



Universidad Nacional  
Autónoma de México

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

ANALISIS DE LOS ELEMENTOS FUNDAMENTALES DE LA TERMODINAMICA QUIMICA ( PRIMERA LEY , SEGUNDA LEY Y EQUILIBRIO QUIMICO ) PARA LA ASIGNATURA DE FISICO-QUIMICA I DE QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO E INGENIERO EN ALIMENTOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
PRESENTA ESPERANZA MINERVA  
GUEVARA SORIANO  
Y PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO EN ALIMENTOS  
LEOBARDO JIMENEZ LEON.

DIRECTOR DE LA TESIS :

Q. ARMANDO JACINTO DE JESUS  
SANCHEZ MARTINEZ

ASESOR PEDAGOGICO :

IQ ADOLFO OBAYA VALDIVIA.

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO, NOVIEMBRE 1985



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E

	PROLOGO .....	pag.	1
CAPITULO	I. DEFINICION Y CLASIFICACION DE FISICOQUIMICA....	pag.	2
CAPITULO	II. UBICACION DE PRIMERA Y SEGUNDA LEY, Y EQUILIBRIO QUIMICO EN LOS TEXTOS BASICOS DE FISICOQUIMICA.....	pag.	13
CAPITULO	III. PLANTEAMIENTO METODOLOGICO SOBRE LA ENSEÑANZA DE PRIMERA LEY, SEGUNDA LEY Y EQUILIBRIO QUIMICO .....	pag.	30
CAPITULO	IV. PROBLEMARIO DIDACTICO .....	pag.	41
	CONCLUSIONES.....	pag.	97
	APENDICE .....	pag.	99
	ANEXO .....	pag.	102
	BIBLIOGRAFIA .....	pag.	128

## PROLOGO

El objetivo de esta tesis es analizar los elementos fundamentales que la termodinámica química debe comprender en los cursos introductorios de fisicoquímica I para las carreras de Químico Farmacéutico Biólogo e Ingeniero en Alimentos de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, en los temas de : primera ley con énfasis en termoquímica y segunda ley con énfasis en equilibrio químico.

Al estudiante de los primeros semestres se le deben proporcionar los mayores elementos introductorios que le permitan ubicar tanto su carrera como las áreas fundamentales que va a estudiar. Con este propósito, en el primer capítulo de este trabajo, se propone una definición y clasificación de fisicoquímica considerando sus áreas esenciales.

En el segundo capítulo se resumen los resultados de la revisión bibliográfica realizada, respecto al planteamiento de primera ley, segunda ley y equilibrio químico en textos que se considera son los mas utilizados y/o representativos de la termodinámica química para un curso introductorio..

En el tercer capítulo se propone una guía o secuencia metodológica sobre la termodinámica en sus partes, ya mencionadas, en los primeros semestres de las carreras del área química.

En el capítulo cuarto, se proponen una serie de problemas que se sugieren como " problemario didáctico " para reforzar el planteamiento hecho en el capítulo anterior y ejemplificar la resolución de problemas de esta área de la fisicoquímica.

Finalmente se plantean las conclusiones de este análisis.

## CAPITULO I

### DEFINICION Y CLASIFICACION DE FISICOQUIMICA

## CAPITULO I

### 1.1 INTRODUCCION

La cantidad y calidad de información científica de cualquier área es tan extensa que rebasa la capacidad individual para asimilarla y acumularla.

Al estudiante se le deben proporcionar los elementos formativos generales en las áreas que se consideren fundamentales en su carrera, para poder abordar, en el momento que lo requiera, cualquier información que lo lleve a una mayor profundización y grado de abstracción. Por lo tanto, estos elementos deben ser los fundamentos del conocimiento en cada carrera.

Delinear los elementos formativos generales y por área implica jerarquizar los conocimientos de acuerdo a su estructura lógica. Es decir, en un proceso de desarrollo de la capacidad de abstracción, jerarquizarlos elementos que le permitan al estudiante ir comprendiendo los temas a que se enfrente, a lo largo de su carrera, en su vida profesional y/o en estudios de posgrado.

