VII.- EQUILIBRIO DE LAS TRANSFORMACIONES REALES

pfernandezdiez.es

VII.1.- SISTEMAS TERMODINÁMICOS

La masa de los sistemas que evolucionan puede venir en moles, kg, etc., y por eso indicamos los potenciales termodinámicos con mayúsculas.

a) Sistemas térmicamente aislados.- Se cumple, $dQ = 0$; el Primer Principio de la Termodinámica proporciona la ecuación:

$$dQ = dU + dT \;;\; dU = - dT$$

y el Segundo Principio de la Termodinámica:

$$dS_{irrev} > (\frac{dQ}{T})_{rev} \quad \Rightarrow \quad T\, dS_{irrev.} > dQ_{rev} \quad ; \quad T\, dS_{irrev.} > 0 \quad ; \quad S_2 - S_1 > 0$$

que dice que en un proceso adiabático irreversible, la entropía del estado final es mayor que la entropía del estado inicial.

b) Sistemas a temperatura y volumen constantes.- Analizaremos en primer lugar el caso en que la temperatura sea constante; como en el caso anterior se puede poner:

$$dQ = dU + dT$$

$$dS_{irrev} > (\frac{dQ}{T})_{rev} \quad \Rightarrow \quad dQ < T\, dS_{irrev.}$$

Proceso reversible: $T\, dS_{rev} = dU + dT$

Proceso irreversible: $T\, dS_{rev} > dU + dT$

deduciéndose para el proceso irreversible que: $dT < T\ dS - dU \quad ; \quad dT < -\ d(U - T\ S)$

- El trabajo es siempre menor que la variación de la función U - T S; para una transformación reversible, el trabajo transformado sería igual a dicha variación.

- De toda la energía interna U sólo se aprovecha U - T S quedando ligada al sistema la correspondiente a T S.

- A la única energía transformada U - T S, se la llama energía libre del sistema, se representa con la letra $F = U - T\ S$*, y se la conoce como potencial de Helmholtz, siendo el producto T S la anergía.*

Así se tiene: $dT < -\ dF \quad ; \quad T_1^2 < -\ (F_2 - F_1) \quad ; \quad T_1^2 < F_1 - F_2$

Si $\begin{cases} T = Cte \\ V = Cte \end{cases}$, $dT = p\ dV = 0 \quad ; \quad 0 < F_1 - F_2 \quad ; \quad F_2 - F_1 < 0$

por lo que *en todo sistema a T y V constantes, cualquier transformación real se presenta siempre con disminución de energía libre, permaneciendo el sistema en equilibrio siempre que su* F *sea mínima.*

Como, $F = U - T\ S \quad \Rightarrow \quad dF = dU - T\ dS - S\ dT = -\ p\ dV - S\ dT = -\ dT_{exp} - S\ dT$

- Si, $T = Cte \quad \Rightarrow \quad F_1 - F_2 = \int p\ dv$

por lo que un sistema termodinámico que realice un trabajo a temperatura constante, aprovechará una cierta cantidad de energía libre F; despejando el valor de p se obtiene:

$$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

- Si $V = Cte$, se tiene: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, por lo que: $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, que se conoce como *Primera relación de Thomson.*

En las transformaciones a $T = Cte$, el trabajo efectuado depende de la disminución de la función F (que representaremos por ∇F) y no de la energía interna U, por cuanto $dU = 0$, como en las transformaciones adiabáticas; despejando U y dividiéndola por T_2 resulta:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad \frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\ \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V$$

c) Sistemas a temperatura y presión constantes.- Este caso es muy importante, por cuanto al ser $p = Cte$ se presenta siempre en aquellos sistemas que están en un recinto en comunicación con la atmósfera, o con cualquier otro medio exterior que mantenga constante su presión.

Como: $dQ = dU + dT$

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad ; \quad dQ < T\ dS \quad ; \quad dU + dT < T\ dS \quad ; \quad dU + dT - T\ dS < 0 \quad ; \quad dU + p\ dV - T\ dS < 0$$

es decir:

$$dU + p\,dV - T\,dS < 0$$

Como $\begin{cases} T = Cte \\ p = Cte \end{cases}$ *, se puede poner* $d(U + p\,V - T\,S) < 0$ *, en la que:* $G = U + p\,V - T\,S$ *, es la función de Gibbs.*

En consecuencia, $\begin{cases} dG < 0 \\ G_2 - G_1 < 0 \end{cases}$, por lo que en cualquier transformación irreversible G siempre disminuye.

Al valor de G se le conoce también como *entalpía libre,* por cuanto:

$$G = U + p\,V - T\,S = I - T\,S = F + p\,V$$

a) Un proceso a $p = Cte$, entre los estados (1) inicial y (2) final, se puede poner en la forma:

$$(G_2 - G_1)_{p = Cte} = (F_2 - F_1)_{p = Cte} + p\,(V_2 - V_1) \quad \Rightarrow \quad (G_1 - G_2)_{p = Cte} = (F_1 - F_2)_{p = Cte} - p\,(V_2 - V_1)$$

$$\nabla G_p = \nabla F_p - p\,\Delta V$$

en la que el símbolo $\begin{cases} \nabla \text{ significa disminución} \\ \Delta \text{ significa incremento} \end{cases}$

b) En un proceso isotérmico irreversible, $\nabla F = \Delta U - T\,\Delta S$, mide el trabajo que se obtiene en el cambio dado, en el que se pueden incluir otras formas de trabajo distintos del de expansión, como el trabajo eléctrico, o el debido a la tensión superficial, etc.

Por lo tanto, la ecuación anterior se puede poner en la forma:

$$\nabla G_p = T_{máx} - p\,\Delta V = \Delta I - T\,\Delta S$$

siendo $p\,\Delta V$, el trabajo necesario para vencer la presión exterior.

