde el punto de vista del flujo de energía. Por lo tanto, la exergía que ingresa al sistema tiene que ser igual a la que sale más la que se destruye en el interior del sistema. Esta última (la exergía destruida) debe ser igual a la entropía generada. Por lo tanto, podemos plantear el balance exergético de la siguiente forma.

$$B_1 + B_q = B_2 + W_o + \sigma \quad (5-63)$$

En esta ecuación B_1 representa la exergía *net*a de todas las corrientes que entran al sistema, B_2 representa la exergía *net*a de todas las corrientes que salen del sistema, W_o es el trabajo distinto del de circulación, o sea trabajo de eje, eléctrico, químico, etc. Como en la ecuación (5-39) σ representa la generación de entropía. También se puede interpretar a σ como la tasa de destrucción o pérdida de exergía, dado que si se despeja de la ecuación (5-63) se obtiene la siguiente expresión.

$$\sigma = B_1 + B_q - (B_2 + W_o)$$

Del examen de esta ecuación surge que σ es la diferencia entre las exergías que entran y las que salen. Puesto que es imposible *crear* exergía, se deduce que cuando σ es distinto de cero debe ser negativo, o sea que representa la pérdida de exergía como consecuencia de las irreversibilidades propias del sistema.

Algunos autores distinguen entre *destrucción* y *pérdida* de exergía, porque entienden por pérdidas a las fugas de exergía al medio ambiente, como consecuencia de las fugas de energía, en tanto que la exergía que se destruye lo hace como consecuencia de las irreversibilidades internas del proceso. En el fondo, desde el punto de vista práctico es una distinción innecesaria, puesto que ambos procesos son irreversibles, tanto la fuga de energía como la destrucción de exergía. No obstante, se contabilizan de forma distinta. Por ejemplo se tiene un proceso en el que se extrae calor en un intercambiador. Este calor se disipa en la atmósfera por medio de una torre de enfriamiento. El valor de la exergía *perdida* se contabiliza como una corriente de exergía que sale del sistema, en tanto que la exergía *destruida* se contabiliza como una diferencia de exergía debida al aumento de entropía del sistema como consecuencia de la transferencia irreversible de calor.

Para cualquier sistema la producción (incremento) de entropía es proporcional a la intensidad de la fuerza que impulsa el proceso. Por ejemplo en un proceso de intercambio de calor la fuerza que impulsa el intercambio de calor es el gradiente térmico, y cuanto mayor sea el gradiente térmico tanto mayor es el grado de irreversibilidad del sistema y el aumento de entropía que sufre. En consecuencia, tanto mayor será la degradación de la energía utilizable, o sea la destrucción de exergía. Expresando esto en términos de relaciones cualitativas tenemos para sistemas cerrados lo siguiente.

$\sigma \alpha$ (masa del sistema) - (intensidad de la fuerza impulsora)

Para sistemas abiertos tenemos:

$\sigma \alpha$ (velocidad de flujo de masa) - (intensidad de la fuerza impulsora)

La intensidad de la fuerza impulsora se refiere a diferencias de temperatura, presión, concentración de masa, etc. En una palabra, todos los procesos de transferencia, tanto de masa como de calor o de cantidad de movimiento. Por regla general, estos procesos producen una considerable destrucción de exergía.

5.14.7 Balance exergético en una turbina

El balance de energía para una turbina en régimen estacionario con variación de energía potencial despreciable es:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}(h_2 - h_1) + \dot{E}c$$

En esta relación el estado 1 corresponde a la entrada y el estado 2 a la salida. Podemos asumir las hipótesis habituales: que la operación de la turbina es adiabática reversible y que la variación de energía cinética es despreciable. Entonces resulta:

$$\dot{W} = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

Pero si suponemos que la operación de la turbina es adiabática reversible la variación de entalpías será la que resulte de una evolución isentrópica, es decir:

$$\dot{W}_s = \dot{m}(h_1 - h_2)_s$$

Esta no es la potencia real entregada, puesto que la evolución real no es isentrópica. Introduciendo el rendimiento isentrópico de la turbina tenemos:

$$\dot{W}_{real} = \dot{m}(h_1 - h_2)_{real} = \eta_s \cdot \dot{W}_s = \eta_s \dot{m}(h_1 - h_2)_s$$

El rendimiento exergético se puede calcular mediante la ecuación (5-58) de la siguiente forma.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{real}}{Ex. \text{ cons.}} = \frac{\dot{W}_{real}}{B_1 - B_2} = \frac{\dot{W}_{real}}{m[(h_1 - h_2) - T_0(s_1 - s_2)]}$$

Nótese que en esta ecuación la exergía consumida incluye la destrucción de exergía debida a la irreversibilidad propia del proceso. Cuanto mayor sea ésta, tanto menor será el rendimiento exergético.

¿Qué relación se puede encontrar entre el rendimiento exergético y el rendimiento isentrópico en una turbina?. El rendimiento exergético se puede escribir de la siguiente forma.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{real}}{B_{12}} = \dots$$

El trabajo producido por la evolución si la turbina operase en forma isentrópica se puede calcular en función de la variación de entropía y del rendimiento isentrópico. En efecto:

$$\eta_s = \frac{\dot{W}_{real}}{\dot{W}_s} = \frac{m(h_1 - h_2)_{real}}{m(h_1 - h_2)_s} = \frac{(h_1 - h_2)_{real}}{(h_1 - h_2)_s} = \frac{h_1 - h_{2s} + h_{2s} - h_2}{h_1 - h_{2s}}$$

$$\eta_s = 1 - \frac{h_2 - h_{2s}}{h_1 - h_{2s}} = 1 - \frac{T^2(s_2 - s_{2s})}{h_1 - h_{2s}} = 1 - \frac{T^2(s_2 - s_1)}{w_s}$$

La temperatura media que usamos en esta última expresión para calcular la diferencia de entalpías es la de salida de la turbina, y se calcula de la siguiente manera.

$$\underline{T}_2 = \frac{T_2 + T_{2s}}{2} = \frac{h_1 - h_{2s}}{s_2 - s_1}$$

Despejando el trabajo para la evolución isentrópica:

$$w_s = \frac{\underline{T}_2}{1 - \eta_s} (s_2 - s_1)$$

Retomando la expresión que obtuvimos para el rendimiento exergético.

$$\eta_{ex} = \frac{\eta_s}{\eta_s + \frac{\sigma}{W_s}} = \frac{\eta_s}{\eta_s + \frac{mT_0(s_2 - s_1)}{T_2 m \cdot (s_2 - s_1)}} = \frac{\eta_s}{\eta_s + (1 - \eta_s) \frac{T_0}{T_2}}$$

De donde:

$$\eta_{ex} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - \eta_s}{\eta_s} \right) \frac{T_0}{T_2}} \quad (5-65)$$

Esta expresión nos indica que el rendimiento exergético depende de la relación de temperaturas del medio a salida de la turbina. Cuando esta relación tiende a 1 el rendimiento exergético tiende al rendimiento isentrópico. Para valores menores que 1 el rendimiento exergético es menor que el isentrópico, y para valores mayores que 1 el rendimiento exergético es mayor que el isentrópico. Por lo tanto, para pequeños valores del rendimiento isentrópico conviene que la temperatura de salida de la turbina sea lo más alta posible con respecto a la del medio porque eso permite obtener valores del rendimiento exergético mayores, y en consecuencia, menores pérdidas de exergía.

Sin embargo, este razonamiento se da de narices con el hecho indiscutible de que cuanto más alta es la temperatura de salida de la turbina tanto menor será la utilización de la energía del fluido en la misma, dado que la temperatura está midiendo el contenido de energía térmica del mismo. En otras palabras, si el fluido sale de la turbina con una temperatura muy alta, todavía contiene energía que no se ha podido extraer en la turbina. Esta paradoja nos indica las debilidades del método exergético de análisis de procesos.

5.14.8 Balance exergético en compresores y bombas

Como sabemos, el balance de energía en un compresor se puede plantear de la siguiente manera.

$$w_b = h_2 - h_1 = \frac{h_{2s} - h_1}{\eta_s}$$

En esta expresión 1 identifica las condiciones de entrada y 2 las de salida. En una bomba, el trabajo se obtiene asumiendo comportamiento incompresible, de donde resulta la siguiente expresión.

$$w_b = h_2 - h_1 = \int_1^2 v dP = \frac{v(P_2 - P_1)}{\eta_s} = \frac{P_2 - P_1}{\rho \eta_s}$$

La generación de entropía es:

$$\sigma = W_b + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad B$$

Si asumimos evolución adiabática el segundo término de la derecha se anula, resultando:

$$\begin{aligned} \sigma &= m(h_2 - h_1) - m(b_2 - b_1) = m(h_2 - h_1) - m[(h_2 - h_1) - T_0(s_2 - s_1)] \\ &= mT_0(s_2 - s_1) = T_0 \cdot S' \end{aligned}$$

El rendimiento exergético asumiendo que el proceso es adiabático (pero no isentrópico) resulta ser:

$$\eta_{ex} = \frac{b_2 - b_1}{w_b} = \frac{h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{T_0(s_2 - s_1)}{h_2 - h_1}$$

Como se hizo antes, es posible relacionar el rendimiento exergético con el rendimiento isentrópico. De la definición de rendimiento isentrópico tenemos:

$$\eta_s = \frac{(h_2 - h_1)_s}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{h_2 - h_{2s}}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{T_2(s_2 - s_1)}{w_b} \quad (\text{R}) \quad w_b = \frac{T_2(s_2 - s_1)}{1 - \eta_s}$$

Por otra parte:

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{T_0(s_2 - s_1)}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{\sigma}{w_b} = 1 - \frac{T_0}{T_2} (1 - \eta_s) \quad (5-66)$$

Por lo tanto, cuanto más baja sea la temperatura media operativa del equipo tanto menor será el rendimiento exergético. Esto significa que si el equipo se debe operar a baja temperatura por exigencias impuestas por el proceso, el rendimiento isentrópico deberá ser elevado (tendiendo a 1) para que el rendimiento exergético se mantenga dentro de valores razonables, con menor destrucción de exergía.

5.14.9 Balance exergético en intercambiadores de calor sin cambio de fase ni mezcla

Imaginemos un intercambiador de calor construido como una caja prismática dividida en su longitud mayor por una chapa, en dos mitades. Cada mitad tiene una tubería de entrada y otra de salida. Por la mitad superior circula un fluido frío de izquierda a derecha con temperaturas de entrada y salida t_1 y t_2 . Por la mitad inferior circula un fluido cálido de derecha a izquierda con temperaturas de entrada y salida t_3 y t_4 .

Se pueden distinguir tres tipos de irreversibilidad que generan destrucción de exergía.

- Irreversibilidad debida a la transmisión de calor entre los fluidos con diferencia finita de temperatura.
- Irreversibilidad debida a la pérdida de presión en los fluidos causada por la fricción.
- Irreversibilidad debida al intercambio de calor con el medio ambiente.

Normalmente la última causa de irreversibilidad se puede despreciar porque el intercambio de calor con el medio se ve obstaculizado por la aislación térmica que protege estos equipos. Igualmente se suelen despreciar las variaciones de energía cinética y potencial.

Podemos plantear balances de energía y de exergías en el equipo. El de energía queda de la siguiente manera.

$$m_f(h_2 - h_1) + m_c(h_4 - h_3) = 0$$

En tanto, el balance de exergía se plantea como sigue.

$$m_f(b_2 - b_1) + m_c(b_4 - b_3) + \sigma = 0$$

El rendimiento exergético se plantea en la forma (5-61) es decir:

$$\eta_{ex} = \frac{B_f}{B_c} = \frac{m_f(b_2 - b_1)}{m_c(b_4 - b_3)} \quad (5-67)$$

Puesto que ambos fluidos varían su temperatura a la vez, se deduce que la diferencia de temperaturas que tiene cada uno de ellos con la temperatura ambiente aumenta en uno y disminuye en el otro. En consecuencia, uno de ellos aumenta su exergía a expensas de una disminución de exergía del otro. En estos términos el intercambio de calor también se puede interpretar como un intercambio de exergías.

5.14.10 Balance exergético en intercambiadores de calor sin cambio de fase con mezcla

En ciertos casos conviene mezclar dos corrientes para conseguir un intercambio de calor más eficaz. Este es el caso del calentamiento de agua líquida con vapor de agua, que se hace burbujear directamente en el seno del líquido. Analizaremos el caso de un sistema en flujo estable. Sea una corriente 1 que se mezcla con otra corriente 2 para dar como resultado una corriente 3. Un balance de masa establece que:

$$m_1 + m_2 = m_3$$

Un balance de energía permite plantear: $m_1 \cdot h_1 + m_2 \cdot h_2 = m_3 \cdot h_3$

Por último, también podemos plantear un balance de exergías con un modelo conservativo agregándole la degeneración o destrucción de exergía.

$$m_3 \cdot b_3 - m_1 \cdot b_1 - m_2 \cdot b_2 + \sigma = 0$$

Este sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas se puede resolver, ya que es un sistema lineal. Del balance de exergía surge que el rendimiento exergético viene dado por la siguiente expresión.

$$\eta_{ex} = \frac{m_3 \cdot b_3}{m_1 \cdot b_1 + m_2 \cdot b_2} \quad (5-68)$$

APENDICE

Otros enunciados del Segundo Principio

En aras de la claridad nos hemos limitado a exponer el Segundo Principio en forma clásica, o sea, siguiendo mas o menos un orden histórico. Estrictamente, esto no es del todo cierto. En realidad, la historia de la Termodinámica nos muestra que las ideas que fundamentaron los distintos enunciados del Segundo Principio son en algunos casos anteriores a la formulación del Primer Principio. Ya en su obra publicada en 1824 Sadi Carnot analiza los ciclos térmicos en forma teórica, sentando las bases del Segundo Principio. Pero en épocas de Sadi Carnot todavía se pensaba en términos de calórico, que era considerado el fluido que impregna a toda la materia y se libera como consecuencia del trabajo mecánico. La idea de la energía que se manifiesta en diversas formas, y de la conservación de la energía no iba a surgir hasta 1842 con los trabajos de Mayer y Joule quienes demostraron que el calor es convertible en trabajo y viceversa. Sólo en 1865 se inventa por Clausius el concepto de entropía. Según parece ya el padre de Sadi Carnot, el Ministro de Guerra de Napoleón Lázaro Carnot, había publicado un trabajo en 1783 titulado “Ensayo sobre las máquinas en general” donde trata la analogía entre el flujo de la energía térmica en una máquina de calor y el flujo de agua en una rueda hidráulica. No cabe duda que estas ideas influyeron en la génesis de los conceptos básicos que llevaron a los distintos enunciados “clásicos” del Segundo Principio. Estos se debieron principalmente a Clausius (1851), Kelvin (1882) y Planck (1897).

Las ideas en las que se basan las primeras formas de enunciar el Segundo Principio hoy se conocen como “enfoque clásico” o “de ingeniería”. Para los científicos puros este enfoque estaba un poco limitado porque se consideraba falto de generalidad y de rigor matemático. Así es como se continúa trabajando en la búsqueda de enfoques mas satisfactorios en esos aspectos. Estos esfuerzos produjeron una pequeña familia de enunciados del Segundo Principio que, en el fondo, tienen los mismos defectos que los enunciados de Carnot, Planck-Kelvin y Clausius: sólo contemplan aspectos parciales del mismo. No se ha podido obtener ningún enunciado capaz de contener a todos los integrantes de la familia, lo que no deja de ser llamativo, porque en Ciencias cualquier hipótesis superadora fatalmente incorpora las viejas teorías. Esto probablemente signifique que todavía no está todo dicho en el campo de la Termodinámica. No obstante, con algún esfuerzo se puede demostrar que todos estos enunciados son equivalentes, lo que permite sospechar que quizás exista un principio de orden superior del cual se derivan estos diferentes aspectos del Segundo Principio.

El enunciado de Carathéodory

Max Born solicitó en 1905 al matemático griego Carathéodory (quien se había destacado en el campo de la topología) que formulara el Segundo Principio de una manera mas general y rigurosa. Este en 1909 produjo un trabajo en el que se formula un enunciado de carácter mas general pero también mas abstracto que las formas clásicas del Segundo Principio.

Su enfoque se basa en las ecuaciones diferenciales de Pfaff. Recordemos del apartado 1.1.8.3 que las ecuaciones diferenciales de Pfaff tienen la siguiente forma.

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

Carathéodory formuló dos teoremas relacionados con estas ecuaciones. El Primer Teorema de Carathéodory establece lo siguiente.

Si para una expresión diferencial de Pfaff en cualquier número de variables existe un factor integrante, entonces en el dominio de estas variables y en una región arbitrariamente cercana a un punto P, existen otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una curva que sea solución de la ecuación diferencial Pfaffiana.

El Segundo Teorema de Carathéodory plantea lo siguiente.

Si una ecuación diferencial de Pfaff tiene la propiedad de que en el dominio de sus variables, cada región en la vecindad de un punto P contiene otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una solución de la ecuación diferencial $dF = 0$, entonces existe un factor integrante para la expresión.

Tomemos la expresión del Primer Principio de la Termodinámica que en ausencia de otro trabajo que no sea mecánico tiene la forma:

$$dQ = dU + PdV$$

Esta es claramente una ecuación diferencial de forma Pfaffiana. En situaciones mas complejas en las que existan otras formas de trabajo tenemos una expresión de la siguiente forma.

$$dQ = dU + PdV + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n$$

De acuerdo con el Segundo Teorema de Carathéodory, si para esta forma diferencial existen puntos inaccesibles (las condiciones de accesibilidad están determinadas por la forma de las funciones que acompañan a los diferenciales), entonces el diferencial dQ tiene un factor integrante:

$$d\Phi = \frac{dQ}{\lambda}$$

De tal manera existe una primera integral para $d\Phi$, lo que implica que es una función de punto (función de estado). De aquí surge la variable de estado entropía en la formulación de Carathéodory, así, $\Phi = S$, y surge además la temperatura absoluta como el factor integrante, $\lambda = T$. De la imposibilidad de alcanzar ciertos puntos (estados) se deriva la existencia de procesos imposibles. Así, todos los resultados obtenidos de la forma clásica pueden ser derivados a partir del Segundo Teorema de Carathéodory.

La derivación de Carathéodory se puede considerar más abstracta que la clásica, pero tiene a su favor la ventaja de que es más general, precisa y rigurosa. Va de lo general a lo particular, se concentra en la forma general de las ecuaciones de los sistemas termodinámicos y no en características particulares de algunos sistemas como máquinas térmicas, refrigeradores, bombas de calor, etc. Con el método clásico se tiene la situación opuesta, a partir de sistemas particulares se hacen extrapolaciones. Al utilizar el enfoque clásico puede resultar extraño aplicar un postulado basado en la operación de una máquina térmica cíclica a un sistema que consiste en un sólido deformable o a un material viscoelástico.

El enunciado de Boltzmann

El enfoque microscópico es muy usado en la literatura moderna para definir la entropía, y a partir de ella el Segundo Principio de la Termodinámica. El primero en usar este enfoque fue Boltzmann que en 1877 propuso el siguiente enunciado del Segundo Principio.

El estado macroscópico de un sistema aislado es tanto más probable cuanto mayor número de microestados Ω comprende, y llamando entropía de un estado a la variable $S = k \ln(\Omega)$ el sistema tiende a evolucionar hacia el macroestado con Ω máxima.

La ventaja que presenta este enunciado es que permite relacionar el concepto de entropía con la tendencia de todos los sistemas a alcanzar un estado de equilibrio. También permite establecer relaciones entre la entropía y la información, definida como el conocimiento que se tiene del suceso o estados del sistema, medible a través de las probabilidades estimadas para sus diversos estados posibles. Este enfoque tiene la ventaja de que permite aplicar la Termodinámica a campos bastante ajenos desde el punto de vista del enfoque clásico, como la teoría de las comunicaciones y la informática.

Dicho sea de paso, el concepto de información que introduce el enunciado de Boltzmann nos permite resolver la Paradoja de Gibbs, que se puede enunciar así:

Si se mezclan dos gases ideales *distintos* a presión y temperatura constantes se genera una cantidad de entropía que se puede calcular en función de las proporciones y de las propiedades de cada gas. ¿Qué pasa entonces si mezclamos dos gases distintos a presión y temperatura constantes?

Esta paradoja es realmente desconcertante si se analiza desde el enfoque de la Termodinámica Clásica. Vayamos al apartado 5.11. De acuerdo con la ecuación (5-33) resulta que un sistema que se mezcla a presión y temperatura constantes no presenta variación de entropía. Por más que resulte difícil imaginar una mezcla en estas condiciones, el proceso no es imposible. Por supuesto, sería isentrópico. Esto es totalmente desconcertante, porque la mezcla de gases distintos (por ejemplo, dos isótopos de un mismo gas, como en el proceso de difusión gaseosa para separar el U^{235} del U^{238}) es un proceso irreversible, y por lo tanto ocurre con aumento de entropía. La Termodinámica Clásica se encuentra impotente para resolver esta paradoja.

Sólo podemos resolverla si reconocemos que la entropía depende de la información disponible. En este caso, el hecho de que las sustancias sean distintas es parte de la información disponible.

El enunciado de Cullen

En 1960 se conoce el enunciado que es la base de todas las presentaciones axiomáticas del Segundo Principio y dice así:

Existe una función homogénea de primer grado de las variables conservativas y aditivas de un sistema, $S = S(U, V, n)$ que es máxima en el estado de equilibrio al que tienden naturalmente los sistemas al liberarlos de sus restricciones.

Este enunciado constituye la base del método axiomático de enseñanza del Segundo Principio. Permite deducir las mismas conclusiones que obtiene la Termodinámica Clásica sin recurrir al estudio pormenorizado de los enunciados de Clausius, Carnot y Planck-Kelvin. El costo que se paga por este ahorro es que hay que aceptar el enunciado de Cullen del Segundo Principio casi como una cuestión de fe.

El enunciado de Hatsopoulos y Keenan

Este enunciado propuesto en 1965 tiene relación con los anteriores por la medida de la capacidad de realizar trabajo del sistema. En forma muy breve establece lo siguiente.

La capacidad de realizar trabajo de un sistema aislado decrece o permanece constante con el tiempo.

El enunciado de Hatsopoulos y Keenan tiene importancia porque relaciona las ideas de la Termodinámica con el tiempo. Si se estudia la Termodinámica con un enfoque clásico no se encuentra ninguna referencia a la variable tiempo, a pesar de que obviamente tiene una importancia fundamental. Las ideas de Prigogine con relación a esta variable conducen a desarrollos muy importantes en la Termodinámica de los sistemas que no se encuentran en equilibrio, cuya principal aplicación es el estudio de las reacciones químicas.

El enunciado de Woods

En 1980 se conoció esta forma de enunciado que establece lo siguiente.

En una evolución adiabática entre dos estados con el mismo volumen y la misma energía mecánica el sistema sólo puede recibir trabajo, pero no puede entregar trabajo.

Este enunciado está relacionado con la pérdida de capacidad de realizar trabajo del sistema, que es un aspecto no tratado en forma directa por otros enunciados.

BIBLIOGRAFIA

- *“Termodinámica Técnica”* – C. García, Editorial Alsina, 1978.
- *“Termodinámica Técnica”* – V. A. Kirillin, V. V. Sichev y A. E. Sendlin, Editorial MIR, 1974.
- *“Termodinámica Básica y Aplicada”* – Isidoro Martínez, Editorial Dossat, 1992.
- *“Thermodynamics”* – Lee y Sears.
- *“Calor y Termodinámica”* – Zemansky.
- *“Termodinámica”* – Faires.
- *“Termodinámica de los Procesos Industriales”* – Rotstein y Fornari.

CAPITULO 6

ENERGIA LIBRE

6.1 Introducción

En este capítulo estudiaremos una función de estado de la mayor importancia para definir el equilibrio en los sistemas de varios componentes, denominada *energía libre*. También deduciremos las ecuaciones que permiten evaluar las funciones de estado más importantes para gases reales en condiciones no ideales.

6.2 Energía libre. Energía libre de Helmholtz

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica para un sistema cerrado que produce trabajo:

$$\delta W = \delta Q - dU \quad (6-1)$$

Es evidente que el trabajo proviene en parte del calor aportado y de la energía interna que disminuye. Hemos establecido (ver la ecuación (5-18) del apartado 5.9.3 en el capítulo anterior) que la suma de la variación de entropía del sistema dS y del medio ambiente dS_e es positiva, o a lo sumo nula cuando el proceso es reversible y el sistema está aislado. Sea δQ el calor que fluye hacia el sistema y T_0 la temperatura de la fuente que suministra ese calor. Supongamos además que T_0 es también la temperatura del sistema, para que la evolución sea reversible, con un gradiente de temperatura nulo. De acuerdo a la ecuación (5-12) del capítulo 5 para evoluciones reversibles tenemos:

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T_0} - dS = \frac{\delta Q - T_0 dS}{T_0}$$

Reemplazando δQ en (6-1) por algo que es mayor, convertimos la igualdad (6-1) en la siguiente desigualdad:

$$\delta W \geq T_0 dS - dU \quad \delta W \geq (dU - T_0 dS)$$

Integrando:

$$\int_1^2 \delta W = W \geq U_2 - U_1 - T_0(S_2 - S_1)$$

Definimos una propiedad que llamamos energía libre de Helmholtz y notamos con la letra F . En algunos textos se la denomina función trabajo y se nota con la letra A . Se define como:

$$F = U - TS \quad (6-2)$$

Recordemos nuevamente que T es la temperatura del sistema. Puesto que F se define en función de propiedades de estado del sistema, es también una propiedad de estado del sistema.

A temperatura constante la diferencia de energía libre de Helmholtz es:

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 - T(S_1 - S_2) \quad (6-3)$$

Esto significa que el valor de la disminución de energía libre de Helmholtz fija el límite superior al trabajo isotérmico realizable cuando el sistema intercambia calor con una fuente. O, dicho en otras palabras, el trabajo isotérmico en ese proceso nunca puede superar a la variación de energía libre de Helmholtz que experimenta el sistema. Si el proceso es reversible rige el signo igual, si es irreversible rige el signo $<$.

6.3 Energía libre de Gibbs

Supongamos ahora que el sistema es capaz de realizar trabajo de expansión $P dV$ y también trabajo de otra clase distinto del mecánico de expansión, como por ejemplo trabajo eléctrico, como en una batería o acumulador eléctrico, o trabajo químico, como el que ocurre durante una reacción. Luego, si $W_e = P dV$ es el trabajo de expansión y W_o es el otro, es:

$$W = W_e + W_o$$

Supongamos que en forma análoga a como ocurre con el trabajo de expansión se puede representar exactamente el trabajo distinto del de expansión, integrarlo según un camino y que en una palabra sea posible tratarlo matemáticamente y medirlo físicamente. Si el proceso ocurre a presión constante P_0 :

$$W = P_0 \int_1^2 dV + W_o = P_0(V_2 - V_1) + W_o$$

Si además de ocurrir a presión constante se intercambia calor con una sola fuente que está a temperatura T_0 , por la ecuación (6-3) será:

$$P_0(V_2 - V_1) + W_o = \int_1^2 T_0 dS = T_0(S_2 - S_1) \quad \text{Ⓜ}$$

$$\text{Ⓜ} \quad W_o = \int_1^2 T_0 dS + P_0(V_2 - V_1)$$

En general a cualquier temperatura y presión T y P :

$$(W_o)_{T,P} = \int_1^2 T dS + P(V_2 - V_1)$$

Definimos una propiedad del sistema llamada energía libre de Gibbs (también llamada entalpía libre en algunos textos) que notamos G :

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad (6-4)$$

$$(G_2 - G_1)_{T,P} = \int_1^2 T dS + P(V_2 - V_1)$$

Por lo tanto: $(W_o)_{T,P} = (G_2 - G_1)_{T,P}$, es decir:

$$W_o = \Delta G \quad (6-5)$$

Es decir que de modo análogo a la función F , la energía libre de Gibbs G impone un límite al trabajo distinto del de expansión obtenible en un proceso. El signo igual rige para procesos reversibles y el $<$ para procesos irreversibles. Se debe notar que tanto G como F solo dependen de los estados inicial y final del sistema, es decir son propiedades de estado del sistema independientes de la evolución o camino recorrido, sobre los que no se ha dicho nada; por lo tanto tienen diferencial total exacta y son integrables por cualquier camino. Con respecto al significado de la palabra *libre*, considere que un proceso no puede convertir toda su energía interna en trabajo (ecuación (6-3)) sino tan solo la fracción ΔF que como es lógico será $\Delta F < \Delta U$ porque $F = U - TS$ de modo que, siendo $T > 0$ y $\Delta S > 0$ en un proceso espontáneo (o a lo sumo $\Delta S = 0$ en uno reversible) vemos que ΔF es la fracción "libre" (esto es, convertible en trabajo) de la energía interna.

El mismo razonamiento vale para la energía libre de Gibbs. Esta última tiene mayor interés para los químicos porque las reacciones químicas se suelen desarrollar a temperatura y presión constantes. Entonces en ausencia de trabajo mecánico de expansión, la energía consumida en la reacción química viene dada por la ecuación (6-5). En algunos textos se denomina *entalpía libre* a la energía libre de Gibbs. Si suponemos que una reacción ocurre en forma reversible e isentrópica, entonces $\Delta G = \Delta H$, es decir que es igual al calor de reacción.

Es interesante notar que si comparamos la ecuación (6-5) con la (5-49) que se dedujo en el apartado 5.14.1 del capítulo anterior encontramos una gran similitud. De hecho ambas ecuaciones son iguales si asumimos que la evolución que experimenta el sistema ocurre a una temperatura del sistema constante e igual a la temperatura T_0 del medio ambiente. Por otra parte, puesto que la entalpía es $H = U + PV$ se deduce que la ecuación (6-5) es igual a la (5-55) que encontramos en el apartado 5.14.4 del capítulo anterior. Vale decir, la variación de energía libre de Gibbs de un sistema que evoluciona desde un estado cualquiera hasta alcanzar un completo equilibrio con el medio ambiente y como consecuencia de la cual su temperatura y presión se igualan a la temperatura T_0 y a la presión P_0 del medio ambiente es igual a la exergía del sistema. O lo que es lo mismo, para una evolución idealmente reversible, es el trabajo máximo que puede desarrollar el sistema por cualquier camino.

Entonces una pregunta que surge naturalmente es la siguiente. ¿Para qué se necesita la energía libre de Gibbs cuando tenemos la exergía que cumple la misma función?. La causa es que en realidad no son iguales. La energía libre de Gibbs es una función de estado *del sistema* mientras que la exergía depende de la temperatura y la presión del medio ambiente. Podemos igualarlas si suponemos que la evolución del sistema es reversible y se completa hasta alcanzar un equilibrio perfecto con el medio ambiente. Por otra parte, la energía libre de Gibbs se desarrolló desde la Termodinámica Química, mientras que la exergía surge de la necesidad de contar con una herramienta para la Termodinámica de la energía. Tienen historias diferentes, y se usan de distinta forma y para aplicaciones diferentes. Los Ingenieros Mecánicos interesados en las aplicaciones de la Termodinámica a la gestión y optimización de sistemas energéticos necesitan la exergía pero no encuentran utilidad para la energía libre de Gibbs, por lo tanto no necesitan estudiarla. En cambio los Ingenieros Químicos encuentran una gran cantidad de aplicaciones de la energía libre de Gibbs. Además pueden desarrollar su actividad en el campo de la Termodinámica de la energía en un pie de igualdad con otras especialidades de la Ingeniería.

F , G , U y H se denominan *funciones características* porque conocida una cualquiera en función de variables de estado es posible obtener las demás.

6.4 Ecuaciones de Maxwell

Recordemos del Análisis Matemático que se dice que una función $z = z(x, y)$ tiene diferencial total exacto cuando es posible expresarlo así:

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy \quad (6-6)$$

y además se cumple que:

$$\left\{ \frac{\partial M}{\partial y} \right\}_x = \left\{ \frac{\partial N}{\partial x} \right\}_y \quad (6-7)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) dy$$

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

porque si:

$$\delta Q = TdS = dU + PdV \quad \textcircled{R} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$\delta Q = TdS = dU + PdV \quad \textcircled{R} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

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

es obvio que:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)_y$$

Por lo tanto:

$$M = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right) = N = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right)$$

Aplicando esto al caso que nos ocupa, si:

y:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (6-8)$$

$$(6-9)$$

$$(6-10)$$

$$\text{Si } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = P \quad (6-11)$$

y:

$$\text{Si } F = U - TS \quad (6-12) \quad dF = dU - TdS - SdT \quad \text{pero } \delta Q = TdS = dU + PdV \quad (6-13)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \quad (6-14)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (6-15)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) \quad (6-16)$$

$$\text{Si } G = H - TS \quad (6-17) \quad dG = dH - TdS - SdT \quad \text{pero } \delta Q = TdS = dH - VdP \quad (6-18)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = -V \quad (6-17)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

Introducción a la Termodinámica – Jorge A. Rodríguez

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

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

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

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = -V \quad (6-19)$$

$$S = \left\{ \frac{G}{T} \right\}_P \quad (6-18)$$

$$\left\{ \frac{V}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{S}{P} \right\}_T \quad (6-19)$$

Las ecuaciones (6-10), (6-13), (6-16) y (6-19) son las ecuaciones de Maxwell.

6.5 Condiciones de equilibrio físico-químico

Supongamos tener un crisol que contiene estaño líquido. Este se encuentra en reposo en el fondo del crisol, inmóvil y en consecuencia en equilibrio mecánico, es decir que no se produce alteración en su posición sin acción mecánica externa. Esto no quiere decir que haya equilibrio químico. Al estar en contacto con la atmósfera debido a su alta temperatura una parte se oxida en forma irreversible mientras otra se evapora. Estos procesos espontáneos ocurren con aumento de entropía hasta llegar a un equilibrio físico-químico completo, ya sea que se enfríe y se detenga la evaporación y oxidación o, si el proceso es isotérmico, hasta la evaporación y oxidación total, dado que la atmósfera absorbe inagotablemente vapor y tiene oxígeno en abundancia. Vamos a suponer en nuestro análisis que todos los procesos de cambio diferencial ocurren de modo reversible. Hay muchos sistemas reales que se aproximan a este comportamiento ideal, por ejemplo, aquellos en los que la evolución es muy lenta y sin procesos disipativos. En tales casos el cambio de entropía es nulo: $dS = 0$.

Un sistema está en equilibrio *estable* cuando, luego de un desplazamiento finito de la variable elegida para describir la marcha del proceso, y si cesa la acción que lo causa, el sistema retorna espontáneamente a su estado original. Por ejemplo un gas disuelto en un líquido: si se aumenta la presión del gas sobre el líquido se disuelve mas gas, pero si esta vuelve a su valor primitivo el gas lentamente difunde desde el líquido y se desprende, como podemos observar en una gaseosa que se deja destapada un cierto tiempo.

El equilibrio se dice *inestable* si un desplazamiento finito produce un cambio irreversible (es decir, acompañado de un aumento de la entropía) del conjunto formado por el sistema y el medio ambiente. Ejemplos no faltan: una mezcla explosiva que se comprime en un motor Diesel explota con modificación irreversible de la composición, puesto que del humo es imposible regenerar el combustible sin consumir energía, y por lo tanto con fuerte aumento de entropía. El equilibrio inestable, cuando se rompe, produce otra condición distinta que se caracteriza por tener equilibrio estable. Por último, existe un tipo de equilibrio denominado *relativamente estable* (o de estado metaestable) en el cual el sistema se puede encontrar durante un período de tiempo prolongado, que se caracteriza porque las acciones externas de poca magnitud (perturbaciones) provocan desviaciones pequeñas del sistema con respecto al estado metaestable pero no producen el tránsito hacia otro estado mas estable al desaparecer la acción. En cambio una acción suficientemente fuerte aparta al sistema de su estado metaestable en forma definitiva, pasando a un nuevo estado estable.

Una vez definido el estado de equilibrio físico-químico en estos términos, podemos emplear las funciones características para definir cuando un sistema se halla en equilibrio físico-químico.