Para conocer las causas de cualquier fenómeno químico, es imprescindible analizar sus interacciones físicas, de ahí la importancia del estudio de la Físicoquímica como un área esencial en las carreras de química.

A partir de una revisión bibliográfica en los textos tradicionalmente utilizados en las asignaturas básicas de termodinámica química ( físicoquímica I y II de Químico Farmacéutico Biólogo e Ingeniero en Alimentos ), se encuentra una deficiencia casi general en la definición y ubicación de la físicoquímica dentro de las Ciencias Químicas. Se revisaron diecinueve textos, encontrándose sólo en cuatro de ellos (1.2.3.4.) fragmentos acerca de esta información.

Es importante aclarar que solo se considerarán planteamientos de clasificación explícitos o implícitos en la estructura e integración de los capítulos del texto. Se podría argumentar que la capitulación de cada texto representa la forma de clasificar del autor; sin embargo, se considera que esto debe ser explicado claramente al estudiante.

Así, en el libro "Physical Chemistry with Applications to the Life Sciences" (1) de David Eisenberg y Donald Crothers, se define a la Físicoquímica como "la ciencia que describe al mundo en términos de átomos, moléculas y energía", aclarando que descansa en tres teorías conceptuales principales: mecánica cuántica, mecánica estadística y termodinámica. El autor no hace referencia a la clasificación y ubicación de la físicoquímica dentro del contexto general de las ciencias.

En el prefacio el autor explica la estructura del libro, que se va a interpretar como una clasificación de la físicoquímica en una perspectiva eminentemente pedagógica. Así, divide el estudio de la misma en:

- I: Sistemas macroscópicos. Descripción, energía y la primera ley, entropía y la segunda ley, energía libre y equilibrio, aplicaciones biológicas de la termodinámica, cinética química y bioquímica.
- II: Soluciones y electroquímica. Soluciones, soluciones electrolíticas, equilibrio electroquímico.
- III: Sistemas microscópicos. Mecánica cuántica, uniones químicas, principios de espectroscopía y espectroscopía bioquímica.
- IV: Relación de lo macroscópico con lo microscópico. Mecánica estadística y fenómenos de transporte.
- V: Simetría y estructura molecular.

Los mismos autores aclaran que las partes I y II son el estudio de la termodinámica y de sistemas electroquímicos; la parte III - elementos básicos de la teoría cuántica y de los métodos espectroscópicos; la parte IV desarrolla la teoría de la mecánica estadística y la V son los métodos y técnicas de estructura molecular para macromoléculas.

En el texto "Fundamentos de Fisicoquímica" (2) de Maron S. y -- Prutton L., se le define como "la parte de la Química que estudia las propiedades físicas y la estructura de la materia, las leyes - de la interacción química y las teorías que las gobiernan". El au - tor no hace anotaciones respecto a su clasificación.

En el libro "Curso de Química Física" de Guerasimov Ya. et al (3), se le define como "una ciencia limítrofe entre la química y la ff - sica, que se ocupa de la investigación multifacética de las reac - ciones químicas y de los procesos físicos que la acompañan". El - autor hace referencia a las partes que constituyen a la fisicoquí - mica, planteándolas de la manera siguiente:

- A: Estructura de la materia. Estudio de la estructura de átomos, moléculas y estados de agregación.
  
- B: Termodinámica Química. Sobre la base de las leyes de la termodi - námica general, se exponen las leyes del equilibrio químico y - la teoría de los equilibrios de fase; así como de la termodiná - mica.
  
- C: Teoría de las soluciones. Tiene como fin el esclarecimiento y predicción de las propiedades de las soluciones, con base en -- las propiedades de las sustancias que forman la solución.
  
- D: Teoría de los fenómenos superficiales. Estudio de distintas -- propiedades de las capas superficiales de los sólidos y los lí - quidos.
  
- E: Electroquímica. Estudio de la interacción entre los fenómenos eléctricos y las reacciones químicas.
  
- F: Cinética Química y Catálisis. Estudio de la velocidad de las reacciones químicas, la dependencia entre la velocidad de reac - ción y las condiciones exteriores, la relación de la velocidad



de reacción con la estructura y estados energéticos de las moléculas, influencia en la velocidad de reacción de las sustancias que no participan en la ecuación estequiométrica de la reacción (catálisis).