A la expresión ∇G se la conoce también como trabajo útil, trabajo neto ó trabajo técnico. La disminución de la función de Gibbs mide la diferencia entre el trabajo máximo (reversible) y el trabajo de expansión (irreversible).

El trabajo máximo reversible no es el trabajo máximo disponible, ya que el trabajo máximo reversible se realizaría a lo largo de una adiabática entre las temperaturas extremas y el trabajo máximo disponible a lo largo de una politrópica entre las mismas temperaturas extremas.

Teniendo en cuenta que:

$$G = U - T\,S + p\,V = I - T\,S \quad \xrightarrow{Diferenciando} \quad dG = dU - T\,dS - S\,dT + p\,dV - V\,dp = S\,dT + V\,dp$$

Para: $T = Cte \;\; ; \;\; dG = V\,dp$ = *Trabajo de circulación*

Para: $\begin{cases} T = Cte \\ p = Cte \end{cases} \Rightarrow dG = 0 \;\; \Rightarrow \;\; G = Cte$ *, de gran interés en los cambios de estado, ya que éstos se verifican a* $\begin{cases} T = Cte \\ p = Cte \end{cases}$ *, por lo que la función de Gibbs permanece constante en un cambio de estado*

Como: $\begin{cases} G = I - TS \\ S = -\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p \end{cases} \Rightarrow \;\; G = I + T\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p$*, que se conoce como Segunda relación de Thomson.*

VII.2.- TRABAJO TÉCNICO

Un sistema sólo puede producir un trabajo cuando no esté en equilibrio con su ambiente (medio exterior); se puede considerar que las condiciones en las que se encuentra el sistema y las del medio exterior tienden a equilibrarse, y por lo tanto, y a causa de ello, se obtiene un trabajo externo. El sistema realiza un trabajo sólo a expensas de su energía interna.

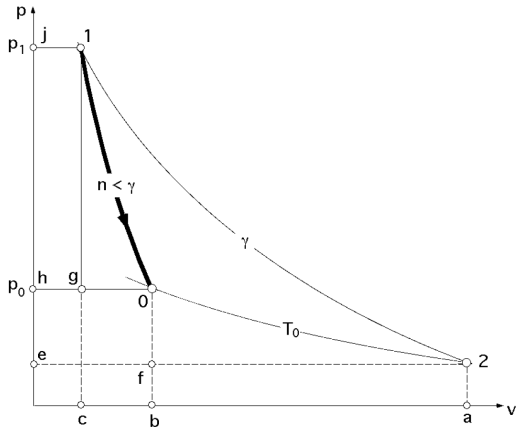

Fig VII.1

Si se supone que el sistema realiza una transformación real entre el estado inicial 1 definido por (p_1, V_1, T_1) y el estado final definido por el punto 0 (p_0, V_0, T_0) que puede ser el medio ambiente, se puede reemplazar la transformación real por dos transformaciones reversibles, una adiabática (1-2), y otra isotérmica (2-0). El sistema rinde el máximo trabajo reversible entre 1 y 0, cuando evolucione primero según (1-2) y a continuación, según (2-0).

a) El área situada debajo de la adiabática (1-2), Fig VII.1, viene dada por: T_{12} = *área (12ac1) y como:*

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + T_{12} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_{12} = -\Delta U_{12} = -(U_2 - U_1) = U_1 - U_2 = área\,(12ac1) = U_1 - U_0$$

que es el trabajo máximo reversible

b) El área situada debajo de la isoterma (2-0) viene dada por T_{20} = *área (2ab0) y en un diagrama (T, S) se tiene que:*

$$Q_{20} = T_0\,(S_2 - S_1) = T_0\,(S_1 - S_0) \quad \Rightarrow \quad T_{20} = T_0\,(S_1 - S_0)$$

c) El trabajo no utilizable, que es el trabajo necesario para vencer la presión exterior durante la expansión del sistema, es de la forma:

$T_{no\ utilizable} = p_0\ (V_0 - V_1) = área\ (OgcbO)$

d) El trabajo máximo disponible viene dado por:

$$T_{máx.\ disponible} = T_{12} - T_{20} - T_{no\ utilizable} = área\ (120g1) = T_{máx\ rev} - T_{isotermo} - T_{no\ utilizable} =$$

$$= (U_1 - U_0) - T_0\ (S_1 - S_0) - p_0\ (V_0 - V_1) = (F_1 - F_0) - p_0\ (V_0 - V_1)$$

siendo: $F_1 - F_0 = área\ (120bc1)$.

Si a la ecuación

$$T_{máx.\ disponible} = (F_1 - F_0) - p_0\ (V_0 - V_1)$$

la sumamos y restamos p_1V_1, resulta:

$$T_{máx.\ disponible} = (U_1 + p_1\ V_1) - (U_0 + p_0\ V_0) - T_0\ (S_1 - S_0) + p_0\ V_1 - p_1\ V_1 =$$