Si ${}^{\text{TM}}Q = TdS = dU + {}^{\text{TM}}W$ y ${}^{\text{TM}}W = PdV + {}^{\text{TM}}W_o$, entonces $dU = TdS - PdV - {}^{\text{TM}}W$

Pero:

$$U = H - PV \quad \textcircled{R} \quad H = U + PV \quad \textcircled{R} \quad dH = dU + PdV + VdP = \\ = TdS - PdV - {}^{\text{TM}}W_o + PdV + VdP = TdS + VdP - {}^{\text{TM}}W_o$$

$$U = F + TS \quad \textcircled{R} \quad F = U - TS \quad \textcircled{R} \quad dF = dU - TdS - SdT = \\ = TdS - PdV - {}^{\text{TM}}W_o - TdS - SdT = -SdT - PdV - {}^{\text{TM}}W_o$$

$$U = G - PV + TS \quad \textcircled{R} \quad G = U + PV - TS \quad \textcircled{R} \quad dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ = TdS - PdV - {}^{\text{TM}}W_o + PdV + VdP - TdS - SdT = SdT + VdP - {}^{\text{TM}}W_o$$

En el equilibrio:

$$dU = TdS - PdV - {}^{\text{TM}}W_o, \text{ entonces a } S \text{ y } V \text{ constantes: } dU = -{}^{\text{TM}}W_o$$

$$dH = TdS + VdP - {}^{\text{TM}}W_o, \text{ entonces a } S \text{ y } P \text{ constantes: } dH = -{}^{\text{TM}}W_o$$

$$dF = -SdT - PdV - {}^{\text{TM}}W_o, \text{ entonces a } T \text{ y } V \text{ constantes: } dF = -{}^{\text{TM}}W_o$$

$$dG = SdT + VdP - {}^{\text{TM}}W_o, \text{ entonces a } T \text{ y } P \text{ constantes: } dG = -{}^{\text{TM}}W_o$$

Es evidente que si no hay otro trabajo que el mecánico de expansión las condiciones de equilibrio son:

- a S y V constantes: $dU = 0$
- a S y P constantes: $dH = 0$
- a T y V constantes: $dF = 0$
- a T y P constantes: $dG = 0$

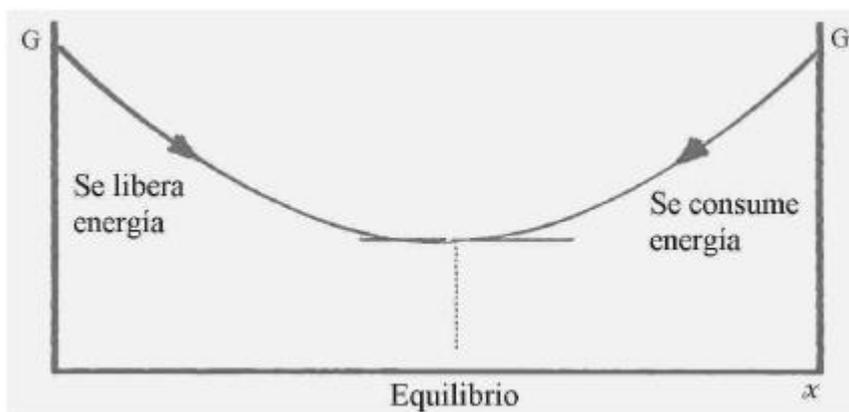
Como las variables más fáciles de controlar son temperatura y presión, la variable característica más usada es la energía libre de Gibbs.

Así se dice que un proceso químico (reacción, cambio de estado, etc.) está en equilibrio físico-químico cuando su energía libre G permanece constante.

Pensemos ahora en un proceso que avanza en la dirección de x creciente, siendo x un parámetro de estado que sirve para medir el progreso alcanzado, es decir, por ejemplo x puede ser la composición en una reacción química. En la parte espontánea del proceso este progresa con liberación de energía y evidentemente por la ecuación (6-5) debe disminuir G , ya que si se produce trabajo este es positivo. Llega un momento, sin embargo, en que el proceso se detiene, es decir, se alcanza el equilibrio para esas condiciones.

Quedan dos caminos para hacer proseguir el proceso: o cambiamos las variables, o entregamos energía al proceso.

Si mantenemos constantes las variables, la única forma de hacer continuar el proceso más allá del equilibrio es suministrando trabajo, es decir, energía, lo que producirá un aumento de la energía libre G , como se deduce de la ecuación (6-5). Un esquema simplificado a P y T constante es el siguiente.



6.6 Estimación de entalpía, entropía y otras propiedades en gases reales

Vamos a estudiar las técnicas para estimar valores razonablemente exactos de propiedades importantes, necesarias para el cálculo de procesos en ingeniería química. El problema se puede atacar desde dos ángulos: desde el punto de vista de las ecuaciones de estado y desde el punto de vista de las correlaciones generalizadas. Ambos enfoques se han usado con variado éxito. Para hidrocarburos y gas natural se ha empleado con éxito la ecuación de Redlich-Kwong o algunas de sus variantes (Peng-Robinson, modificación de Soave) y la de Benedict y también diversas técnicas generalizadas.

6.6.1 Fundamentos

Considerando S en función de P y T :

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

$$\text{De la ecuación (6-19): } \left\{ \frac{S}{P} \right\}_T = \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P$$

$${}^{\text{TM}}Q = TdS = dH \quad \text{vdP} \quad \text{Ⓐ} \quad \text{a } P \text{ constante: } TdS_P = dH_P = C_p dT_P \quad \text{Ⓐ}$$

$$\text{Ⓐ} \quad \frac{dS_P}{dT_P} = \left\{ \frac{S}{T} \right\}_P = \frac{C_p}{T} \quad (6-20)$$

$$\text{Por lo tanto: } dS = \frac{C_p}{T} dT + \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P dP \quad (6-21)$$

✍ Considerando S en función de V y T :

$$dS = \left\{ \frac{S}{V} \right\}_T dV + \left\{ \frac{S}{T} \right\}_V dT$$

$TMQ = TdS = dU + PdV$ \textcircled{R} a V constante: $TdS_V = dU_V = CvdT_V$ \textcircled{R}

$$\textcircled{R} \frac{dS_V}{dT_V} = \left\{ \frac{S}{T} \right\}_V = \frac{Cv}{T} \tag{6-22}$$

De la ecuación (6-16): $\left\{ \frac{P}{T} \right\}_V = \left\{ \frac{S}{V} \right\}_T$ \textcircled{R} de la (6-16) y (6-22):

$$dS = \frac{Cv}{T} dT + \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dV \tag{6-23}$$

✍ Si no hay trabajo distinto del de expansión:

$$dH = T dS + V dP$$

Considerando S en función de P y T :

$$dS = \left\{ \frac{S}{T} \right\}_P dT + \left\{ \frac{S}{P} \right\}_T dP \textcircled{R} \quad dH = T \left\{ \frac{S}{T} \right\}_P dT + T \left\{ \frac{S}{P} \right\}_T dP + VdP$$

Pero de la (6-19): $\left\{ \frac{V}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{S}{P} \right\}_T$

y de la (6-20): $\left\{ \frac{S}{T} \right\}_P = \frac{Cp}{T}$ $\textcircled{R} \quad T \left\{ \frac{S}{T} \right\}_P = Cp$

Por lo tanto: $dH = Cp dT + \left[V \left\{ \frac{T}{T} \right\}_P \right] dP$ \textcircled{R} (6-24)

$$\left\{ \frac{H}{P} \right\}_T = V \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P$$

$$\frac{V}{T} \left[-dT \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P \right]$$

$$\frac{S}{P T} = \left\{ \frac{S}{T} \right\}_P$$

De la ecuación (6-20) $\left\{ \frac{S}{T} \right\}_P = \frac{Cp}{T}$ $\left\{ \frac{S}{P} \right\}_T = \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P$

de donde se deduce de inmediato: $\left[\frac{1}{T} \left\{ \frac{Cp}{P} \right\}_T \right] = \left[\frac{V}{T} \right]_P \textcircled{R} \left[\frac{V}{P} \right]_T = T \left[\frac{1}{T} \right]_P$ \textcircled{R} (6-24')

✍ Retomando la ecuación (6-21): $dS = \frac{Cp}{T} dP$

$\textcircled{R} d(Cp) = T \left[\frac{1}{T^2} \right] dP$

Recordemos que:

T y de la ecuación (6-19): $\left[\frac{1}{T} \right]_P$

Por lo tanto:

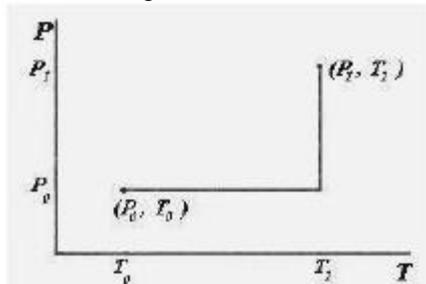
$$\left[\frac{1}{T} \right]_P = \left[\frac{1}{T} \right]_P \textcircled{R} V \quad \left[\frac{1}{T} \right]_P = \left[\frac{1}{T} \right]_P \textcircled{R} V$$

$$\int_P$$

(6-25)

La estimación de entalpías y entropías se puede hacer recordando que tanto H como S son funciones de estado, es decir que la integral de dS o de dH es independiente del camino. Supongamos tener un cálculo en el que se necesita S o H a una presión y temperatura P_1 y T_1 . Si disponemos de un valor de S o H a una presión y temperatura de referencia P_0, T_0 es posible elegir el camino del modo que mejor convenga, por ejemplo, primero a presión constante P_0 (con lo que se anula el término en P ya que $dP = 0$); entonces tenemos una variación de S o H a presión constante $= P_0$ donde sólo varía la temperatura desde T_0 hasta T_1 . Luego seguimos otro camino a temperatura constante $= T_1$ in-

tegrando sólo en función de la presión (el término en T queda anulado ya que $dT = 0$) desde P_0 hasta P_1 , y así obtengo otra variación de S o H a temperatura constante. La variación total de la propiedad será entonces la suma de las dos ya calculadas. De acuerdo a como sea la ecuación a integrar la variación de la propiedad será ideal (si empleo la ecuación de gas ideal) o real si empleo una ecuación de gas real.



Supongamos conocido un valor de una propiedad genérica \mathcal{L} en las condiciones P_0 y T_0 , \mathcal{L}_{P_0,T_0} .

La variación total de la propiedad \mathcal{L} es:

$$\mathcal{L}_{1,0} = \Delta \mathcal{L}_P + \Delta \mathcal{L}_T.$$

Desarrollando:

$$\mathcal{L}_{P_1,T_1} - \mathcal{L}_{P_0,T_0} = \mathcal{L}_{P_0,T_1} - \mathcal{L}_{P_0,T_0} + \mathcal{L}_{P_1,T_1} - \mathcal{L}_{P_0,T_1}.$$

Por lo tanto:

$$\mathcal{L}_{P_1,T_1} = \Delta \mathcal{L}_{1,0} + \mathcal{L}_{P_0,T_0}$$

Con respecto al calor específico la situación es mas simple.

Dado que las expresiones en serie de potencias de T cuyos coeficientes se encuentran tabulados en la bibliografía permiten calcular C_p° es decir a presión nula (pero este valor es bueno para presiones desde la atmosférica hasta 3.5 ata) es posible estimar C_p° a cualquier temperatura. La influencia de la presión se puede tomar en cuenta mediante la integración de la ecuación (6-25) y aquí nuevamente se puede usar una buena ecuación de gas real o una técnica generalizada.

6.6.2 Estimación de entalpía en gases reales

A) A partir de métodos generalizados

Vamos a examinar el método generalizado basado en el factor de compresibilidad crítico. Retomando la ecuación (6-24):

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Siendo $P_r = ZRT$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{ZR}{T} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = \frac{ZR}{T} + \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$

$$dh_r = \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP_r = \left[\frac{h_r}{P} - v \right] dP_r = \left[\frac{h_r}{P} - \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP_r$$

Reemplazando: $\left[\frac{h_r}{P} - v \right] = \frac{ZR}{P} - \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$

Pero:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{y} \quad T_r = \frac{P}{P_c} \quad \left(\frac{\partial h_r}{\partial P} \right)_T = \frac{RT_r}{P_r} - \frac{T_c}{P_c} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial h_r}{\partial P} \right)_T = \frac{RT_r}{P_r} - \frac{T_c}{P_c} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial h_r}{\partial P} \right)_T = \frac{RT_r}{P_r} - \frac{T_c}{P_c} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P dP_r$$

Integrando: $\int_{P_c}^P dh_r = RT_r \int_{P_c}^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P d(\ln[P_r])$

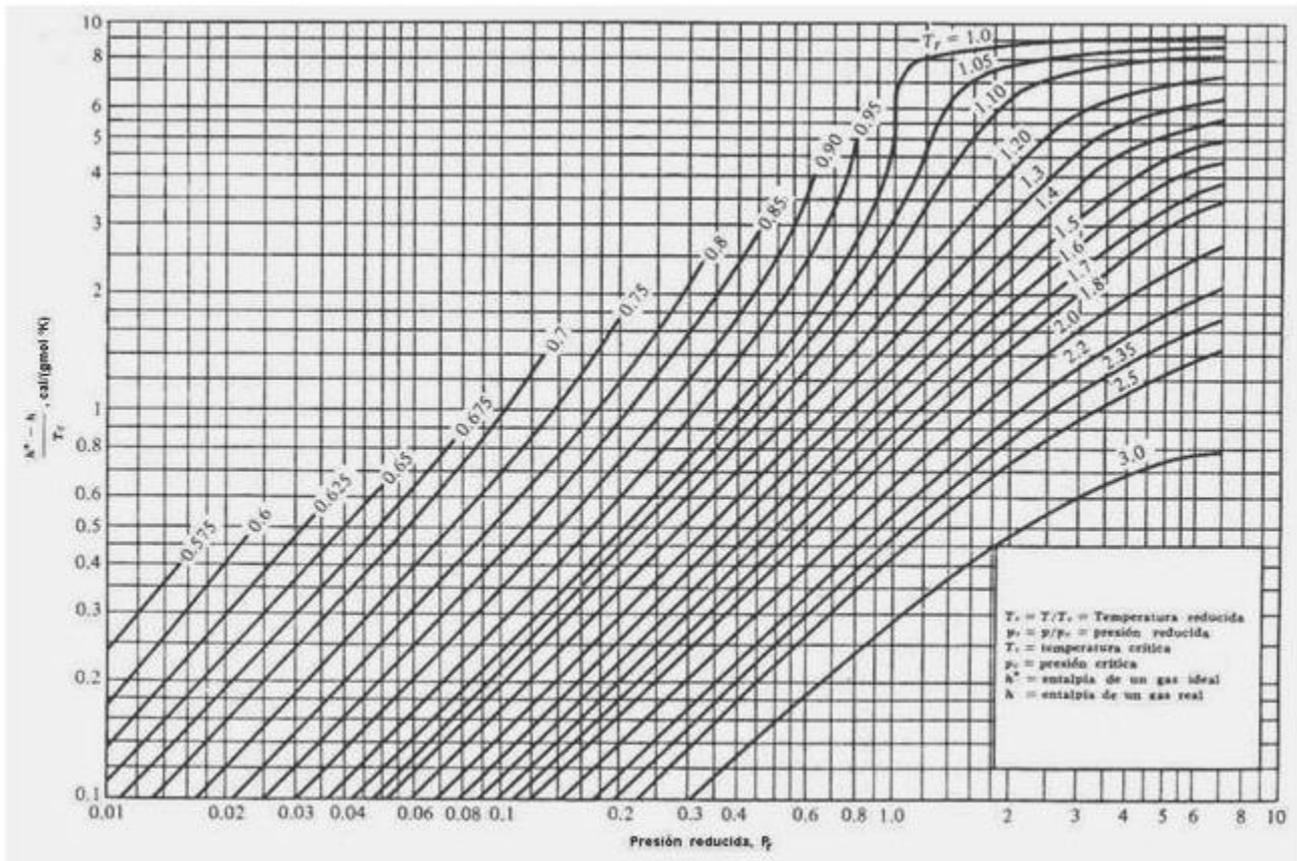
Y, finalmente:

$$\left[\frac{h_r^*}{P_c} - \frac{h_r}{P} \right]_{T_r} = RT_r \int_{P_c}^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P d(\ln[P_r]) \tag{6-27}$$

Resulta interesante examinar esta expresión. Cada término tiene las mismas unidades que el calor específico, pero como ya observamos en el apartado 1.1.6 del capítulo 1, el valor expresado en Kcal/(Kmol °C) es numéricamente el mismo que el expresado en BTU/(Lbmol °F).

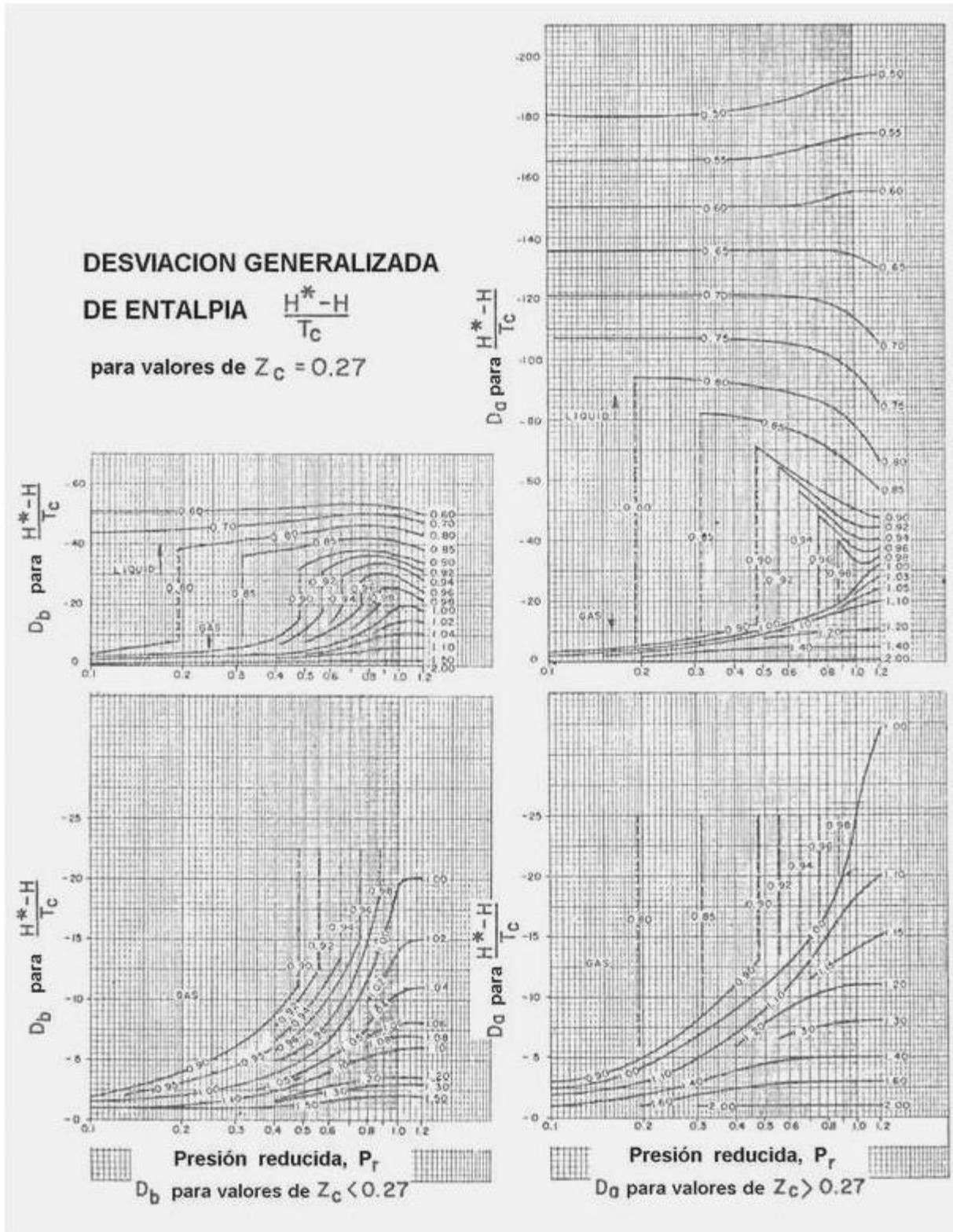
Esta integral está resuelta en forma gráfica y tabular (Houghen, Watson y Ragatz); permite evaluar la variación de entalpía por efecto de la variación de la presión a temperatura constante, es decir la segunda parte de la ecuación (6-24).

A seguir vemos la gráfica generalizada de diferencia de entalpías molares elaborada por Houghen y colaboradores.



Como ya se explicó en el capítulo 2, el tratamiento generalizado de Houghen y otros se basa en una gráfica que proporciona valores sólo válidos para $Z_c = 0.27$ y cuando el Z_c es distinto se debe corregir mediante la ecuación (2-19).

La gráfica que vemos en la página siguiente proporciona los correctores D_a y D_b para la diferencia de entalpías.



Es costumbre llamar discrepancia a la diferencia entre la propiedad a presión nula y la propiedad a presión P . Se suele usar la notación “ ΔL ” para identificar la discrepancia de la propiedad “ L ” respecto a la presión nula. Usando esta notación, la última ecuación se escribe:

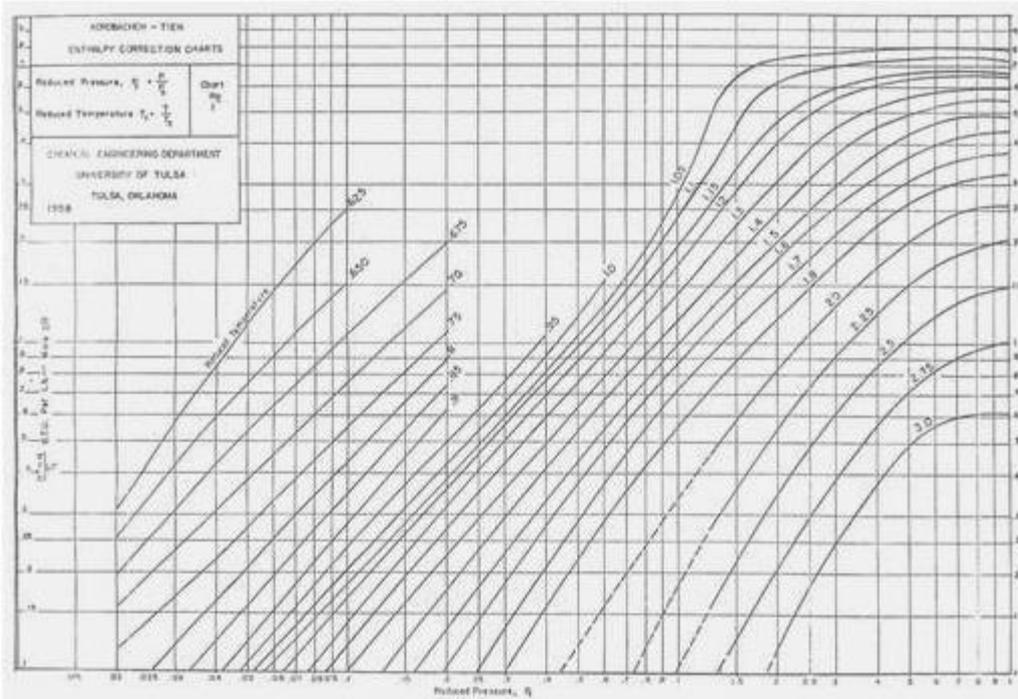
$$\frac{\Delta h^L}{T_c} = RT_r^2 \int_0^{P_r} \left\{ \frac{Z}{T_r} \right\}_P d(\ln[P_r]) \tag{6-28}$$

Expresando la (6-28) en forma no reducida obtenemos:

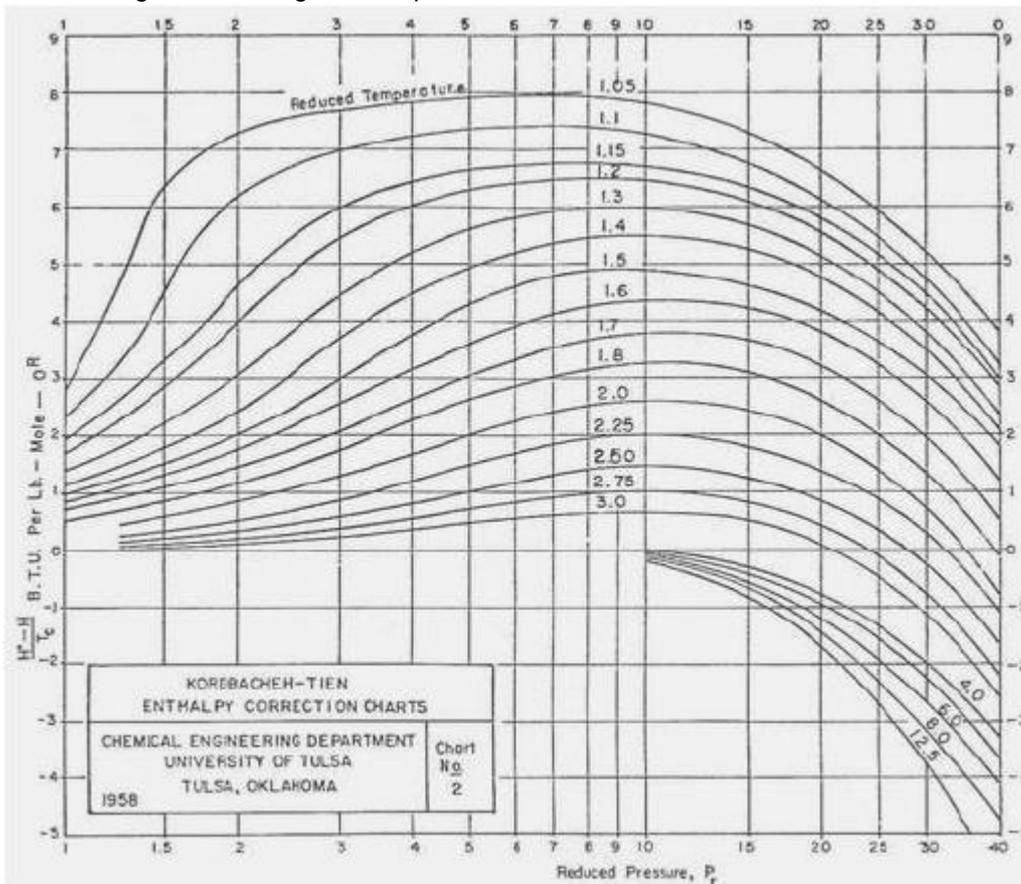
$$\Delta h = RT^2 \int_0^P \left\{ \frac{Z}{T} \right\}_P \frac{dP}{P} \tag{6-28'}$$

Se adjunta a continuación una gráfica similar (Kordbacheh y Tien, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, August 1959, pág. 162-166) basada en las gráficas de factor de compresibilidad generalizado publicadas por Nelson y Obert. Esta gráfica tiene las limitaciones inherentes a las correlaciones de dos parámetros, que ya hemos discutido en el capítulo 2.

En primer término observamos la gráfica de rango bajo de presiones reducidas.



A continuación la gráfica de rango alto de presión reducida.



Ejemplo 6.1 Cálculo de la entalpía de gas real.

Estimar el valor de la discrepancia de entalpía del alcohol n-propílico a 537 °K y 27.2 ata a) por el gráfico generalizado que usa el $Z_c = 0.27$ como tercer parámetro y b) por el gráfico de Kordbacheh y Tien.

Datos

$T_c = 537$ °K, $P_c = 51$ ata, $Z_c = 0.25$. El valor experimental de la discrepancia de entalpía es:

$$\frac{h^l}{T_c} = 1.09 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}}$$

Solución

$$T_r = 1 \quad P_r = \frac{27.2}{51} = 0.533$$

a) De la figura que usa el $Z_c = 0.27$ como tercer parámetro luego de aplicar la corrección para $Z_c = 0.25$ se obtiene:

$$\frac{h^l}{T_c} = 1.54 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}} \quad \text{Error} = 41\%$$

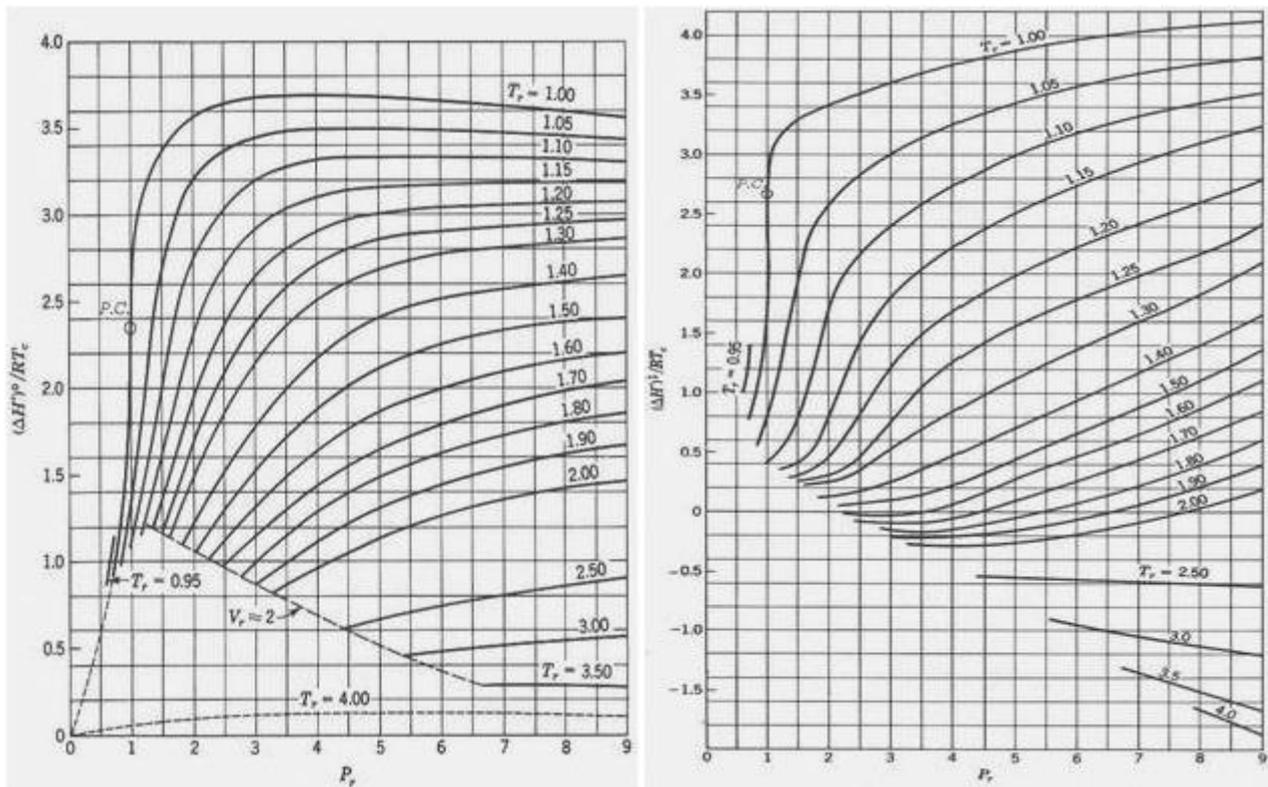
b) De la figura anterior se obtiene: $\frac{h^l}{T_c} = \frac{h^{*l}}{T_c} = 1.34 \frac{\text{Btu}}{\text{Lbmol } ^\circ\text{R}} = 1.34 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}}$ Error = 23%

El resultado del método basado en un método generalizado de dos parámetros resulta sorprendentemente mejor que el que se basa en un método generalizado de tres parámetros. El alcohol n-propílico es, como todos los alcoholes, una sustancia fuertemente polar. Ya hemos tenido oportunidad de observar que los métodos basados en las gráficas de Nelson y Obert a menudo son más exactos que métodos más sofisticados cuando se trata de sustancias polares.

También se puede usar una variante de esta técnica basada en el factor acéntrico. Esta correlación generalizada propuesta por Pitzer y colaboradores tiene la siguiente forma:

$$\frac{\Delta h^l}{RT_c} = \frac{(\Delta h^l)^0}{RT_c} + \omega \frac{(\Delta h^l)^1}{RT_c}$$

Gráficas de $(\Delta h^l)^0/RT_c$ y $(\Delta h^l)^1/RT_c$ en función de P_r y T_r tomadas del libro "Introducción a la Termodinámica para Ingenieros Químicos", de Smith y Van Ness, pág. 211-212 se observan a seguir.



B) A partir de ecuaciones de estado

Integrando la ecuación (6-24) tenemos:

$$H_{PT} - H_{P_0, T_0} = \int_{T_0}^T C_p dT + \int_{P_0}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (6-29)$$

El primer término $\int C_p dt$ no ofrece dificultad. El segundo término ya es mas laborioso de obtener, especialmente con ecuaciones complejas. En el caso de la ecuación de Benedict, Webb y Rubin tenemos este resultado:

$$H_{PT} - H_{P_0, T_0} = \frac{BORT - 2A0}{v^2} + \frac{4CO}{T^2} + \frac{zbRT - 3a}{2v^2} + \frac{6aa}{5v^2} + \frac{c}{v'^2 T^2} \left[3 \frac{1 - e^{-\tau/v'^2}}{\tau/v'^2} - \frac{e^{-\tau/v'^2}}{2} + \frac{\gamma e^{-\tau/v'^2}}{v'^2} \right] \quad (6-30)$$

Un desarrollo dirigido a resolver la segunda integral es el siguiente. Tomando la ecuación (6-24) a temperatura constante:

$$dH_T = V dP_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP_T$$

Sabemos del Analisis Matematico que: $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 1$

Aplicando esto al problema que nos ocupa obtenemos, reemplazando x por V , y por T y z por P :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 1 \quad \text{Ⓜ} \quad \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right] = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]$$

Reemplazando en la anterior tenemos:

$$dH_T = d(PV)_T - P dV_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV_T + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV_T \quad (6-31)$$

Dividiendo por el número de moles: $dh^* = d(Pv) + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$

Para un gas ideal:

$$dh^* = d(Pv) + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad \text{El asterisco * identifica la condición ideal.}$$

Pero: $P = \frac{RT}{v} \quad \text{Ⓜ} \quad \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v = \frac{R}{v} = \frac{RT}{v^2} = P$

$$\left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] = \left[\frac{RT}{v} - \frac{RT}{v} \right] = 0$$

Al integrar a temperatura constante: $\int dh^* = [h^*_P - h^*_0]$

$$T \left(\frac{\partial h^*}{\partial v} \right) = d(Pv) + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad \text{Ⓜ}$$

$$\int_{v_0}^v dh^* = \int_{v_0}^v d(Pv) + \int_{v_0}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad T = RT \quad (6-32)$$

Para un gas real:

$$\text{Ⓜ} \quad dh^* = [h_p - h_0]_T = Pv + \int_{v_0}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (6-33)$$

La razón del cambio de extremos de integración es la siguiente: integrar entre $P = P$ y $P = 0$ es lo mismo que integrar entre $v' = v'$ y $v' = \infty$.

Como $h'_0 = h^*_0$, restando las ecuaciones (6-32) y (6-33) obtenemos:

$$\int_{P_0}^P dh^* = \int_{v_0}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (6-34)$$

Un camino alternativo consiste en poner la ecuación (6-34) en función del factor de compresibilidad. Puesto que $Pv' = ZRT$ tenemos: $RT - Pv' = RT(1-Z)$.