- G: Fotoquímica. Investiga la interacción entre la irradiación y las sustancias que participan en las transformaciones químicas.

Ira Levine en el texto "Fisicoquímica" (4) se refiere a la fisicoquímica como "la química física que aplica los métodos de la física al estudio de los sistemas químicos". Divide el estudio de la misma en cuatro áreas principales: termodinámica, química cuántica, mecánica estadística y cinética. Además, incluye definiciones de cada una de ellas indicando:

"La termodinámica es una ciencia macroscópica, que estudia las interrelaciones entre las diversas propiedades de equilibrio de un sistema".

"Las moléculas y las partículas (electrones y núcleos) que las componen no obedecen a la mecánica clásica newtoniana; incluso sus movimientos son gobernados por las leyes de la mecánica cuántica, cuya aplicación a la estructura atómica, enlace molecular y espectroscopia se denomina química cuántica".

"La ciencia macroscópica de la termodinámica es una consecuencia de lo que sucede a nivel molecular (microscópico). Los niveles molecular y macroscópico se relacionan entre sí mediante la rama de la ciencia denominada mecánica estadística, que penetra en las razones de por qué se cumplen las leyes de la termodinámica y permite el cálculo de propiedades termodinámicas macroscópicas a partir de propiedades moleculares".

"La cinética es el estudio de los procesos de velocidad tales como reacciones químicas, difusión y el flujo de cargas en una célula electroquímica. La teoría de los procesos de velocidad no está tan desarrollada como las teorías de la termodinámica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística, de las cuales la cinética utiliza partes importantes".

En el texto " Físicoquímica " de Atkins (5) aunque no se da definición ni ubicación de la físicoquímica, la presentación de la estructura de sus capítulos, puede interpretarse como una clasificación.

- I: Equilibrio. Termodinámica, electroquímica en equilibrio.
  - II: Estructura. Teoría cuántica (estructura atómica y molecular) , termodinámica estadística, propiedades eléctricas y magnéticas de moléculas y estructura y propiedades de macromoléculas.
  - III: El cambio. Cinética química, fenómenos de transporte, procesos en superficies sólidas y electroquímica dinámica.
- 

El autor introduce el tratamiento de cada tema diferenciando lo conceptual (cualitativo) y lo que llama la "maquinaria" (desarrollo cuantitativo). Finalmente, plantea objetivos particulares para cada capítulo , los cuales deberán ser cubiertos al finalizar el estudio del mismo.

En la enciclopedia HOMBRE, CIENCIA Y TECNOLOGIA , se define a la química física como parte de la química que estudia la constitución íntima de la materia por medios físicos.

En la enciclopedia BAESA DE CONSULTA FACIL se define a la química física como la rama de la química que investiga las relaciones que existen entre las propiedades químicas y las propiedades físicas de los cuerpos. En el DICCIONARIO ENCICLOPÉDICO UNIVERSAL se define a la físicoquímica como la ciencia común a la física y la química.

Como se puede observar, son pocos los textos que nos dan información sobre estos puntos, lo cual dificulta al estudiante el contar con elementos introductorios que le permitan tener una visión general de la físicoquímica

---

Debido a lo anterior, se considera importante plantear aspectos acerca de : qué es la físicoquímica, su clasificación, importancia y jerarquización de cada una de sus partes, así como el planteamiento de cómo deberían abordarse aquellas que se proponen como partes esenciales de la físicoquímica en las asignaturas básicas y algunas otras a nivel intermedio.

## 1.2 DEFINICION Y CLASIFICACION DE FISICOQUIMICA.

Es conveniente aclarar que el definir restringe. Aun así, es necesario definir con el fin de ubicar al estudiante sobre todo cuando éste se inicia en un área de conocimiento. Sin embargo, debe establecerse que si se llega nada más a la descripción con definiciones el estudiante tendrá una visión parcial de los hechos.