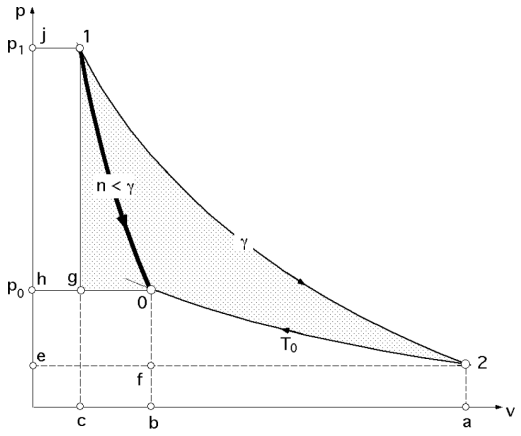

Fig VII.2.- Trabajo máximo disponible

$$= I_1 - I_0\ - T_0\ (S_1 - S_0) + p_0\ V_1 - p_1\ V_1 = G_1 - G_0 - V_1\ (p_1 - p_0)$$

siendo: $\begin{cases} I_1 - I_2 = área\ (12ej1) \\ T_0\ (S_1 - S_0) = área\ (02abO) \\ V_1\ (p_1 - p_0) = área\ (1jhg1) \end{cases}$, por lo que el trabajo máximo disponible según (1-0) es, Fig VII.2:

$$T_{máx.\ disponible(10)} = T_{técnico(10)} - T_{circ.\ no\ utilizable}$$

Como sólo puede ser la propia energía del sistema la que se transforme en trabajo, quedan excluidos aquellos procesos en los que $n > \gamma$, por cuanto éstos exigirían aportación de calor exterior al sistema.

Para los procesos en que el $\begin{cases} - \text{ coeficiente politrópico sea } n < \gamma \\ - \text{ trabajo es más pequeño que } T_{máx.teórico} \end{cases}$, la línea representativa se acercará más a la vertical, siendo menor el área rayada, cediendo el sistema durante el proceso calor al medio exterior; el trabajo máximo se obtiene para una adiabática en la que $n = \gamma$.

Cuando la transformación (1-0) vaya a la $\begin{cases} - \text{ derecha de la adiabática (1-2), se tiene que } n < \gamma \text{, expansión} \\ - \text{ izquierda de la adiabática (1-2) se tiene que } n > \gamma \text{, compresión} \end{cases}$

El trabajo técnico viene dado por el área (120hj1), Fig VII.3; en efecto:

$$T_{técnico(10)} = T_{máx\ disponible(10)} + V_1\ (p_1 - p_0) = I_1 - I_0 - T_0\ (S_1 - S_0) - V_1\ (p_1 - p_0) + V_1\ (p_1 - p_0) =$$

$$= I_1 - I_0\ - T_0\ (S_1 - S_0) = T_{circ.\ irrev} - Anergía = (área\ (j12ej) - (área\ (h02eh) = T_{circ.adiab(12)} - T_{circ.\ isotérm(20)} =$$

$$= T_{circ.irrev(10)} - T_{circ.\ isotérm(20)}$$

La representación gráfica del trabajo técnico en un diagrama *(i,s)* se determina a partir de la Fig VII.4, teniendo en cuenta que en un diagrama entálpico se tiene que, $I = U + p\,V$, por lo que:

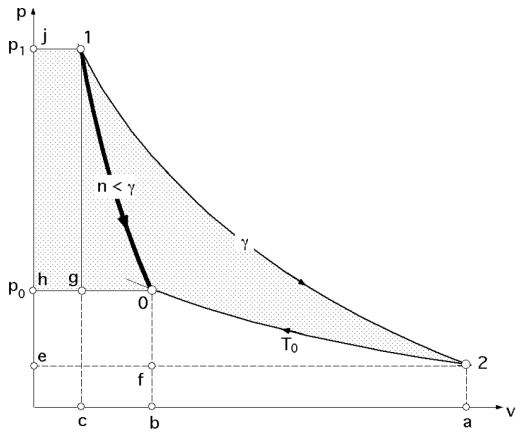

Fig VII.3.- Trabajo técnico G

$$dI = dU + p\,dV + V\,dp = dQ + V\,dp = T\,dS + V\,dp$$

$$Si:\ p = Cte,\ T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p\ ;\quad tg\,\alpha = T_0 = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p$$

La tangente en un diagrama *(i, s)* a la línea de $p = Cte$, tiene en el punto 0 una pendiente T_0 que es constante, pudiendo ser, por ejemplo, la temperatura del medio ambiente. En dicho diagrama se tiene que el *trabajo técnico* viene dado por el segmento (a1); en efecto:

$$Segmento\ (a2) = T_0\ (S_1 - S_0)$$

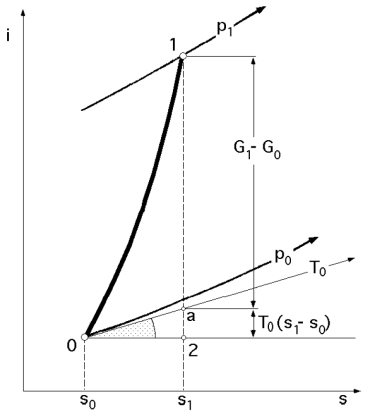

Fig VII.4

$$Segmento\ (a1) = (I_1 - I_0) - T_0\ (S_1 - S_0) = T_{técnico(10)} = G_1 - G_0$$

VII.3.- ECUACIONES DE MAXWELL

Las ecuaciones de Maxwell se obtienen teniendo en cuenta el Teorema de Schwartz, aplicado a las funciones termodinámicas *U, F, I, G.*

- Función termodinámica U

$$dU = dQ - dT = T\,dS - p\,dV,\ variables\ (V, S)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\quad ;\quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$Schwartz:\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\ \partial V}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\ \partial S}\right)_{S,V}\ ;\quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad (Primera\ ecuación\ de\ Maxwell)$$

- Función termodinámica F

$$F = U - T\,S\quad ;\quad dF = dU - S\,dT - T\,dS = -S\,dT - p\,dV,\ \ variables\ (V, T)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\quad ;\quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$Schwartz:\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V\ \partial T}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\ \partial V}\right)_{V,T}\quad ;\quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad (Segunda\ ecuación\ de\ Maxwell)$$