Además por ser:

$$P = \frac{ZRRT}{v_l} \text{ es: } \left\{ \frac{P}{T} \right\}_{v_l} = \frac{ZR}{v_l} + \frac{RT}{v_l} \left\{ \frac{Z}{T} \right\}_{v_l} \quad (\text{R})$$

$$(\text{R}) \left\{ \frac{P}{T} \right\}_{v_l} = \frac{ZRRT}{v_l} + \frac{RT^2}{v_l} \left\{ \frac{Z}{T} \right\}_{v_l} = \frac{RT^2}{v_l} \left\{ \frac{Z}{T} \right\}_{v_l}$$

Por lo tanto:

$$[h_P^* - h_P]_T = RT(1-Z) + \frac{RT^2}{v_l} \left\{ \frac{Z}{T} \right\}_{v_l} dv_l \quad (6-34')$$

De la (6-34) o la (6-34') se puede obtener h'_{PT} si se dispone de un valor de h'_{PT} . El valor h'_{PT} se puede obtener fácilmente de la tabla 70 del libro "Principios de los Procesos Químicos" de Houghen, Watson y Ratz donde están tabuladas las diferencias ($h'_{PT} - h'^{0\text{°K}}$) en función de T . Entonces se puede obtener la diferencia $[h'_P - h'^{0\text{°K}}]_{P_0}$ de la siguiente forma (donde $P_0 = 0$ ata):

$$h_{PT} - h_{0\text{°K}} = [h'_T - h'^{0\text{°K}}]_{P_0} [h'_P - h'_P]_T \quad (6-35)$$

La discrepancia de entalpía se puede obtener en forma casi inmediata si la ecuación de estado es sencilla. Tomemos por ejemplo la ecuación virial truncada en el primer término:

$$Z = 1 + \frac{B}{v_l} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{R}) \left\{ \frac{Z}{T} \right\}_P = \frac{P}{RT} \left\{ \frac{B}{T} \right\}_P \quad (6-36)$$

Puesto que:

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1)$$

tenemos:

$$\left\{ \frac{B}{T} \right\}_P = \frac{RT_c}{P_c} \left\{ \frac{B_0}{T} + \omega \frac{B_1}{T} \right\}$$

de donde la (6-28') queda:

$$\begin{aligned} \Delta h_l &= RT^2 \int_0^P \left\{ \frac{Z}{T} \right\}_P \frac{dP}{P} = RT^2 \int_0^P \left[\frac{P}{RT} \left\{ \frac{B}{T} \right\}_P \frac{B}{T} \right] \frac{dP}{P} = \\ &= RT^2 \int_0^P \left[\frac{P}{RT} \left(\frac{RT_c}{P_c} \left\{ \frac{B_0}{T} + \omega \frac{B_1}{T} \right\} \right) \frac{B}{T} \right] \frac{dP}{P} = \\ &= RT^2 \int_0^P \left[\frac{P}{RT} \left(\frac{RT_c}{P_c} \left\{ \frac{B_0}{T} + \omega \frac{B_1}{T} \right\} \right) \frac{RT_c}{P_c T} (B_0 + \omega B_1) \right] \frac{dP}{P} = \\ &= RT \frac{PT_c}{P_c} \left[\frac{B_0}{T} + \omega \frac{B_1}{T} \right] \frac{B_0}{T} + \omega \frac{B_1}{T} \end{aligned}$$

Dado que $P = P_c \cdot P_r$, $T = T_c \cdot T_r$ y $dT = T_c \cdot dT_r$, reemplazando variables obtenemos la siguiente ecuación reducida:

$$\Delta h_l = RT_r P_r \left[\frac{B_0}{T_r} + \omega \frac{B_1}{T_r} \right] \frac{B_0}{T_r} + \omega \frac{B_1}{T_r}$$

Por último obtenemos las expresiones para las derivadas respecto de T de B_0 y B_1 . Puesto que:

$$B_0 = 0.083 \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad \text{y} \quad B_1 = 0.139 \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad \text{tenemos:}$$

$$\frac{B_0}{T_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \quad \frac{B_1}{T_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} \quad \text{por lo que:}$$

$$h_l = R_l T P_r \left[\frac{0.675}{T_r^{2.6}} + \omega \frac{0.722}{T_r^{5.2}} + \frac{1}{T_r} \left\{ 0.083 + \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \right\} + \frac{\omega}{T_r} \left\{ 0.139 + \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \right\} \right]$$

La validez de esta ecuación es para la zona donde se cumple la inecuación:

$$T_r \geq 0.5 + \frac{45}{99} P_r$$

6.6.3 Estimación de entropía en gases reales

A) A partir de métodos generalizados

Tomemos la ecuación (6-21) a temperatura constante, es decir, ocupándonos del segundo término, que presenta mayor dificultad.

$$(dS)_T = \left\{ \frac{v_l}{T} \right\}_P dP$$

Para un gas ideal:

$$v_l = \frac{RT}{P} \quad \left(\frac{v_l}{T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

Por lo tanto, integrando:

$$\left[s_l^*_P - s_l^*_{o} \right] = \int_0^P \frac{R}{P} dP \tag{6-37}$$

Para un gas real:

$$\left[s_l^*_P - s_l^*_o \right] = \int_0^P \left\{ \frac{v_l}{T} \right\}_P dP \tag{6-38}$$

Restando (6-37) menos (6-38):

$$\left[s_l^*_P - s_l^*_{o} \right] - \left[s_l^*_P - s_l^*_{o} \right] = \left[s_l^*_P - s_l^*_{o} \right] - \int_0^P \left\{ \frac{v_l}{T} \right\}_P dP \tag{6-39}$$

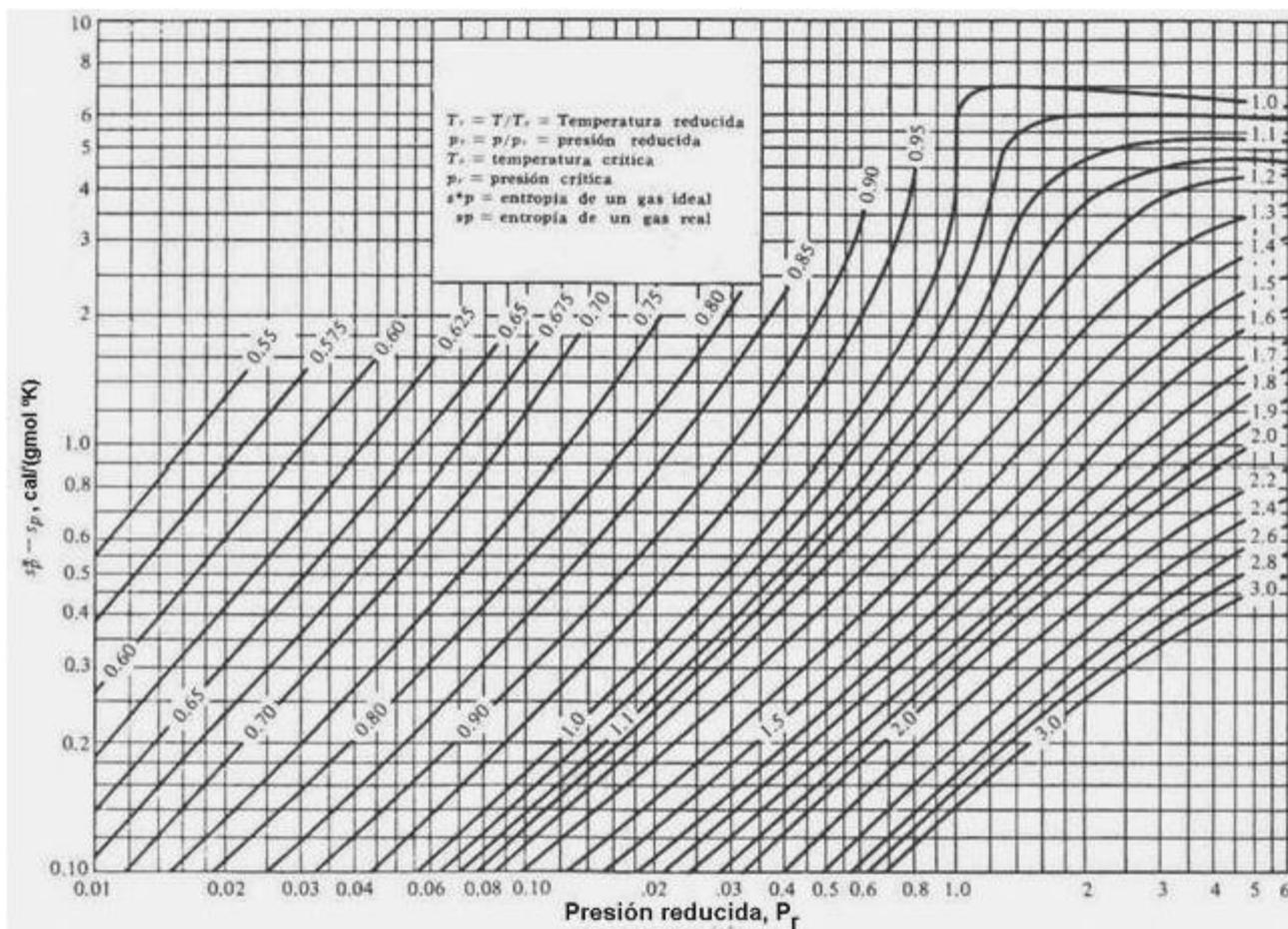
Como ya se dedujo oportunamente (ecuación (6-26)) es: $\left\{ \frac{v_l}{T} \right\}_P = \frac{ZR}{P} + \frac{RT}{P} \left[\frac{Z}{T} \right]_P$

reemplazando en la (6-39) queda:

$$\begin{aligned} \left[s_l^*_P - s_l^*_{o} \right] - \int_0^P \left[\frac{1}{P} \frac{Z}{T} + \frac{Z}{T} \right]_P dP &= \int_0^P \left[\frac{1}{P} \frac{Z}{T} + \frac{Z}{T} \right]_P dP \\ &= R_l \int_0^P \left[\left(1 - Z \right) d(\ln P) + \frac{RT}{P} + \left[\frac{Z}{T} \right]_P d(\ln P_r) \right] \\ &= R_l \int_0^P \left[\left(1 - Z \right) d(\ln P_r) + \frac{r h_l^* - h_l}{T} \right] \end{aligned} \tag{6-40}$$

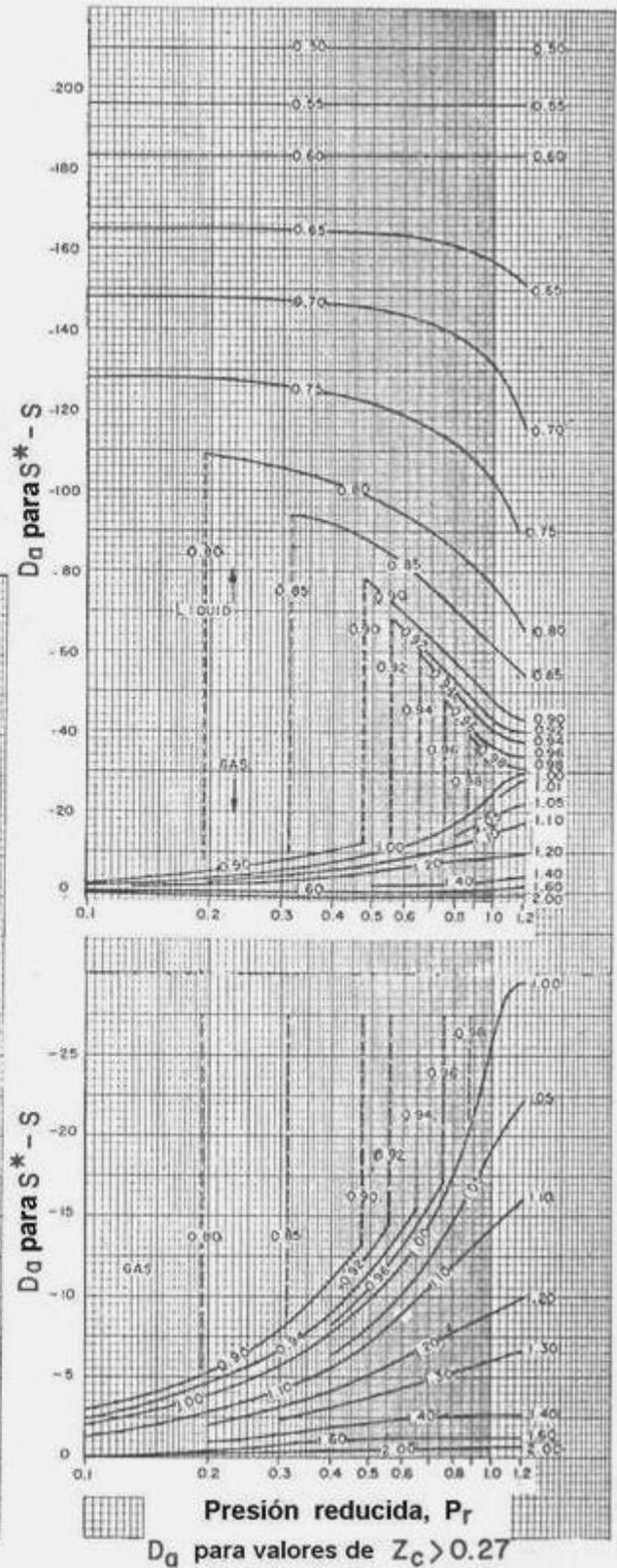
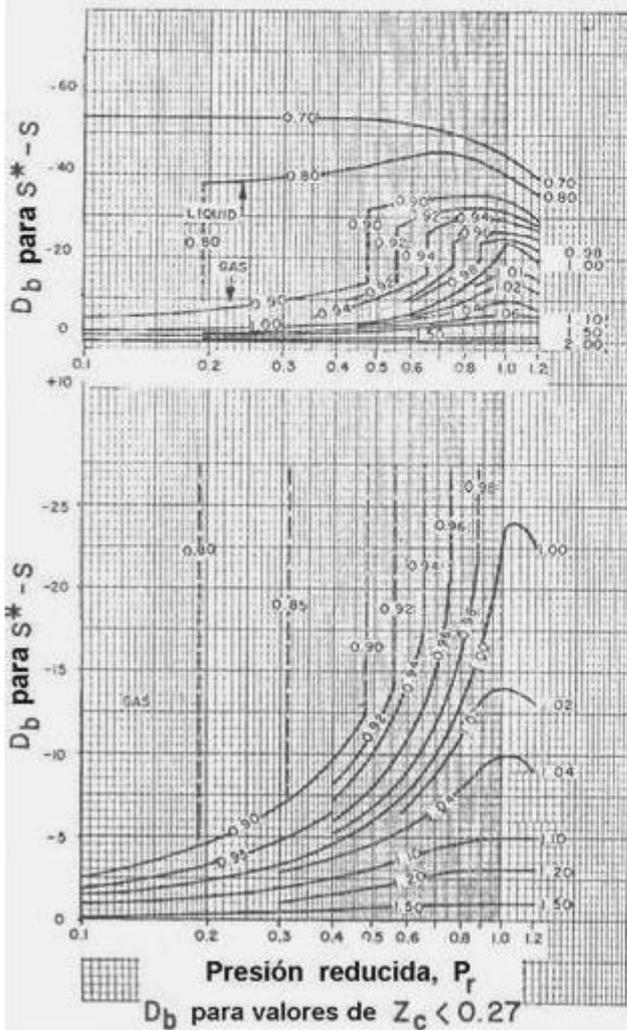
Comparando la última integral con la ecuación (6-27) queda:

La ecuación (6-40) está resuelta en forma gráfica y tabular (ver Houghen, Watson y Ragatz). A seguir vemos la gráfica de H-W-R.



Como en el caso de la discrepancia de entalpía, esta gráfica solo es válida para $Z_c = 0.27$, de modo que para sustancias con un Z_c distinto de 0.27 hay que aplicar la corrección que se obtiene de la gráfica de la página siguiente.

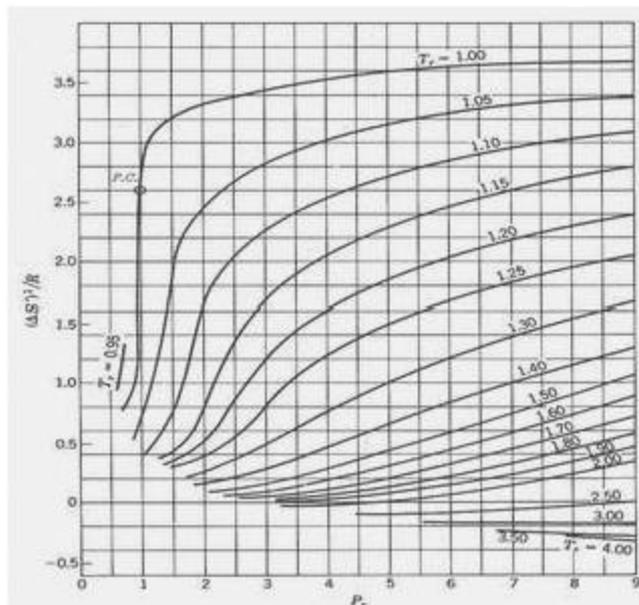
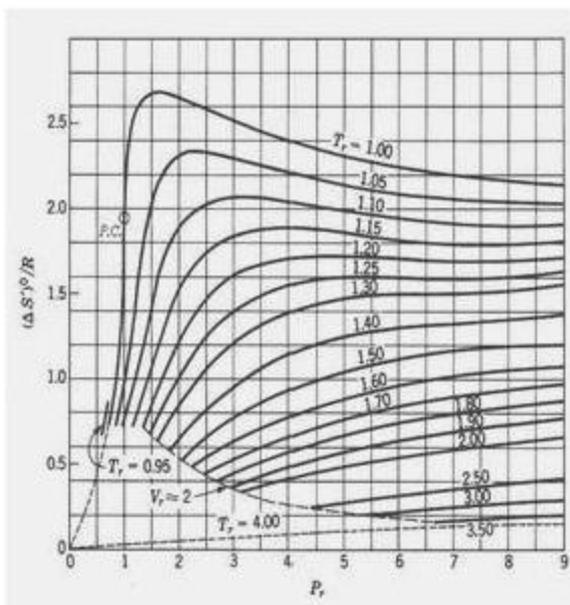
DESVIACION GENERALIZADA DE ENTROPIA $S^* - S$ para valores de $Z_c = 0.27$



También se puede usar una variante de esta técnica, basada en el factor acéntrico. Esta correlación generalizada expuesta por Pitzer y colaboradores tiene la siguiente forma:

$$\frac{\Delta s^0}{R'} = \frac{(\Delta s^0)}{R'} + \omega \frac{(\Delta s^1)}{R'}$$

Gráficas de $(\Delta s^0)/R'$ y $(\Delta s^1)/R'$ en función de P_r tomadas del libro "Termodinámica para Ingenieros Químicos", de Smith y Van Ness, pág. 213-214 se observan a seguir.



B) A partir de ecuaciones de estado

De la ecuación (6-21): $ds^0 = \frac{Cp^0}{T} dT + \left\{ \frac{v^0}{T} \right\}_P dP$

Integrando: $[s^0_{P,T} - s^0_{P_0,T_0}] = \int_{T_0}^T \frac{Cp^0}{T} dT + \int_{P_0}^P \left\{ \frac{v^0}{T} \right\}_P dP$ (6-41)

Como antes, la primera integral no ofrece dificultades. En ecuaciones complejas (especialmente las implícitas en V) la segunda integral es difícil de resolver analíticamente. En el caso de la ecuación de Benedict, Webb y Rubin queda:

$$s^0_P - s^0_{P_0} = R \ln \frac{RT}{v^0} - \frac{BOR}{v^0} + \frac{2CO}{T^2} - \frac{bR}{2v^0} + \frac{2c}{v^0 T^3} \left[\frac{1}{v^0} e^{\tau/v^0} - \frac{e^{\tau/v^0}}{2} \right] \quad (6-42)$$

Otra posible alternativa es la siguiente. De la ecuación (6-23) e integrando:

$$dS = \frac{Cv}{T} dT + \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dV \quad \text{Ⓢ} \quad S_{V_0,T_0} - S_{V_0,T_0} = \int_{T_0}^T \frac{Cv}{T} dT + \int_{V_0}^{V^0} \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dV \quad (6-43)$$

La primera parte de la ecuación (6-43) nos da la variación de la entropía con la temperatura a volumen constante:

$$s^0_{V,T_0} - s^0_{V_0,T_0} = \int_{T_0}^T \frac{Cv}{T} dT$$

Ahora, hay que encontrar una expresión de Cv en función de T para integrarla analíticamente. Para ello se pueden emplear polinomios que dan Cp°. En efecto, recordemos que: Cp' - Cv' = R Ⓢ Cv' = R' - Cp'.

Utilizando otro enfoque. Para un gas ideal:

$$P = \frac{RT}{v^0} \quad \text{Ⓢ} \quad \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V = \frac{R}{v^0} \quad \text{Ⓢ} \quad (ds^0)_r = \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dv^0$$

Integrando: $\int_{P_0}^P (ds^0)_r = \int_{v^0}^{v^0} \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dv^0 = \int_{v^0}^{v^0} \frac{R}{v^0} dv^0 = R \int_{v^0}^{v^0} \frac{1}{v^0} dv^0 = R \ln \left(\frac{v^0}{v^0} \right)$

Nótese que nuevamente hemos cambiado variable de integración porque integrar entre P = P y P = 0 equivale a integrar entre v' = v y v' = , dado que a P = P corresponde v' = v y a P = 0 corresponde v' = . Por lo tanto, integrando:

$$\left[s_P^* - s_0^* \right] = R \int_0^P \frac{dv}{v} \quad (6-44)$$

Por otra parte, para un gas real:

$$\left[s_P - s_0 \right] = \int_0^P \left\{ \frac{P}{T} \right\}_{v^*} dv^* = \int_0^P \left\{ \frac{P}{T} \right\}_{v^*} dv^* \quad (6-45)$$

Restando la (6-45) de la (6-44) tenemos:

$$\left[s_P^* - s_0^* \right] - \left[s_P - s_0 \right] = R \int_0^P \frac{dv^*}{v^*} + \int_0^P \left\{ \frac{P}{T} \right\}_{v^*} dv^* \quad (6-46)$$

Otra forma de resolver este problema se verá a continuación.

EJEMPLOS DE CALCULO DE ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE GASES REALES

Ejemplo 6.2 Cálculo de la entropía de gas real.

Se desea encontrar la entropía del CO₂ a 100 °C y 100 atmósferas sabiendo que la entropía a 25 °C y a 1 atmósfera es 5.1661 cal/(mol·°K). Usar la ecuación de Van der Waals.

Datos: $P_c = 72.8 \text{ ata}$ $T_c = 304.2 \text{ °K}$ $Z_c = 0.274$ $\omega = 0.225$

Solución:

Una forma de resolver este problema es mediante la ecuación:

$$s_{PT}^* = \int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT + \int_{P_0}^P \frac{R}{P} d(\ln P) + s_{P_0, T_0}^* \quad (6-47)$$

Esta ecuación se deduce de la siguiente forma.

$$\text{De la (6-21): } ds = \frac{C_p^*}{T} dT - \left\{ \frac{R}{P} \right\}_P dP$$

$$\text{Para un gas ideal: } \left\{ \frac{R}{P} \right\}_P = \frac{R}{P} \quad \text{Integrando:}$$

$$s_{PT}^* - s_{P_0, T_0}^* = \int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT + R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Esta ecuación se deduce de la siguiente forma.

$$\text{Por otra parte: } ds = \frac{C_v}{T} dT + \left\{ \frac{R}{T} \right\}_V dV + \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dV$$

Integrándola a temperatura constante asumiendo comportamiento ideal, puesto que:

$$\left\{ \frac{P}{T} \right\}_V = \frac{R}{v} \quad \text{---} \quad \int_{v_0}^{v^*} \frac{R}{v} dv = R \ln \left(\frac{v^*}{v_0} \right)$$

Por otra parte, de la misma (6-23) para un gas real:

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_V = \frac{C_v}{T} \quad \text{---} \quad \int_{v_0}^{v^*} \left(\frac{ds}{dT} \right)_V dv = \int_{v_0}^{v^*} \frac{C_v}{T} dv + \int_{v_0}^{v^*} \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dv$$

$$\int_{v_0}^{v^*} \left(\frac{ds}{dT} \right)_V dv = \int_{v_0}^{v^*} \frac{C_v}{T} dv + \int_{v_0}^{v^*} \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dv$$

Restando las dos últimas resulta la (*).

RESTANDO la (*) y la (6-47):

$$s_{PT}^* = s_{P_0, T_0}^* \left[\int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT + R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + s_{P_0, T_0}^* - R \ln \left(\frac{v^*}{v} \right) + \int_{v^*}^v \left(\frac{P}{T} \right)_{v^*} dv \right]$$

Debemos hallar primero el volumen de gas real v' que corresponde a 100 atm y 100 °C.

La solución se debe hallar aplicando un método de aproximaciones sucesivas, dado que la ecuación de Van der Waals es cúbica en v' . Como valor inicial usamos el volumen ideal:

$$v^* = \frac{RT}{P} = \frac{0.08205 \cdot 373}{100} = 0.306 \text{ litros.}$$

Este valor es el volumen ideal v^* .

Resolviendo en forma iterativa obtenemos $v' = 214 \text{ cc/mol}$.

Ahora debemos resolver la $\left(\frac{P}{T} \right)_{v'}$:

$$\left(P + \frac{a}{v'^2} \right) (v' - b) = RT \quad \text{R} \quad P(v' - b) = RT + \frac{ab}{v'^2} \quad \text{R}$$

$$\text{R} \quad P = \frac{RT}{v' - b} + \frac{ab}{v'^2(v' - b)} \quad \text{R} \quad \left(\frac{P}{T} \right)_{v'} = \frac{R}{v' - b} + 0 \quad 0$$

Por lo tanto la diferencia de entropía ideal s^* y la entropía real s' es:

$$\begin{aligned} s^* - s' &= R \ln \left(\frac{v^*}{v'} \right) + \int_{v^*}^{v'} \left(\frac{P}{T} \right)_{v'} dv' = R \ln \left(\frac{v^*}{v'} \right) + \int_{v^*}^{v'} \frac{R}{v' - b} dv' \\ &= R \ln \frac{v^*}{v'} - R \ln \left(\frac{v' - b}{v^* - b} \right) = R \ln \frac{v^*}{v'} - R \ln \left(\frac{v' - b}{v^* - b} \right) \\ &= R \ln \frac{v^*}{v'} - R \ln \left(\frac{v' - b}{v^* - b} \right) = R \ln \frac{v^*}{v'} - R \ln \frac{v' - b}{v^* - b} \end{aligned}$$

Todos estos son elementos conocidos: $v^* = 306$ $v' = 214$ y b es dato.

Ahora nos falta la entropía s' o sea la del estado ideal a 100 °C y 100 atm.

Para calcularla usamos la ecuación (6-41):

$$s_{PT}^* - s_{P_0, T_0}^* = \int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT + R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \int_{P_0}^P \left(\frac{v^*}{T} \right) dP$$

$$\text{Para un gas ideal } Pv' = RT \quad \text{R} \quad v' = \frac{RT}{P} \quad \text{R} \quad \left(\frac{v^*}{T} \right)_{P_0} = \frac{R}{P_0}$$

$$\text{por lo tanto: } s_{PT}^* - s_{P_0, T_0}^* = \int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT + R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP$$

para el CO₂:

$$C_p^* = 5.316 + 1.4285 \times 10^{-2} T - 0.8362 \times 10^{-5} T^2 + 1.784 \times 10^{-9} T^3 \quad [\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$$

$$s_{PT}^* - s_{P_0, T_0}^* = \int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT = \int_{T_0}^T \frac{5.316}{T} dT + \int_{T_0}^T 1.4285 \cdot 10^{-2} dT - \int_{T_0}^T (0.8362 \cdot 10^{-5} \cdot T) dT +$$

$$+ \int_{T_0}^T (1.784 \cdot 10^{-9} \cdot T^2) dT + R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + s_{P_0, T_0}^* =$$

$$= 5.316 \int_{298}^{373} \frac{1}{T} dT + 1.4285 \cdot 10^{-2} \int_{298}^{373} dT - 0.8362 \cdot 10^{-5} \int_{298}^{373} T dT +$$

$$+ 1.784 \cdot 10^{-9} \int_{298}^{373} T^2 dT + 1.987 \ln \left(\frac{100}{1} \right) - 51.06 = 51.06 - 7.081 = 43.98 \quad \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$s_{PT}^* - s_{PT}^* = \int_{v^*}^{v'} R d(\ln v') + \int_{v^*}^{v'} \left(\frac{P}{T} \right)_{v'} dv' = R \ln \frac{v'}{v^*} + \int_{v^*}^{v'} \frac{R}{v' - b} dv' =$$

$$= 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \ln \frac{306}{214} + 42.8 = 1.154 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Por lo tanto: $s_{PT}^* = s_{RT}^* (s_{RT}^* - s_{PT}^*) =$

Operando: $s_{PT}^* = 43.98 - 1.154 = 42.826 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Para comprobar el cálculo, lo rehacemos ahora por medio de un método generalizado basado en el Z_c . (Ver ejemplo 11 del libro "Principios de los Procesos Químicos" de Houghen, Watson y Ragatz). Lo primero es encontrar los datos reducidos:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{100}{73} = 1.372 \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{373}{304} = 1.227$$

De tablas o gráficas: $[s^* - s] = 1.51 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ (a 100°C y 100 ata)

De la ecuación (6-47):

$$\begin{aligned} s_{PT}^* &= \int_{T_0, P_0}^{T, P} \frac{C_p^l}{T} dT + R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + s_{P_0, T_0}^* \\ &= 5.316 \int_{298}^{373} \frac{dT}{T} + 1.4285 \cdot 10^{-2} \int_{298}^{373} dT + 0.8362 \cdot 10^{-5} \int_{298}^{373} T dT + 1.784 \cdot 10^{-9} \int_{298}^{373} T^2 dT + 1.987 \ln(100/73) \\ &= 7.081 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} s_{PT}^* &= \left(s_{PT}^{**} - s_{P_0, T_0}^* \right) + \left(s_{PT}^* - s_{PT}^{**} \right) + s_{P_0, T_0}^* \\ \left(s_{PT}^* \right)_{100 \text{ ata}, 100^\circ \text{C}} &= \left(\left(s_{PT}^* \right)_{100 \text{ ata}, 100^\circ \text{C}} - \left(s_{PT}^* \right)_{25^\circ \text{C}} \right) + \left(s_{PT}^* \right)_{25^\circ \text{C}} + \left(s_{PT}^* \right)_{100 \text{ ata}, 100^\circ \text{C}} \\ &= 7.081 \end{aligned}$$

Este valor es casi el mismo que obtuvimos con la ecuación de Van der Waals.

A efectos comparativos, usemos ahora el método generalizado basado en el factor acéntrico ω . Ya calculamos los valores reducidos $P_r = 1.372$, $T_r = 1.227$.

$$\frac{(\Delta s^*)^0}{R} = 0.38$$

En consecuencia: $\frac{s^l}{R} = \left(\frac{s^l}{R} \right)^0 + \omega \left(\frac{s^l}{R} \right)^1 \quad \text{E} \quad s^l = 1.987(0.6 + 0.225 \cdot 0.38) = 1.362$

Por lo tanto:

$$\left(s_{PT}^* \right)_{100 \text{ ata}, 100^\circ \text{C}} = 51.061 - 7.081 - 1.362 = 42.618 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Ejemplo 6.3 Cálculo de la entalpía de gas real.

Calcular la entalpía del CO_2 a 100 °C y 100 atmósferas relativa al estado gaseoso ideal a 0 °K. Suponemos calculados todos los resultados parciales que se obtuvieron en el problema anterior. Usar la ecuación de Van der Waals.

Solución:

Vimos que para un gas de Van der Waals: $\left[\frac{P}{T} \right]_{v_2} = \frac{R}{v_2 - b}$

En la ecuación (6-31) o la (6-33) tenemos:

$$\begin{aligned} P \left[\frac{P}{T} \right]_{v_2} &= P \frac{R}{T} \frac{R}{v_2 - b} = \frac{R^2 T}{v_2 (v_2 - b)} \\ &= \frac{2}{v_2 (v_2 - b)} - \frac{ab}{v_2 (v_2 - b)^2} + \frac{a(v_2 - b)}{v_2 (v_2 - b)^2} - \frac{a}{v_2^2} \\ \text{E} \quad \left[h_{PT}^* - h_{PT}^* \right]_T &= R^2 T \int_{v_2} \frac{1}{v_2} dv_2 = R^2 T \int_{v_2} \frac{1}{v_2} dv_2 + \frac{a}{v_2} \end{aligned}$$

Puesto que:
$$\left. \begin{aligned} R &= 0.08205 \frac{\text{lt} \cdot \text{atm}}{^\circ\text{K mol}} \\ a &= 3.606 \frac{\text{lt} \cdot \text{atm}}{\text{mol}} \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} \left[h_P^* - h_0^* \right]_T &= 0.08205 \cdot 373 \cdot 100 - 0.214 + \frac{3.606}{214} = 30.6 \cdot 21.4 + 16.85 = \\ &= 26.055 \frac{\text{atm} \cdot \text{lt}}{\text{mol}} = 26.055 \frac{\text{atm} \cdot \text{lt}}{\text{mol}} - 24 \frac{\text{cal}}{\text{atm} \cdot \text{lt}} = 625 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

En el libro "Principios de los Procesos Químicos" Tomo II tabla 70 tenemos una serie de valores de: $[h'_T - h'^0_K]$ para distintos valores de T . Para el CO_2 :

T [°K]	298	400	500	600	
$h'_T - h'^0_K$ [Kcal/mol]	2.2381	3.1948	4.2230	5.3226	

Como los valores de la tabla están muy separados entre sí vamos a usar una parábola interpolante porque la interpolación lineal daría mucho error. Usando la forma de Lagrange:

$$\begin{aligned} y &= y_1 \frac{(x - x_2)(x - x_3)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)} + y_2 \frac{(x - x_1)(x - x_3)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)} + y_3 \frac{(x - x_1)(x - x_2)}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)} = \\ &= 2.2381 \frac{(373 - 400)(373 - 500)}{(298 - 400)(298 - 500)} + 3.1948 \frac{(373 - 298)(373 - 500)}{(400 - 298)(400 - 500)} + 4.2230 \frac{(373 - 298)(373 - 400)}{(500 - 298)(500 - 400)} = \text{de donde:} \\ &= 2.9325 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = 2933 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$(h')_{100^\circ\text{C}} - (h')_{0^\circ\text{K}} = 2933 - 625 = 2308 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

También podemos comprobar el resultado anterior mediante la ecuación virial. Este enfoque es válido si:

$$T_r \leq 0.5 + \frac{45}{99} P_r$$

Puesto que $T_r = 1.227$ y $0.5 + 49 \cdot 1.372/99 = 1.123$ se puede usar la ecuación virial. Empleamos la ecuación:

$$\begin{aligned} h_l &= RT P_r \left[\frac{0.675}{T_r^{2.6}} + \omega \frac{0.722}{T_r^{5.2}} - \left(0.083 \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \right) \frac{\omega}{T_r} \left(0.139 \frac{0.112}{4.2} \right) \right] \\ &= 1.987 \cdot 373 \cdot 1.372 \left[\frac{0.675}{1.227^{2.6}} + 0.225 \frac{0.722}{1.227^{5.2}} - \left(0.083 \frac{0.422}{1.227^{1.6}} \right) \frac{0.225}{1.227} \left(0.139 \frac{0.112}{1.227^{4.2}} \right) \right] = 631.2 \end{aligned}$$

$$\text{de donde: } (h')_{100^\circ\text{C}} - (h')_{0^\circ\text{K}} = 2933 - 631 = 2302 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

A efectos comparativos, rehacemos ahora el cálculo usando el método generalizado basado en el factor de compresibilidad crítico. (Ver ejemplo 7 de "Principios de los Procesos Químicos" de Houghen, Watson y Ratz). De la tabla 70 (interpolando) obtuvimos:

$$h_{373^\circ\text{K}}^* - h_{0^\circ\text{K}}^* = 2933 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

De gráfico o tabla (tabla 50, pág. 98-99 del libro ya mencionado) obtenemos:

$$\left[\frac{h^* - h}{T_c} \right]_{100^\circ\text{C}} = 2.41 \text{ (B)} \left[h^* - h \right]_{100^\circ\text{C}} = 2.41 \cdot 304.2 = 733 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\text{En consecuencia: } h_{100^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{ata}} - h_{0^\circ\text{K}} = \left[h_{273^\circ\text{K}}^* - h_{0^\circ\text{K}} \right] \left[h_{100^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{ata}} - h_{100^\circ\text{C}}^* \right] = 2933 - 733 = 2200 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Este valor tiene una diferencia del orden del 5% con el de ecuaciones de estado.

Continuando con la comparación, usemos ahora el método generalizado basado en el factor acéntrico ω . De las gráficas del libro de Smith y Van Ness:

$$\frac{(\Delta h)^0}{RT_c} = 1.18 \quad y = \frac{(\Delta h)^1}{RT_c} = 0.22 \quad \text{⑧}$$

$$\text{⑧} \quad \Delta h = RT_c \left[\frac{(\Delta h)^0}{RT_c} + \omega \frac{(\Delta h)^1}{RT_c} \right] = 1.987 \cdot 304(1.18 + 0.225 \cdot 0.22) = 742 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\text{de donde: } h_{100}^{100} \text{Cata} \quad h_{10}^* \text{K} = 2933 \quad 742 = 2190 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Este valor está en buen acuerdo con el resultado anterior.

Como conclusión, obtenemos un razonable acuerdo entre los métodos generalizados entre sí, y de los métodos basados en ecuaciones de estado entre sí, pero una pequeña diferencia entre el resultado que proporcionan los métodos generalizados y el obtenido a partir de ecuaciones de estado. No obstante, la diferencia no es grande.

6.6.4 Estimación de entalpía y entropía a partir de ecuaciones de estado cúbicas

Dado el interés que despiertan en la Ingeniería los sistemas integrados de simulación y control, tiene una gran importancia práctica el estudio de los modelos matemáticos que permiten calcular propiedades de gases y líquidos. Los modelos basados en correlaciones generalizadas se han usado para este fin con cierto éxito, pero a menudo se prefieren ecuaciones de estado, debido su menor complejidad y a la relativa facilidad con que pueden manejar sistemas complejos, particularmente mezclas.

Una de las ecuaciones que más se ha usado es la de Redlich-Kwong. Si bien esta ecuación no representa tan bien el estado líquido como la de Soave-Redlich-Kwong ha sido usada con buenos resultados para representar el comportamiento de hidrocarburos. En los desarrollos que siguen hemos usado la ecuación de Redlich-Kwong pero es fácil adaptarlos al empleo de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong con algunas modificaciones menores.

6.6.4.1 Estimación de entalpía

Sabiendo que $H = U + PV$ y recordando que por la ecuación (6-31) es:

$$\left\{ \frac{H}{V} \right\}_T = \left\{ \frac{PV}{V} \right\}_T + \left[T \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V \right]_T \quad P \quad (6-48)$$

Integrando:

$$H_2 - H_1 = \int_{v_1}^{v_2} \left[T \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V \right] P dV + \Delta(PV) \quad (6-49)$$

La ecuación de Redlich-Kwong es:

$$P + \frac{a RT}{\sqrt{T} (v^2 + b) v^2} (v - b) = RT \quad \text{⑧} \quad P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T} (v^2 + b) v^2}$$

Por lo tanto:

$$\left\{ \frac{P}{T} \right\}_V = \frac{R}{v - b} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3} (v^2 + b) v^2} \quad \text{⑧} \quad \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V = \frac{3}{4} \frac{a}{\sqrt{T^5} (v^2 + b) v^2} \quad (6-50)$$

Combinando P de la ecuación de Redlich-Kwong con la ecuación (6-50) obtenemos:

$$T \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V \quad P = \frac{RT}{v - b} + \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{T} (v^2 + b) v^2} \quad \frac{RT}{v - b} + \frac{a}{\sqrt{T} (v^2 + b) v^2} = \frac{1.5a}{\sqrt{T} (v^2 + b) v^2}$$

Reemplazando en la ecuación (6-49) e integrando para T constante:

$$H_2 - H_1 = \frac{1.5a}{\sqrt{T}} \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^2 (v^2 + b)} + \Delta(PV) = \frac{1.5a}{\sqrt{T}} \left[\frac{1}{v_2 + b} + \ln \frac{v_2^2 + b}{v_1^2} \right] + \Delta(PV) \quad (6-51)$$

El estado "2" es el que nos interesa a presión elevada, mientras el estado "1" se considera como el de gas ideal, es decir, extrapolando a presión nula. Para el estado ideal es:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \left[\ln \frac{v^2 + b}{v^2} \right] = 0$$

Reordenando la ecuación (6-51) y dividiendo por RT obtenemos, en función de Z :

$$\frac{H - H^\circ}{RT} = \frac{1.5a}{\sqrt{T}} \ln \frac{v^2 + b}{v^2} + Z - 1 \quad (6-52)$$

En esta última ecuación se ha abandonado el subíndice "2". Esto supone que H es la entalpía en el estado en el que se desea evaluar, y V y T son los parámetros de dicho estado. H° es la entalpía en el estado de gas ideal.