En realidad, los hechos están relacionados entre sí, por lo que es importante, como una segunda fase del proceso de conocimiento, ampliar el panorama del estudiante para que sea capaz de integrar -- los conceptos.

Se parte de la base de que la fisicoquímica es una ciencia limf - trofe entre la física y la química. La física es la ciencia que -- tiene por objeto el estudio de las propiedades de los cuerpos y la elaboración de las leyes, según las cuales se modifica su estado o su movimiento sin que cambie su estructura interna (6). La química, la ciencia que estudia la estructura y las propiedades de la - materia, los fenómenos de transformación y de combinación de la e - structura interna.

Por otro lado, la física para su estudio se divide en tres grandes ramas: Física Clásica ( mecánica, termodinámica y electrodinámica) y Física Moderna ( mecánica cuántica y mecánica relativista).

La física clásica estudia los fenómenos relacionados con el meso - cosmos. Importantes aportaciones a esta Ciencia las han hecho Newton Maxwell, Gibbs, entre otros.

La mecánica cuántica estudia aquéllos fenómenos relacionados con el microcosmos. Planck, Einstein, Bohr, de Broglie, Schödinger, Heisen berg y Dirac, entre otros, han contribuido al desarrollo de esta - ciencia.

La mecánica relativista estudia aquéllos fenómenos relacionados con en macrocosmos. Importantes contribuciones han realizado, entre otros Lorentz y Einstein.

"La mecánica puede definirse como la ciencia que describe y predice

las condiciones de reposo o movimiento de los cuerpos bajo la acción de fuerzas; y se divide a su vez en estática y dinámica, las cuales tratan con cuerpos en reposo y movimiento respectivamente " (6).

La termodinámica clásica se puede definir como el estudio de los cambios de energía y la direccionalidad de los procesos. Son dos sus leyes fundamentales: la primera se refiere a los balances energéticos y la segunda a la direccionalidad de los procesos.

La electrodinámica o teoría electromagnética estudia fundamentalmente las radiaciones.

Algunas de las partes de la física se relacionan entre sí. Por ejemplo, la mecánica cuántica y la termodinámica clásica: la termodinámica clásica es una ciencia macroscópica y es una consecuencia de lo que sucede a nivel microscópico; la relación entre estos dos niveles es posible mediante la rama de la física denominada mecánica estadística que permite, entre otras cosas, el cálculo de propiedades termodinámicas (macroscópicas) a partir de las propiedades microscópicas, o sea, de la mecánica cuántica (7).

Otro ejemplo de las relaciones entre las diversas partes de la física lo constituye la mecánica cuántica relativista que estudia el microcosmos (mecánica cuántica) considerando los efectos relativistas derivados de altas velocidades (mecánica relativista). Dependiendo de si estudia o no los compuestos del carbono, la química se divide en orgánica e inorgánica.

Por otro lado, en cuanto al método experimental del estudio de las sustancias, la química se puede dividir en analítica o sintética.

La química analítica se ocupa de los métodos que permiten aislar los elementos de un componente o separar sustancias puras de una mezcla; la sintética, por el contrario, se ocupa de los métodos que permiten formar cuerpos complejos partiendo de sustancias sim

ples.

Es difícil encontrar un límite entre la física y la química, ya que los procesos químicos están íntimamente relacionados con los físicos.

A los estudiantes de química, les interesa primordialmente el estudio de las reacciones químicas. Sin embargo, esto no puede ser entendido con la profundidad científica necesaria si no se consideran los aspectos de la física.

Debido a lo anterior, se habla de una ciencia limítrofe entre la física y la química, que es la fisicoquímica, la cual puede definirse como :

**LA CIENCIA QUE BUSCA LAS CAUSAS DE LOS PROCESOS QUÍMICOS O DE LAS PROPIEDADES DE LA MATERIA DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA FÍSICA.**

Las partes de la fisicoquímica que se consideran como los cimientos o bases de ésta son: química cuántica, cinética química, termodinámica química y termodinámica estadística.

La QUÍMICA CUÁNTICA resulta de la relación entre la química y la mecánica cuántica. Estudia la estructura molecular y atómica para explicar sus propiedades e interacciones.