- Función termodinámica I

$$I = U + p\,V\quad ;\quad dI = dU + p\,dV + V\,dp = T\,dS + V\,dp,\ \ variables\ (p, S)$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p\quad ;\quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S$$

Schwartz: $\left(\frac{\partial^2 I}{\partial S\ \partial p}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial^2 I}{\partial p\ \partial S}\right)_{S,p}$; $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ *(Tercera ecuación de Maxwell)*

- Función termodinámica G

$G = I - T\ S$; $dG = V\ dp - S\ dT$, *variables* (p, T)

$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$; $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

Schwartz: $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p\ \partial T}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\ \partial p}\right)_{p,T}$; $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ *(Cuarta ecuación de Maxwell)*

VII.4.- POTENCIAL QUÍMICO

Los resultados obtenidos anteriormente están referidos a sistemas cerrados. Para aquellos sistemas abiertos (evaporación de un líquido, reacción química, etc.) en los que la composición y la masa pueden variar, es muy útil el concepto de potencial químico que se define en la siguiente forma

La energía de un sistema constituido por un componente, no sólo varía cuando se le suministra trabajo o calor, sino también cuando se varía reversiblemente la masa del mismo, manteniendo constante la entropía y el volumen, de forma que:

$dU = T\ dS - p\ dV + \mu\ dn$

en la que n es el número de moles y $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$ es el potencial químico, que es la energía necesaria para añadir reversible y adiabáticamente, a volumen constante, un mol de sustancia al sistema.

Para las demás funciones termodinámicas se tiene que: $\begin{cases} dI = T\ dS - V\ dp + \mu\ dn \\ dF = -S\ dT - p\ dV + \mu\ dn \\ dG = -S\ dT + V\ dp + \mu\ dn \end{cases}$, por lo que el potencial químico tiene otras formas, como:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial I}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$$

Para un sistema constituido por n moles se tiene:

$U = n\ u$; $I = n\ i$; $F = n\ f$; $G = n\ g$; $V = n\ v$; $S = n\ s$

La función de Gibbs se puede escribir en la forma:

$G = U + p\ V - T\ S = n\ u + n\ p\ v - n\ T\ s = n\ (u + p\ v - T\ s) = n\ g$

y derivándola respecto a n, con T y p constantes, queda:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = u + p\ v - T\ s = g$$

que dice que *el potencial químico* μ *es igual a la función g específica molar de Gibbs*.

Para sistemas multicomponentes existe un potencial químico asociado a cada uno de ellos; las ecuaciones anteriores toman la forma:

$$dU = T\ dS - p\ dV + \mu_1\ dn_1 + \mu_2\ dn_2 + \mu_3\ dn_3 + ...$$

cumpliéndose también que $\mu_i = g_i$, siendo g_i la función específica molar parcial de Gibbs, que sabemos exige la constancia de T y p, por lo que no se puede extender este razonamiento a las demás funciones específicas *i, u* y *f*.

Por lo tanto:

$$dG = - S\ dT + V\ dp + \sum \mu_i\ dn_i$$

y como en el sistema multicomponente se puede admitir que G es una función aditiva:

$$G = \sum n_i\ g_i = \sum n_i\ \mu_i \quad \Rightarrow \quad dG = \sum n_i\ d\mu_i + \sum \mu_i\ dn_i$$

comparándola con la anterior resulta:

$$\sum n_i\ d\mu_i = S\ dT + V\ dp$$

que es la ecuación de Gibbs-Duhem de aplicación en los equilibrios, líquido-vapor, destilación, etc.

Cuando T y p sean constantes, toma la forma: $\sum n_i\ d\mu_i = 0$

Si se divide por el número total de moles *n,* resulta: $\sum x_i\ d\mu_i = 0$, siendo x_i la fracción molar del componente *i*.

La *afinidad a* de una reacción química se define como la variación que experimenta, en dicha reacción, la magnitud que rige el equilibrio.

Si se trata de una transformación a $\begin{cases} T = Cte \\ V = Cte \end{cases}$, la afinidad a_v es igual a la disminución de la función de Helmholtz: $a_v = F_1 - F_2$

En el caso de una transformación a $\begin{cases} T = Cte \\ p = Cte \end{cases}$, la afinidad a_p es igual a la disminución del potencial de Gibbs: $a_p = G_1 - G_2$

Teniendo en cuenta las relaciones:

$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \quad y \quad G = I + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$, y que: $\begin{cases} U_1 - U_2 = Q_v \text{ , calor de reacción a volumen constante} \\ I_1 - I_2 = Q_p \text{ , calor de reacción a presión constante} \end{cases}$

resulta: $\begin{cases} a_v = F_1 - F_2 = Q_v + T\left(\dfrac{\partial a_v}{\partial T}\right) \\ a_p = G_1 - G_2 = Q_p + T\left(\dfrac{\partial a_p}{\partial T}\right) \end{cases}$, que se conocen como *ecuaciones de Gibbs-Helmholtz*.

VII.5.- ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Cuando una sustancia pura en estado sólido se licúa o vaporiza, lo hace a presión constante, y no hay cambio de temperatura, pero sí una transferencia de calor de los alrededores a la sustancia, que es el calor latente de fusión o el calor latente de vaporización, respectivamente. En forma similar, para ciertas sustancias existen calores de transición que acompañan al cambio alotrópico de un estado sólido a otro; la característica de todos estos procesos es la coexistencia de dos fases

De acuerdo con la regla de las fases, un sistema consistente en dos fases de un solo componente químico es univariante y su estado intensivo queda determinado se especifica una sola propiedad intensiva; por lo tanto, el calor latente que acompaña a un cambio de fase es función tan sólo de la temperatura

Si se consideran dos fases 1 y 2 de un mismo sistema en equilibrio, a igual temperatura y presión, y son g_1 y g_2 las funciones específicas de Gibbs de cada fase, se verifica que:

$$g_1 = g_2$$

Si se modifica ligeramente la temperatura T, para que se mantenga el equilibrio es necesario modificar al mismo tiempo la presión p. Para cada fase se cumple que: $\begin{cases} dg_1 = -s_1\, dT + v_1\, dp \\ dg_2 = -s_2\, dT + v_2\, dp \end{cases}$, en las que v_1 y v_2 son los volúmenes específicos de las fases 1 y 2.