De modo análogo, es posible deducir una expresión similar a partir de la ecuación de Peng-Robinson. Si retomamos la ecuación (6-34) tenemos lo siguiente.

$$h^2 = RT \ln \left(\frac{P}{P^2} \right) + \int_{v^2}^{\infty} \left(\frac{P}{T} - \frac{P^2}{T^2} \right) P dv^2 \quad (6-34)$$

Pero por otra parte de la ecuación del factor de compresibilidad: $Pv^2 = ZRT$ de modo que resulta:

$$h^2 = RT \ln Z + RT \ln \left(\frac{P}{T} \right) + \int_{v^2}^{\infty} \left(\frac{P}{T} - \frac{P^2}{T^2} \right) P dv^2 = RT \ln Z + \int_{v^2}^{\infty} \left(\frac{P}{T} - \frac{P^2}{T^2} \right) P dv^2 \quad (6-53)$$

Si aplicamos la ecuación de Peng-Robinson a esta relación obtenemos rápidamente la derivada de P con respecto a T de donde operando obtenemos la siguiente ecuación reducida:

$$\frac{H - H^\circ}{RT_c} = 2.078(1 + \varphi) \left[1 + \varphi \cdot \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} - T_r (Z - 1) \quad (6-54)$$

En esta ecuación Z , A y B deben cumplir con las condiciones ya expuestas en el capítulo 2, y que recordamos a continuación.

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z + (B^3 + B^2 - AB) = 0$$

Donde: $A = 0.45724 \frac{P_r^2}{T_r^2} \left[1 + \varphi \cdot \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]$ $B = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$

Ejemplo 6.4 Cálculo de la entalpía de gas real.

Estimar la discrepancia de entalpía para el gas de cloro a 155 bar y 521 °K. Usar la ecuación de Peng-Robinson y comparar el resultado con el de las gráficas generalizadas.

Datos

$PM = 70.91$; $T_c = 417$ °K; $P_c = 76.1$ ata = 77.1 bar; $\omega = 0.090$

Solución

1. Calculamos las condiciones reducidas.

$$T_r = \frac{521}{417} = 1.25 \quad P_r = \frac{155}{77.1} = 2.01$$

2. Obtenemos la discrepancia de entalpía.

De la gráfica correspondiente se lee:

$$\frac{h^2}{T_c} = 3.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}}$$

3. Calculamos los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson.

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 = 0.37464 + 1.54226 \cdot 0.090 - 0.26992 \cdot 0.090^2 = 0.511$$

$$A = 0.45724 \frac{P_r}{T_r^2} \left[1 + \varphi \cdot \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 = 0.45724 \frac{2.01}{1.25^2} \left[1 + 0.511 \left(1 - \sqrt{1.25} \right) \right]^2 = 0.51937$$

$$B = 0.07780 \frac{2.01}{1.25} = 0.1251$$

4. Calculamos el factor de compresibilidad.

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z + (B^3 + B^2 - AB) = 0$$

$$Z^3 - 0.8749Z^2 + 0.2222Z = 0 \quad \text{®} \quad Z = 0.644$$

5. Calculamos la discrepancia de entalpía.

De la ecuación (6-53) tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{h^2}{RT_c} &= 2.078(1+\phi)1+\phi - (1 + \sqrt{\frac{2}{Z}}) \ln \frac{Z}{Z_c} \left(\frac{1}{\sqrt{Z}} \right)^{\frac{1}{Z}} \frac{1}{T_c} (Z - 1) = \\ &= 2.078 - 1.511 \left[1.511 - \left(\frac{1}{\sqrt{2.5}} \right) \right]^2 \frac{0.644 + 1.414 - 0.1251}{0.644 - 0.414 - 0.1251} \cdot 1.25(0.644 - 1) = \\ &= 3.63 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}} \end{aligned}$$

Como podemos apreciar, estos resultados están bastante de acuerdo ya que la diferencia no supera el 4%.

6.6.4.2 Estimación de entropía

De la ecuación (6-43): $S_{v,T} - S_{v_0,T_0} = \int_{T_0}^T \frac{C_v}{T} dT + \int_{v_0}^v \left(\frac{P}{T} \right) dv$

Tomando la variación isotérmica es decir el segundo sumando de esta relación que es el que presenta mayor dificultad, nuestro problema se reduce a evaluar la integral:

$$S_v - S_{v_0} = \int_{v_0}^v \left(\frac{P}{T} \right) dv \tag{6-55}$$

En esta última ecuación (y en todas las siguientes de este apartado) suponemos que la temperatura permanece constante e igual a T, el valor para el cual se desea evaluar las propiedades del gas.

Combinando las ecuaciones (6-50) y (6-55) obtenemos:

$$S_{v,2} - S_{v,1} = R \ln \left[\frac{v_2}{v_1} \right] + \frac{0.5a}{\sqrt{T}} \left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right] + \frac{bv_2}{v_1^2 + bv_1} - \frac{bv_1}{v_1^2 + bv_1}$$

Integrando:

$$S_2 - S_1 = R \ln \left[\frac{v_2}{v_1} \right] + \frac{0.5a}{\sqrt{T}} \ln \left[\frac{v_2^2(v_1 + b)}{v_1^2(v_2 + b)} \right]$$

El estado "2" es el que nos interesa a presión elevada, mientras el estado "1" se considera como el de gas ideal, es decir, extrapolando a presión 0.5a. Para el estado ideal es:

$$\begin{aligned} \text{Reordenando: } S_2 &= R \ln \left[\frac{v_2}{v_1} \right] + \frac{0.5a}{\sqrt{T}} \ln \left[\frac{v_2^2(v_1 + b)}{v_1^2(v_2 + b)} \right] \\ \lim_{v_1 \rightarrow \infty} \left[S_1 - R \ln \left(\frac{v_1 + b}{v_1} \right) + \frac{0.5a}{b\sqrt{T}} \left(\frac{v_1 + b}{v_1} \right) \right] &= S_1^* = R \ln \left(\frac{RT}{P} \right) \end{aligned} \tag{6-57}$$

De tal modo, la ecuación (6-56) se puede escribir:

donde: $S = \lim_{v_1 \rightarrow \infty} [S_1 + R \ln(P_1)]$ es la entropía del gas a la temperatura T₁ y al estado de gas ideal.

En esta última ecuación se ha abandonado el subíndice "2". Esto supone que S es la entropía en el estado en el que se desea evaluar, y V y T son los parámetros de dicho estado. Reordenando:

$$S - R \ln \left(\frac{v + b}{v} \right) + \frac{0.5a}{b\sqrt{T}} \left(\frac{v + b}{v} \right) = S^* - R \ln \left(\frac{RT}{P} \right) \tag{6-58}$$

Sumando ln(P) en ambos lados del igual, reordenando y recordando que Z = RT/PV y denominando, como es costumbre en la ecuación de Redlich-Kwong:

$$\frac{S - S^*}{R} = \frac{A}{bR\sqrt{T}} \frac{1}{v} - \ln \left(\frac{v + b}{v} \right) \quad \text{y} \quad \frac{b}{V} = \frac{BP}{Z}$$

puesto que: $\frac{Pb}{RT} = \frac{BP}{Z}$, obtenemos:

$$\frac{S - S^*}{R} = \frac{A}{bR\sqrt{T}} \frac{1}{v} - \ln \left(\frac{v + b}{v} \right) = h$$

$$\frac{S}{R} = \frac{S^*}{R} + \ln(P) = \ln(Z - BP) - \frac{1}{2} \frac{A^2}{B} \ln(1+h) \quad (6-59)$$

También podemos deducir una expresión similar mediante la ecuación de Peng-Robinson. Nos ahorramos los detalles, pasando directamente a la expresión final que se obtiene. Esta es la siguiente.

$$\frac{S^L}{R} = 2.078 - \varphi \left\{ \frac{1+\varphi}{\sqrt{T_r}} - \varphi \right\} \ln \left[\frac{Z + \left(\frac{1+\sqrt{2}}{2} \right) B}{Z + \left(\frac{1-\sqrt{2}}{2} \right) B} \right] - \ln(Z - B) \quad (6-60)$$

Ejemplo 6.5 Cálculo de la entropía de gas real.

Estimar la discrepancia de entropía del gas de cloro a 155 bar y 521 °K. Usar la ecuación de Peng-Robinson y comparar el resultado con el de las gráficas generalizadas.

Datos

$PM = 70.91$; $T_c = 417$ °K; $P_c = 76.1$ ata = 77.1 bar; $\omega = 0.090$

Solución

Las condiciones reducidas son las mismas que en el ejemplo 6.4. En consecuencia las constantes de la ecuación de Peng-Robinson tienen los mismos valores. Por lo tanto solo resta obtener los valores de la discrepancia de entropía de gráficas generalizadas y calcularla de la ecuación (6-60).

Obtenemos la discrepancia de entropía de gráficas generalizadas.

$$\frac{S^L}{R} = 2.1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}}$$

Ahora reemplazamos las constantes de la ecuación de Peng-Robinson en la ecuación (6-60) obteniendo:

$$\begin{aligned} \frac{S^L}{R} &= 2.078 - \varphi \left\{ \frac{1+\varphi}{\sqrt{T_r}} - \varphi \right\} \ln \left[\frac{Z + \left(\frac{1+\sqrt{2}}{2} \right) B}{Z + \left(\frac{1-\sqrt{2}}{2} \right) B} \right] - \ln(Z - B) = \\ &= 2.078 - 0.511 \left\{ \frac{1.511}{\sqrt{1.25}} - 0.511 \right\} \ln \left[\frac{0.644 + 1.414 - 0.1251}{0.644 - 0.414 - 0.1251} \right] - \ln(0.644 - 0.1251) = 2.13 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}} \end{aligned}$$

Como se puede observar, ambos resultados concuerdan muy bien.

6.6.5 Estimación de calor específico a presión constante en gases reales

La presión influye fuertemente en los valores de C_p' de los gases. Así para la mayoría de los gases ambos calores específicos (pero especialmente C_p') tienen valores muy distintos de los valores a presión atmosférica. Llamando C_p° al valor de C_p' a la presión atmosférica se denomina ΔC_p a la diferencia $C_p' - C_p^\circ$.

Una buena manera de expresar el peso relativo que tiene la discrepancia de calor específico a presión constante en el cálculo de C_p' es mediante el cociente de la discrepancia de calor específico sobre el calor específico a presión nula, es decir ($\Delta C_p / C_p^\circ$) que mide la variación de C_p con la presión.

A la presión crítica P_c el cociente vale:

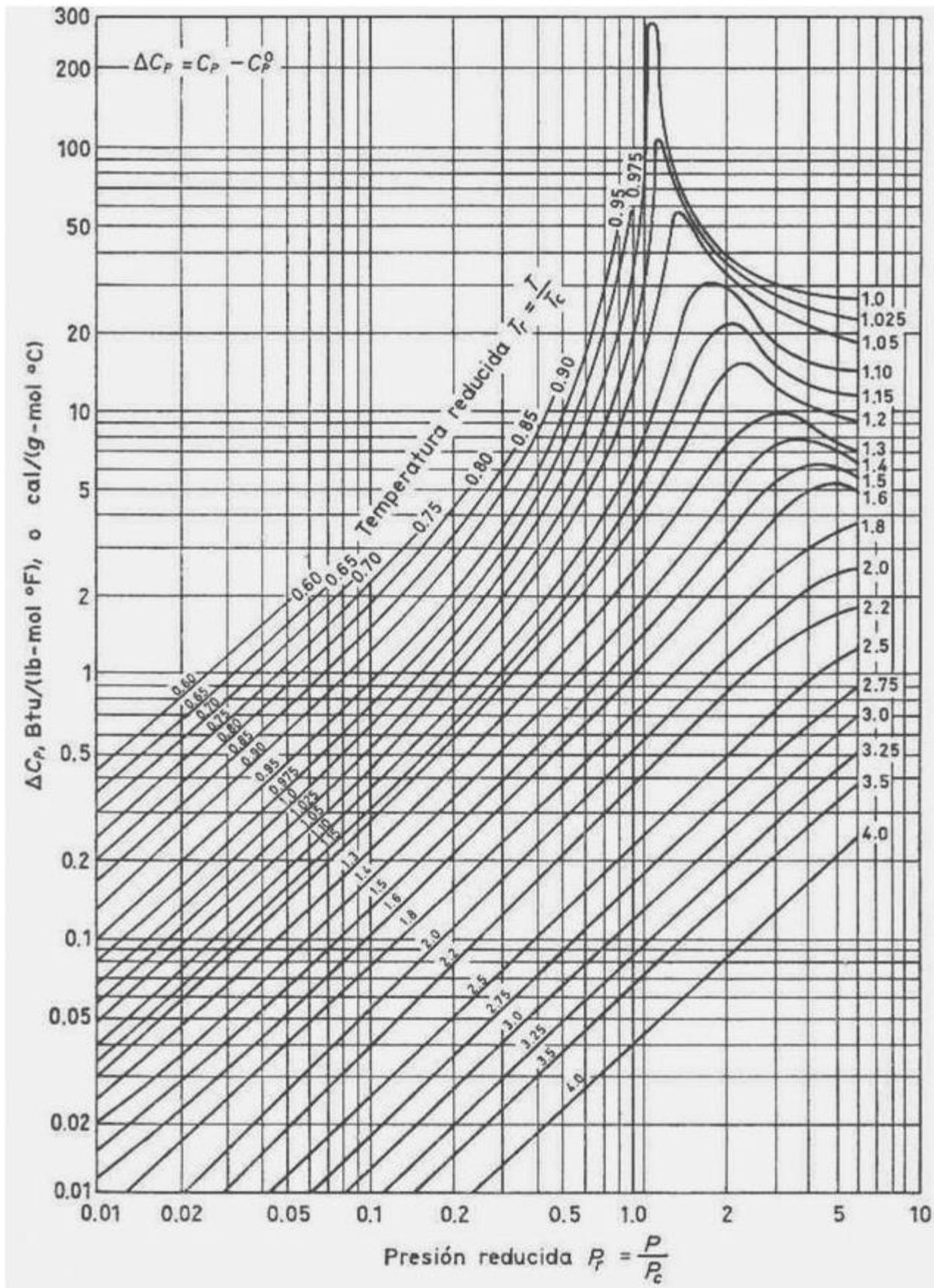
$$\frac{C_p}{C_p^\circ} = 1.5$$

Este valor es casi constante para la mayoría de los gases; esto da una idea de magnitud de la diferencia que acabamos de señalar. Los métodos de estimación de la influencia de la presión en el calor específico de los gases son: por medio de correlaciones generalizadas y a partir de ecuaciones de estado.

A) Correlaciones generalizadas

Existen serias discrepancias entre las distintas gráficas disponibles. Sin embargo, se pueden usar todas porque el error en la gráfica influye relativamente poco en el cálculo de C_p' . Además se debe tener en cuenta que los métodos generalizados tienen errores que en muchos casos oscilan en el 5% para ciertas propiedades. Posiblemente la gráfica mas exacta sea la de Edmister, que da la diferencia $\Delta C_p = (C_p)_P - C_p^\circ$ en función de P_r y T_r . Una vez obtenido ΔC_p es fácil evaluar C_p' a la presión deseada: $(C_p)_{PT} = (C_p^\circ)_{P_0, T_0} + \Delta C_p$.

A continuación se observa la gráfica de Edmister.



B) A partir de ecuaciones de estado

De la ecuación (6-25):
$$d(Cp) = T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Integrando:

$$Cp^l = [(Cp^l)_P \quad Cp^l]_T = \int_0^P T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (6-61)$$

Esta ecuación es difícil de integrar para las ecuaciones implícitas en v .

Ecuaciones de gran utilidad son:

✍ Ecuación de Berthelot:

$$Cp^l = [(Cp^l)_P \quad Cp^l]_T = 5.03 \frac{P_r}{T_r^3} \quad \text{Validez } \left\{ \begin{array}{l} T_r > 1.2 \\ \Delta Cp^l \leq 2 \frac{\text{cal}}{\text{mól} \cdot \text{K}} \end{array} \right. \quad (6-62)$$

✍ Ecuación de Van der Waals:

$$Cp^l = [(Cp^l)_P \quad Cp^l]_T = \frac{aP}{RT^2} \left[2 + \frac{3Pb}{RT} \right] \quad \text{Validez } 1 \leq T_r \leq 1.25 \quad (6-63)$$

✍ Una ecuación de base empírica es:

$$Cp^l = [(Cp^l)_P \quad Cp^l]_T = 9 \frac{P_r}{T_r^3} \quad \text{Validez } \left\{ \begin{array}{l} T_r < 1.2 \\ \Delta Cp^l \leq 2.5 \frac{\text{cal}}{\text{mól} \cdot \text{K}} \end{array} \right. \quad (6-64)$$

✍ El calor específico a volumen constante Cv' se puede estimar por medio de la ecuación de Beattie-Bridgeman:

$$Cv^l = [(Cv^l)_P \quad Cv^l]_T = \frac{6cRl}{T^3} \left[\frac{1}{v^2} + \frac{B0}{2v^3} - \frac{C0}{3v^3} \right] \quad (6-65)$$

6.6.6 Diferencia de calores específicos ($Cp - Cv$) en gases reales

Veamos cómo evaluar la diferencia ($Cp' - Cv'$). De la ecuación (6-21) tenemos:

$$ds^l = \frac{Cp^l}{T} dT + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

y de la ecuación (6-23) tenemos:

$$ds^l = \frac{Cv^l}{T} dT + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right] dv^l$$

Igualando:

$$\frac{Cp^l}{T} dT + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP = \frac{Cv^l}{T} dT + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right] dv^l \quad \textcircled{R} \quad \frac{dT}{T} (Cp^l - Cv^l) = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right] dv^l$$

Despejando dT :

$$dT = \frac{T}{Cp^l - Cv^l} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right] dv^l = \frac{T}{Cp^l - Cv^l} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \frac{T}{Cp^l - Cv^l} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right] dv^l$$

Poniendo T en función de P y v' tenemos una expresión alternativa para dT :

$$dT = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{v^l} \right] dP + \left[\left(\frac{\partial T}{\partial v^l} \right)_P \right] dv^l$$

De modo que igualando coeficiente homólogos resulta:

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{v^l} \right] = \frac{T}{Cp^l - Cv^l} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] \quad \left[\left(\frac{\partial T}{\partial v^l} \right)_P \right] = \frac{T}{Cp^l - Cv^l} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]$$

Tanto de la primera como de la segunda se obtiene:

$$C_{p'} - C_{v'} = T \left[\left(\frac{v'}{T} \right)_P \left(\frac{P}{T} \right)_{v'} \right] \quad (6-66)$$

Esta ecuación se puede evaluar por medio de ecuaciones de estado. Existen varias maneras, una de las cuales es la siguiente.

De la ecuación (6-26):

$$\left(\frac{v'}{T} \right)_P = \frac{ZR'}{P} + \frac{R'T}{P} \left(\frac{Z}{T} \right)_P \quad \text{y} \quad \left(\frac{P}{T} \right)_{v'} = \frac{ZR'T}{P} + \frac{R'T^2}{P} \left(\frac{Z}{T} \right)_P$$

En consecuencia:

$$C_{p'} - C_{v'} = R'T \left[\frac{Z}{P} + \frac{T}{P} \left(\frac{Z}{T} \right)_P \right] \left(\frac{P}{T} \right)_{v'} = v' + \frac{R'T^2}{P} \left(\frac{Z}{T} \right)_P$$

Algunas fórmulas que permiten calcular $(C_{p'} - C_{v'})$ son:

□ Ecuación de Van der Waals:
$$C_{p'} - C_{v'} = \frac{R'}{1 - \frac{2a}{R'Tv'} \left[1 - \frac{b}{v'} \right]} \quad (6-67)$$

□ Ecuación de Berthelot:
$$C_{p'} - C_{v'} = R' \left[1 - \frac{27}{16} \frac{P_r}{T_r^3} \right] \quad (6-68)$$

□ Ecuación de Beattie-Bridgeman:
$$C_{p'} - C_{v'} = \frac{TX^2}{Y} \quad (6-69)$$

donde:

$$X = \left[v' + B0 - \frac{bB0}{v'} \right] \left[R' + \frac{2R'C}{v'T_r^3} \right]$$

$$Y = 2Pv'^3 - \frac{R'C}{T} \left[v' + B0 - \frac{bB0}{v'} \right] \left[R'T \left(1 - \frac{c}{v'T^3} \right) (v'^2 + bB0) + aA0 \right]$$

Recordemos que la ecuación de Beattie-Bridgeman se escribe de la siguiente manera.

$$P = \frac{R'T}{v'^2} \left[v' - B0 \left(1 - \frac{b}{v'} \right) \right] \left[\frac{C}{v'T^3} + \frac{A0}{v'^2} \left(\frac{a}{v'} \right) \right]$$

O, alternativamente:

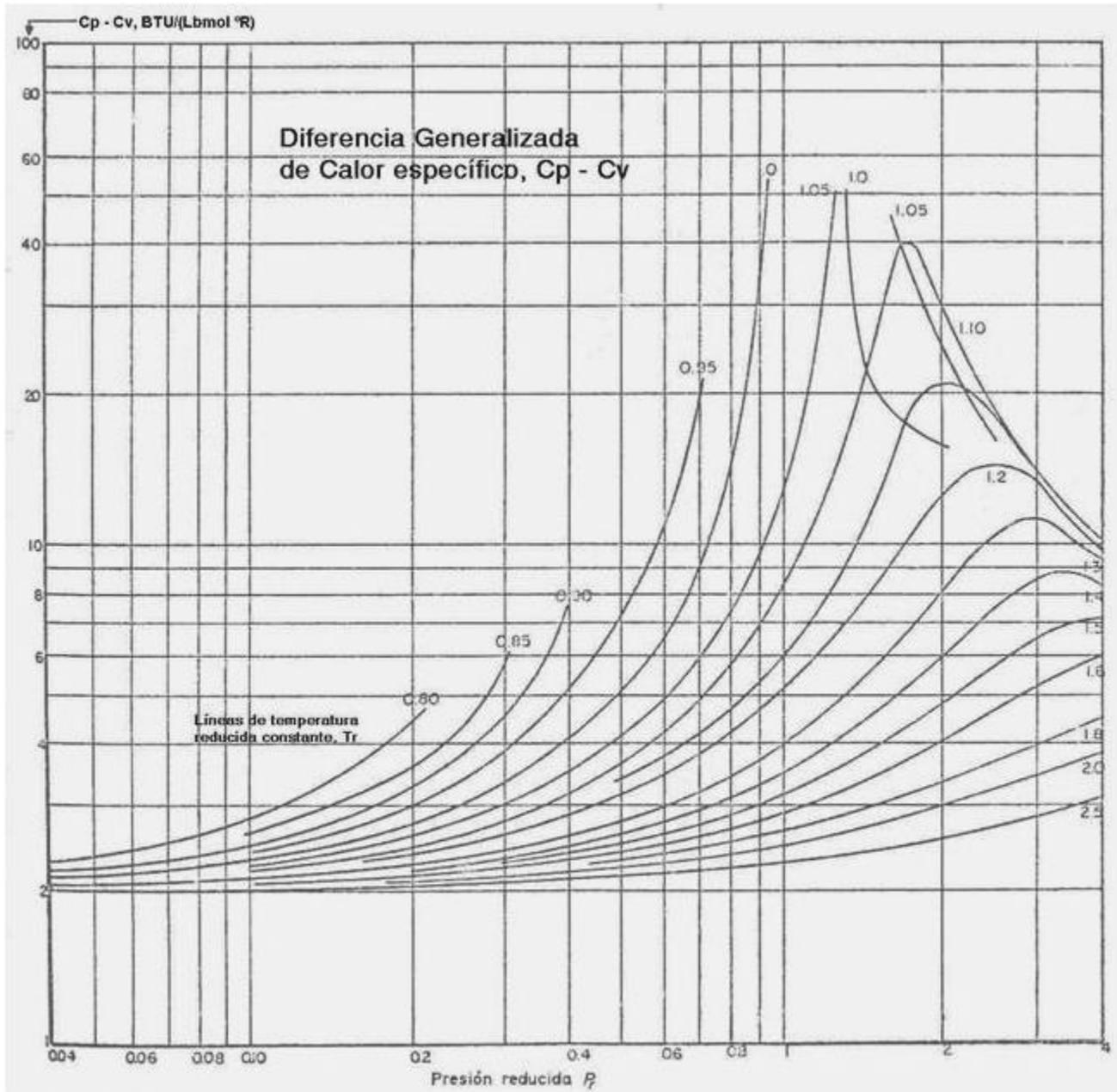
$$P = \frac{RY(1 - e)}{v'^2} \left[v' + B \right] \frac{A}{v'^2}$$

donde:
$$A = A0 \left[1 - \frac{a}{v'} \right] \quad B = B0 \left[1 - \frac{b}{v'} \right] \quad e = \frac{C}{v'T^3}$$

- Una ecuación empírica que generalmente da buenos resultados (Gilmont, R. "Thermodynamic Principles for Chemical Engineers", Prentice-Hall, 1959) es:

$$C_{p'} - C_{v'} = R' \left[1 + \frac{P_r}{T_r^2} \left(0.132 + \frac{0.712}{T_r} \right)^2 \right] \quad (6-70)$$

También se pueden usar diagramas generalizados. Edmister ha preparado una gráfica que da la diferencia $(C_{p'} - C_{v'})$ en función de P_r y T_r , que se observa en la siguiente página.



6.6.7 Estimación del exponente adiabático en gases reales

El exponente adiabático se puede evaluar a partir de ecuaciones de estado o de métodos generalizados.

Recordando que $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ y que $C_v = C_p - (C_p - C_v)$

Por lo tanto hay que evaluar C_p' y la diferencia $(C_p' - C_v')$ para estimar γ . La diferencia de calores específicos a presión y a volumen constante se puede estimar por los métodos del apartado anterior.

Un enfoque alternativo es el siguiente, que utiliza las ecuaciones (6-20) y (6-22):

$$\text{Puesto que } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p/T}{C_v/T} = \frac{\left\{ \left[\frac{S}{T} \right]_P \right\} \left\{ \left[\frac{V}{T} \right]_P \right\}}{\left\{ \left[\frac{S}{T} \right]_V \right\} \left\{ \left[\frac{P}{T} \right]_V \right\}} = \frac{\left[\frac{S}{T} \right]_P \left[\frac{V}{T} \right]_P}{\left[\frac{S}{T} \right]_V \left[\frac{P}{T} \right]_V} \quad (6-71)$$

$$\text{De la (5-13)} \left\{ \left(\frac{T}{P} \right)_S \right\} = \left\{ \left(\frac{V}{S} \right)_P \right\} \quad \text{De la (5-19)} \left\{ \left(\frac{V}{T} \right)_P \right\} = \left\{ \left(\frac{S}{P} \right)_T \right\}$$

$$\text{De la (5-10)} \left\{ \left(\frac{T}{V} \right)_S \right\} = \left\{ \left(\frac{P}{S} \right)_V \right\} \quad \text{De la (5-16)} \left\{ \left(\frac{P}{T} \right)_V \right\} = \left\{ \left(\frac{S}{V} \right)_T \right\}$$

Por lo tanto, reemplazando en la (6-70):

$$\gamma = \frac{\left\{ \left(\frac{S}{V} \right)_P \right\} \left\{ \left(\frac{V}{T} \right)_P \right\}}{\left\{ \left(\frac{S}{P} \right)_V \right\} \left\{ \left(\frac{P}{T} \right)_V \right\}} = \frac{\left[\left(\frac{P}{S} \right)_S \right] \left[\left(\frac{S}{P} \right)_T \right]}{\left[\left(\frac{V}{T} \right)_S \right] \left[\left(\frac{S}{V} \right)_T \right]} = \frac{P \left[\left(\frac{V}{V} \right)_S \right]}{\left[\left(\frac{V}{V} \right)_S \right] P}$$

Esta relación se puede evaluar por medio de ecuaciones de estado.

Existe una cantidad de expresiones empíricas que permiten estimar el exponente adiabático a temperatura ambiente. Una es la fórmula de Neumann (1867):

$$\textcircled{c} \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{5+N}{3+N} \quad (6-72)$$

=

También la fórmula de Kolosowsky (1925):

$$\textcircled{c} \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{2N+3}{2N+1} \quad (6-73)$$

donde $N = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos}}{\text{molécula}}$. Los resultados a presión y temperatura ambiente son muy razonables. Por

ejemplo, tomemos el metilciclohexano. $N = 21$, luego la ecuación (6-72) da: $\textcircled{c} = \frac{5+21}{3+21} = 1.083$ y la ecuación

(6-73) da: $\textcircled{c} = \frac{2 \cdot 21 + 3}{2 \cdot 21 + 1} = 1.047$

Estos valores concuerdan bien con el valor experimental, que es 1.083.

Otra expresión empírica útil es la de Johnson y Corrigan:

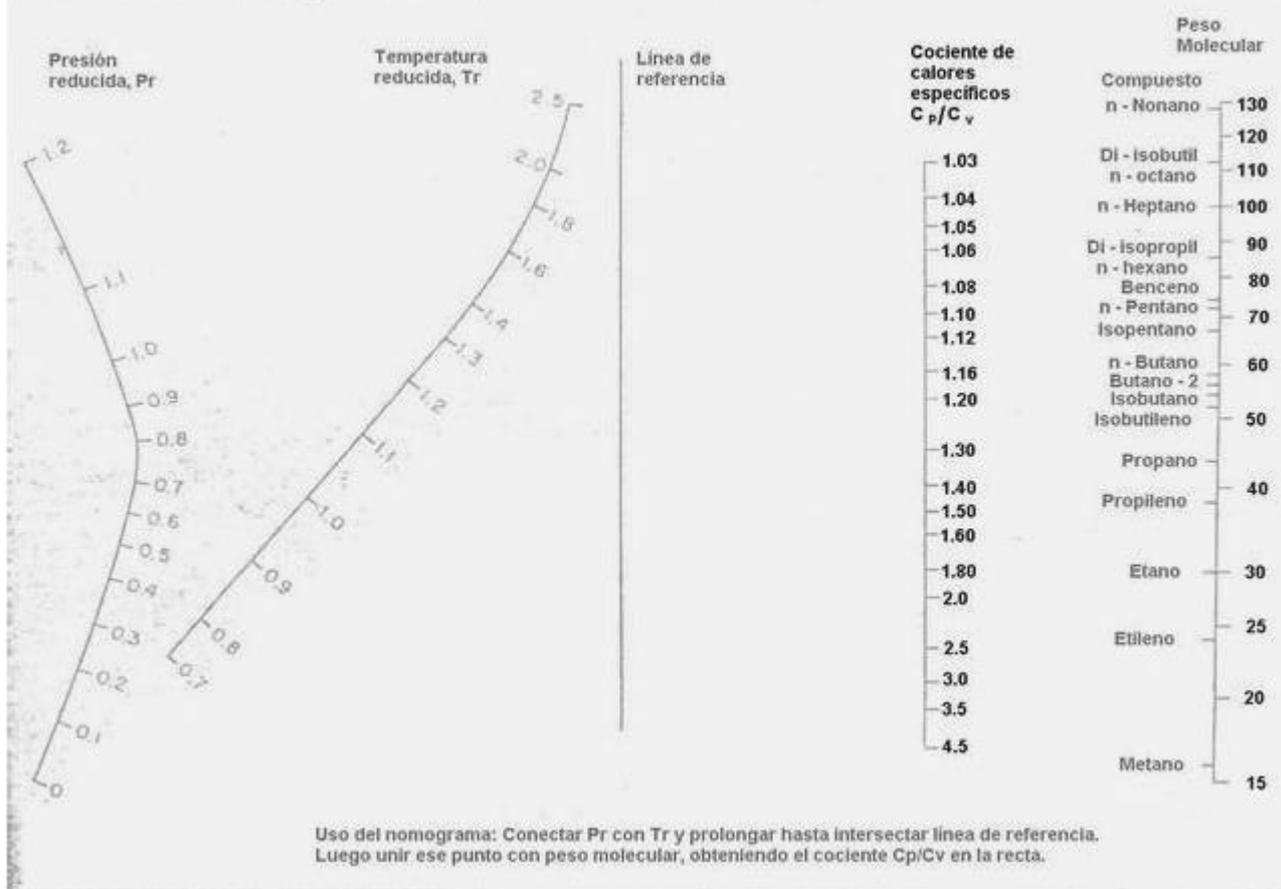
$$\textcircled{c} \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{ZR}{Z-1} \quad (6-74)$$

=

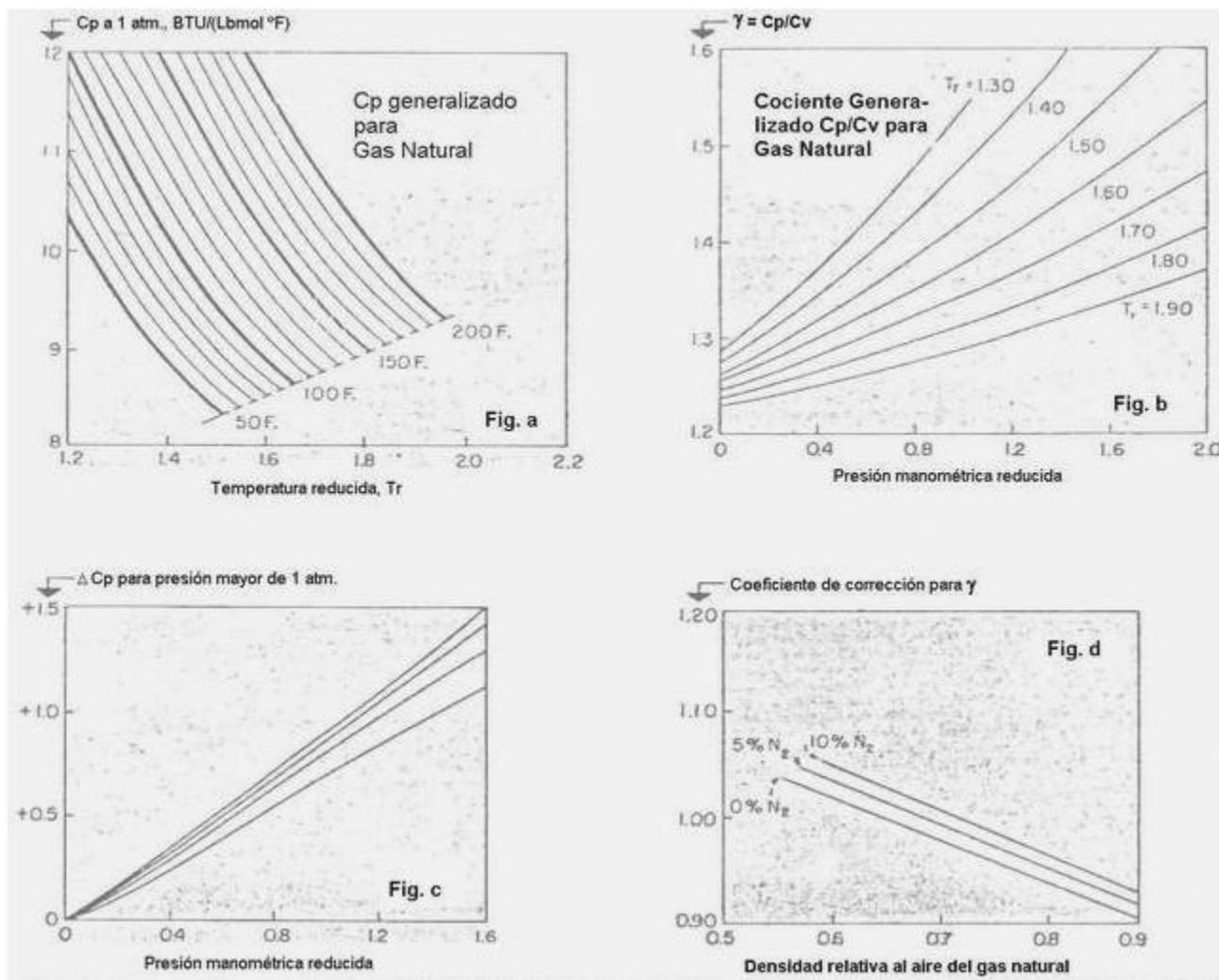
Z es el factor de compresibilidad. Tanto Cp' como Z se deben evaluar a la temperatura y presión a los que se desea evaluar γ .

Se ha preparado una gráfica que permite obtener γ para hidrocarburos. Esta gráfica se puede apreciar en la página siguiente.

Cociente de calores específicos de Hidrocarburos Comunes



También presentamos una serie de gráficos que permiten estimar el valor de C_p y el cociente de calores específicos para gas natural.



La gráfica a permite estimar el calor específico a presión constante en función de la temperatura reducida y a presión normal. Si la presión es mayor, se usa la gráfica c para obtener el corrector ΔC_p en función de la presión *manométrica* reducida. La gráfica b estima el exponente γ en función de la temperatura reducida y para gas puro. La gráfica d sirve para corregir γ en función de la densidad del gas natural y del contenido de nitrógeno.