La relación entre la termodinámica y la química da origen a la -TERMODINÁMICA QUÍMICA, la cual estudia las interacciones energéticas de los estados de equilibrio y la factibilidad de los procesos químicos, sin tomar en cuenta el desarrollo temporal y la estructura de la materia.

De la relación entre la dinámica y la química, se crea la CINÉTICA QUÍMICA que estudia el desarrollo temporal y los mecanismos de las reacciones.

La TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA, es la aplicación de los métodos de la mecánica estadística a los procesos químicos.

Sin embargo, para el estudiante de las carreras de ciencias químicas, que debe tener una formación del área fisicoquímica, sería -

imposible asimilar y acumular la gran cantidad de conocimientos - de esta ciencia. Así pues, se hace necesario seleccionar algunos temas fundamentales para los primeros semestres, con los cuales - el alumno se vea posibilitado de abordar cualquier otra parte de la fisicoquímica posteriormente.

Se considera que estos temas fundamentales serían:

QUIMICA CUANTICA a nivel cualitativo: estructura atómica, molecular y propiedades periódicas.

TERMODINAMICA QUIMICA: primera ley con énfasis en termoquímica y segunda ley para aplicarse en equilibrio químico y de fases, a un primer nivel de enseñanza.

CINETICA QUIMICA: velocidad, orden y constante de reacción, reacciones de cero, primero y segundo orden, reacciones paralelas y - en serie y mecanismos de reacción.

ELECTROQUIMICA que es el estudio del comportamiento y las reacciones de los iones en diversos ambientes (5). Este tema y rama de la fisicoquímica, al relacionar los fenómenos químicos con las interacciones eléctricas, permite aplicar los temas anteriores de - una manera integral.

Así se puede dividir en electroquímica reversible o dinámica.

Como una síntesis de lo antes expuesto, se pone a consideración el diagrama 1.

La profundidad con que se trates estos temas, la ubicación en los planes de estudio, el enfoque que se les dé y las áreas de aplicación derivadas, son objeto de otro tipo de análisis el cual no está contemplado como objetivo de este trabajo.