Los respectivos potenciales de Gibbs, al introducir una perturbación son $g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2$, y al ser $g_1 = g_2 \;\Rightarrow\; dg_1 = dg_2$, resultando:

$$-s_1\, dT + v_1\, dp = -s_2\, dT + v_2\, dp \quad ; \quad dT(s_2 - s_1) = dp(v_2 - v_1)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\dfrac{r}{T}}{v_2 - v_1} = \frac{1}{T}\,\frac{r}{v_2 - v_1} = \frac{1}{T}\,\frac{i_2 - i_1}{v_2 - v_1}$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron (variación de la presión con la temperatura), para los cambios de fase de primer orden o cambios de estado, siendo r el calor latente del cambio de fase.

Esta ecuación se podía haber obtenido también de otra forma teniendo en cuenta que:

$$dQ = c_v\, dT + l\, dv = \left| \begin{array}{c} T = Cte \\ l = T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v \end{array} \right| = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

$$\int dQ = r = T\,(\frac{\partial p}{\partial T})\int_{v_1}^{v_2} dv = T\,(\frac{\partial p}{\partial T})_v\,(v_2 - v_1) \quad \Rightarrow \quad (\frac{\partial p}{\partial T})_v = \frac{1}{T}\,\frac{r}{v_2 - v_1}$$

Cambios de fase de primer orden.- Al aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron a los cambios de estado, se obtienen las siguientes conclusiones:

a) En los *procesos de vaporización y sublimación* se cumple $v_2 > v_1$ y como r es siempre (+), el sistema absorbe calor, por lo que la pendiente de la curva $p = f(T)$ es siempre (+), y será creciente.

b) En los *procesos de fusión* se cumple $v_2 \approx v_1$, y por lo tanto $\frac{dp}{dT} \rightarrow \infty$, es decir:

- La curva p = f(T), es casi vertical con una pendiente ligeramente positiva, caso del hierro $v_2 > v_1$, Fig VII.5, que es el caso ordinario

- La curva p = f(T) con pendiente negativa, para el caso del agua y el bismuto $v_2 < v_1$, Fig VII.6.

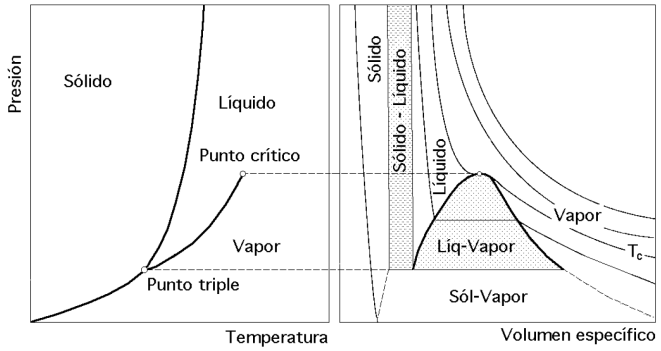

Fig VII.5.- Proceso de fusión con pendiente positiva (Fe)

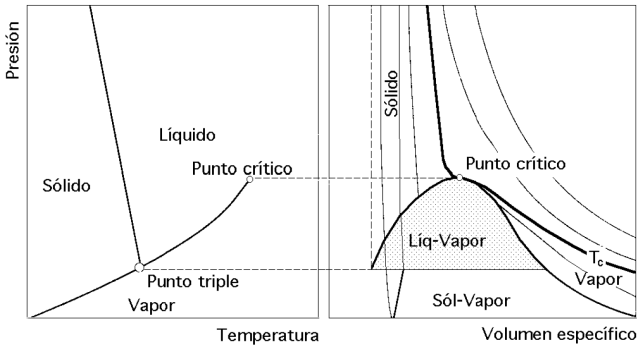

Fig VII.6.- Proceso de fusión con pendiente negativa (H_2O)

c) En los *procesos de vaporización*, si la temperatura del cambio de estado es considerablemente inferior a la temperatura crítica, (zona de presiones de 1 a 2 atm), el volumen específico del líquido es despreciable frente al volumen específico del gas y el vapor se puede asimilar, aproximadamente, a un gas perfecto.

Considerando volúmenes específicos, para un gas perfecto se puede poner: $p\,v_2 = R\,T$; $v = \frac{R\,T}{p}$

Aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$r = T\,(\frac{\partial p}{\partial T})_v\,(v_2 - v_1) = \left| v_2 >> v_1 \right| = T\,(\frac{\partial p}{\partial T})_v v_2 = \frac{R\,T^2}{p}\,\frac{dp}{dT} = R\,T^2\,\frac{d(\ln p)}{dT}$$

$$\frac{d\,(\ln p)}{dT} = \frac{r}{R\,T^2} \quad ; \quad \ln p = -\frac{r}{R\,T} + Cte \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{p}{p_0} = \frac{r}{R}\,(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T})$$

es decir, *en un diagrama* $(\ln p\,,\ \frac{1}{T})$ *la pendiente de* $(\ln p)$ *en función de* $\frac{1}{T}$ *es justamente* $(-\frac{r}{R})$ *lo que permite calcular calores de vaporización en función de datos de presión de vapor.*

El valor de r es aproximadamente la energía requerida para disociar 1 mol del líquido a vapori-

zar (o del sólido a sublimar), en moléculas individuales ampliamente separadas, debiendo ser esta energía mucho mayor que la energía térmica $R\,T$ por mol, $r >> R\,T$, y por lo tanto, la presión de vapor dada por: $ln\,p = -\,\frac{r}{R\,T} + Cte$, es una función que crece rápidamente con la temperatura.