6.6.8 Estimación del coeficiente de Joule-Thomson en gases reales

Este coeficiente tiene gran importancia en procesos de separación de gases y en la industria frigorífica. Se define el coeficiente de Joule-Thomson en la ecuación (3-13) del capítulo 3:

$$\mu = \left\{ \frac{T}{P} \right\}_H \quad (6-75)$$

De la ecuación (6-24) es:

$$dh = C_p dT + \left[v \left(T \left(\frac{v}{T} \right)_P \right) \right] dP = 0 \quad \text{②} \quad \left\{ \frac{T}{P} \right\}_H = \frac{1}{C_p} \left[v \left(T \left(\frac{v}{T} \right)_P \right) \right]$$

Usando el factor de compresibilidad, como dedujimos en el apartado 6.6.2, subtítulo A), ecuación (6-26):

$$v = \frac{ZR}{P} \quad \text{②} \quad \left(\frac{v}{T} \right)_P = \frac{ZR}{P} + \frac{R}{P} \left(\frac{Z}{T} \right)_P$$

$$\mu = \left\{ \frac{T}{P} \right\}_H = \frac{1}{Cp} \left\{ v \left[\frac{ZRT}{P} - \frac{RT^2}{P} \left\{ \frac{Z}{T} \right\} \right] \right\} =$$

Entonces:

$$\mu = \frac{1}{Cp} \left\{ v \left[\frac{RT^2}{P} \left\{ \frac{Z}{T} \right\} \right] \right\} = \frac{1}{Cp} \left\{ \frac{RT^2}{P} \left\{ \frac{Z}{T} \right\} \right\} \quad (6-76)$$

6.6.9 Discrepancias y diferencias de capacidad calorífica en gases reales a partir de ecuaciones de estado cúbicas

Dada la simplicidad de las ecuaciones cúbicas y su excelente comportamiento en la predicción de propiedades, son muy usadas en diversos programas de cálculo y simuladores de procesos. Por ese motivo vale la pena detenerse en cierto detalle en el estudio de sus aplicaciones a la predicción de propiedades.

6.6.9.1 Discrepancia de capacidad calorífica a volumen constante

De la ecuación (6-23): $ds = \frac{Cv}{T} \left[\frac{P}{T} \right]_{v_1}^{v_2}$

Por ser S una función de estado, tiene diferencial total exacto y se cumple:

$$\left(\frac{\partial Cv}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{Cv}{T} \right] \right)_T \quad (6-77)$$

A partir de la ecuación de Redlich-Kwong se pueden obtener las derivadas primera y segunda de P con respecto a T . La ecuación de Redlich-Kwong es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}(v+b)v^2}$$

Reemplazando la ecuación (6-50) en la ecuación (6-77) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial Cv}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{Cv}{T} \right] \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{3a}{4T^{3/2}(v+b)v^2} \right] \right)_T$$

Integrando para un camino isotérmico entre v_1 y v_2 resulta:

$$Cv_2 - Cv_1 = \frac{3a}{4T^{3/2}} \ln \left[\frac{v_2(v_2+b)}{v_1(v_1+b)} \right]$$

El estado "2" es el que nos interesa a presión elevada, mientras el estado "1" se considera como el de gas ideal, es decir, extrapolando a presión nula. Para el estado ideal es:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \ln \left[\frac{v_2(v_2+b)}{v_1(v_1+b)} \right] = 0$$

$$Cv_2 - Cv_1^\circ = \frac{3a}{4T^{3/2}} \ln \left[\frac{v_2(v_2+b)}{v_1(v_1+b)} \right]$$

Dividiendo por R obtenemos:

$$\frac{Cv_2 - Cv_1^\circ}{R} = \frac{3a}{4R T^{3/2}} \ln \left[\frac{v_2(v_2+b)}{v_1(v_1+b)} \right]$$

Definiendo la discrepancia de calor específico a volumen constante como antes, obtenemos, por ser $\Delta Cv^\circ = Cv' - Cv^\circ$:

$$\frac{Cv^{\circ}}{R} = \frac{3a}{4b} \frac{1}{R\sqrt{T^3}} \ln\left(\frac{v^2+b}{v^2}\right) \quad (6-78)$$

Denominando, como es costumbre en la ecuación de Redlich-Kwong:

$$\frac{A^2}{B} = \frac{a}{b} \frac{1}{R\sqrt{T^3}} \quad \text{y} \quad \frac{b}{V} = \frac{BP}{Z} = h$$

resulta la siguiente forma de la ecuación (6-78):

$$\frac{Cv^{\circ}}{R} = \frac{3}{4} \frac{A^2}{B} \ln(1+h) \quad (6-79)$$

6.6.9.2 Diferencia de capacidades caloríficas a presión y a volumen constante

De la ecuación (6-66):

$$Cp - Cv = T \left\{ \frac{v^2}{T} \right\}_P \left\{ \frac{P}{T} \right\}_{v^2}$$

Sabemos del Analisis Matematico que: $\left\{ \frac{x}{y} \right\}_z \left\{ \frac{y}{z} \right\}_x \left\{ \frac{z}{x} \right\}_y = 1$

Es decir, para las variables P, T, V : $\left\{ \frac{V}{T} \right\}_P \left\{ \frac{T}{P} \right\}_V \left\{ \frac{P}{V} \right\}_T = 1$

Despejando:

$$\left\{ \frac{V}{T} \right\}_P = \frac{\left\{ \frac{P}{T} \right\}_V}{\left\{ \frac{P}{V} \right\}_T} \quad \text{Reemplazando en (6-78)} \quad \left\{ \frac{v^2}{T} \right\}_P \left\{ \frac{P}{T} \right\}_{v^2} = \frac{\left\{ \frac{P}{T} \right\}_V^2}{\left\{ \frac{P}{V} \right\}_T} \quad (6-80)$$

Reemplazando en la ecuación (6-66):

$$Cp - Cv = T \frac{\left\{ \frac{P}{T} \right\}_V^2}{\left\{ \frac{P}{v^2} \right\}_T} \quad (6-81)$$

Tomando la primera parte de la ecuación (6-50) y elevando al cuadrado:

$$\left\{ \frac{P}{T} \right\}_V^2 = \frac{R^2}{(v-b)^2} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3} (v^2-b^2) v^2} + \frac{0.25a^2}{T^3 (v+b)^2 v^2} \quad (6-82)$$

Por otra parte, derivando en la ecuación de Redlich-Kwong P con respecto a V a T constante se obtiene:

$$\left\{ \frac{P}{v^2} \right\}_T = \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{\sqrt{T} v^2 (v+b)^2} \quad (6-83)$$

Reemplazando las ecuaciones (6-82) y (6-83) en la ecuación (6-81) obtenemos:

$$Cp - Cv = T \frac{\frac{R^2}{(v-b)^2} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3} (v^2-b^2) v^2} + \frac{0.25a^2}{T^3 (v+b)^2 v^2}}{\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{\sqrt{T} v^2 (v+b)^2}} \quad (6-84)$$

Multiplicando numerador y denominador por $(v-b)(v+b)$ obtenemos:

$$Cp - Cv = \frac{R^2 T \frac{v+b}{b} + \frac{0.5a}{\sqrt{T}} \frac{v+b}{v} + \frac{0.25a^2}{T^2} \frac{v+b}{v}}{RT \frac{v+b}{v} + \frac{Tva}{\sqrt{T}} (2+h) \frac{v+b}{v^2+b}} \quad (6-85)$$

Dividiendo en ambos lados por R' y operando:

$$\frac{C_{p'} - C_{v'}}{R'} = \frac{\frac{v_2 + b}{v_2} + \frac{0.5a}{R' \sqrt{T^3}}}{\frac{v_2 + b}{v_2}} = \frac{\frac{a^2}{R'^2 T^3 v_2} \frac{v_2}{v_2 + b}}{\frac{v_2 + b}{v_2} + \frac{a}{R' \sqrt{T^3}} (2+h) \frac{v_2}{v_2 + b}} \quad (6-86)$$

La ecuación (6-86) se puede transformar en una forma algo más conveniente por medio de las sustituciones siguientes:

$$\frac{v_2 + b}{v_2} = \frac{1+h}{1-h} \quad \text{y} \quad \frac{v_2}{v_2 + b} = \frac{1-h}{1+h}$$

$$\frac{a^2}{R'^2 T^3 v_2^2} = \left\{ \frac{a}{b R' \sqrt{T^3}} \right\}^2 \left\{ \frac{b}{v_2} \right\}^2 = \left\{ \frac{A^2}{B} \right\} h^2$$

$$\frac{a}{R' \sqrt{T^3}} = \frac{a}{T^3} \frac{b}{v_2} = \frac{A^2}{B} h$$

Entonces resulta:

$$\frac{C_{p'} - C_{v'}}{R'} = \frac{\frac{1+h}{1-h} + 0.5 \frac{A^2}{B} h + 0.25 \left\{ \frac{A^2}{B} \right\} h^2 \frac{1-h}{1+h}}{\frac{1+h}{1-h} + \frac{A^2}{B} h (2+h) \frac{1-h}{1+h}} \quad (6-87)$$

Se observará que para un gas ideal a presión nula, por ser $h = 0$ el cociente de la derecha del igual en la ecuación (6-86) vale 1, lo que es congruente con lo que establece la teoría ya que para un gas ideal $C_{p'} - C_{v'} = R'$.

6.6.9.3 Discrepancia de capacidad calorífica a presión constante

Conocida la ecuación de gas ideal que expresa la diferencia de calores específicos a presión y a volumen constante y dadas las ecuaciones siguientes es posible deducir una relación sencilla para ΔC_p .

En efecto:

$$\frac{C_{p'}^\circ}{R'} = \frac{C_{p'}}{R'} \quad \frac{C_{v'}^\circ}{R'} = \frac{C_{v'}}{R'} \quad C_{p'}^\circ - C_{v'}^\circ = R'$$

Entonces:

$$\frac{C_{p'}^\circ}{R'} = \frac{C_{v'}^\circ}{R'} + \frac{C_{p'}^\circ - C_{v'}^\circ}{R'} = 1 \quad (6-88)$$

Combinando las ecuaciones (6-79) y (6-87) obtenemos:

$$C_{p'}^\circ = \frac{3}{4} \frac{A^2}{B} \ln(1+h) + \frac{0.5 \frac{A^2}{B} h + \frac{A^2}{B} \frac{1+h}{1-h} \left\{ 0.25 \left\{ \frac{A^2}{B} \right\} h^2 (2+h) \right\}}{\frac{1+h}{1-h} + \frac{A^2}{B} h (2+h) \frac{1-h}{1+h}} \quad (6-89)$$

Según la preferencia de cada uno, se pueden calcular las discrepancias por separado y luego calcular ΔC_p mediante la ecuación (6-88) o en un solo paso mediante la ecuación (6-89).

6.6.10 Estimación del exponente adiabático en gases reales a partir de ecuaciones de estado cúbicas

Vamos a distinguir dos clases de exponente adiabático. Uno para la evolución en la que el volumen cambia con la presión, definido por la siguiente ecuación.

$$PV^\circ = \text{constante} \quad (6-90)$$

El otro, válido para la evolución en la que la temperatura cambia con la presión se define por la siguiente ecuación.

$$TP^{(k-1)/k} = \text{constante} \quad (6-90')$$

Esta distinción se basa en que muchas mezclas reales (notablemente las de hidrocarburos) tienen un exponente adiabático ligeramente distinto en uno y otro caso.

6.6.10.1 Estimación del exponente adiabático para cambio de volumen

Definiendo el exponente en forma diferencial a partir de la ecuación (6-90):

$$\gamma = \left\{ \frac{(\ln P)}{(\ln V)} \right\}_s = \frac{V}{P} \left\{ \frac{P}{V} \right\}_s = \frac{C_p V}{C_v P} \left\{ \frac{P}{V} \right\}_T \quad (6-91)$$

Reordenando esta ecuación:

$$\frac{\gamma}{C_p} = \frac{\left(\frac{P}{V} \right)_T}{P/V} \quad (6-92)$$

Evaluando el numerador y el denominador a la derecha del igual en esta ecuación mediante RK obtenemos:

$$\frac{P}{V} = \frac{RT}{V(V+b)} - \frac{a}{\sqrt{TV^2}(V+b)}$$

La derivada de P respecto de V a temperatura constante ya se calculó por RK en la ecuación (6-83).

$$\left\{ \frac{P}{V} \right\}_T = \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{a(2V+b)}{\sqrt{TV^2}(V+b)^2}$$

Combinando estas dos ecuaciones con la (6-92), multiplicando numerador y denominador por $(V-b)(V+b)$ y sustituyendo por A^2/B y por h como hicimos antes se obtiene la siguiente ecuación.

$$\frac{C_p/C_v}{\gamma} = \frac{\frac{1+h}{1-h} \frac{A^2}{B} h(2+h) \frac{1}{1+h}}{\frac{1+h}{1-h} \frac{A^2}{B} h(2+h)} \quad (6-93)$$

Para evaluar γ en la ecuación (6-93) se debe proceder del siguiente modo: primero hay que calcular C_p y C_v , por medio de las capacidades caloríficas de gas ideal C_p° y C_v° . Luego se deben calcular las discrepancias ΔC_p y ΔC_v por medio de las ecuaciones (6-88) o (6-89) y (6-79) o (6-87). Entonces se calculan C_p y C_v de las conocidas relaciones:

$$C_p = C_p^\circ + \Delta C_p \quad C_v = C_v^\circ + \Delta C_v$$

Por último se despeja γ de la ecuación (6-93).

6.6.10.2 Estimación del exponente adiabático para cambio de temperatura

Definimos el exponente en forma diferencial a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{k-1}{k} = \left\{ \frac{(\ln T)}{(\ln P)} \right\}_s = \frac{P}{T} \left\{ \frac{T}{P} \right\}_s = \frac{P}{C_p} \left\{ \frac{V}{T} \right\}_s \quad (6-94)$$

Reordenando esta relación de un modo más conveniente tenemos:

$$\frac{k-1}{R} = \frac{P}{C_p} \left\{ \frac{V}{T} \right\}_s \quad (6-95)$$

Usando una transformación elemental:

$$\frac{k-1}{R} = P \frac{\left\{ \frac{P}{T} \right\}_V}{\left\{ \frac{P}{V} \right\}_T} \quad (6-96)$$

Recordemos que ya hemos encontrado expresiones que permiten calcular los términos a la derecha del igual, en las ecuaciones (6-50) y (6-83) de modo que para abreviar los tediosos pasos algebraicos damos la expresión final en función de la ecuación de Redlich-Kwong:

$$\frac{k}{k} = \frac{1}{1} \frac{1+h}{h} \frac{0.5 \frac{A^2}{B} h}{0.5 \left\{ \frac{A^2}{B} \right\}^2 h^2} \frac{1}{1+h} \frac{h}{h} \quad (6-97)$$

$$\frac{R}{C_p} = \frac{1+h}{1} \frac{A^2}{B} \frac{1}{1+h} \frac{h}{h(2+h)}$$

Como en el punto anterior, para evaluar k es necesario conocer C_p que como antes se debe calcular en función de C_p° y ΔC_p . Luego, calculando el término de la derecha de la ecuación (6-97) simplemente se despeja k .

6.7 Propiedades de gases reales a partir de datos experimentales

Como ya dijimos en varias oportunidades, es preferible obtener valores de propiedades termodinámicas a partir de valores experimentales a estimar en base a métodos generalizados o ecuaciones de estado.

Ciertas propiedades no se pueden medir en forma directa. Un ejemplo de ello lo tenemos en el caso del calor específico a volumen constante. La medición directa de esta propiedad en líquidos y sólidos es virtualmente imposible, debido a la dilatación cúbica. La medición directa del calor específico a volumen constante requiere medir el calor que necesita la sustancia para producir un aumento de temperatura dado a volumen constante. Para ello se necesitaría un aparato capaz de soportar los enormes esfuerzos producidos por la dilatación de la sustancia, lo que plantea dificultades técnicas insuperables. Por suerte, la medición del calor específico a presión constante no plantea dificultades de ese tipo. Esto se puede aprovechar para medir en forma indirecta el calor específico a volumen constante.

6.7.1 Diferencia de calores específicos

A partir de la ecuación (6-66) se pueden deducir otras relaciones más útiles. En efecto, recordemos la ecuación (6-66):

$$C_p - C_v = T \left\{ \frac{v}{T} \right\}_P \left\{ \frac{P}{T} \right\}_v$$

Por otra parte, en el apartado 1.1.8 del capítulo 1 se presentó la ecuación (1-13) que se ha aplicado en diversas oportunidades.

$$\left\{ \frac{x}{y} \right\}_z \left\{ \frac{y}{z} \right\}_x \left\{ \frac{z}{x} \right\}_y = 1$$

Haciendo $x = P$; $y = T$; $z = v$ tenemos:

$$\left\{ \frac{P}{T} \right\}_v \left\{ \frac{T}{v} \right\}_P \left\{ \frac{v}{P} \right\}_T = 1 \quad \text{Ⓡ} \quad \left\{ \frac{P}{T} \right\}_v = \left\{ \frac{v}{T} \right\}_P \left\{ \frac{P}{v} \right\}_T$$

Reemplazando en la ecuación (6-66) obtenemos:

$$C_p - C_v = T \left\{ \frac{v}{T} \right\}_P \left\{ \frac{P}{v} \right\}_T \left\{ \frac{v}{T} \right\}_P \left\{ \frac{P}{v} \right\}_T \quad (6-98)$$

Esta ecuación es una de las más importantes de la Termodinámica porque tiene diversas aplicaciones. En el caso que nos interesa ahora la vamos a usar para calcular el calor específico a volumen constante.

La podemos reordenar de la siguiente manera.

$$C_p - C_v = \frac{T v \left\{ \frac{1}{v} \left\{ \frac{v}{T} \right\}_P \right\}_T^2}{\left\{ \frac{1}{v} \left\{ \frac{P}{v} \right\}_T \right\}_T}$$

En el apartado 1.1.9 del capítulo 1 definimos el coeficiente de dilatación volumétrica en la ecuación (1-15) y el coeficiente de compresibilidad isotérmica en la ecuación (1-16):

$$\beta = \frac{1}{v} \left\{ \frac{v}{T} \right\}_P \quad \kappa = \frac{1}{v} \left\{ \frac{v}{P} \right\}_T$$

De estas dos ecuaciones se deduce:

$$\left\{ \frac{v}{T} \right\}_P = \beta v \quad \left\{ \frac{P}{v} \right\}_T = \frac{1}{v \kappa}$$

En consecuencia:

$$Cp^l - Cv^l = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}$$

(6-99)

Ejemplo 6.6 Cálculo del calor específico a volumen constante de gas real.

Calcular el calor específico a volumen constante del mercurio a 0 °C y 1 ata.

Datos

$Cp^l = 6.69 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{K})$; $T = 273 \text{ } ^\circ\text{K}$; $v^l = 14.72 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $\beta = 181 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$; $\kappa = 1.88 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dina}$.

Solución

Aplicando la ecuación (6-99) tenemos:

$$Cp^l - Cv^l = \frac{273 \text{ [} ^\circ\text{K]} \cdot 14.72 \text{ [cm}^3/\text{mol]} \cdot 181^2 \cdot 10^{-12} \text{ [} ^\circ\text{K}^{-2}\text{]}}{3.88 \cdot 10^{-12} \text{ [cm}^2/\text{dina]}} = 3.39 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{ergios}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right] =$$

$$= \frac{3.39 \cdot 10^7}{4.19 \cdot 10^7} = 0.809 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right]$$

En consecuencia:

$$Cv^l = Cp^l - (Cp^l - Cv^l) = 6.69 - 0.809 = 5.88 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right]$$

6.7.2 Exponente adiabático

El exponente adiabático se puede calcular de dos formas. Probablemente la más sencilla sea a partir del calor específico a presión constante, estimando el calor específico a volumen constante como se explica en el apartado anterior.

Ejemplo 6.7 Cálculo del exponente adiabático de gas real.

Calcular el exponente adiabático del mercurio en las condiciones del ejemplo anterior.

Datos

Ver ejemplo 6.6.

Solución

El valor del calor específico a presión constante se conoce por ser dato, y el valor del calor específico a volumen constante se calculó en el ejemplo 6.6. Entonces:

$$\gamma = \frac{Cp^l}{Cv^l} = \frac{6.69}{5.88} = 1.14$$

Alternativamente se puede seguir otro camino para el cálculo del exponente adiabático. Se basa en las ecuaciones (6-21) y (6-23) del apartado 6.6.1.

$$dS = \frac{Cp}{T} dT + \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P dP \quad \text{y} \quad T dS = Cp dT + T \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P dP$$

$$dS = \frac{Cv}{T} dT + \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dV \quad \text{y} \quad T dS = Cv dT + T \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dV$$

Suponiendo que el sistema sufre una evolución adiabática reversible esta es también isentrópica. Por lo tanto $dS = 0$, de donde obtenemos:

$$Cp dT = T \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P dP$$

$$Cv dT = T \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V dV$$

Dividiendo ambas:

$$\gamma = \frac{Cp^2}{Cv^2} = \frac{\left[\left(\frac{V}{T} \right)_P \right]}{\left[\left(\frac{P}{T} \right)_V \right]} \left[\left(\frac{P}{V} \right)_S \right]$$

Aplicando la relación (1-13) deducida en el apartado 1.1.8 del capítulo 1 al término entre corchetes vemos que:

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

En consecuencia, reemplazando en la penúltima ecuación obtenemos:

$$\gamma = \frac{Cp^2}{Cv^2} = \frac{\left[\left(\frac{V}{P} \right)_T \right]}{\left[\left(\frac{V}{P} \right)_S \right]}$$

Ahora vamos a definir un coeficiente de compresibilidad isentrópico por analogía con el coeficiente definido en la ecuación (1-16) del apartado 1.1.9 capítulo 1.

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{V}{P} \right)_S \right]$$

Reemplazando en la anterior ecuación resulta:

$$\gamma = \frac{\kappa}{\kappa_S} \tag{6-100}$$

BIBLIOGRAFIA

- *“Principios de los Procesos Químicos”* Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- *“Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”* – Smith y Van Ness.
- *“The Properties of Gases and Liquids”* – Reid, Prausnitz y Poling.
- *“Propiedades de los Gases y Líquidos”* – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.

CAPITULO 7

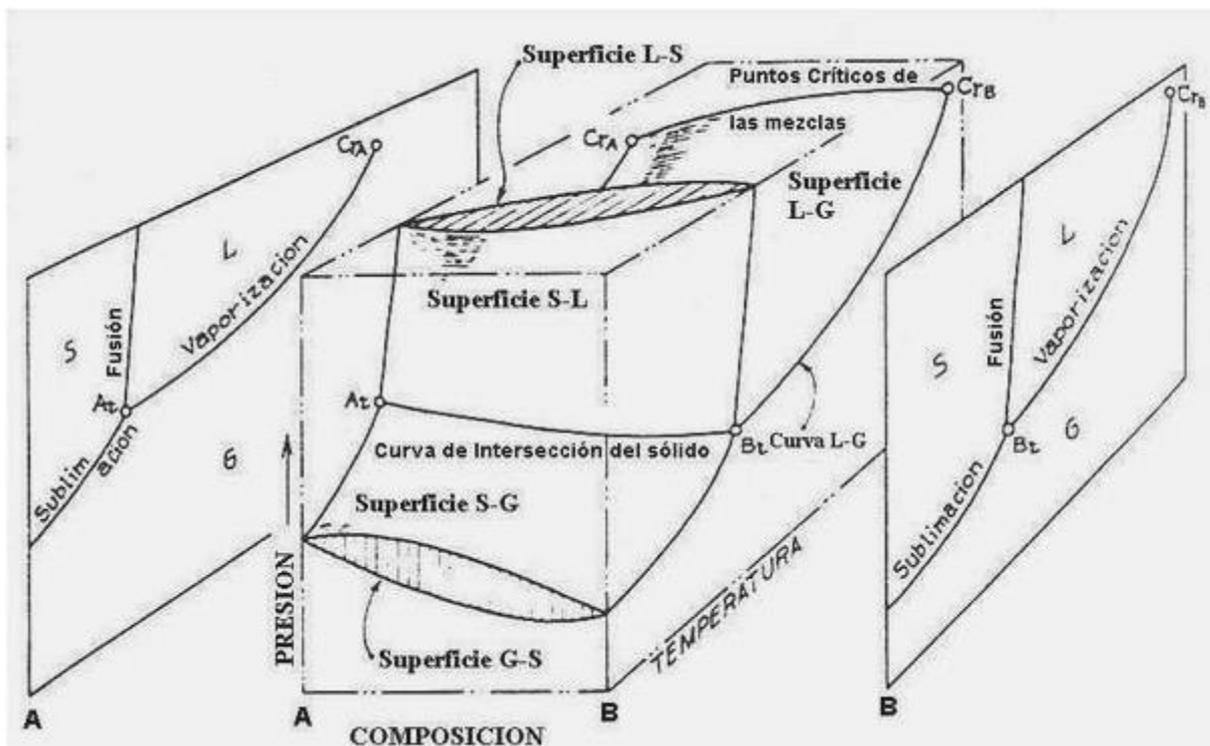
SISTEMAS HETEROGENEOS

7.1 Introducción

Un sistema heterogéneo (o sistema multicomponentes) tiene mas de una fase, sin importar la cantidad de componentes que lo integran. Por lo general el campo de mayor interés para el Ingeniero se encuentra en las aplicaciones al equilibrio de fases en sistemas de varios componentes.

Los sistemas de varios componentes son mas complicados que los que tienen un solo componente, debido a que existe una variable extra que se debe tener en cuenta: la composición de la mezcla o solución. Como se sabe, los términos mezcla y solución son mas o menos equivalentes y en este capítulo se usarán indistintamente para designar un sistema integrado por dos o mas componentes.

Un sistema de este tipo se puede representar en tres dimensiones resultando un gráfico más complejo que en el caso de un solo componente. El siguiente es un ejemplo de esta clase de gráficos.



En el centro se observa un diagrama $P-T-x$, es decir, presión-temperatura-composición. Se pueden distinguir cuatro superficies: una superficie sólido-gas, una superficie gas-sólido que no se representa en el gráfico situada con su cara hacia abajo, y una superficie líquido-gas, que está limitada por la curva de los puntos críticos de las mezclas. Además, existe otra superficie gas-líquido que no se ha representado en el gráfico, que está por debajo de la superficie líquido-gas y situada con su cara hacia abajo. En el plano horizontal superior se representa un espacio hueco limitado por las superficies gas-sólido y sólido-gas que se dibuja rayado. Si tomamos un plano temperatura-composición, esta superficie rayada limitada por las dos curvas es idéntica al segundo gráfico que se representa en el apartado 1.8.4 del capítulo 1. Por supuesto, como el plano $T-x$ corresponde a un valor constante de P , es un gráfico isobárico. En el primer plano de la figura tenemos otra zona rayada vertical, que corresponde a un gráfico en el plano $P-x$ que por estar tomado a temperatura constante es un gráfico isotérmico.

Cualquier punto que represente un estado del sistema debe estar situado sobre alguna superficie, o en el interior de una zona hueca limitada por dos superficies, o fuera de las superficies. Cualquier punto situado sobre una superficie representa un estado de equilibrio de dos fases. Cualquier punto situado fuera de las superficies representa un estado en el que el sistema existe en una sola fase; por ejemplo un punto situado por debajo de la superficie gas-líquido debe representar gas puro. Por último, cualquier punto situado en el

interior de una zona hueca representa un estado en el que coexisten dos fases en equilibrio, cada una de las cuales existe separadamente en una superficie distinta y que tiene distinta composición. Esto significa que en estas zonas huecas no se puede encontrar una sola fase, sino dos.

Este gráfico es comparativamente simple porque se representa una mezcla perfectamente soluble en todas sus composiciones, pero se pueden encontrar casos más complejos en los que existen puntos azeotrópicos, inmiscibilidad parcial, etc.

7.2 Condiciones de equilibrio físico-químico

Un sistema heterogéneo es un sistema en el que hay más de una fase, sin importar la cantidad de compuestos químicos que lo integran. Supongamos un caso sencillo: un componente, dos fases (por ejemplo agua líquida y agua vapor) con masas m_l y m_v respectivamente, con energías libres de Gibbs g_l y g_v de cada fase. Entonces la energía libre de Gibbs del sistema es:

$$G = m_l g_l + m_v g_v \quad (7-1)$$

Si efectuamos una transformación isotérmica-isobárica infinitesimal y reversible de modo que una masa dm pase del estado líquido a vapor, el cambio de energía libre de Gibbs del sistema es:

$$dG = dm_l g_l + dm_v g_v$$

Como $dm_l = -dm_v$ es:

$$dG = dm_v g_v - dm_v g_l = dm_v(g_v - g_l)$$

Como aquí no hay otro trabajo que no sea de expansión es: $\delta W_o = 0$.

En el capítulo 6 sobre Energía Libre demostramos (ecuación (6-5)) que $\delta W_o = -dG$, por lo tanto:

$$dm_v(g_v - g_l) = 0$$

Como es obvio que $dm_v \neq 0$, debe por fuerza ser:

$$g_v - g_l = 0$$

Por lo tanto:

$$g_v = g_l \quad (7-2)$$

Esta es la condición de equilibrio de fases.

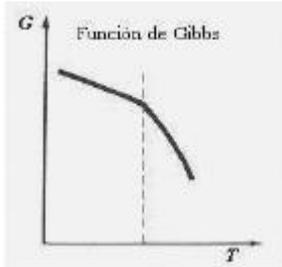
Cuando un sistema se encuentra en estado de equilibrio, todas sus propiedades permanecen constantes. Toda ruptura del equilibrio (cuando este es inestable) se produce pasando a estados más estables. Como se observa en la naturaleza, los estados más estables son los de menor contenido energético, o sea los de máxima entropía. Por otra parte, recordemos que al estudiar las evoluciones irreversibles vimos que ocurren con aumento de entropía. Estos dos axiomas se pueden englobar en uno solo: en el equilibrio, a energía constante, la entropía del sistema es la máxima que puede tener (caso de equilibrio estable) y, a entropía constante, la energía es mínima (equilibrio estable) o tiende a un estado de energía mínima (equilibrio inestable). Un ejemplo de equilibrio físico-químico inestable es un explosivo. Se podría argumentar que el equilibrio físico-químico no es inestable puesto que un explosivo no libera su energía si no se lo detona, ya sea por percusión o por ignición. Esta objeción no es válida porque no hemos dicho nada sobre el tiempo necesario para que el sistema decaiga hacia estados de máxima entropía, y todos sabemos que los explosivos se deterioran o descomponen con el tiempo: el algodón pólvora por ejemplo (nitrate de celulosa) se descompone por degradación oxidativa de la celulosa por la acción del grupo $-NO_2$.

Este "principio" tiene interés teórico y práctico. Si bien en la mayoría de los casos ni la entropía ni la energía libre se pueden medir fácilmente en forma absoluta, a veces se puede establecer una función que "copie" la variación de energía libre. Si se puede encontrar el mínimo de dicha función, le corresponden los valores de variables de estado de equilibrio. Son frecuentes los casos de transformaciones a P y/o T constante, y sin desarrollo de trabajo útil de ningún tipo. Casi todas las reacciones químicas entran en esta categoría.

O sea, si: $\delta W_o = 0$ y $\delta W_o \leq -dG$, es obvio que:

$$\Delta G \leq 0 \quad (7-3)$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio rige el signo $=$, si el sistema está desequilibrado rige el signo $>$.



Durante cualquier proceso de cambio de fases rigen las ecuaciones (7-2) y (7-3).

Si estudiamos la influencia de la temperatura en el valor de la energía libre de Gibbs se obtiene una gráfica similar a la que vemos a la izquierda.

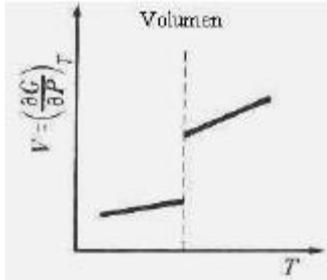
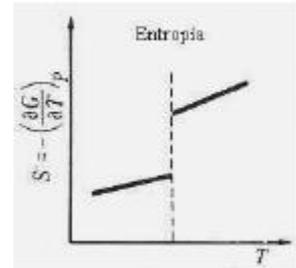
La recta cortada vertical representa la temperatura a la que ocurre el cambio de fase. El hecho de que la energía libre de Gibbs tenga distintos valores medios en fases diferentes produce una discontinuidad en su pendiente que trae diversas consecuencias de gran importancia. Veamos algunas.

Como se recordará, en el capítulo 6 se dedujeron algunas ecuaciones importantes (véase el apartado 6.4) conocidas como ecuaciones de Maxwell. En particular la

ecuación (6-18) nos dice que:

$$S = \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right\}_P$$

Que la función de Gibbs antes y después del cambio de fase tiene distinta pendiente se puede observar en la gráfica de la derecha. El salto o discontinuidad en el valor de entropía se debe al calor latente de cambio de fase.



Algo parecido sucede con otros parámetros, como la energía interna, la entalpía y el volumen. De acuerdo a lo deducido en la ecuación (6-17) del capítulo 6, el volumen se puede expresar:

$$V = \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) \right\}_T$$

La gráfica de la izquierda nos muestra como varía el volumen en función de la temperatura.

7.3 Fases y componentes. Potenciales químicos

Supongamos un sistema compuesto por varias fases, y varios componentes distintos. Cada fase se puede considerar homogénea, o sea que satisface todos los requisitos de una sustancia pura en cuanto a constancia de propiedades de estado en toda su masa. Por ejemplo: agua sólida, agua líquida con sal disuelta y agua vapor. Supongamos un proceso reversible en el que sólo se realice trabajo de expansión.

$$dU = TdS - PdV \tag{7-4}$$

U es una función de S y V . Para una fase cualquiera:

$$dU = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \right\}_V dS + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \right\}_S dV \tag{7-5}$$

Por lo tanto:

$$T = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \right\}_V \tag{7-6}$$

$$P = - \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \right\}_S \tag{7-7}$$

Esto es cierto sólo si la composición de la fase no cambia. Si la composición de la fase cambia, la energía interna también cambia. Por lo tanto, debemos considerar cada fase como un sistema abierto, con posibilidad de transferencia de masa entre fases y de cambios de composición. Cuando una fase está en equilibrio, su composición no cambia, está fijada. Esto es cierto también para otras propiedades de esa fase.

Para una fase compuesta de C constituyentes la energía interna es también función de las masas m_i de cada uno de los constituyentes. Así:

$$U = f(S, V, m_1, m_2, \dots, m_C)$$

$$dU = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \right\}_{V,m} dS + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \right\}_{S,m} dV + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial m_1} \right) \right\}_{V,S,m} dm_1 + \dots + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial m_C} \right) \right\}_{V,S,m} dm_C \tag{7-8}$$

El suscrito m de cada derivada parcial significa que se mantienen todas las masas constantes excepto aquella que se usa como variable en la derivada.

Usando la notación: $\left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial m_1} \right) \right\}_{V,S,m} = \mu_1, \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial m_2} \right) \right\}_{V,S,m} = \mu_2, \dots, \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial m_C} \right) \right\}_{V,S,m} = \mu_C$

Y teniendo en cuenta que:

$$T = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \right\}_{V,m} \quad \text{y} \quad P = - \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \right\}_{S,m}$$

es:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_C dm_C \quad (7-9)$$

Es costumbre denominar potenciales químicos a los μ .

Por otra parte, a composición constante para la misma fase, o sea en un instante dado, si:

$$G = H - TS \quad \textcircled{R} \quad dG = dH - d(TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

A P y T constantes:

$$dG = dU + PdV - TdS \quad \textcircled{R} \quad dU = TdS - PdV + dG \quad (7-10)$$

Pero:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_C dm_C$$

Por lo tanto:

$$dG = \sum_{i=1}^C \mu_i dm_i \quad (7-11)$$

G es una función de la composición, es decir $G = f(m_1, m_2, \dots, m_C)$ ya que si la composición es constante respecto a todos los componentes excepto m_i es:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{P,T,m}$$

porque: $dm_2 = dm_3 = \dots = dm_C = 0$. Por lo tanto $dG = \mu_1 dm_1$

de donde se deduce:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial m_1} \right)_{P,T,m} \quad (7-12)$$

De modo análogo, haciendo $dm_1 = dm_3 = \dots = dm_C = 0$ se deduce que:

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial m_2} \right)_{P,T,m} \quad \text{y luego por extensión,} \quad \mu_3 = \left(\frac{\partial G}{\partial m_3} \right)_{P,T,m} \quad \dots \quad \mu_C = \left(\frac{\partial G}{\partial m_C} \right)_{P,T,m}$$

Se puede demostrar aplicando un razonamiento totalmente análogo que de modo algo sorprendente los potenciales químicos son también los componentes de masa de los vectores diferencial total para otras funciones características:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial m_i} \right)_{P,T,m} \quad (7-12')$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial m_i} \right)_{P,T,m} \quad (7-12'')$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{P,T,m} \quad (7-12''')$$

De manera similar podemos definir los potenciales químicos molares:

$$\mu_i^j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} \quad (7-12''')$$

7.3.1 Significado físico del potencial químico

Es interesante razonar un poco por analogía, siempre que no se intente forzar este tipo de análisis al extremo. Recordemos que la definición de trabajo (mecánico, químico, eléctrico, etc.) se expresa como el producto de una "fuerza" por una "coordenada". Así por ejemplo el trabajo mecánico es fuerza por distancia. El trabajo de expansión es $P \cdot dV$; presión equivale a "fuerza" y dV es una "coordenada"; el trabajo eléctrico es $E \cdot dq$ donde E es la fuerza electromotriz y dq es la carga en movimiento o "coordenada". Por lo que hemos visto en un proceso espontáneo ocurre una disminución de energía libre y un aumento de entropía. En un proceso a P y T constantes para un sistema de C componentes es:

$$dG_{PT} = \sum_{i=1}^C \mu_i^{\lambda} dn_i$$

También sabemos que para procesos reversibles es:

$$\delta W_o = dG_{PT} \quad \text{y} \quad \delta W_o = \sum_{i=1}^C \mu_i^{\lambda} dn_i$$

Es decir que cuando el sistema se encuentra desequilibrado hay un trabajo que por similitud de estructura describimos como el producto de una "fuerza" (el potencial químico) por una "coordenada" (la variación del número de moles).