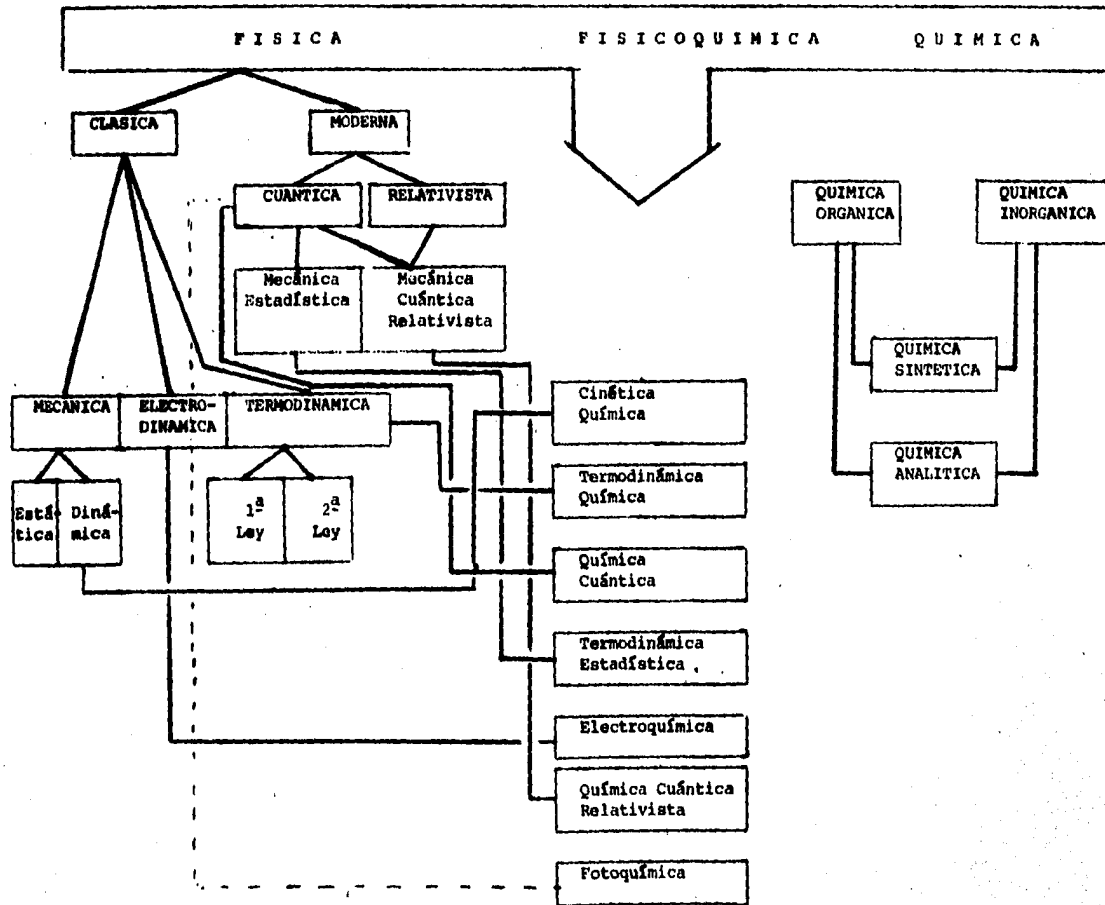


DIAGRAMA 1

## **C A P I T U L O   I I**

**UBICACION DE PRIMERA Y SEGUNDA LEY, Y EQUILIBRIO QUIMICO**

**EN LOS TEXTOS BASICOS DE FISICOQUIMICA**



## **CAPITULO II.**

### **2.1 INTRODUCCION**

En este capítulo se incluye la revisión bibliográfica de los textos que se consideran como los mas utilizados y / o representativos de la termodinámica química para un curso introductorio.

Los puntos en los que se basó el análisis son: primera ley, segunda ley, equilibrio químico y constante de equilibrio, para lo cual, se agruparon mediante el uso de tablas : la descripción de conceptos, convenciones, derivaciones, etc. para cada uno de los puntos antes mencionados.

En las diferentes secciones de este capítulo, se tocarán cada uno - de estos " grandes temas ", explicando y comentando cada uno de ellos.

### **2.2 PRIMERA LEY.**

El análisis de la presentación de la primera ley de la termodinámica comprendió lo siguiente:

A: Planteamiento de la primera ley.

B: Expresiones matemáticas para : energía interna, trabajo y entalpía.

C: Convenio de signos para el trabajo de expansión o compresión.

D) Expresión matemática para otros tipos de trabajos.

En general para las tablas que se incluyen, se usará una "X" si la respuesta es afirmativa, y solo se utilizará la numeración cuando - el autor se apoye en diferentes opciones, indicando ésta el orden - en que las presenta.

Respecto al planteamiento de la primera ley, se consideraron tres - modalidades : postulación, descripción lógica e inducción histórica. Se denominará postulación a la forma de establecer la existencia de una propiedad sin dar explicación previa. Cabe señalar que esto no - quiere decir que necesariamente se postule a la termodinámica como lo hacen Callen (20) o Tisza (21).

Descripción lógica cuando el planteamiento surge como la necesidad de establecer una propiedad para explicar ciertos fenómenos, sin mencionar el desarrollo histórico de la misma.

Inducción histórica, cuando se repasa el desarrollo histórico del origen de los conceptos y leyes.

Como puede observarse en la tabla II.2.1, la mayoría de los textos presentan a la primera ley por el método histórico; pocos utilizan la descripción lógica y menos la postulación. Cabe destacar que Whitten (9) al describir la primera ley, en el capítulo correspondiente a termodinámica química, utiliza la descripción lógica partiendo de los calores de reacción.

Se considera que este tema debe ser analizado históricamente y las razones se esbozarán en el siguiente capítulo.