Cuando se aplica la ecuación de Clausius-Clapeyron a la vaporización de un líquido puro, la pendiente de la curva en función de la temperatura es $\frac{dp_{sat}}{dT}$; Δv es la diferencia entre los volúmenes molares del vapor y del líquido saturados y r el calor latente de vaporización que se calcula mediante datos de la presión de vapor y volumétricos.

Los calores latentes se pueden medir con calorímetros, para lo que se cuenta con valores experimentales, a diversas temperaturas, para muchas sustancias; sin embargo, con frecuencia no existen esos datos para las temperaturas de interés, además de que en muchos casos tampoco se conocen los datos necesarios para aplicar la ecuación anterior; en estas condiciones, se cuenta con métodos aproximados para estimar los efectos caloríficos que acompañan a un cambio de fase.

Los métodos desarrollados tienen dos finalidades:

a) Predecir el calor de vaporización respecto al punto de ebullición normal

b) Estimar el calor de vaporización a cualquier temperatura a partir del valor conocido a una temperatura

Una ecuación propuesta por Riedel, constituye un método útil para predecir el calor de vaporización en el punto de ebullición normal:

$$\frac{r/T}{R} = \frac{1{,}092\,(ln\,p_c - 1{,}013)}{0{,}93 - T_r}$$, en la que: $\begin{cases} T \text{ es la temperatura en el punto de ebullición normal} \\ r \text{ es el calor latente molar de vaporización a } T \\ p_c \text{ es la presión crítica (bar)} \\ T_r \text{ es la temperatura reducida a } T \end{cases}$

La relación $\frac{r}{T}$ tiene dimensiones idénticas a R

La ecuación de Riedel es prácticamente exacta para ser una expresión empírica, ya que el error cometido raramente excede del 5%; por ejemplo, cuando se aplica al agua a 100°C:

$$T_r = \frac{100 + 273}{374 + 273} = 0{,}577$$

se obtiene

$$r = \frac{1{,}092\,(ln\,220{,}5 - 1{,}013)}{0{,}93 - 0{,}577} \times 8{,}314\ \frac{Joules}{mol\ °K} \times 373{,}14°K = 41940\ \frac{Joules}{mol} = 2328\ \frac{Joules}{gramo}$$

en tanto que el valor experimental es de 2257 $\frac{Joules}{gramo}$, (error del 3,2%).

La estimación de los calores latentes de vaporización de líquidos puros a cualquier temperatura,

a partir de un valor conocido a una sola temperatura, se basa en un valor $\begin{cases} \text{- experimental} \\ \text{- estimado, ec. de Riedel} \end{cases}$

Otra expresión propuesta por Watson, que ha encontrado amplia aceptación, es de la forma:

$$\frac{r}{r_l} = \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{rl}} \right)^{0,38}$$

en la que r es el calor latente a determinar a la temperatura reducida T_r.

Cambios de fase de segundo orden; ecuaciones de Ehrenfest.- En los cambios de fase de Segundo Orden, (cambios alotrópicos), no se puede aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron, ya que aunque se cumple que $g_1 = g_2$, degenera en una expresión indeterminada, por cuanto:

$\begin{cases} s_2 = s_1 \\ v_2 = v_1 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{0}{0}$, por lo que no se puede aplicar la ecuación $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \frac{r}{v_2 - v_1}$

Sin embargo, sí se pueden determinar dos ecuaciones de la forma $\frac{dp}{dT}$ como sigue:

a) Consideraremos $s_2 = s_1$, por lo que de acuerdo con lo expuesto, $ds_2 = ds_1$, y por lo tanto, si T es la temperatura de transición, multiplicando la anterior por T, se obtiene:

$$T\,ds_2 = T\,ds_1 \Rightarrow dQ_2 = dQ_1$$

A su vez, como:

$$dQ = c_p\,dT + h\,dp = \left| h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right| = c_p\,dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

y teniendo en cuenta el coeficiente de dilatación $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$, se obtiene:

$$c_{p_1} dT - T\,\alpha_1\,v\,dp = c_{p_2} dT - T\,\alpha_2\,v\,dp \Rightarrow (c_{p_1} - c_{p_2})\,dT = T\,v\,(\alpha_1 - \alpha_2)\,dp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{c_{p_1} - c_{p_2}}{T\,v\,(\alpha_1 - \alpha_2)}$$

que se conoce como *Primera ecuación de Ehrenfest*.

b) Si $v_1 = v_2$; $dv_1 = dv_2$

$$v = v(p,T) \Rightarrow dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT = \left| \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \end{array} \right| = -k\,v\,dp + \alpha\,v\,dT = v\,(-k\,dp + \alpha\,dT)$$

luego:

$$-k_1\,dp + \alpha_1\,dT = -k_2\,dp + \alpha_2\,dT \Rightarrow dp\,(k_2 - k_1) = dT\,(\alpha_2 - \alpha_1) \;;\; \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{k_2 - k_1}$$

que se conoce como *Segunda Ecuación de Ehrenfest*; aquí siempre se tiene que $\frac{\partial p}{\partial T} > 0$, por lo que la temperatura T de la transición crece al aumentar la presión.