7.3.2 Usos y aplicaciones del potencial químico

El potencial químico es una función de estado de gran importancia en el estudio de la Termodinámica de los sistemas heterogéneos multicomponentes. El hecho de que se pueda seguir la evolución de este tipo de sistema por la variación del potencial químico le otorga una calidad especial. Permite definir las condiciones de equilibrio de un sistema de dos o más fases y varios componentes de una manera fácil y sencilla. Por ejemplo, la discrepancia de energía libre de Gibbs (también llamada energía libre de Gibbs en exceso), que es una función de la mayor importancia en el estudio del equilibrio de fases líquido-vapor se define en función de los potenciales químicos.

Si bien no es habitual medir los potenciales químicos de un sistema en forma directa, no cabe duda que el concepto de potencial químico (o de energía libre de Gibbs molar parcial, que es lo mismo) es una parte esencial del estudio termodinámico de los fenómenos de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes.

7.4 Regla de las fases de Gibbs

En un sistema de varios componentes es de esperar que haya más de dos fases. Por ejemplo un sistema compuesto de hierro en polvo y azufre en polvo se debe considerar como dos fases sólidas, por sus diferentes propiedades, ya que una pequeña variación de composición altera las propiedades de la mezcla. En cambio, muchas aleaciones metálicas se pueden considerar como una sola fase. La observación que hicimos antes de que la energía libre de Gibbs es igual en el equilibrio para sistemas de dos fases y un componente no ha sido extendida a sistemas más complejos, lo que haremos de inmediato.

Sea un sistema cerrado integrado por F fases y C componentes. Los supraíndices indicarán fase y los subíndices indicarán componente. Por ejemplo: μ_2^5 es el potencial químico del componente 2 en la fase 5.

Sabemos que: $G = H - TS = U + PV - TS$ $\Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

Si no hay trabajo distinto del de expansión el Primer Principio para sistemas cerrados se puede escribir:

$$\delta Q = TdS = dU + PdV \quad (\text{evolución reversible})$$

Por lo tanto:

$$dG = dU + PdV + VdP - (dU + PdV) - SdT = VdP - SdT$$

Para un sistema cerrado integrado por F fases y C componentes:

$$\begin{aligned} dG = & V^1 dP - S^1 dT + \mu_1^1 dn_1 + \mu_2^1 dn_2 + \mu_3^1 dn_3 + \dots + \mu_C^1 dn_C \quad (\text{fase 1}) \\ & + V^2 dP - S^2 dT + \mu_1^2 dn_1 + \mu_2^2 dn_2 + \mu_3^2 dn_3 + \dots + \mu_C^2 dn_C \quad (\text{fase 2}) \\ & + V^3 dP - S^3 dT + \mu_1^3 dn_1 + \mu_2^3 dn_2 + \mu_3^3 dn_3 + \dots + \mu_C^3 dn_C \quad (\text{fase 3}) \\ & + \dots \\ & \dots + V^F dP - S^F dT + \mu_1^F dn_1 + \mu_2^F dn_2 + \mu_3^F dn_3 + \dots + \mu_C^F dn_C \quad (\text{fase F}) \end{aligned} \quad (7-13)$$

En el equilibrio y a P y T constantes es $dG = 0$ de modo que:

$$\begin{aligned} dG = & \mu_1^1 dn_1 + \mu_2^1 dn_2 + \mu_3^1 dn_3 + \dots + \mu_C^1 dn_C \quad (\text{fase 1}) \\ & + \mu_1^2 dn_1 + \mu_2^2 dn_2 + \mu_3^2 dn_3 + \dots + \mu_C^2 dn_C \quad (\text{fase 2}) \\ & + \mu_1^3 dn_1 + \mu_2^3 dn_2 + \mu_3^3 dn_3 + \dots + \mu_C^3 dn_C \quad (\text{fase 3}) \\ & + \dots \\ & \dots + \mu_1^F dn_1 + \mu_2^F dn_2 + \mu_3^F dn_3 + \dots + \mu_C^F dn_C = 0 \quad (\text{fase F}) \end{aligned} \quad (7-13')$$

Como el sistema es cerrado, la masa total de cada componente en todo el sistema es constante, o lo que es igual la variación de masa en todo el sistema (suma de la masa de cada componente en todas las fases)

es cero. Es decir, será: $dn_1 = dn_2 = \dots = dn_C = 0$. En definitiva se obtiene un conjunto de igualdades para cada componente, como vemos a continuación.

$$\begin{cases} dn_1 + dn_1 + dn_1 + \dots + dn_1^{F_1} = 0 \\ dn_2 + dn_2 + dn_2 + \dots + dn_2^{F_2} = 0 \\ dn_3 + dn_3 + dn_3 + \dots + dn_3^{F_3} = 0 \\ \dots \\ \dots \\ dn_C^1 + dn_C^2 + dn_C^3 + \dots + dn_C^F = 0 \end{cases} \quad (7-14)$$

Por lo que, despejando dn_1 de la primera ecuación, dn_2 de la segunda ecuación, dn_3 de la tercera ecuación y así sucesivamente, tenemos el sistema equivalente que vemos a continuación:

$$\begin{cases} dn_1 = dn_1 \quad dn_1 \quad \dots \quad dn_1^{F_1} \\ dn_2 = dn_2 \quad dn_2 \quad \dots \quad dn_2^{F_2} \\ dn_3 = dn_3 \quad dn_3 \quad \dots \quad dn_3^{F_3} \\ \dots \\ dn_C^1 = dn_C^2 \quad dn_C^3 \quad \dots \quad dn_C^F \end{cases} \quad (7-15)$$

Ahora, sustituyendo dn_1^1, dn_2^1 y los otros valores de los diferenciales de cantidad de moles en la ecuación (7-13') para dG resulta:

$$\begin{aligned} dG = & \mu_1 (dn_1 \quad dn_1 \quad \dots \quad dn_1^{F_1}) + \mu_2 (dn_2 \quad dn_2 \quad \dots \quad dn_2^{F_2}) + \dots + \mu_C (dn_C \quad dn_C \quad \dots \quad dn_C^F) \\ & + \mu_1^2 dn_1^2 + \mu_2^2 dn_2^2 + \mu_3^2 dn_3^2 + \dots + \mu_C^2 dn_C^2 \\ & \dots \\ & \dots + \mu^F dn^F + \mu^F dn^F + \mu^F dn^F + \dots + \mu_C dn_C = 0 \end{aligned} \quad (7-16)$$

Reordenando:

$$\begin{aligned} dG = & (\mu_1 - \mu_1) dn_1 + (\mu_1 - \mu_1) dn_1 + \dots + (\mu_1^{F_1} - \mu_1) dn_1^{F_1} + \\ & + (\mu_2^2 - \mu_2) dn_2^2 + (\mu_2^3 - \mu_2) dn_2^3 + \dots + (\mu_2^{F_2} - \mu_2) dn_2^{F_2} + \\ & + \dots + \\ & + (\mu_C^2 - \mu_C) dn_C^2 + (\mu_C^3 - \mu_C) dn_C^3 + \dots + (\mu_C^F - \mu_C) dn_C^F = 0 \end{aligned} \quad (7-17)$$

En esta ecuación todos los términos dn son independientes, porque los dependientes se han eliminado expresándolos en función de los otros. Haciendo nulos todos los dn excepto dn_1^2 queda:

$$\begin{aligned} (\mu_1^2 - \mu_1) dn_1^2 &= 0 \\ \text{Como } dn_1^2 &\neq 0 \quad \text{R) } \mu_1^2 = \mu_1 \end{aligned}$$

Haciendo nulos todos los dn excepto dn_1^3 queda:

$$(\mu_1^3 - \mu_1) dn_1^3 = 0 \quad \text{R) } \mu_1^3 = \mu_1$$

Operando del mismo modo en todos demuestro que en el equilibrio:

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_1 = \mu_1 = \dots = \mu_1^{F_1} \\ \mu_2 = \mu_2 = \mu_2 = \dots = \mu_2^{F_2} \\ \mu_3 = \mu_3 = \mu_3 = \dots = \mu_3^{F_3} \\ \dots \\ \dots \\ \mu_C^1 = \mu_C^2 = \mu_C^3 = \dots = \mu_C^F \end{cases} \quad (7-18)$$

Es decir, en el equilibrio los potenciales químicos de cada componente son iguales en todas las fases.

En nuestro sistema integrado por C componentes y F fases, el grupo de igualdades (7-18) constituye las ecuaciones de equilibrio de fases. Existen $C(F-1)$ ecuaciones independientes. Por ejemplo: sea $C = 2$ y $F = 3$. El grupo de igualdades (7-18) queda constituido así:

$$\mu_1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 \quad \text{a) } \mu_1 = \mu_1^2 \quad \text{b) } \mu_1 = \mu_1^3$$

$$\mu_2^1 = \mu_2 = \mu_2^3 \quad \text{c) } \mu_2^1 = \mu_2 \quad \text{d) } \mu_2^1 = \mu_2^3$$

También se podría plantear una quinta igualdad: e) $\mu_1^2 = \mu_1^3$ pero esta resulta de restar a) – b). Igualmente, podríamos plantear f) $\mu_2^2 = \mu_2^3$ pero esta resulta de restar c) – d), es decir que hay cuatro ecuaciones independientes.

La composición de una fase que contiene C componentes queda fijada de manera unívoca si conozco $(C-1)$ fracciones molares de una fase dada. La fracción molar restante queda determinada automáticamente ya que la suma de todas las fracciones molares debe dar 1. Así que para F fases el número de variables que determinan o fijan el sistema es: $F(C-1)$. Pero recordemos que además de la composición se deben tomar en cuenta las variables de estado P y T , de modo que el número total de variables que determinan el estado del sistema es: $F(C-1) + 2$.

Definimos la variancia o número de grados de libertad de un sistema como el número de variables que se pueden cambiar o modificar sin afectar el estado del sistema. El número de variables que no se pueden modificar sin que esto afecte el estado del sistema viene dado por el número de ecuaciones de equilibrio de fases independientes que, como vimos, vale $C(F-1)$.

Así las cosas, el número de grados de libertad es la diferencia del número total de variables menos el número de variables que no se pueden modificar sin afectar el estado del sistema:

$$V = F(C-1) + 2 - C(F-1) = FC - F + 2 - CF + C = C - F + 2$$

$$\boxed{V = C - F + 2}$$

(7-19)

Nótese que la regla de las fases de Gibbs no prohíbe variar mayor cantidad de propiedades que las determinadas por el número de grados de libertad en un sistema en equilibrio. Sin embargo, si se cambian más variables que la cantidad de grados de libertad se modificará la cantidad de fases que coexisten en el equilibrio. Supongamos por ejemplo tener una sustancia pura ($C = 1$) en forma de vapor y líquido en equilibrio ($F = 2$). Si se calcula la cantidad de grados de libertad resulta ser 1. Esto significa que podemos cambiar la presión o la temperatura. Si cambiamos la temperatura y la presión se altera el equilibrio, desaparece una de las fases, y se establece una nueva condición de equilibrio en la cual hay una sola fase.

La regla de las fases de Gibbs se ilustra mejor con un caso sencillo, como agua pura. Para una sola fase (líquido, sólido o vapor) existen dos grados de libertad; entonces se pueden cambiar la presión y la temperatura sin crear una nueva fase. Esto en un diagrama de propiedades correspondería a un punto que pertenece a la zona de líquido puro, vapor puro o sólido puro. Para dos fases en equilibrio solo se puede cambiar una de dos variables (presión o temperatura) quedando la otra fijada como variable dependiente. Esto en el diagrama corresponde a un punto situado sobre la curva envolvente de fases, o en el interior de una zona de coexistencia de dos fases. Finalmente, si tenemos fases sólido, líquido y vapor en equilibrio, es decir en el punto triple, no hay ningún grado de libertad, o sea, el punto triple de una sustancia pura existe a una temperatura y presión fijas e inamovibles. Esto coincide exactamente con la evidencia experimental.

La regla de las fases de Gibbs nos dice cuantas propiedades se pueden variar en los procesos de separación. Además también nos muestra que tipo de representación gráfica se requiere. La siguiente tabla resulta de la aplicación de la regla de las fases a distintos procesos de separación. Las fases se abrevian con los símbolos V (gas o vapor), L (líquido) y S (sólido). En la columna de variables de operación x representa la concentración de uno de los componentes en una de las fases, y P y T son la presión y la temperatura.

Proceso	F	Tipo de fases	C	V	Variables de operación
Destilación, sistemas miscibles binarios	2	L, V	2	2	P, x
Destilación, sistemas inmiscibles binarios	3	L, L, V	2	1	P
Absorción de Gases	2	L, V	3	3	P, T, x
Extracción Líquido-Líquido	2	L, L	3	3	P, T, x
Cristalización desde una solución	2	S, L	2	2	P, T
Cristalización desde el líquido puro	2	S, L	1	1	P

Intro
ducci
ón a l
a Ter

7.5 Introducción al estudio de sistemas de varios componentes

Esta cuestión tiene gran importancia por ser más común en la práctica industrial tratar mezclas de varias sustancias que tratar sustancias puras. En la realidad encontrar una sustancia pura es más bien raro, ya que generalmente los procesos de purificación tratan lógicamente con sustancias más o menos impuras, y cuando se obtiene una sustancia pura el proceso ya culmina su función. Los sistemas de composición química variable son muy frecuentes en la práctica y están presentes en los problemas más importantes de la Ingeniería Química. En los problemas de separación hay por supuesto composición heterogénea, y en los sistemas en reacción química también hay composición química variable. Por este motivo el estudio de las propiedades de los sistemas con más de un componente tiene un gran interés práctico para los Ingenieros Químicos. Por ejemplo, resolver problemas tales como el equilibrio líquido-vapor entre fracciones de petróleo que pueden contener doce o más componentes por cada plato de una columna de destilación debe estar al alcance de cualquier Ingeniero Químico. La complejidad y extensión de los cálculos requeridos hace casi imposible hacerlos "a mano" por lo que se usan programas de cálculo y simulación, pero no se puede aplicar ninguna herramienta computacional si no se entienden las relaciones fundamentales que rigen las propiedades de estos sistemas. Puesto que estas son las mismas para sistemas sencillos con relativamente pocos componentes que para sistemas muy complejos con muchos componentes, nos remitiremos al análisis de sistemas simples, de dos o a lo sumo tres componentes.

Por su gran extensión y complejidad, sólo tratamos ahora en forma superficial este tema, que se debe estudiar más extensamente para alcanzar una comprensión profunda.

7.5.1 Propiedades molares parciales

Una función $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ se dice homogénea de grado m si:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3, \dots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (7-20)$$

donde λ es una constante arbitraria. Por ejemplo, si:

$$f(x, y) = \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

entonces:

$$f(\lambda x, \lambda y) = \frac{\lambda^2 x^2}{\sqrt{\lambda^2 x^2 + \lambda^2 y^2}} = \lambda \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \lambda f(x, y)$$

de donde se deduce que $f(x, y)$ es homogénea de grado uno.

Si una función $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_c)$ es homogénea de grado m en las variables x y tiene diferencial total exacta (esto es, si existen y son continuas todas sus derivadas parciales primeras) se deduce por el teorema de Euler que:

$$\left\{ \frac{\partial f}{\partial x_1} \right\}_{x_2, \dots, x_c} + \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_2} \right\}_{x_1, \dots, x_c} + \dots + \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_c} \right\}_{x_1, \dots, x_{c-1}} = m \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_c)$$

Sea una propiedad extensiva cualquiera del sistema multicomponente integrado por n_1 moles del componente 1, n_2 moles del componente 2, ..., n_c moles del componente C , entonces esa propiedad es homogénea de grado uno, porque:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3, \dots, \lambda x_c) = \lambda f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_c)$$

En efecto, tomemos por ejemplo la propiedad entalpía: es homogénea de grado uno porque la entalpía de dos moles de mezcla es el doble que la entalpía de un mol de idéntica mezcla a la misma presión y temperatura. Por lo tanto, se sigue del teorema de Euler que para esa propiedad extensiva es:

$$\left\{ \frac{\psi}{P} \right\}_{T,n} P + \left\{ \frac{\psi}{T} \right\}_{P,n} T + \left\{ \frac{\psi}{n_1} \right\}_{T,n} n_1 + \dots + \left\{ \frac{\psi}{n_c} \right\}_{T,n} n_c = \psi(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

Por ejemplo, en el caso de la entalpía H :

$$\left\{ \frac{H}{P} \right\}_{T,n} dP + \left\{ \frac{H}{T} \right\}_{P,n} dT + \left\{ \frac{H}{n_1} \right\}_{T,n} dn_1 + \dots + \left\{ \frac{H}{n_c} \right\}_{T,n} dn_c$$

$$H = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i n_i \quad (7-21)$$

Gibbs dio el nombre de "propiedades molares parciales" a cada uno de los términos de la sumatoria:

$$\psi_i = \left\{ \left(\frac{\Psi}{n_i} \right) \right\}_{P,T,n}$$

Entonces el valor de la propiedad es:

$$\psi = \sum_{i=1}^C \psi_i n_i$$

Note que los $\bar{\psi}_i$ son funciones homogéneas de grado cero y por lo tanto son propiedades intensivas.

Así, $H_i = \left\{ \left(\frac{H}{n_i} \right) \right\}_{P,T,n}$ es la entalpía molar parcial del componente i en la solución o sea la contribución rea-

lizada por el componente i -ésimo a la entalpía total de la solución. Dividiendo por N (número total de moles de la solución) resulta:

$$h = \sum_{i=1}^C \frac{n_i}{n} H_i = \sum_{i=1}^C x_i H_i \quad (7-22)$$

Este razonamiento se puede seguir en idénticas líneas para cualquiera de las propiedades extensivas de la solución: G, S, F, H, U , etc.

Es evidente que las propiedades molares parciales no son otra cosa que los potenciales químicos, aunque en buena parte de la bibliografía se los siga denominando de ese modo. Estas propiedades son de gran importancia en los procesos de separación y en el estudio de las soluciones.

Entre las propiedades molares parciales más importantes están los potenciales químicos que provienen de la expresión de la energía libre de Gibbs en función de la presión, temperatura y composición.

$$G = f(T, P, n) \quad dG = \left\{ \left(\frac{G}{P} \right) \right\}_{T,n} dP + \left\{ \left(\frac{G}{T} \right) \right\}_{P,n} dT + \sum_{i=1}^C \bar{G}_i dn_i \quad (7-23)$$

Como ya explicamos antes, las energías libres de Gibbs molares parciales se llaman potenciales químicos. Se suele simbolizar a los potenciales químicos mediante la letra μ . Una notación alternativa para esta ecuación es:

$$G = f(T, P, n) \quad dG = \left\{ \left(\frac{G}{P} \right) \right\}_{T,n} dP + \left\{ \left(\frac{G}{T} \right) \right\}_{P,n} dT + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i$$

Es obvio que a presión y temperatura constantes tenemos:

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^C \bar{G}_i dn_i = \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i$$

Por lo tanto, la energía libre de Gibbs a presión y temperatura constantes será:

$$G_{P,T} = \sum_{i=1}^C \bar{G}_i n_i$$

Cualquier cambio pequeño de composición a presión y temperatura constantes origina una variación de energía libre total de Gibbs que se puede evaluar diferenciando la ecuación anterior.

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^C n_i d\bar{G}_i + \sum_{i=1}^C \bar{G}_i dn_i \quad (7-24)$$

Comparando las dos ecuaciones (7-23) y (7-24) para dG resulta claro que:

$$\left\{ \left(\frac{G}{P} \right) \right\}_{T,n} dP + \left\{ \left(\frac{G}{T} \right) \right\}_{P,n} dT = \sum_{i=1}^C n_i d\bar{G}_i$$

Pero a presión y temperatura constantes obtenemos:

$$\sum_{i=1}^C n_i d\bar{G}_i = 0 \quad (7-25)$$

Esta ecuación se conoce como *ecuación de Gibbs y Duhem*, y tiene mucha importancia en el estudio de la actividad de la fase líquida.

Retomando la ecuación (7-23), recordando que (de las relaciones de Maxwell) es:

$$\left\{ \frac{G}{P} \right\}_T = V \quad \text{y} \quad \left\{ \frac{G}{T} \right\}_P = S$$

$$\text{Resulta: } dG = V dP - S dT + \sum_{i=1}^c \bar{G}_i dn_i \quad (7-26)$$

Pero por ser dG un diferencial total exacto las derivadas parciales cruzadas deberán ser iguales, de modo que tomando derivadas parciales en el primero y tercer términos de la ecuación (7-26) tenemos:

$$\left\{ \frac{\left(\frac{G}{P} \right)}{n} \right\}_T = \left\{ \frac{\left(\frac{G}{P} \right)}{P} \right\}_T \left(\frac{V}{n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left\{ \frac{\bar{G}}{P} \right\}_{T,n} \quad (7-26')$$

O, expresado de otro modo:

$$\left\{ \frac{\bar{G}}{P} \right\}_{T,n} = \bar{V}_i \quad (7-27)$$

De modo similar se deduce:

$$\left\{ \frac{\bar{G}}{T} \right\}_{P,n} = \bar{S}_i \quad (7-28)$$

Se puede deducir una relación muy importante de la ecuación (7-28). Por ser:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right)_{P,n} = \frac{\bar{H}_i}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\bar{G}}{T} \right)_{P,n} = \frac{1}{T} (\bar{H}_i - T \bar{S}_i) + \frac{1}{T} (\bar{S}_i) =$$

$$= \frac{\bar{H}_i}{T} + \frac{\bar{S}_i}{T} - \frac{\bar{S}_i}{T} = \frac{\bar{H}_i}{T} \quad \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right)_{P,n} = \frac{\bar{H}_i}{T}$$

Esta ecuación se conoce como *ecuación de Gibbs-Helmholtz*.

7.5.2 Termodinámica de las soluciones

Una solución en la que se respete el esquema precedente, donde la propiedad de la solución resulta igual a la sumatoria de todas las contribuciones de cada uno de los componentes, es decir, hay aditividad estricta, es una solución ideal. Es cierto que muchas soluciones reales se comportan como ideales, debido a que los componentes no interactúan entre sí, no hay efectos asociativos por polaridad, puente de hidrógeno o polaridad parcial entre las moléculas de las distintas especies presentes. Pero en muchos casos esas interacciones existen, hay un calor de disolución no nulo que se debe tomar en cuenta, y se dice que la solución es no ideal, o sea real.

Sea una propiedad molar intensiva J' en la que se verifica un cambio o variación exclusivamente debido al mezclado. Llamemos $\Delta J'$ a ese cambio, medido con respecto a la propiedad J' de la mezcla ideal.

Entonces, si $\Delta J' = 0$ se dice que la solución es ideal, y si $\Delta J' \neq 0$ se dice que la solución es real. El valor $\Delta J'$ se define:

$$\Psi_J = \Psi_J^o + \sum_{i=1}^c x_i \Delta \Psi_J^o \quad (7-30)$$

donde J' representa el valor de una propiedad termodinámica molar intensiva de la mezcla o solución homogénea y Ψ_J^o es el valor de esa propiedad para el componente i puro a la temperatura de la solución y en un estado standard de presión baja, usualmente la atmosférica. Debido a que los datos standard provienen de distintos investigadores, a veces procedentes de distintas áreas de sistemas de unidades, los estados standard de distintos compuestos pueden no ser iguales, o pueden corresponder a un estado distinto del que reina en la mezcla o solución. Por ejemplo, si la solución es gaseosa puede que el estado standard se haya determinado en estado líquido o a la inversa. A veces se usan temperaturas distintas (por ejemplo 25 °C y 20 °C) como base para definir el estado standard, o se tienen diferencias debido al uso de distintos

sistemas de unidades. El tema se puede estudiar con mayor detalle en textos de Termodinámica y de Fisi-coquímica.

Puesto que de la ecuación (7-22) es:

$$\Psi_l = \sum_{i=1}^C x_i \Psi_i$$

y de la ecuación (7-30) tenemos:

$$\Psi_l = \Psi_l + \sum_{i=1}^C x_i \Psi_i^{\circ} \quad \text{y} \quad \Psi_l = \sum_{i=1}^C x_i (\Psi_i - \Psi_i^{\circ}) \quad (7-31)$$

Por ejemplo, los valores de la discrepancia de entropía y de la discrepancia de entalpía por mezcla o solución son:

$$s_l = \sum_{i=1}^C x_i (S_i - S_i^{\circ}) \quad (7-32)$$

$$h_l = \sum_{i=1}^C x_i (\bar{h}_i - h_i^{\circ}) \quad (7-33)$$

Durante los procesos de mezcla real hay variaciones de las propiedades extensivas como consecuencia de la no idealidad del proceso. En particular cuando existe algún grado de interacción mutua entre los procesos que intervienen en la mezcla esta variación o discrepancia es muy grande. Supongamos una mezcla de C componentes, cuyo volumen total antes de la mezcla es:

$$V_c = \sum_{i=1}^C n_i v_i^{\circ}$$

Esta es la ley de Amagat, donde v_i° identifica al volumen molar del componente i en las condiciones de la mezcla.

Como consecuencia de la mezcla, el volumen total real es la suma de los volúmenes molares parciales de cada componente en la mezcla, es decir la ley de Amagat:

$$V_m = \sum_{i=1}^C n_i \bar{V}_i$$

La discrepancia de volumen (real menos ideal) resulta entonces:

$$\Delta V = V_m - V_c = \sum_{i=1}^C n_i \bar{V}_i - \sum_{i=1}^C n_i v_i^{\circ} = \sum_{i=1}^C n_i (\bar{V}_i - v_i^{\circ})$$

Este razonamiento se puede extender a otras propiedades extensivas.

Ejemplo 7.1 Cálculo del volumen resultante de una mezcla real.

En un laboratorio se tienen que preparar dos litros de solución anticongelante que contiene un 0.3 moles de metanol por mol de solución acuosa a 25 °C. ¿Cuántos litros de metanol y de agua se necesitan para formar los dos litros si la mezcla se hace a temperatura constante?.

Datos

Los volúmenes molares del metanol y del agua puros a 25 °C son los siguientes.

$$v_{met}^{\circ} = 40.727 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} \quad v_{agua}^{\circ} = 18.068 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}}$$

En una mezcla al 30% sobre base mol se midieron los siguientes valores

$$\bar{v}_{met} = 38.632 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} \quad \bar{v}_{agua} = 17.765 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}}$$

Solución

El volumen de la mezcla se puede plantear de acuerdo a la ecuación (7-22) de la siguiente forma.

$$v_c^l = \sum_{i=1}^C x_i v_i^l = 0.3 \cdot 38.632 + 0.7 \cdot 17.765 = 24.025 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}}$$

El volumen total requerido es $V = 2000 \text{ cm}^3$. Este se puede pensar como el producto del número de moles por el volumen molar, de modo que tenemos:

$$V = v^l \cdot N \quad \Leftrightarrow \quad N = \frac{V}{v^l} = \frac{2000}{24.025} = 83.246 \text{ molg}$$

Puesto que el 30% es metanol y el 70% agua tenemos:

$$n_{\text{met}} = 0.3 \cdot 83.246 = 24.974 \text{ molg} \quad n_{\text{agua}} = 0.7 \cdot 83.246 = 58.272 \text{ molg}$$

La ecuación (7-31) para una mezcla de dos componentes se puede escribir de la siguiente manera.

$$V = \sum_i n_i (v_i^l - v_i^{l*}) = n_{\text{met}} \cdot (v_{\text{met}}^l - v_{\text{met}}^{l*}) + n_{\text{agua}} \cdot (v_{\text{agua}}^l - v_{\text{agua}}^{l*}) =$$

$$= 24.974 \text{ molg} (40.727 - 38.632) \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} + 58.272 \text{ molg} (18.068 - 17.765) \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} = 69.977 \text{ cm}^3$$

Otra forma más simple de plantearlo es la siguiente. El volumen del metanol en la mezcla es el producto de la cantidad de moles por el volumen molar real, que es conocido. Lo mismo se plantea respecto del agua, y el volumen real de la mezcla es la suma de ambos.

$$V_{\text{met}} = n_{\text{met}} \cdot v_{\text{met}}^l = 24.974 \text{ molg} \cdot 38.632 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} = 1017 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{agua}} = n_{\text{agua}} \cdot v_{\text{agua}}^l = 58.272 \text{ molg} \cdot 18.068 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} = 1053 \text{ cm}^3$$

La suma es 2070 cm^3 lo que significa un exceso de 70 cm^3 .

7.6 Fugacidad

Una propiedad importante relacionada con la termodinámica de los sistemas heterogéneos es la fugacidad. Al estudiar las Relaciones de Maxwell en el capítulo 6 ecuación (6-17) se dedujo que:

$$v^l = \left(\frac{\partial g^l}{\partial P} \right)_T \quad \Leftrightarrow \quad (dg^l)_T = v^l dP \quad (\text{a } T = \text{constante})$$

Para un gas ideal:

$$v^l = \frac{RT}{P} \quad \Leftrightarrow \quad (dg^l)_T = RT \frac{dP}{P} = RT d[\ln(P)]$$

Esta ecuación sólo es exacta para gases ideales. Sin embargo, resulta cómodo definir una propiedad (llamada fugacidad) que responda a la ecuación anterior y sea válida para gases y líquidos reales. En consecuencia, por definición:

$$(dg^l)_T = RT d[\ln(f)] \quad (7-34)$$

Esta ecuación define a la fugacidad como una función o propiedad de estado. En la práctica, fijamos f de modo que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (7-35)$$

Puesto que $f \rightarrow P$ para $P \rightarrow 0$, podemos decir que la fugacidad es una propiedad análoga a la presión para los gases reales. El *coeficiente de fugacidad* Φ , que mide el grado de desviación de una sustancia pura real con respecto a la idealidad, se define como:

$$\Phi = \frac{f}{P} \quad (7-36)$$

En consecuencia, combinando las definiciones (7-35) y (7-36) podemos escribir:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \Phi = 1 \tag{7-37}$$

Dado que:

$$(dg)_T = v' dP = RT d(\ln f) \quad \Leftrightarrow \quad RT \left\{ \frac{(\ln f)}{P} \right\}_T = v' \quad \Leftrightarrow \quad \left\{ \frac{(\ln f)}{P} \right\}_T = \frac{v'}{RT} \tag{7-38}$$

Por otra parte, es:

$$RT \left\{ \frac{(\ln f)}{P} \right\}_T = \frac{RT}{P}$$

Restando esta de la anterior, tenemos:

$$RT \left\{ \frac{(\ln f / \Phi)}{P} \right\}_T = v' \frac{RT}{P} = RT \left\{ \frac{(\ln \Phi)}{P} \right\}_T$$

Integrando a temperatura constante entre $P = 0$ y $P = P$ obtenemos:

$$RT \int_0^P d(\ln \Phi) = \int_0^P \left\{ v' \frac{RT}{P} \right\} dP$$

Es decir:

$$RT [(\ln \Phi)_P - (\ln \Phi)_0] = \int_0^P \left\{ v' \frac{RT}{P} \right\} dP$$

Puesto que por la (7-35) resulta $\Phi = 1$ para $P = 0$, resulta:

$$RT \ln \Phi = \int_0^P \left\{ v' \frac{RT}{P} \right\} dP$$

Y en definitiva:

$$\ln \Phi = \int_0^P \left\{ \frac{v'}{RT} \frac{1}{P} \right\} dP \tag{7-39}$$

Esta ecuación se puede evaluar para gases de los que se sabe que responden a una determinada ecuación de estado.

Reordenando la ecuación (7-38): $\left\{ \frac{(\ln f)}{P} \right\}_T = \frac{v'}{RT} \quad \Leftrightarrow \quad \left\{ \frac{(\ln f)}{P} \right\}_T \left\{ \frac{P}{v'} \right\}_T = \left\{ \frac{(\ln f)}{v'} \right\}_T = \frac{v'}{RT} \left\{ \frac{P}{v'} \right\}_T$

Esta última relación resulta mas cómoda para emplear con una ecuación de estado. Dado que cuando $P \rightarrow 0$ se verifica que $v' \rightarrow \infty$ debemos reemplazar los límites de integración 0 y P por ∞ y v' respectivamente. Esto puede traer inconvenientes con muchas ecuaciones de estado, de modo que se intentará transformar la ecuación anterior a una mas adecuada. Para ello usamos el coeficiente de fugacidad Φ . Reordenando la ecuación anterior tenemos:

$$\left\{ \frac{(\ln f)}{v'} \right\}_T = \frac{v'}{RT} \left\{ \frac{P}{v'} \right\}_T = \left\{ \frac{P}{RT} \right\}_T \quad (Pv')$$



$$P \quad RT$$

Luego, puesto que:

$$\left[\ln \frac{Pv^2}{RT} \right]_{T_1}^{T_2} - \left[\ln P \right]_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{v^2} \left[\ln P \right]_{T_1}^{T_2} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{v^2} \left[\ln \frac{Pv^2}{RT} \right]_{T_1}^{T_2}$$

Restando esta última ecuación de la anterior tenemos:

$$\left[\ln \frac{Pv^2}{RT} \right]_{T_1}^{T_2} = \left[\ln P \right]_{T_1}^{T_2} + \left(\frac{R}{P} \right) \left[\ln P \right]_{T_1}^{T_2} = \left[\ln P \right]_{T_1}^{T_2} \left(1 + \frac{R}{P} \right)$$

$$\left\{ \frac{(\ln f)}{v} \right\}_T - \left\{ \frac{\ln P}{v} \right\}_T = \frac{1}{v} \left[\frac{P}{RT} + \frac{1}{v} \left(\frac{Pv}{RT} - \ln \frac{Pv}{RT} \right) \right]$$

Ahora, integrando entre los extremos $v' = v$ y $v' = v'$, notando que cuando $v' = \infty$ es $P = 0$ y $\Phi = 1$, tenemos:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv + \frac{Pv}{RT} - \ln \frac{Pv}{RT} \quad (7-40)$$

Esta ecuación se puede usar para calcular Φ mediante cualquier ecuación de estado de gases reales en la que sea explícito P en función de V y T . En particular con ecuaciones como la de Redlich-Kwong, Peng-Robinson o Lee-Kesler, que son capaces de predecir con razonable exactitud el comportamiento del estado líquido, se puede usar para calcular fugacidades de líquido y vapor.