Sobre las expresiones matemáticas destaca la confusión en la convención de signos para el trabajo ( $W$ ), ya que muchos autores siguen utilizando lo que en esta tesis se ha denominado "convención antigua". A este respecto, en el establecimiento matemático de la primera ley  $\Delta E = Q + W$  se ha considerado el convenio de signos para  $W$  como está reportado en el Mahan (8); por lo cual, en la tabla cuando se refiere a "convención antigua" se considera que el trabajo es hecho por el sistema; así  $\Delta E = Q - W$ . En la "convención moderna",  $W$  es el trabajo hecho sobre el sistema, por lo tanto  $\Delta E = Q + W$ .

Por otro lado, también puede observarse que aún no hay un acuerdo uniforme en la simbología de la energía interna, ya que se le representa como  $E$  o  $U$ . Debido a esto, se hace necesario aclarar lo anterior al estudiante para evitar confusiones.

Un hecho que llama la atención es que en solo seis de los textos analizados se encontraron expresiones para trabajos diferentes del de compresión o expansión, lo cual se muestra enseguida en la tabla II.2.2.

Se considera importante que el estudiante tenga conocimiento de ello, lo cual será aclarado en el capítulo III.

Se quisiera destacar la precisión que le da Glasstone (11) a la entalpía como contenido calórico, lo cual resulta útil para termoquímica. Otro hecho que llama la atención, es que todos los autores desarrollan la entalpía en el tratamiento de primera ley excepto Dennbigh (12) que lo hace después de introducir segunda ley.

Al analizar el planteamiento de termoquímica en los diferentes textos, se encontró que le dan prácticamente el mismo tratamiento por lo cual no se sistematizó el análisis.

### 2.3 SEGUNDA LEY.

El análisis de la segunda ley se basó en lo siguiente:

A: Planteamiento de la segunda ley.

B: Condiciones de equilibrio y espontaneidad

C: Derivación de la energía libre de Gibbs y de Hemholtz.

D: Planteamiento de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica.

En el planteamiento de la segunda ley, además de las tres modalidades que se consideraron en la presentación de la primera ley, se incluye la interpretación de la termodinámica estadística.

En esta sección, cuando hablamos de descripción lógica, nos referimos al establecimiento de la ley a partir de la necesidad de una propiedad que indique la direccionalidad de los procesos. Como se puede observar en la tabla II.3.1 la mayoría de los textos utilizan más de una modalidad para explicar la segunda ley y el concepto de entropía, con lo cual se coincide, como se verá en el próximo capítulo.

Cabe señalar que en los textos que en esta parte hacen uso de la termodinámica estadística se nota una heterogeneidad en el nivel; hay quienes lo hacen como una mera descripción enunciativa hasta quien desarrolla cierta formalidad de la teoría.

Otra información que puede obtenerse de la misma tabla, es la forma en como cada autor plantea la condición de equilibrio y espontaneidad. Se consideró la expresión matemática mas general que es la que resulta de combinar la primera y segunda ley. La mayoría de los autores así lo hacen; algunos solo plantean la condición de equilibrio y otros no hablan de dicha condición en estos términos.

En cuanto a la manera de abordar los conceptos de energías libres de Gibbs (G) y Hemholtz (A), la mayoría de los textos no las derivan a partir de la condición de equilibrio y espontaneidad, lo cual debería ser el punto de partida en el análisis de este tema.

Respecto al planteamiento de las distintas formas de la ecuación fundamental de la termodinámica, la mayoría de los textos analizados las contemplan, aunque no todos las reconocen como tales; por ejemplo, Glasstone (11) las llama " fórmulas termodinámicas ", y Manrique (13) y Aguirre (10) " ecuaciones termodinámicas de estado".

## 2.4 EQUILIBRIO QUIMICO.

En esta parte del análisis, los puntos que se consideran los mas relevantes son:

A: Planteamiento del equilibrio químico ( antes o después del equilibrio de fases).

B: Derivación de las condiciones del equilibrio químico.

C: Generalización de la condición del equilibrio como:  $\sum \nu_i \mu_i = 0$

Se parte de la base de que el equilibrio químico es mas general que el de fases y que por lo tanto si se analiza primero, el segundo se puede ver como una derivación; sobretodo si se plantea en términos de igualdad de potenciales químicos como su expresión mas general. Como se observa en la tabla II.4.1 la mayoría de los autores plantean el equilibrio químico antes del de fases. Solo tres de ellos derivan las condiciones del equilibrio químico a partir de la energía libre de Gibbs únicamente; seis introducen el concepto de gra-

do de avance y ocho lo plantean como igualdad de potenciales químicos, de los cuales solo uno de ellos no lo generaliza en la forma planteada (14).