VII.6.- APLICACIONES CONJUNTAS DE LOS DOS PRIMEROS PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS

Si se parte de las ecuaciones:

$$\left.\begin{array}{l} dU = dQ - dT \quad (Primer\ Principio) \\ dQ = T\,dS \quad (Segundo\ Principio) \end{array}\right\} \Rightarrow \quad dU = T\,dS - dT = T\,dS - p\,dV \quad (Ecuación\ de\ Gibbs)$$

Si se hace una aplicación conjunta de los dos Primeros Principios termodinámicos de forma que:

Q y T se expresen en función de las variables independientes

dU y dS se deduzcan a partir de la formulación matemática del Primer y Segundo Principios

y se matiza que ambas diferenciales sean exactas, se pueden obtener resultados mediante su aplicación a algunos sistemas homogéneos, como.

Variables (v, T)

a) $ds = \dfrac{dQ}{T} = \dfrac{c_v\,dT}{T} + \dfrac{l}{T}\,dv$

b) $dU = dQ - dT = c_v\,dT + (l - p)\,dv$

c) Por ser dU y ds diferenciales exactas: $\left(\dfrac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \dfrac{\partial}{\partial T}(l - p)_v = \left(\dfrac{\partial l}{\partial T}\right)_v - \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v$*, en la que:*

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{c_v}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)_v$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\left(\dfrac{\partial l}{\partial T}\right)_v T - 1}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_v - \frac{1}{T^2} \quad ; \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_v - \frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

cuya identificación permite obtener:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad ; \quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = l = (c_p - c_v)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \quad \Rightarrow \quad c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (Mayer)$$

Asimismo teniendo en cuenta las ecuaciones: $\alpha = \dfrac{1}{v}\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_p$; $\beta = \dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v \Rightarrow p\,\beta = \dfrac{\alpha}{k}$, resulta:

$$c_p - c_v = T\,\beta\,p\,\alpha\,v - T\,\alpha^2\,\frac{v}{k}$$

se puede hallar la diferencia $c_p - c_v$, para cualquier sustancia, conociendo su coeficiente de dilatación α, y de compresibilidad k, aunque su ecuación de estado sea desconocida.

Variables (p, T)

a) $dQ = c_p\,dT + h\,dp$, con h calor latente de compresión isotérmica

$$dT = p\,dv = p\,\{(\frac{\partial v}{\partial p})_T dp + (\frac{\partial v}{\partial T})_p dT\}$$

$$b)\ dU = dQ - dT = c_p dT + h\,dp - p\,\{(\frac{\partial v}{\partial p})_T dp + (\frac{\partial v}{\partial T})_p dT\} = \{c_p - p\,(\frac{\partial v}{\partial T})_p\}\,dT + \{h - p\,(\frac{\partial v}{\partial p})_T\}\,dp$$

$$ds = \frac{dQ}{T} = c_p\,\frac{dT}{T} + \frac{h}{p}\,dp$$

$$c)\ Como:\ \frac{\partial}{\partial p}\,\{c_p - p\,(\frac{\partial v}{\partial T})_p\}_T = \frac{\partial}{\partial T}\,\{h - p\,(\frac{\partial v}{\partial p})_T\}_p$$

$$(\frac{\partial c_p}{\partial p})_T - (\frac{\partial v}{\partial T})_p - p\,(\frac{\partial^2 v}{\partial p\,\partial T})_{p,T} = (\frac{\partial h}{\partial T})_p - (\frac{\partial p}{\partial T})_p\,(\frac{\partial v}{\partial p})_T - p\,(\frac{\partial^2 v}{\partial T\,\partial p})_{T,p}$$

$$(\frac{\partial c_p}{\partial p})_T - (\frac{\partial v}{\partial T})_p = (\frac{\partial h}{\partial T})_p - (\frac{\partial p}{\partial T})_p\,(\frac{\partial v}{\partial p})_T = \left| (\frac{\partial p}{\partial T})_p = 0 \right| = (\frac{\partial h}{\partial T})_p \quad \Rightarrow \quad (\frac{\partial c_p}{\partial p})_T - (\frac{\partial h}{\partial T})_p = (\frac{\partial v}{\partial T})_p$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\,(\frac{c_p}{T})_T = \frac{\partial}{\partial T}\,(\frac{h}{T})_p \quad \xrightarrow{Derivándola} \quad \frac{(\frac{\partial c_p}{\partial p})_T T - c_p\,(\frac{\partial T}{\partial p})_T}{T^2} = \frac{(\frac{\partial h}{\partial T})_p T - h}{T^2}$$

$$(\frac{\partial c_p}{\partial p})_T T = (\frac{\partial h}{\partial T})_p T - h \quad \Rightarrow \quad (\frac{\partial c_p}{\partial p})_T - (\frac{\partial h}{\partial T})_p = -\,\frac{h}{T} = (\frac{\partial v}{\partial T})_p \quad \Rightarrow \quad h = -\,T\,(\frac{\partial v}{\partial T})_p$$

por lo que:

$$c_p - c_v = -\,h\,(\frac{\partial p}{\partial T})_v = T\,(\frac{\partial v}{\partial T})_p\,(\frac{\partial p}{\partial T})_v$$

$$\textbf{\textit{Variables (T, v)}} \begin{cases} U = U(T, v) \ ; \ dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_v dT + (\frac{\partial U}{\partial v})_T dv \\ s = s(T, v) \ ; \ ds = (\frac{\partial s}{\partial T})_v dT + (\frac{\partial s}{\partial v})_T dv \end{cases}$$