El coeficiente de fugacidad Φ se puede obtener de la ecuación (7-39):

$$\ln \Phi = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \int_0^P \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) d(\ln P) \quad \text{pero} \quad \frac{Pv}{RT} = Z \quad (\text{R})$$

$$\text{R)} \quad \ln \Phi = \int_0^P (Z - 1) d(\ln P) \quad \text{o también} \quad \ln \Phi = \int_0^{P_r} (Z - 1) d(\ln P_r) \quad (7-40')$$

Cabe acotar que en el extremo inferior es: $\lim_{P_r \rightarrow 0} (Z - 1) = 0$ y $\lim_{P_r \rightarrow 0} P_r = 0$ por lo que el cociente $\frac{Z - 1}{P_r}$

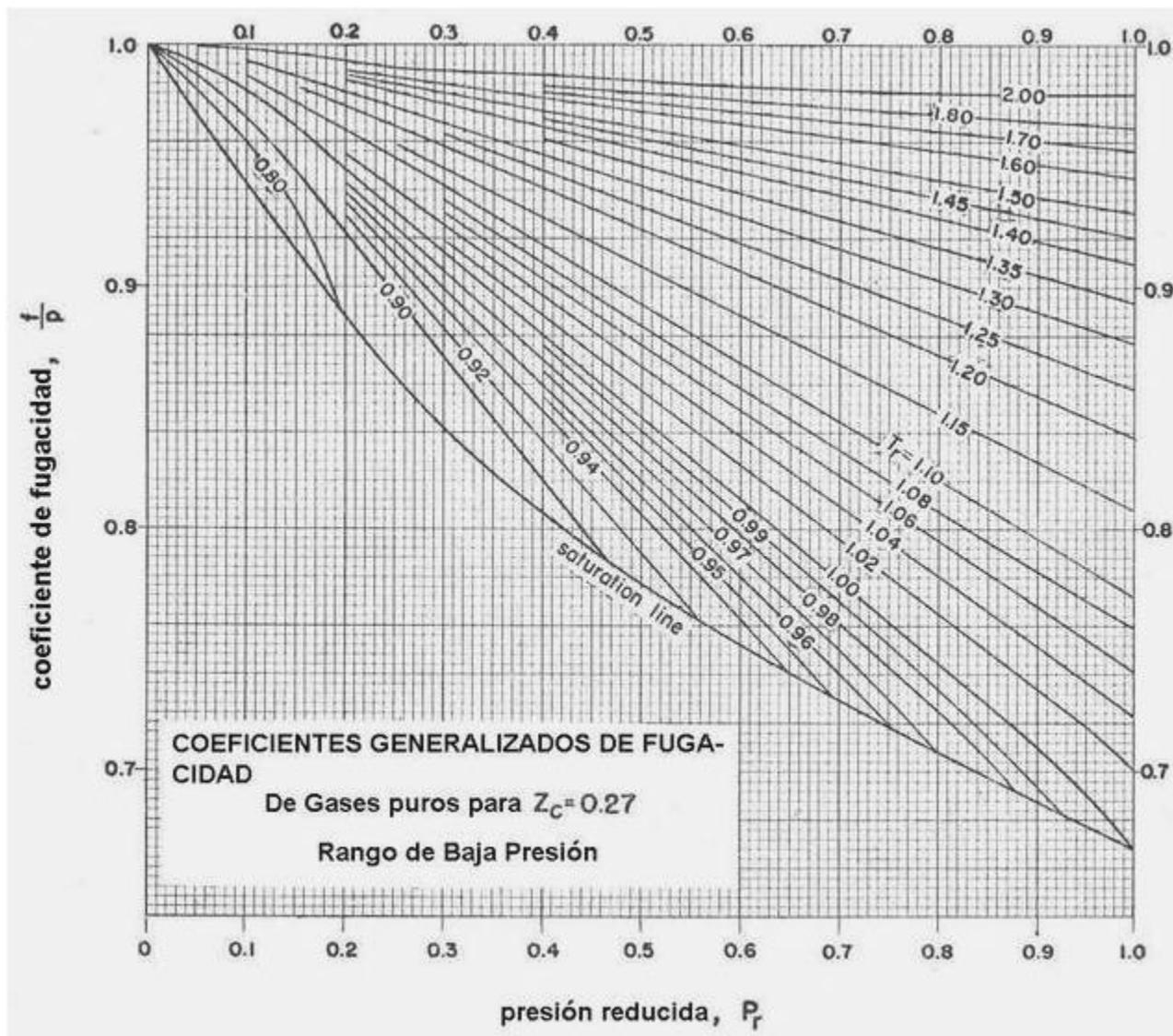
se hace indeterminado. Esta dificultad se puede superar si se observa que, aplicando la regla de L'Hospital resulta:

$$\lim_{P_r \rightarrow 0} \frac{Z - 1}{P_r} = \lim_{P_r \rightarrow 0} \left(\frac{Z}{P_r} - \frac{1}{P_r} \right)$$

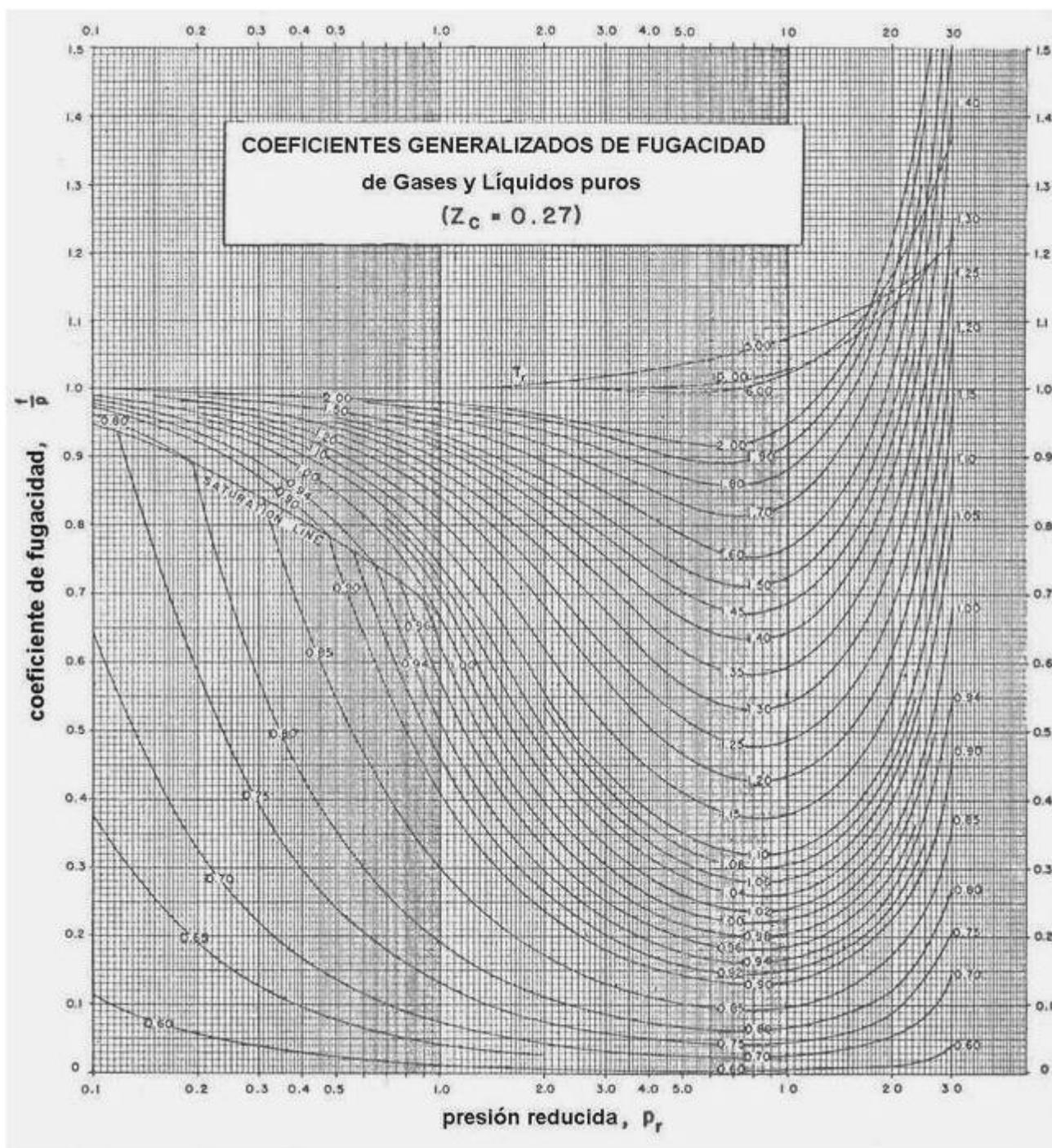
Puesto que un examen superficial de cualquier diagrama de compresibilidad demuestra que esta derivada es finita para $P_r \rightarrow 0$, es posible determinar $\Phi = f/P$.

La integral (7-40') se puede evaluar a partir de ecuaciones de estado o de métodos generalizados, es decir, de estados correspondientes.

Se adjunta en la siguiente página un diagrama generalizado elaborado por Houghen y colaboradores que resuelve directamente esta integral para valores de $Z_c = 0.27$. En primer lugar tenemos el diagrama para el rango de bajas presiones.

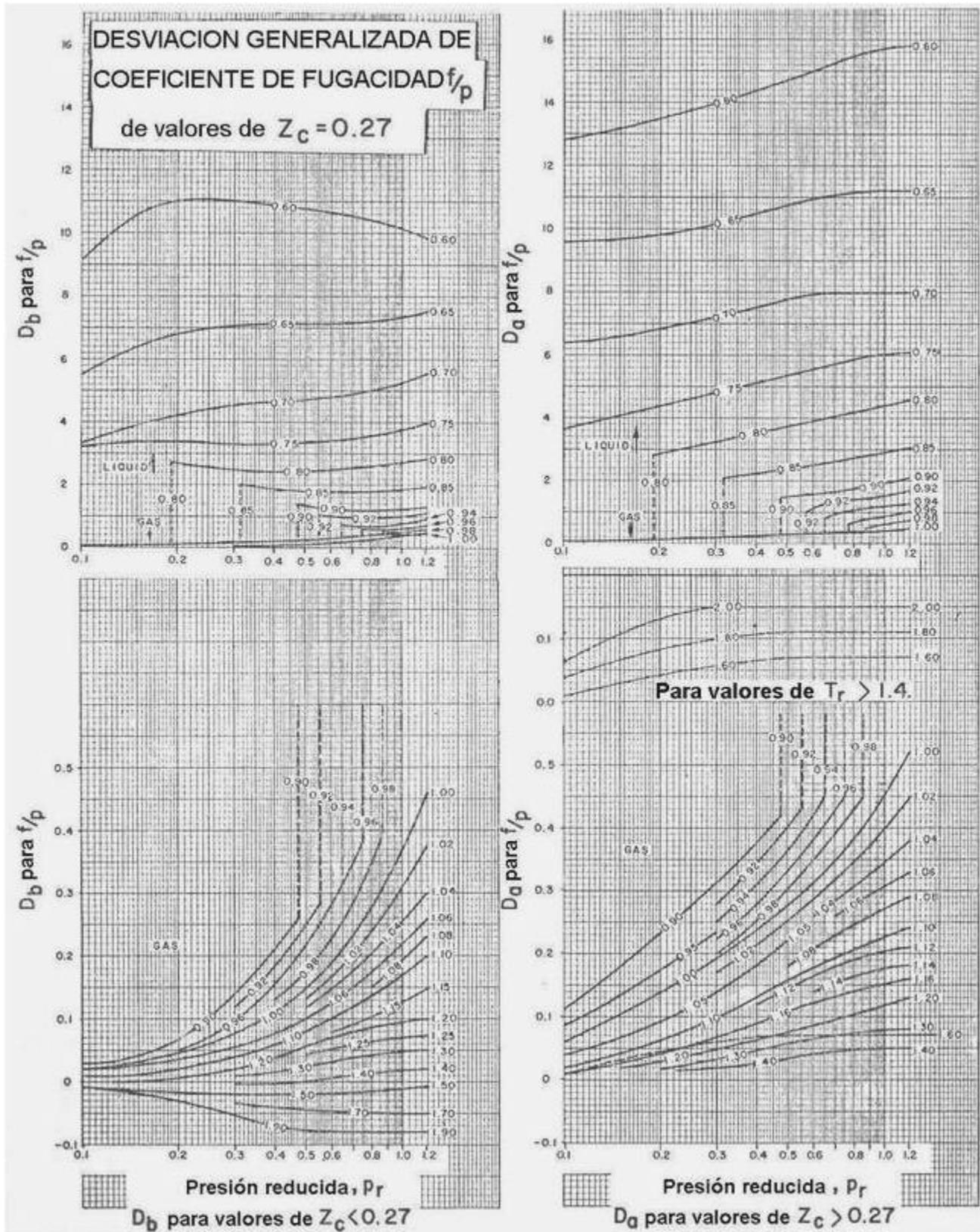


A continuación vemos el diagrama para el rango de altas presiones.



Como ya se explicó en el capítulo 2, el tratamiento generalizado de Houghen y otros se basa en gráficas que sólo proporcionan valores válidos para $Z_c = 0.27$ y cuando el Z_c es distinto se debe corregir mediante la ecuación (2-19).

La gráfica que vemos en la página siguiente proporciona los correctores D_a y D_b para el coeficiente de fugacidad.



Ejemplo 7.2 Cálculo del coeficiente de fugacidad de un gas real.

Calcular el coeficiente de fugacidad $\Phi = f/P$ para el n-butano a 555 °K y 150 ata, compararlo con el valor calculado en base a la ecuación (7-40) usando el coeficiente de compresibilidad experimental.

Datos

Para el n-butano $T_c = 425$ °K, $P_c = 37.5$ ata y $Z_c = 0.274$.

Solución

$$T_r = \frac{555}{425} = 1.31 \qquad P_r = \frac{150}{37.5} = 4$$

De la figura anterior obtenemos $f/P = 0.61$. La corrección debida a la diferencia del Z_c se obtiene de la gráfica correspondiente: $D_b = 0.08$ (extrapolado) de donde resulta:

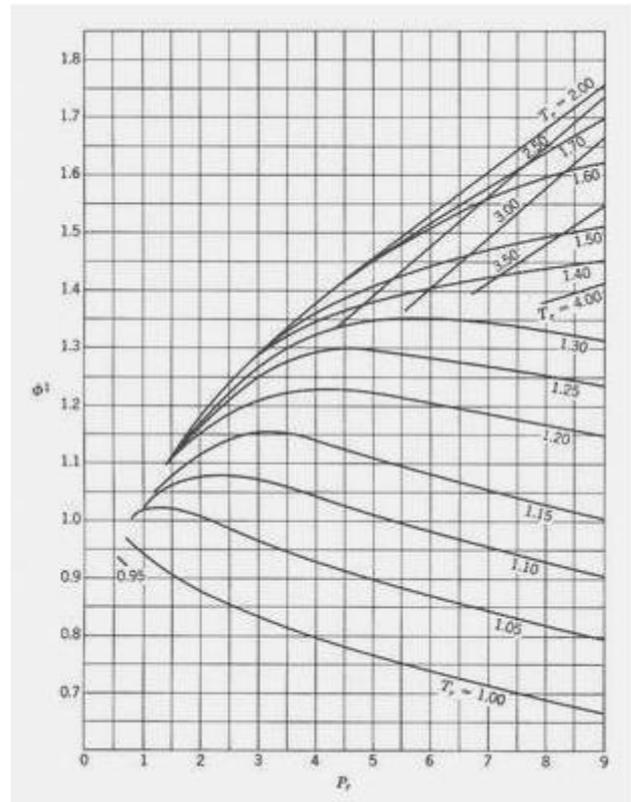
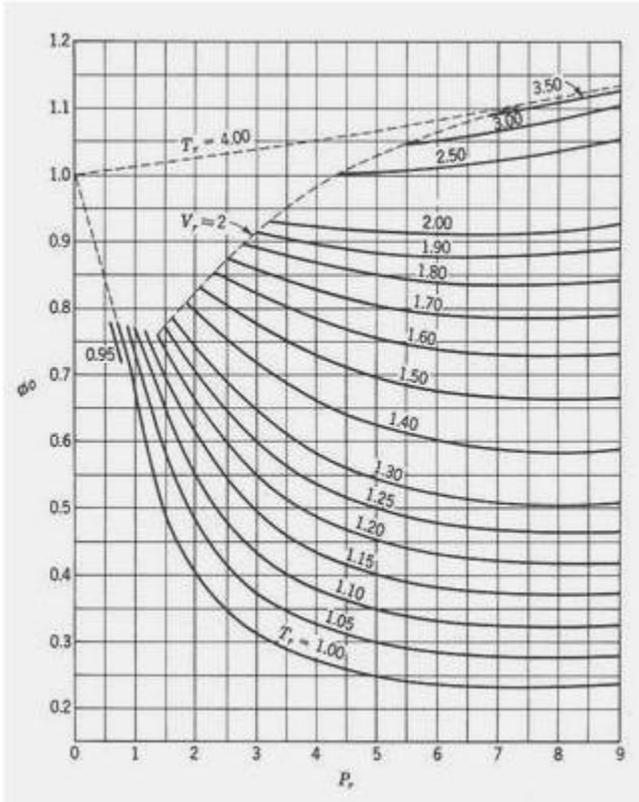
$$f/P = 0.61 + 0.08(0.274 - 0.27) = 0.6103$$

El valor calculado en base a la ecuación (7-40) usando el coeficiente de compresibilidad experimental es 0.602. En consecuencia, el error es del orden de 1.4%.

En otro enfoque, debido a Pitzer et. al. se plantea la relación generalizada en función del factor acéntrico:

$$\ln \Phi = \ln \Phi^0 + \omega \ln \Phi^1 \qquad \text{o también} \qquad \Phi = \Phi^0 [\Phi^1]^\omega$$

Φ^0 y Φ^1 se pueden obtener en función de P_r y T_r en los siguientes diagramas generalizados.



Otra alternativa es, como ya hemos comentado, el cálculo a partir de ecuaciones de estado, integrando la ecuación (7-40) o la (7-40'). Vamos a ilustrarlo usando la ecuación de Peng-Robinson. Obtenemos:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{\sqrt{8}B} \ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 2.414B}$$

Z se debe obtener de la resolución por algún medio de la siguiente ecuación:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Donde: $A = \frac{\alpha(T)P}{R^2 T^2}$ $B = \frac{bP}{RT}$ $\alpha(T) = a_1 \cdot \varphi_r$ $a_1 = 0.45724 \frac{R^2 T_c}{P_c}$

$$\varphi_r = \left[1 + \varphi \cdot \left(1 - \sqrt{\varphi_r} \right) \right]^2 \qquad \varphi = 0.37464 + 154226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2$$

Otra interesante y simple alternativa es la ecuación de Benedict-Webb-Rubin:

$$RT \ln f = RT \ln \frac{R}{2v_l} + \left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \right] \frac{P}{v_l} + \frac{5}{2} \frac{B^2 P^2}{v_l^2} + \frac{6}{5} \frac{BC P^3}{v_l^3} + \frac{C^2 P^4}{10 v_l^4} + \dots$$

Ejemplo 7.3 Cálculo del coeficiente de fugacidad de un gas real.

Calcular el coeficiente de fugacidad del metano a 37.73 °C usando las ecuaciones de Peng-Robinson y de Benedict, Webb y Rubin.

Solución

El cálculo nos proporciona los siguientes resultados, resumidos en forma de tabla:

P	f/P			
	Experimental	P-R	B-W-R	Error(%)
1	0.9985	0.9981	0.9985	0.04
3.402	0.9951	0.9934	0.9948	0.17
6.804	0.9905	0.9869	0.9896	0.36
13.609	0.9807	0.9742	0.9794	0.66
27.218	0.9619	0.9497	0.9596	1.27
40.83	0.9438	0.9265	0.9405	1.83
54.437	0.9264	0.9047	0.9222	2.34
68.046	0.9097	0.8843	0.9047	2.79
102.07	0.8714	0.8388	0.8650	3.74
107.11	0.8114	0.7712	0.8038	4.95

Otra opción atractiva es la ofrecida por la ecuación virial truncada de dos términos, en la que el coeficiente de compresibilidad viene dado por:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

Aplicando la ecuación (7-40') tenemos:

$$\ln \Phi = \int_{P_0}^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP = \int_{P_0}^P \frac{B}{RT} dP = \frac{BP}{RT}$$

7.7 Fugacidades molares parciales

Es de particular interés práctico el equilibrio líquido-vapor en una mezcla de varios componentes. En tal caso la ecuación (7-34) que relaciona la fugacidad con un pequeño cambio isotérmico de la energía libre de Gibbs ya no es aplicable si no tomamos en cuenta la influencia de la composición, ya que la (7-34) ha sido definida para un componente puro. Para ello definiremos la fugacidad parcial de un componente i, que simbolizaremos f(P,T) a partir del siguiente par de ecuaciones:

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln P} \right)_T = \bar{V}_i \tag{7-41}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i(P,T)}{y_i P} = 1 \tag{7-42}$$

Donde y_i es la fracción molar del componente i en la mezcla.

Notemos que la fugacidad parcial definida de esta manera es una propiedad intensiva y no una propiedad molar parcial en el sentido que le hemos venido dando al término hasta ahora, que es el sentido que le dió originalmente Gibbs. En efecto, Gibbs las definió como una derivada respecto del número de moles (o la fracción molar) de un componente i de una propiedad extensiva, como el volumen. Se entiende del concepto original que enunció Gibbs que la propiedad molar parcial es la contribución aportada por el componente en cuestión a la propiedad extensiva de toda la mezcla, y la definición que acabamos de dar de fuga-

idad parcial se aparta de este concepto. En cierto sentido, la idea dominante en esta definición de fugacidad parcial se aproxima mas a una presión parcial, como veremos ahora.

De la ecuación (7-38) resulta:
$$RT \left\{ \left(\frac{\ln f}{P} \right) \right\}_T = v_l = \left\{ \left(\frac{g_l}{P} \right) \right\}_T \tag{7-43}$$

$$\left\{ \left(\frac{\ln \bar{f}_i}{P} \right) \right\}_{T,n} = \bar{V}_i = \left\{ \left(\frac{\bar{G}_i}{P} \right) \right\}_{T,n} \tag{7-44}$$

Estas dos ecuaciones se pueden integrar a temperatura constante, en un intervalo de presiones P^* a P , donde P^* identifica a una presión de referencia lo suficientemente baja como para que $f^* = P^*$ y:

$$\bar{f}_i^* = y_i P_i^*$$

Esta normalmente es del orden de la presión atmosférica para muchos sistemas, pero puede también ser mucho menor. En caso de que sea expresada en atmósferas y que P^* sea del orden de la presión atmosférica es obvio que $P^* = 1$. Si fuese mucho menor, se pueden usar mm de Hg como unidad y asumir $P^* = 1$ mm Hg. En todo caso habitualmente P^* vale 1 o se toma como 1. Entonces, integrando entre estos límites es:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{g_l - g_l^*}{RT} \tag{7-45}$$

$$\ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^*}{RT} \tag{7-46}$$

El significado de estas últimas ecuaciones es el siguiente: la primera permite encontrar una relación entre la fugacidad de la mezcla y la temperatura; la segunda provee una relación entre la fugacidad parcial de un componente i en la mezcla y la temperatura. Estas dos ecuaciones se pueden derivar respecto de la temperatura a presión y composición constantes para obtener la dependencia de las fugacidades respecto de la temperatura. Considerando a P^* independiente de la temperatura (ya que habitualmente se toma como

$$\left(\frac{\ln f}{T} \right)_{P^*} - \left(\frac{\ln f}{T} \right)_{P^*} = \left(\frac{g_l - g_l^*}{RT} \right)_{P^*} - \left(\frac{g_l - g_l^*}{RT} \right)_{P^*} \tag{7-47}$$

$$\left(\frac{\ln \bar{f}_i}{T} \right)_{P^*} - \left(\frac{\ln \bar{f}_i}{T} \right)_{P^*} = \left(\frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^*}{RT} \right)_{P^*} - \left(\frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^*}{RT} \right)_{P^*} \tag{7-48}$$

res
u
l
t
a
:

$$\frac{1}{P} = \frac{v_l}{P} + \frac{\bar{V}_i}{y_i P}$$

Estas ecuaciones nos muestran la utilidad de la fugacidad. Las ecuaciones (7-45) y (7-46) se usan para calcular cambios en los valores de la energía libre de Gibbs de la mezcla o en la energía libre molar parcial del componente i en función de cambios en la fugacidad o fugacidad molar parcial. Las dos últimas ecuaciones nos permiten hallar cambios en energía libre de la mezcla o de la energía libre molar parcial, por integración de las mismas, en función de entalpías totales o molares parciales, y en función de la temperatura. Las fugacidades parciales se pueden determinar a partir de las (7-43) y (7-44), ya que:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{g_l - g_l^*}{RT}$$

$$d \ln \frac{f}{P} = \frac{1}{P} dP - \frac{dP}{P} \quad (7-4)$$

$$= d \ln \frac{f}{P} \quad (7-5)$$

Por otra parte, sabemos que:

$$\ln \frac{f}{P} = \int \frac{dP}{P}$$

De este modo, restando esta última de las dos anteriores tenemos:

$$\ln \frac{f}{P} = \int \frac{dP}{P} - \int \frac{dP}{P}$$

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \int \frac{dP}{P} - \int \frac{dP}{P}$$

$$f = P$$

$$+ \int \frac{V_i}{RT} dP - \int \frac{1}{P} dP$$

Estas ecuaciones tienen la ventaja de que los términos de la derecha permanecen acotados a medida que $P \rightarrow 0$. Se pueden usar para evaluar f y \bar{f}_i por medio de una ecuación de estado de gas real. Dado que muchas ecuaciones de estado son implícitas en V , es conveniente hacer una transformación para poderlas usar. Retomando la ecuación (7-50) tenemos:

$$\ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \int_{P^*}^P \frac{\bar{V}_i}{RT} dP$$

Una transformación cuyos detalles no estudiaremos nos permite escribirla:

$$RT \ln \left\{ \frac{(n \bar{f}_i)}{P} \right\}_{T,n} = \bar{V}_i = \left\{ \frac{P}{n_i} \right\}_{T,V,n} \left\{ \frac{V}{P} \right\}_{T,n} \quad \text{Además:}$$

$$RT \ln \left\{ \frac{(n \bar{f}_i)}{V} \right\}_{T,n} = RT \ln \left\{ \frac{(n \bar{f}_i)}{P} \right\}_{T,n} \left\{ \frac{P}{V} \right\}_{T,n} \quad \text{de donde: } RT \ln \left\{ \frac{(n \bar{f}_i)}{V} \right\}_{T,n} = \left\{ \frac{P}{n_i} \right\}_{T,V,n_j}$$

Un último problema que podemos encontrar en este caso proviene del hecho de que al integrar cualquier ecuación de estado explícita en P probablemente surgirá un término del desarrollo de la integral del segundo término de la forma:

$$RT \int \frac{dV}{V} \quad \text{que plantea problemas con el límite } \infty.$$

$$\text{Poniéndola en la forma: } \int \left\{ \frac{(n \bar{f}_i)}{P} \right\}_{T,n} dV = \int \left\{ \frac{RT}{V} \left\{ \frac{P}{n_i} \right\}_{T,V,n_j} RT \left\{ \frac{(n(PV))}{P} \right\}_{T,n} \right\} \quad \text{o en la:}$$

$$RT \ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \int_{V^*}^V \left[\frac{P}{n_i} \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{PV}{nRT} \quad (7-51)$$

De este modo resulta más fácil evaluar la fugacidad molar parcial por medio de ecuaciones explícitas en P .

7.8 Soluciones ideales. Regla de Lewis y Randall

Se llama solución ideal a una solución que obedece la regla de Lewis y Randall. Esta definición es análoga a la de mezcla ideal que axiomáticamente es la que obedece las leyes de gas ideal y de aditividad tales como las de Amagat y Dalton. La regla de Lewis y Randall se puede enunciar:

$$\bar{f}_i = y_i f_i \quad (7-52)$$

Es decir que la fugacidad molar parcial del componente i es el producto de su fracción molar en la mezcla por la fugacidad del componente i puro en la misma fase y a la misma presión y temperatura de la mezcla. Como se ve, la analogía con la ley de Dalton no puede ser más evidente. Las mezclas de gases a presiones bajas obedecen la regla de Lewis y Randall. En cambio muchas mezclas líquidas y sólidas (en particular las que manifiestan conductas asociativas) no lo hacen. De la regla de Lewis y Randall se deducen las siguientes relaciones, válidas para soluciones ideales:

$$\bar{V}_i = v_i^* = 0$$

$$\bar{H}_i = h_i^* = H_i^* \quad h_i^*$$

$$\bar{G}_i = g_i^* = G_i^* \quad g_i^*$$

$$\bar{S}_i = s_i^* = S_i^* \quad s_i^*$$

En conclusión, una mezcla ideal presenta aditividad de volúmenes. Esto es verdad para muchas mezclas líquidas reales, en particular de especies no asociativas, aunque no sea estrictamente una solución ideal. Se cumple la ley de Amagat:

$$V = \sum_{i=1}^c n_{ii} \cdot v_i^*$$

Además, en las mezclas ideales la diferencia de entalpías, energías libres de Gibbs y entropías entre los valores molares parciales y los valores molares de cuerpo puro es la misma en las condiciones a las que se realiza la mezcla (lado izquierdo del igual) y en el estado de referencia (lado derecho). En particular para las mezclas gaseosas, en el estado de referencia el comportamiento de los componentes y de la mezcla se

puede describir como prácticamente ideal, es decir, que cumplen la ley de gases ideales. Entonces los volúmenes molares parciales son:

$$v_i = \left(\frac{V}{n_i} \right)_{T, V, n_j} = \frac{RT}{P} = v_i^0 \quad \bar{V}_i \quad v_i^0 = 0$$

Es decir que una mezcla gaseosa ideal cumple la regla de Lewis y Randall. Por lo tanto en una mezcla gaseosa ideal se cumple que: $f = P$ $\bar{f}_i = y_i P = P_i$. Puesto que en una mezcla gaseosa ideal no deberá haber interacción, la entalpía y la energía interna molar parcial será igual a los valores parciales calculados mediante las reglas de aditividad ya conocidas para mezclas ideales. Dicho en otras palabras, durante la mezcla no cambian las energías interna ni la entalpía de cada componente. Esto no es cierto sin embargo para la entropía puesto que el proceso de mezcla es irreversible y por lo tanto la entropía debe aumentar, y en consecuencia disminuirá la energía libre. En el caso de la entropía tenemos:

$$\bar{S}_i \quad s_i^0 = R \ln y_i$$

y para la energía libre de Gibbs:

$$\bar{G}_i \quad g_i^0 = \bar{H}_i \quad h_i^0 - T \left(\bar{S}_i \quad s_i^0 \right) + R T \ln y_i \tag{7-53}$$

Dado que en el estado de referencia (a presión muy baja) el comportamiento gaseoso es idéntico al de gas ideal, todas las propiedades del estado de referencia son ideales. De la (7-43) y (7-44) tenemos:

$$R T \left(\frac{\ln f}{P} \right)_{T, P} = v_i^0 = \left(\frac{g_i^0}{P} \right)_{T, P} \quad R T \left(\frac{\ln \bar{f}_i}{P} \right)_{T, P} = v_i^0 = \left(\frac{G_i^0}{P} \right)_{T, P}$$

Por lo tanto: $R T d(\ln f) = dg_i^0 = R T d[\ln(f_i y_i)]$

$$R T d(\ln \bar{f}_i) = dG_i^0$$

$$R T \ln(\bar{f}_i) = G_i^0 - G_i^{0*}$$

Integrando entre P y P^* : $R T \ln(f_i y_i) = g_i^0 - g_i^{0*}$

Restando la primera de la segunda: $R T \ln \left(\frac{\bar{f}_i}{f_i y_i} \right) = (G_i^0 - g_i^0) - (G_i^{0*} - g_i^{0*})$

Puesto que en el estado de referencia la mezcla se comporta como ideal se cumple la (7-53) por lo tanto:

$$\bar{G}_i^0 \quad g_i^{0*} = R T \ln y_i$$

de donde:

$$R T \ln \left(\frac{\bar{f}_i}{f_i} \right) = G_i^0 - g_i^{0*}$$

$$\left(\frac{\ln \left(\frac{\bar{f}_i}{f_i} \right)}{P} \right)_{T, y} = \frac{V_i^0 - v_i^0}{R T}$$

$$\left(\frac{\ln \left(\frac{\bar{f}_i}{f_i} \right)}{P} \right)_{P, y} = \frac{H_i^0 - h_i^0}{R T^2}$$

7.9 Actividad y coeficientes de actividad

Muchas soluciones líquidas y mezclas gaseosas reales de interés práctico no cumplen la regla de Lewis y Randall. Para corregir su comportamiento de acuerdo a lo que predice esta regla se emplea un factor de corrección llamado coeficiente de actividad. La actividad de un componente i en una mezcla real se define como:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^0} \tag{7-54}$$

Donde f_i^0 es la fugacidad del componente i en su estado normal o de referencia. Cualquier propiedad en el estado normal siempre se identifica por el supraíndice 0 . El coeficiente de actividad del componente i en la mezcla se define como:

$$\gamma_i^\circ = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{x_i f_i^\circ}$$

En esta relación x_i es la fracción molar del componente i en la fase *líquida*. Es habitual el empleo de y_i para denotar fracción molar en fase gaseosa y de x_i para identificar la fracción molar en la fase líquida.

Dadas las definiciones anteriores, cabe observar que tanto la actividad como el coeficiente de actividad asumen valores positivos que dependen del estado normal que se emplee como standard o de referencia. El estado normal más habitual es el componente puro a la misma temperatura y presión que en la mezcla. De este modo, la actividad resulta:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\bar{f}_i}{f_i} \quad \text{El coeficiente de actividad es: } \gamma_i^\circ = \frac{\bar{f}_i}{x_i f_i^\circ}$$

Para gases frecuentemente se usa el componente puro a la presión de 1 atm. y a la temperatura de la mezcla. Con esta definición de estado normal la actividad es:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\bar{f}_i}{f/P}$$

Puesto que los valores del coeficiente de actividad son iguales o muy cercanos a 1 a 1 atm., la actividad resulta: $a_i = \bar{f}_i$. Si la conducta se supone ideal, $a_i = P_i$. En ciertos casos no conviene usar el componente puro como estado de referencia, por ejemplo en una solución en la que algunos de los componentes son sólidos o gases a la temperatura y presión de la mezcla; en estos casos se suele usar como estado de referencia una solución infinitamente diluida de esos mismos componentes a la temperatura y presión de la mezcla. Esta elección del estado normal es particularmente ventajosa cuando estudiamos soluciones diluidas como es el caso de las soluciones electrolíticas. El tema de los estados normales, standard o de referencia tiene su importancia porque si el uso requiere varios valores y los estados de referencia de los datos son diferentes, el resultado de los cálculos es erróneo. Para que sea exacto es preciso que el estado standard de todos los datos sea el mismo.

7.9.1 Variación del coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad varía con la temperatura, la presión y la composición. Las relaciones que permiten calcular la variación con la temperatura y la presión se resumen a continuación.

$$R \ln \left(\frac{f_i^\circ}{f_i} \right) = R \ln(\gamma_i x_i) = G_i - g_i^\circ \quad (7-55)$$

$$\left(\frac{\ln \left(\frac{f_i}{P} \right)}{P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\ln \gamma_i}{P} \right)_{T,x} = \frac{V_i - v_i^\circ}{RT} \quad (7-56)$$

$$\left(\frac{\ln \left(\frac{f_i}{T} \right)}{T} \right)_{P,x} = \left(\frac{\ln \gamma_i}{T} \right)_{P,x} = \frac{H_i - h_i^\circ}{RT^2} \quad (7-57)$$

La variación del coeficiente de actividad con la composición se puede obtener a partir de la ecuación de Gibbs y Duhem.

$$\sum_{i=1}^c x_i \left(\frac{dG_i}{dT} \right)_{P,T} = 0$$

Diferenciando la (7-55) obtenemos:

$$\left(\frac{dG_i}{dT} \right)_{P,T} = R \ln \left(\frac{d f_i^\circ}{f_i^\circ} \right)_{T,x} \quad \text{y, sustituyendo arriba resulta:}$$

$$RT \sum_{i=1}^C x_i d(\ln \bar{f}_i) = 0 \quad \text{---} \quad \boxed{x d(\ln \bar{f}) = 0} \quad (7-58)$$

Esta ecuación relaciona las fugacidades parciales de los componentes en una solución a una temperatura y presión determinadas constantes con la composición. Observemos que la integración de esta ecuación se hace mas compleja a medida que crece la cantidad de componentes de la mezcla. Para una mezcla binaria con dos componentes A y B para una variación de composición desde 1 a 2 tenemos:

$$\ln \bar{f}_{A2} - \ln \bar{f}_{A1} = \int_1^2 \frac{x_B}{x_A} d \ln \bar{f}_B$$

Esta integral se puede evaluar numérica o gráficamente.

Una transformación de la ecuación (7-58) permite evaluar los coeficientes de actividad. En efecto, por ser:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} \quad \text{---} \quad \bar{f}_i = a_i f_i^\circ \quad \text{---} \quad \sum_{i=1}^C x_i d(\ln a_i) = 0$$

Esta es una forma alternativa de la ecuación (7-58). Tanto esta última forma de la ecuación (7-58) como la propia (7-58) originan dificultades considerables en su aplicación. Otra forma alternativa mas útil se puede deducir de la siguiente manera. Por ser:

$$\gamma_i^\circ = \frac{\bar{f}_i}{x_i f_i^\circ} \quad \text{---} \quad \bar{f}_i = \gamma_i^\circ x_i f_i^\circ \quad \text{que, reemplazado en la (7-58) da:}$$

$$\sum_{i=1}^C x_i d(\ln \gamma_i^\circ) + x_i d(\ln x_i) = 0$$

Nótese que $d(\ln f_i^\circ) = 0$ porque f_i° es una constante. Como además tenemos que $d(\ln x_i) = dx_i/x_i$ podemos desglosar el segundo sumando quedando:

$$\sum_{i=1}^C x_i d(\ln x_i) = \sum_{i=1}^C x_i \frac{dx_i}{x_i} = \sum_{i=1}^C dx_i = 0 \quad \text{por lo tanto es:}$$

$$\boxed{\sum_{i=1}^C x_i d \ln \gamma_i^\circ = 0} \quad (7-59)$$

Esta forma de la ecuación de Gibbs-Duhem es la mas habitual.

Al integrar esta ecuación para el caso mas simple (mezcla binaria) entre las composiciones 1 y 2 resulta:

$$\ln \gamma_{A2}^\circ - \ln \gamma_{A1}^\circ = \int_1^2 \frac{x_B}{x_A} d \ln \gamma_B^\circ$$

Una forma alternativa de escribir la (7-59) es como derivadas parciales. Se puede escribir:

$$\sum_{i=1}^C x_i \left\{ \frac{\ln \gamma_i^\circ}{x_i} \right\}_{PT} = 0 \quad (7-59')$$

Por ejemplo, para una mezcla binaria tenemos:

$$x_A \left\{ \frac{\ln \gamma_A^\circ}{x_A} \right\}_{PT} + x_B \left\{ \frac{\ln \gamma_B^\circ}{x_B} \right\}_{PT} = 0 \quad (7-59'')$$

La ecuación de Gibbs-Duhem es importante porque nos permite hacer cosas importantes. Por ejemplo nos facilita controlar la exactitud de datos de equilibrio líquido-vapor. Si los datos experimentales no son exactos (nunca son absolutamente exactos) la ecuación de Gibbs-Duhem no da exactamente cero, de modo que el valor obtenido nos da una idea de magnitud del error. Se puede usar la ecuación (7-59'') si contamos con datos experimentales de un componente en una mezcla binaria para obtener los coeficientes de actividad del otro componente. Por último la aplicación mas importante para los ingenieros químicos es la siguiente: debido a la crónica escasez de datos experimentales normalmente no se dispone de suficientes cantidad de datos. Se pueden derivar formas integradas imperfectas de la ecuación de Gibbs-Duhem que relacionen γ_A° y γ_B° con x . En estas ecuaciones siempre hay dos o mas parámetros de ajuste que se pueden correlacionar con los datos disponibles, resultando una ecuación que describe con suficiente exactitud las propiedades de actividad de la mezcla en cuestión. Por supuesto, esta ecuación sólo será válida para esa mezcla, o me-

Por dicho, sólo lo serán los valores de los parámetros de ajuste deducidos a partir de esos datos. No existe una forma integrada única de la ecuación de Gibbs-Duhem sino varias posibles. Todas ellas deben ser sin embargo consistentes con la ecuación de Gibbs-Duhem.

7.9.2 Discrepancia de energía libre y coeficientes de actividad en mezclas reales

Ya definimos la discrepancia (también llamada exceso) de una propiedad extensiva. En el caso de la energía libre de Gibbs es para la mezcla:

$$G = \sum_{i=1}^C \bar{G}_i n_i$$

La suma de energías libres de los componentes es:

$$G_{comp} = \sum_{i=1}^C g_i^l n_i$$

De esto la diferencia de energía libre en un proceso de mezcla ideal es:

$$\Delta G_m^i = \sum_{i=1}^C (\bar{G}_i - g_i^l) n_i = n (RT \ln x)$$

El supraíndice "i" denota comportamiento de mezcla ideal.