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{dT + dU}{T} = \frac{p\,dv + (\frac{\partial U}{\partial T})_v dT + (\frac{\partial U}{\partial v})_T dv}{T} = \frac{\{p + (\frac{\partial U}{\partial v})_T\}\,dv + (\frac{\partial U}{\partial T})_v dT}{T} \equiv (\frac{\partial s}{\partial T})_v dT + (\frac{\partial s}{\partial v})_T dv$$

permite identificar:

$$(\frac{\partial s}{\partial T})_v = \frac{1}{T}\,(\frac{\partial U}{\partial T})_v \quad ; \quad (\frac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial v})_{v,T} = \frac{1}{T}\,(\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial v})_{v,T}$$

$$(\frac{\partial s}{\partial v})_T = \frac{p + (\frac{\partial U}{\partial v})_T}{T} \quad ; \quad (\frac{\partial^2 s}{\partial v\,\partial T})_{T,v} = -\,\frac{p + (\frac{\partial U}{\partial v})_T}{T^2} + \frac{(\frac{\partial p}{\partial T})_v + (\frac{\partial^2 U}{\partial v\,\partial T})_{T,v}}{T}$$

Igualándolas se obtiene:

$$\frac{1}{T}\,\{p + (\frac{\partial U}{\partial v})_T\} = (\frac{\partial p}{\partial T})_v = \beta\,p = \frac{\alpha}{k} \quad \Rightarrow \quad (\frac{\partial U}{\partial v})_T = \beta\,p\,T - p = p\,(\beta\,T - 1) = \frac{\alpha\,T}{k} - p$$

Recordando que:

$$c_p - c_v = \{p + (\frac{\partial U}{\partial v})_T\} (\frac{\partial v}{\partial T})_p = (p + \frac{\alpha T}{k} - p) (\frac{\partial v}{\partial T})_p = \frac{\alpha T}{k} (\frac{\partial v}{\partial T})_p$$

y teniendo en cuenta el coeficiente de dilatación $\alpha = \frac{1}{v} (\frac{\partial v}{\partial T})_p$ resulta:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha T}{k} \alpha v = \frac{\alpha^2 T v}{k}$$

que ya ha sido obtenida anteriormente.

Además, como:

$$c_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_v = T (\frac{\partial s}{\partial T})_v \quad \Rightarrow \quad (\frac{\partial s}{\partial T})_v = \frac{1}{T} (\frac{\partial U}{\partial T})_v$$

resulta:

$$(\frac{\partial s}{\partial T})_v = \frac{c_v}{T} = \frac{c_p - T \alpha^2 \frac{v}{k}}{T} = \frac{c_p}{T} - \alpha^2 \frac{v}{k}$$

$$(\frac{\partial s}{\partial v})_T = \frac{1}{T} \{p + (\frac{\partial U}{\partial v})_T\} = \frac{1}{T} (p + \frac{\alpha T}{k} - p) = \frac{\alpha}{k} = p \beta = (\frac{\partial p}{\partial T})_v$$

Hallando sus derivadas segundas parciales cruzadas se llega a:

$$(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v})_{v,T} = \frac{1}{T} (\frac{\partial c_v}{\partial v})_T \quad ; \quad (\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T})_{T,v} = (\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_v \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} (\frac{\partial c_v}{\partial v})_T = (\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_v$$

Si se utilizan variables (p, T):
$$\begin{cases} U = U(p, T) \;\; ; \;\; dU = (\frac{\partial U}{\partial p})_T dp + (\frac{\partial U}{\partial T})_p dT \\ s = s(p, T) \;\; ; \;\; ds = (\frac{\partial s}{\partial p})_T dp + (\frac{\partial s}{\partial T})_p dT \end{cases}$$

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{dT + dU}{T} = \frac{p\,dv + (\frac{\partial U}{\partial p})_T dp + (\frac{\partial U}{\partial T})_p dT}{T} = \frac{R\,dT - v\,dp + (\frac{\partial U}{\partial p})_T dp + (\frac{\partial U}{\partial T})_p dT}{T} =$$

$$= \frac{\{(\frac{\partial U}{\partial p})_T - v\} dp + \{(\frac{\partial U}{\partial T})_p + R\} dT}{T} \equiv (\frac{\partial s}{\partial p})_T dp + (\frac{\partial s}{\partial T})_p dT$$

de cuya identificación se obtiene:

$$(\frac{\partial s}{\partial p})_T = \frac{(\frac{\partial U}{\partial p})_T - v}{T} \quad ; \quad (\frac{\partial s}{\partial T})_p = \frac{(\frac{\partial U}{\partial T})_p + R}{T}$$

Sus derivadas segundas cruzadas son:

$$(\frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T})_{T,p} = \frac{\{(\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T})_{T,p} - (\frac{\partial v}{\partial T})_p\} T - \{(\frac{\partial U}{\partial p})_T) - v\}}{T^2} = \frac{1}{T} \{(\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T})_{T,p} - (\frac{\partial v}{\partial T})_p\} - \frac{1}{T^2} \{(\frac{\partial U}{\partial p})_T) - v\}$$

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial p}\right)_{p,T} = \frac{T\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial p}\right)_{p,T} - \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + R\right\}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial p}\right)_{p,T} - \frac{1}{T^2}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + R\right\}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

Igualándolas resulta:

$$\frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial p\,\partial T}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} - \frac{1}{T^2}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - v\right\} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial p}\right)_{p,T} - \frac{1}{T^2}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + R\right\}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - v\right\} = \frac{1}{T^2}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + R\right\}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - v = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + R\right\}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

y teniendo en cuenta que:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha\, v \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = v + T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p - R \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{1}{\beta\, p}$$

resulta: $\alpha\, v + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\beta\, p}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p = \left| \begin{array}{c} Maxwell \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \end{array} \right| = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

que es la variación de la energía interna con el volumen en un proceso isotérmico; para un gas perfecto, vale 0.