En consecuencia la *discrepancia* de energía libre o energía libre en exceso es la diferencia de energía libre real de la mezcla menos la diferencia de energía libre en un proceso de mezcla ideal:

$$\Delta G^E = \Delta G_m - \Delta G_m^i = G_m - \left(G_{comp} + \Delta G_m^i \right) = \sum_{i=1}^C n_i \left(\bar{G}_i - g_i^l - RT \ln x_i \right) \quad (7-60)$$

En general, libros y revistas identifican la energía libre en exceso como g^E . Nosotros hemos preferido mantener la notación que empleamos para otras discrepancias, por razones de uniformidad notacional, aunque mas adelante usaremos la forma G^E .

De modo análogo se pueden definir otras discrepancias de propiedades. Están ligadas entre sí por las mismas relaciones que las propiedades definidas para un cuerpo puro. Por ejemplo: $\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E$.

Puesto que por la ecuación (7-55) tenemos que:

$$\bar{G}_i - g_i^l = RT \ln(\gamma_i x_i)$$

Reemplazando en la (7-60) resulta:

$$\Delta G^E = \sum_{i=1}^C n_i RT \ln \gamma_i \quad (7-61)$$

y, para un mol de solución:

$$\Delta g^E = \sum_{i=1}^C x_i RT \ln \gamma_i \quad (7-61')$$

Estas dos ecuaciones representan formas muy usadas de calcular la *discrepancia de energía libre* o *exceso de energía libre*.

Se puede obtener la propiedad molar parcial correspondiente, es decir la discrepancia de energía libre molar parcial, derivando la (7-61) respecto de n_i :

$$\left\{ \frac{\Delta G^E}{n_i} \right\}_{P,T,n_k} = \sum_{i=1}^C RT \ln \gamma_i \left\{ \frac{n_i}{n_j} \right\}_{P,T,n_k} + \sum_{i=1}^C n_i RT \left\{ \frac{\ln \gamma_i}{n_j} \right\}_{P,T,n_k}$$

Pero debemos observar que, por ser

$$\left\{ \frac{n_i}{n_j} \right\}_{P,T,n_k} = 0$$

Y por imperio de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^C n_i RT \left\{ \frac{\ln \gamma_i}{n_j} \right\}_{P,T,n} = RTN \sum_{i=1}^C x_i \left\{ \frac{\ln \gamma_i}{n_j} \right\}_{P,T,n} = 0$$

Queda la simple expresión:

$$\left\{ \frac{\Delta G^E}{n_i} \right\} = \Delta G_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (7-62)$$

Esta ecuación tiene una gran significación en la práctica porque nos dice que sólo necesitamos predecir la discrepancia de energía libre de Gibbs de la mezcla en función de su composición para poder determinar los coeficientes de actividad de todos sus componentes. La (7-61') se puede escribir:

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \ln \gamma_i$$

A partir de esta ecuación se pueden desarrollar varias ecuaciones de la termodinámica clásica que sirven para predecir y correlacionar coeficientes de actividad en función de la composición.

Cualquier relación funcional que se desarrolle ligando Δg^E con la composición deberá respetar ciertos requisitos. Por ejemplo, dado que si $x_1 \rightarrow 1$ todas las otras composiciones tienden a 0, se ve que $\Delta g^E = 0$ para los componentes puros. Esto es lógico pues a medida que una solución tiende a 100% de pureza del componente 1, las discrepancias tienden a cero pues todas las propiedades de la solución tienden a los valores del componente 1 puro. En otras palabras, si se construye una relación funcional del tipo:

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_C) \text{ deberá ser:}$$

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = 0 \text{ para cualquier } x^i = 1 \text{ ¿Porqué?. Porque esta ecuación representa una condición de equilibrio.}$$

La relación funcional mas sencilla para un sistema binario que cumple las condiciones exigidas es la ecuación de sufijo doble de Margules:

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = A x_1 x_2 \quad (7-63)$$

En esta relación A es un parámetro binario de ajuste, que se puede calcular por regresión de datos experimentales para que los describa con la mejor aproximación posible.

Las expresiones "sufijo doble", "sufijo triple" o "sufijo cuádruple" se refieren a que la ecuación que da la energía libre en exceso es cuadrática, cúbica o cuártica en la variable fracción molar en cada caso.

La ecuación de sufijo doble de Margules se puede deducir fácilmente asumiendo que sólo se conocen datos experimentales en un solo punto, en el que $x_1 = x_2 = 0.5$. Esto es, constituye una ecuación basada en un punto de una curva, y no podemos lógicamente esperar de ella demasiada exactitud.

Puesto que por la ecuación (7-62) debe ser:

$$\left\{ \frac{\Delta G^E}{n_i} \right\} = RT \ln \gamma_i$$

Si se introduce la expresión (7-63) en la (7-62) obtenemos:

$$RT \ln \gamma_1 = A x_2^2$$

$$RT \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

Este par de ecuaciones nos permite calcular coeficientes de actividad a cualquier valor de x_1 o x_2 aunque los datos se hayan obtenido en un solo punto. Estas ecuaciones se pueden generalizar para un sistema con mas de dos componentes, resultando las siguientes ecuaciones generales:

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C A_{ij} x_i x_j \quad RT \ln \gamma_k = \sum_{i=1}^C \left\{ A_{ik} - \frac{1}{2} A_{ij} \right\} x_i x_j$$

En forma similar (aunque con procedimientos algo mas largos) se pueden deducir otras ecuaciones. Para muchas mezclas binarias moderadamente no ideales, todas las ecuaciones que describen la discrepancia de energía libre de Gibbs de la mezcla en función de la composición conteniendo dos o mas parámetros binarios dan buenos resultados, de modo que no hay razones que justifiquen elegir alguna en especial; en tal caso convendrá elegir la mas simple.

Para soluciones binarias fuertemente no ideales, tales por ejemplo como soluciones de alcoholes en hidrocarburos, la ecuación de Wilson es probablemente la más útil porque es más sencilla que otras como las más modernas NRTL (Non Random Two Liquid) o la UNIQUAC (Universal Quasi Chemical). Para tales soluciones, la ecuación de sufijo triple de Margules y la ecuación de Van Laar seguramente serán mucho menos exactas para representar los datos particularmente en la región de alcohol diluido, donde la de Wilson da mejores resultados. Sin embargo, la ecuación de Wilson no es capaz de representar apropiadamente datos de las mezclas que presentan solubilidad parcial (parcialmente inmiscibles). En el caso de mezclas de líquido y gas en las que la fase líquida presenta a su vez dos fases se recomienda usar NRTL o UNIQUAC. La ecuación de sufijo cuádruple de Margules (tres constantes) no tiene ventajas apreciables sobre el modelo NRTL, excepto que es algo más simple.

A continuación damos un resumen de algunas de las ecuaciones usadas más frecuentemente para sistemas binarios.

Ecuación de sufijo doble de Margules

$$RT \ln \gamma_1 = A x_2^2$$

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = A x_1 x_2$$

$$RT \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

Ecuación de sufijo triple de Margules

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 + 4Bx_2^3$$

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)]$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

Ecuación de Van Laar

$$RT \ln \gamma_1 = A \left\{ 1 + \frac{A x_1}{B x_2} \right\}^2$$

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = \frac{A x_1 x_2}{x_1 A/B + x_2}$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left\{ 1 + \frac{B x_2}{A x_1} \right\}^2$$

Ecuación de Wilson

$$\ln \gamma_1 = \ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left\{ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right\}$$

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = x_1 \ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21} x_1)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln(x_2 + A_{21} x_1) + x_1 \left\{ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right\}$$

Ecuación de sufijo cuádruple de Margules

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 + 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$$

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = x_1 x_2 (A + B(x_1 - x_2)) + C(x_1 - x_2)^2$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 + 4(B + 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4$$

En el caso de sistemas multicomponentes con más de dos componentes, la forma de las ecuaciones es algo más compleja. Damos aquí la ecuación de Wilson, una de las más recomendadas.

Ecuación de Wilson

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \ln \left\{ \prod_{j=1}^C x_j A_{ij} \right\}$$

$$\ln \gamma_i = \ln \left\{ \prod_{j=1}^C x_j A_{ij} \right\} + 1 - \frac{\sum_{k=1}^C x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^C x_j A_{kj}}$$

7.10 Coeficientes de fugacidad en mezclas

El enfoque que parte de la ecuación virial truncada se puede extender con facilidad a mezclas. La ecuación que resulta es la siguiente:

$$\delta_{ji} = 2B_{ij} - B_{jj} - B_{ii}$$

$$\ln \Phi_i = \frac{P}{RT} \left[\frac{B_{ii}}{2} + \sum_{j=1}^C y_j y_k \left(2\delta_{ji} - \delta_{jk} \right) \right]$$

$$\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

Los subíndices j y k asumen todos los valores, sin excluir i . Además $\delta_{ii} = \delta_{jj} = \delta_{kk} = 0$, y $\delta_{jk} = \delta_{kj}$.

Se deben emplear los parámetros pseudo críticos binarios para el cálculo de los coeficientes viriales tal como se explicó en el apartado 2.3.2.1 del capítulo 2.

Otra posibilidad es el empleo de ecuaciones de estado, por ejemplo cúbicas. En el caso de la ecuación de Redlich-Kwong tenemos:

$$\ln \Phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) \ln(Z - Zh) + \frac{a}{bRT^{1.5}} \left\{ \frac{b_i}{b} - \sum_{k=1}^C \frac{y_k}{a} \right\} \ln(1+h)$$

$$b = \sum_{k=1}^C y_k b_i \quad a = \sum_{i=1}^C y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = 0.42748 \frac{R^2 T_{c_{ij}}^{2.5}}{P_{c_{ij}}} \quad b_i = 0.08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$$

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \frac{1}{1+h} \quad h = \frac{bP}{ZRT}$$

$T_{c_{ij}}$ y $P_{c_{ij}}$ se calculan mediante las ecuaciones (2-67) del apartado 2.3.2.1 del capítulo 2 haciendo $k_{ij} = 0$. Usando la ecuación de Peng-Robinson tenemos:

$$\ln \Phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) \ln(Z - b) + \frac{a}{bRT^{1.5}} \left\{ \frac{b_i}{b} - \frac{1}{Z - 2.414b} \right\} \ln \left(\frac{Z + 2.414b}{Z - 2.414b} \right)$$

$$a = \sum_{i=1}^C y_i y_j a_{ij} \quad b = \sum_{k=1}^C y_k b_i \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \right) \left(1 - \sqrt{T_{r_i}} \right) \right]^2$$

k_{ij} es el parámetro de interacción binaria. Para mezclas de hidrocarburos, se suele tomar $k_{ij} = 0$.

Ejemplo 7.4 Cálculo del coeficiente de fugacidad de una mezcla de gases reales.

Calcular el coeficiente de fugacidad de una mezcla de metano y etano a 37.73°C y a presiones de 13.609, 27.218, 40.827, 54.436 y 68.045 atm. Tomando los coeficientes de interacción binaria todos nulos, los resultados se resumen en la siguiente tabla.

P (ata)	Φ_1			Φ_2		
	Exper.	P-R	Error(%)	Exper.	P-R	Error(%)
13.609	0.9714	0.9803	0.916	0.9297	0.9070	2.44
27.218	0.9484	0.9631	1.55	0.8574	0.8203	4.33
40.827	0.9301	0.9488	2.07	0.7844	0.7396	5.71
54.436	0.9165	0.9376	2.30	0.7129	0.6648	6.75
68.045	0.9072	0.9294	2.45	0.6446	0.5961	7.52

7.11 Equilibrio de fases

En este apartado nos ocuparemos del equilibrio de fases. Esta cuestión tiene una gran importancia práctica por sus aplicaciones en las diferentes operaciones de separación y purificación de un componente de una mezcla o solución. En el análisis que sigue no hacemos distinción entre sistemas de un solo componente y sistemas multicomponentes, pero resulta obvio que el objetivo principal de nuestros esfuerzos es clarificar la dinámica del equilibrio de fases en sistemas multicomponentes, donde encontramos el área de mayor interés práctico para nuestro estudio.

7.11.1 Ecuación de Clapeyron

La ecuación de Clapeyron es importante porque constituye la base teórica de muchos métodos de estimación de curvas de propiedades de equilibrio y de calores latentes de cambio de fase.

Sea un sistema compuesto por dos fases, que identificamos como 1 y 2. Puede ser un sistema en el que coexisten la fase líquida y vapor, o sólida y líquida, o sólida y vapor. Ya se dedujo en el apartado 7.2 que en el equilibrio de fases la energía libre de Gibbs en cada fase es la misma.

$$g_1 = g_2 \quad \text{R} \quad dg_1 = dg_2$$

Supongamos que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio de fases de tal modo que el punto que lo describe en el plano P - T está sobre la curva de equilibrio de fases. Se modifica la temperatura de cada una de las fases en una magnitud dT , y la presión en una magnitud dP . Ambos cambios se producen de modo tal que el nuevo punto se encuentra también sobre la curva de equilibrio de fases.

Para una fase pura es:

$$dg = v dP - s dT \quad \text{R} \quad v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT$$

$$4 \quad dP = (s_2 - s_1) dT \quad \text{R} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

Pero:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{R} \quad ds = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \delta Q = \frac{\lambda}{T} \quad \text{R} \quad s_2 - s_1 = \frac{\lambda}{T} \quad (7-64)$$

Por lo tanto:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \quad (7-65)$$

Esta ecuación se conoce comúnmente como ecuación de Clapeyron. Se sobrentiende que s_2 es la entropía de la fase 2 en la condición de saturación, y s_1 es la entropía de la fase 1 también en la condición de saturación. Entonces λ es el calor latente del cambio de fase. La derivada de la ecuación de Clapeyron es la pendiente de la curva de equilibrio de fases en el plano P - T .

La ecuación de Clapeyron se puede usar de varias maneras. Una es para estimar los pares de valores P - T que corresponden a la curva de equilibrio de fases. Para ello es necesario contar con valores del calor latente λ en función de la temperatura, y con valores de los volúmenes de cada fase. Por ejemplo, se podría construir la curva de equilibrio de fases a partir de valores experimentales de λ y de los volúmenes de cada fase. Otra forma en que se puede usar la ecuación de Clapeyron es para calcular el calor latente de cambio de fase conociendo datos de los volúmenes y del calor latente.

7.11.2 Cambio de fase líquido-vapor

En el caso del equilibrio de fases líquido-vapor la ecuación de Clapeyron se puede expresar así.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_v}{T(v_v - v_L)}$$

Puesto que el volumen del vapor es siempre mucho mayor que el del líquido, la pendiente de la curva de equilibrio líquido-vapor tiene el mismo signo que el calor latente de evaporación. Este es siempre positivo para todas las sustancias conocidas. Este es un hecho experimental, que también se puede deducir del Segundo Principio de la Termodinámica. En efecto, el calor latente de vaporización (o condensación) λ_v se puede expresar mediante la ecuación (7-64):

$$s_v - s_L = \frac{\lambda_v}{T}$$

Puesto que la evaporación es un fenómeno irreversible, la entropía del vapor es siempre mayor que la del líquido. Pero como la temperatura es absoluta, es positiva y de ello se desprende que el calor latente de evaporación es positivo, de lo que se deduce que la pendiente de la curva de equilibrio líquido-vapor es siempre positiva. En otras palabras, la presión de vapor de cualquier sustancia aumenta con la temperatura. Cabe observar que la ecuación anterior es válida en todas las condiciones de equilibrio líquido-vapor. El punto crítico es una de esas condiciones, donde el estado líquido y vapor coexisten en un punto único. En consecuencia, para ese punto es: $s_v = s_L$. De esto se deduce que en el punto crítico $\lambda_v = 0$. Esto explica la extraordinaria inestabilidad del mismo, ya que la transición de fase se realiza sin consumo de energía.

7.11.3 Cambio de fase sólido-líquido

La ecuación de Clapeyron se puede escribir para el cambio de fase sólido-líquido en la forma siguiente.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_f}{T(v_L - v_S)}$$

El calor latente de fusión λ_f es siempre positivo, por las mismas razones expuestas en el apartado anterior con respecto al calor latente de vaporización. En cuanto a los volúmenes específicos del líquido y del sólido no pasa lo mismo que en la transición de fase líquido-vapor. El volumen específico del sólido suele ser del mismo orden de magnitud que el volumen específico del líquido, con lo que resulta que la curva de equilibrio sólido-líquido es más empinada que la curva de equilibrio líquido-vapor.

En cuanto al signo de la derivada tenemos dos casos posibles. Si la densidad del sólido es mayor que la del líquido, como ocurre con la mayoría de las sustancias comunes, entonces $v_L > v_S$ y la pendiente de la curva de equilibrio sólido-líquido es positiva. En ese caso, al aumentar la presión también aumenta la temperatura de fusión. En cambio si densidad del sólido es menor que la del líquido, como ocurre con el agua, la pendiente de la curva de equilibrio sólido-líquido es negativa. En este caso al aumentar la presión disminuye la temperatura de fusión. Este hecho es el causante del fenómeno de "rehielo", que consiste en aplicar una presión elevada a un bloque de hielo, mediante un alambre muy fino. Se observa que el alambre penetra en el bloque, y que el hielo se vuelve a formar en el espacio que deja atrás al penetrar en el mismo, de modo que si bien el alambre "corta" el hielo no lo divide. Véase la gráfica P - T en el apartado 1.8.2.1 del capítulo 1.

7.11.4 Cambio de fase sólido-vapor

La ecuación de Clapeyron se puede escribir para el cambio de fase sólido-vapor (sublimación) de la siguiente forma.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_S}{T(v_v - v_S)}$$

La sublimación se puede producir a presiones muy bajas. En general (pero en particular cuando la presión es pequeña) el volumen específico del vapor es mucho mayor que el del sólido. Por las mismas razones apuntadas en los apartados anteriores, el calor latente de sublimación es siempre positivo, de donde se deduce que la pendiente de la curva de equilibrio sólido-vapor es positiva.

Puesto que el volumen específico del vapor es mucho mayor que el del sólido se lo puede despreciar, de modo que la ecuación de Clapeyron se simplifica de la siguiente forma.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_S}{T v_v}$$

Además, a presiones bajas y moderadas podemos asumir comportamiento ideal del vapor, con lo que se obtiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s P}{T RT} \stackrel{\text{R}}{=} \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s}{RT^2}$$

O, puesto de otra manera:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda_s}{RT^2}$$

Esto significa que si se puede describir el calor latente de sublimación en función de la temperatura, es posible integrar la ecuación para obtener una tabla de valores que permiten construir la curva de equilibrio. O, en posesión de dicha tabla es posible usarla para calcular el calor latente de sublimación.

7.11.5 Estados metaestables

De lo que hemos tratado en los apartados anteriores se desprende que las condiciones de equilibrio tienen valores claramente determinados por las distintas formas de la ecuación de Clapeyron, que nos dice que a cada presión le corresponde una sola temperatura en la que pueden coexistir dos fases en equilibrio, dado que ambas variables tienen una relación de dependencia biunívoca.

Sin embargo, se descubrió en forma experimental en los últimos años del siglo XIX que existen ciertas condiciones en las que para un valor determinado de presión era posible encontrar dos fases en equilibrio aunque no debiera haber dos, sino una sola. A esta condición se la denomina *estado metaestable*.

Por ejemplo supongamos que tenemos un líquido contenido en un recipiente de paredes muy lisas, a un estado de pureza muy elevada, de tal manera que ni siquiera contiene trazas de impurezas, incluyendo su propio vapor. Se calienta el recipiente muy lentamente y cuidando que no sufra sacudidas o perturbaciones de ninguna naturaleza. El resultado es a menudo (porque no es un fenómeno fácilmente reproducible) que se obtiene líquido puro a una temperatura considerablemente mayor a la de ebullición que corresponde a esa presión, de modo que el sistema tendría que estar formado totalmente por vapor, o por una mezcla líquido-vapor. Si este sistema se somete a cualquier perturbación por mas leve que sea, el líquido inmediatamente se transforma en vapor recalentado. Esto se aprovecha para las llamadas "cámaras de burbuja" en las que se tiene un líquido a temperatura mayor que la de ebullición, donde cualquier perturbación (por ejemplo una partícula subatómica de alta energía) deja una estela de minúsculas burbujas, mostrando su trayectoria.

Podemos encontrar otros tipos de estados metaestables, como el caso del vapor sobre enfriado, en el que se tiene vapor a una temperatura mucho menor a la de condensación que corresponde a la presión del sistema. Este fenómeno se aprovecha en las llamadas "cámaras de niebla" usadas para seguir la trayectoria de partículas subatómicas producidas por desintegración nuclear de isótopos inestables. Cuando una partícula de alta energía choca contra las moléculas del vapor en estado metaestable, se produce la condensación con el resultado de que la partícula deja un rastro de gotitas de líquido a su paso, que se puede fotografiar con una cámara de alta velocidad. Por otra parte, los líquidos sobre enfriados también constituyen un caso de estado metaestable, en el que se tiene estado líquido a una temperatura muy inferior al punto de congelación. La condición metaestable desaparece al agregar un cristalito de sólido o perturbar de alguna otra forma el líquido, produciéndose la congelación de inmediato. Los vidrios son líquidos sobre enfriados que no pasan al estado cristalino; como prueba de ello tenemos el hecho de que el vidrio fluye por gravedad aunque muy lentamente, cosa que no haría si fuera sólido.

Desde el punto de vista técnico los estados metaestables no tienen otro interés ni aplicación que los apuntados precedentemente.

7.11.6 Otras transiciones de fase

Además de las tres mas conocidas (líquido-vapor, sólido- líquido y sólido- vapor) existen varias clases de transiciones de fase poco usuales, que se dan en condiciones de menor importancia desde el punto de vista técnico. La que tiene mas interés es la transición de tipo vítreo. Si bien todas las sustancias conocidas pueden dar transiciones de tipo vítreo en condiciones especiales, algunas como el rayón, el polipropileno y el PVC. Todas las sustancias que presentan transiciones de tipo vítreo en condiciones normales son macromoléculas, es decir, sustancias con pesos moleculares mayores de 10^5 g/molg. Las transiciones de tipo vítreo se caracterizan porque las propiedades extensivas no tienen discontinuidad en el punto de cambio de fase. Por ejemplo, no existe un calor latente de fusión porque la entalpía del estado sólido varía en forma continua hasta llegar al valor que corresponde al estado líquido (o pastoso, o fluido, o como se lo quiera definir) sin un salto apreciable. El vidrio presenta la transición mas característica de este tipo.

7.12 Equilibrio líquido-vapor en sistemas multicomponentes

En este estudio (que sólo tiene el carácter de introductorio) nos limitaremos a la descripción del equilibrio líquido-vapor, que sólo será cualitativa, por razones de espacio. Existen varias razones que nos obligan a ello. En primer lugar, la extensión del campo de estudio es enorme, ya que abarca los equilibrios entre fases sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor. En segundo lugar, aunque nos restringiésemos al equilibrio líquido-vapor este presenta tantas situaciones que requieren tratamiento diferenciado que su solo estudio en detalle requiere un libro; por ejemplo las soluciones de electrolitos débiles en agua no tienen igual comportamiento que las soluciones de polímeros en alcoholes. En tercer lugar, la descripción detallada de los distintos comportamientos azeotrópicos demanda una extensión que no podemos satisfacer. Por lo tanto no podemos hacer más que describir someramente las soluciones ideales a baja presión, los líquidos no ideales a baja presión y las mezclas de hidrocarburos.

El comportamiento a baja presión (menor a 10 atm.) se puede describir por lo común mediante un modelo ideal aunque los componentes no tengan comportamiento de gas ideal. La condición de equilibrio entre fases requiere que la energía libre de Gibbs de un componente en ambas fases sea igual por lo que:

$$\bar{G}_i^L = \bar{G}_i^V$$

Puesto que: $RT d[\ln f_i] = d\bar{G}_i$

que podemos plantear la condición de equilibrio entre fases de este modo:

$$\bar{f}_i^L = \bar{f}_i^V \quad \text{②} \quad \gamma_i^L x_i \bar{f}_i^L = y_i \bar{f}_i^V = y_i \Phi_i P \quad (7-66)$$

Aquí vamos a asumir comportamiento ideal en fase vapor. Suponiendo que la presión es tan baja como para reemplazar fugacidad por presión ($\Phi_i = 1$) entonces:

$$\gamma_i^L x_i \bar{f}_i^L = y_i P$$

Si además de las simplificaciones que hemos aceptado suponemos que la fase líquida se comporta como ideal, tenemos la Ley de Raoult:

$$x_i P_i^L = y_i P = P_i$$

Son pocas las mezclas reales que la cumplen, pero nos permite establecer una especie de standard de referencia o patrón de comparación. Si el comportamiento de una mezcla presenta desviaciones positivas con respecto a la ley de Raoult esto indica que los coeficientes de actividad son mayores que 1.

Otra ley que se usa con frecuencia es la Ley de Henry:

$$x_i H = P_i = y_i P \quad (H \text{ es la constante de Henry})$$

El gran atractivo de la ley de Henry es su extrema sencillez. Se han hecho esfuerzos por correlacionar datos experimentales mediante varios métodos, entre ellos el de contribución de grupos, de modo de ajustarlos a la ley de Henry.

Si bien no se cumplen exactamente en todo el intervalo de composiciones, tanto la ley de Raoult como la ley de Henry describen bastante bien el comportamiento de las soluciones diluidas no ideales a bajas presiones.

Ambas son absolutamente válidas para soluciones infinitamente diluidas, es decir, son leyes límite, como la de gases ideales.

Introduciendo la expresión que calcula el coeficiente de actividad y asumiendo que el gas es ideal (se cumple la ley de Raoult) tenemos:

$$\gamma_i^{\circ L} x_i \bar{f}_i^{\circ L} = y_i P = P_i$$

Seleccionando para el líquido como estado de referencia el líquido puro tenemos:

$$x_i \gamma_i^{\circ L} \bar{f}_i^{\circ L} = x_i \gamma_i^{\circ L} P_i^L = P_i = x_i H_i$$

Seleccionando como estado de referencia para el líquido el soluto puro es:

$$H_i = \gamma_i^L P_i^L$$

Para el estado normal de dilución infinita tenemos: $\gamma_i^{\circ L} \bar{f}_i^{\circ} = H_i$

Puesto que se exige que el coeficiente de actividad tienda a 1 en el estado normal o de referencia, y considerando que los coeficientes H_i de la ley de Henry se determinan experimentalmente en soluciones extrapolando curvas a dilución infinita, concluimos que $\gamma_i^{\circ L} = 1$ y $\text{②} \quad \bar{f}_i^{\circ} = H_i$ para dilución infinita.

En otras palabras, la pendiente de la curva para $x_i \rightarrow 0$ de la curva presión parcial en función de la concentración nos da $\bar{f}_i^{\circ L}$.

7.12.1 Mezclas de hidrocarburos

Un sistema de interés práctico son las mezclas de hidrocarburos, en las que se ha encontrado conveniente describir la conducta de solución no ideal en forma de cociente de vaporización en el equilibrio o factor **K**. Este se define:

$$\mathbf{K}_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (7-67)$$

En el equilibrio líquido-líquido se define un cociente de distribución o de reparto de manera similar.

$$\mathbf{K}_D = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} \quad (7-67')$$

Volatilidad relativa y selectividad relativa

De la definición de cociente de vaporización en el equilibrio o factor **K** se derivan dos conceptos similares que son la volatilidad relativa y la selectividad relativa.

La volatilidad relativa es un índice que mide la dificultad relativa que presenta la separación de dos especies químicas. Se define como el cociente de los dos valores de factor **K** para ambas sustancias a la temperatura a la que se desea hacer la separación.

$$\alpha_{ij} = \frac{\mathbf{K}_i}{\mathbf{K}_j} \quad (7-68)$$

Este índice es importante en las operaciones de separación líquido-vapor porque la cantidad de etapas teóricas de separación necesarias para separar las dos especies químicas depende fuertemente de su valor. En teoría, un valor de $\alpha = 1$ significa que las dos especies no se pueden separar, o que la separación requiere una cantidad infinita de etapas. Cuanto mayor es la diferencia de α con la unidad tanto menor es la cantidad de etapas necesarias para efectuar la separación.

En las operaciones de separación líquido-líquido se usa un índice parecido, llamado selectividad relativa β que se define de la siguiente manera.

$$\beta_{ij} = \frac{\mathbf{K}^{Di}}{\mathbf{K}^{Dj}} \quad (7-68')$$

El cociente de equilibrio **K** se usa mucho en la industria de hidrocarburos, y nos da una idea cuantitativa de lo "ligero" o "pesado" que es un hidrocarburo. Si el compuesto tiene $\mathbf{K} > 1$ tendrá una elevada volatilidad y tiende a concentrarse en la fase vapor. Si el compuesto tiene $\mathbf{K} < 1$ significa que es "pesado" y tiende a concentrarse en la fase líquida. En una mezcla en equilibrio, el cociente y_i/x_i es:

$$\mathbf{K}_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\circ L} f_i^{\circ L}}{\gamma_i^{\circ V} f_i^{\circ V}} \quad (7-69)$$

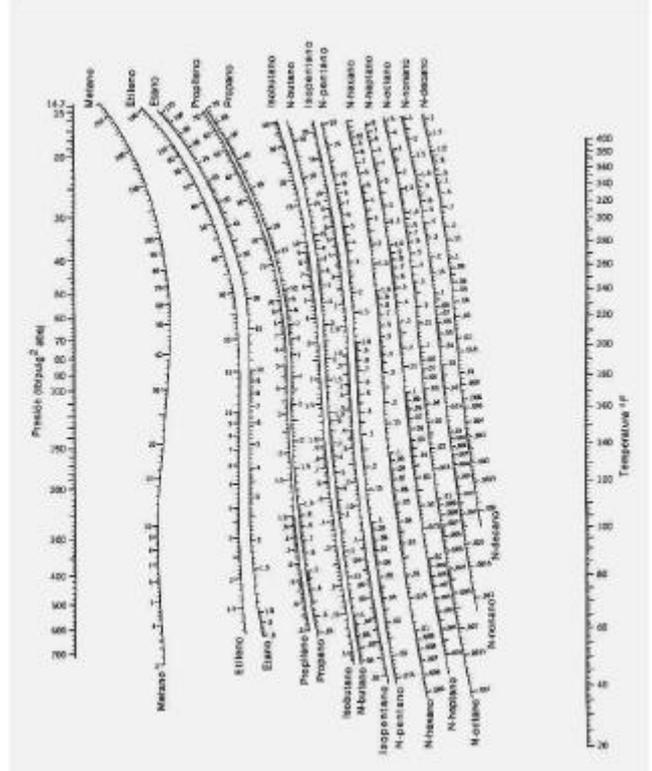
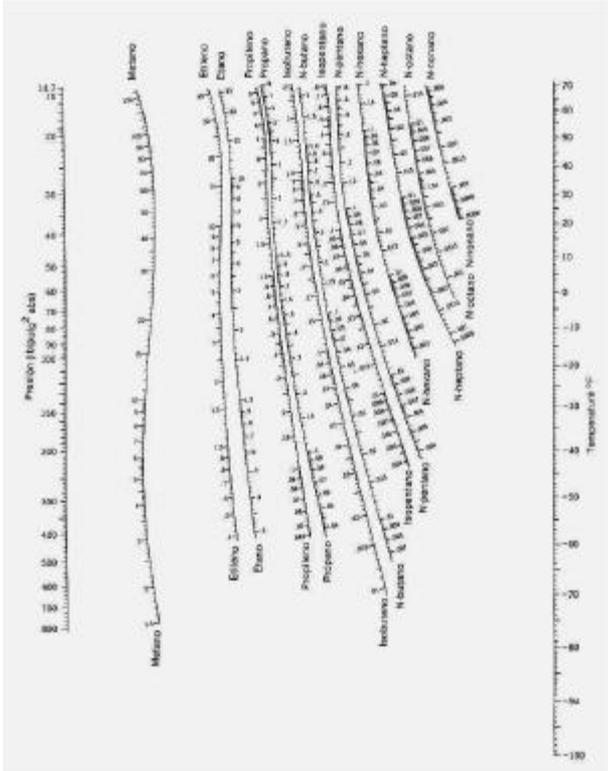
Si se usan los estados normales de gas y líquido puro a la presión y temperatura del sistema, tenemos:

$$\mathbf{K}_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\circ L} \left[\frac{f}{P} \right]_{P_i, T} P_i^{\circ}}{\gamma_i^{\circ V} \left[\frac{f}{P} \right]_{P, T} P}$$

Pero en una solución ideal con comportamiento de gas ideal, $\gamma_i = 1$, $f/P = 1$.

Entonces:
$$\mathbf{K}_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{\circ}}{P}$$

Dado que P' y P son constantes a la temperatura de equilibrio, \mathbf{K} es una constante independiente de la composición y de los componentes de la mezcla. Esto en la realidad por supuesto no es así, y depende tanto de la presión como de la temperatura, de la composición y de la calidad de los componentes. En la mayoría de los textos se aconseja estimar el valor de \mathbf{K} mediante las gráficas de DePriester que vemos a continuación. A la izquierda la gráfica para el rango bajo de temperaturas y a la derecha la gráfica para el rango alto de temperaturas.



Estos diagramas se basan en datos experimentales, que también han permitido construir la siguiente función de ajuste

$$\ln \mathbf{K} = \frac{a_1}{T_2} + \frac{a_2 b}{T} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 + b_1 \ln P + \frac{b_2}{P} + \frac{b_3}{P} + b_4 (\ln P) + b_5 \left((\ln P) + P \right)$$

(P en psia,

T en °R)

Esta correlación es válida en el rango: $460 < T < 760$ °R; $14.7 < P < 120$ psia. Los compuestos que exhiben un suscrito a corresponden a coeficientes que dan como resultado valores de \mathbf{K} mayores que 1, y los que tienen un suscrito b corresponden a coeficientes que dan como resultado valores de \mathbf{K} menores que 1. Esto resulta en menor error. Por ejemplo, si se utilizan los coeficientes que figuran listados para el isobutano resulta un error medio del orden de 2.52, mientras que los coeficientes de \mathbf{K} mayor y menor que 1 dan un error medio de 2.42 y 1.73. Se debe tener en cuenta que este error es relativo a los valores obtenidos gráficamente, y no está dado con referencia a valores experimentales. Los coeficientes de la correlación se listan en la tabla siguiente.

Compuesto	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆
Metano	-292860.000	0	0	0	0	8.24450
Etileno	-600076.875	0	0	0	0	7.90595
Etano	-687248.25	0	0	0	0	7.90699
Propileno	-923484.6875	0	0	0	0	7.71725
Propileno _a	0	-4630.24609	0	-0.00409	0	15.32456
n-Butano	-1227406.000	0	0	0	0	7.44621
Propano	-970688.5625	0	0	0	0	7.15059
Propano _a	-1095349.000	402.79321	0	0	0	6.83885
Isobutano	-1166846.000	0	0	0	0	7.72668
Isobutano _a	-1162432.000	0	0	-0.02024	0	7.66712
Isobutano _b	-1126074.000	0	0	0	0	7.32168
n-Butano	-1280557.000	0	0	0	0	7.94986
n-Butano _a	0	0	19.65479	0	0	109.11067
n-Butano _b	-1227406.000	0	0	0	0	7.44621
Isopentano	-481583.000	0	0	0	0	7.58071
Isopentano _a	0	-8974.08954	-6.13344	0	0	58.70558
Isopentano _b	-1435771.000	0	0	0	0	7.18972
n-Pentano	-1524891.000	0	0	0	0	7.33129
n-Pentano _a	-1644864.000	0	0	0	0	8.32880
n-Pentano _b	-1478683.000	0	0	0	0	6.95724
n-Hexano	-1778901.000	0	0	0	0	6.96783
n-Hexano _a	-1740492.000	0	0	0	0	6.67291
n-Hexano _b	-1740492.000	0	0	0	0	6.67291
n-Heptano	-2013803.000	0	0	0	0	6.52914
n-Heptano _b	-1984315.000	0	0	0	0	6.29305
n-Octano	0	-7646.81641	0	0	0	12.48457
n-Octano _b	-838108.375	-4686.72266	0	0	0	9.92379
n-Nonano	-255104.000	0	0	0	0	5.69313
n-Decano	0	-9760.45703	0	0	0	13.80354

Compuesto	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	Error medio
Metano	-0.89510	58.8465	0	0	0	1.66
Etileno	-0.84677	42.94594	0	0	0	2.65
Etano	-0.88600	49.02654	0	0	0	1.95
Propileno	-0.87871	47.67624	0	0	0	1.90
Propileno _a	-0.88084	48.14787	0	0	0	1.34
Propano	-0.76984	0	6.90224	0	0	2.35
Propano _a	-0.77212	0	6.90804	0	0	2.08
Isobutano	-0.92213	0	0	0	0	2.52
Isobutano _a	-0.93307	0	0	0	0	2.42
Isobutano _b	-0.86415	0	0	0	0	1.73
n-Butano	-0.96455	0	0	0	0	3.61
n-Butano _a	-0.99838	0	0	0	0	2.82
n-Hexano	-0.84634	0	0	0	0	4.90

Se han correlacionado también las gráficas de Houghen y Watson para **K**, válidas para $Z_c = 0.27$. La ecuación es la misma que antes, y los coeficientes son:

Rango	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	b ₁	b ₅	Error medio
I	-1.36607	-2.22168	0	0	3.45273	3.45273	-0.90780	0	9.53
Ia	-1.86662	0	1.23998	0	1.57230	1.57230	-0.95053	0	5.96
Ib	-2.29350	0	0	-0.97288	2.63478	2.63478	-0.87608	0.59618	2.84
II	-1.84423	0	0	0	2.06556	2.06556	0	0	3.09