Los dos autores que plantean el equilibrio químico a partir de la ley de acción de masas son Whitten (9) y Gareth (15); este último presenta el tema de equilibrio químico de una manera muy confusa.

## 2.5 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

Los puntos más importantes para el análisis de la presentación de la constante de equilibrio se consideraron:

A: Derivación de la constante de equilibrio ( $K$ ) a partir del modelo de gas ideal o de otros sistemas.

B: Cuál es la expresión de la constante de equilibrio

C: Relaciones entre las distintas expresiones de las constantes de equilibrio.

D: Relación de  $K_p$  con  $K_x$ .

E: Si se calculan o no rendimientos a partir de  $K$ .

La mayoría deriva la constante de equilibrio a partir del modelo de gas ideal ( ver tabla II.5.1 ). Los que parten de otros modelos utilizan el concepto de actividad, excepto Whitten (9) que utiliza concentraciones.

Aunque muchos autores siguen hablando de la  $K_p$  como la constante de equilibrio ( sin dejar de mencionar otras expresiones para  $K$  ), otros si especifican a la constante de actividades  $K_a$  como " la verdadera constante de equilibrio", lo que será el planteamiento sobre este punto en el próximo capítulo.

En general en los textos donde se relaciona la constante de equilibrio con las concentraciones, la utilizan para el cálculo de rendimientos a partir de ella.

## 2.6 DEFINICION DE TERMODINAMICA.

La mayoría de los textos analizados coinciden en la definición de termodinámica como " el estudio de las transformaciones de la energía". A continuación se indican las definiciones de termodinámica de los textos en los que se encontró definición de fisicoquímica ( capítulo I ).

Atkins (5) señala : " la termodinámica es el estudio de las transformaciones de la energía ".

Guerasimov et al. (3) : " el objetivo de la termodinámica es el estudio de las leyes de las transformaciones mutuas de distintos tipos de energía, ligadas a la transferencia de energía en forma de calor y de trabajo entre los cuerpos. Centrando la atención en el calor y el trabajo como formas de paso de energía en los diferentes procesos, la termodinámica estudia muchas relaciones y dependencias energéticas entre distintas propiedades de la sustancia y de generalizaciones de aplicación sumamente amplia que se denominan principios ( leyes ) de la termodinámica ".

Levine (4) indica : " la termodinámica es una ciencia macroscópica, que estudia las interrelaciones entre las diversas propiedades de equilibrio de un sistema". "Investiga el calor, el trabajo, la energía, y los cambios que ellos producen en los estados de los sistemas; en un sentido mas amplio, la termodinámica estudia las relaciones entre las propiedades macroscópicas de un sistema ".

Eisenberg y Crothers (1) la definen como " la rama de la fisicoquímica que describe la materia a nivel macroscópico y los cambios físicos y químicos que sufre ".

Un planteamiento diferente a los anteriores, es el de Callen (20) quien señala " la termodinámica es el estudio de las consecuencias macroscópicas de miriadas de coordinados atómicos, los cuales, en virtud del promedio estadístico, no aparecen explícitamente en una descripción macroscópica de un sistema".

TABLA II.2.1. PRIMERA LEY,

Autor	Postulada	Planteamiento		Energía interna	Convenio de signos para W	
		Descripción lógica	Inducción histórica		Sistema moderno	Sistema antiguo
Atkins (5)	x	-	-	$\Delta U = Q + W$	x	-
Ureta Barrón (18)	-	-	x	$\Delta E = Q + W$	x	-
Castellan(17)	-	-	x	$\Delta E = Q - W$	-	x
Glasstone(11)	-	-	x	$\Delta E = Q - W$	-	x
Denbigh (12)	-	-	x	$\Delta U = Q + W$	x	-
Manrique (13)	-	-	x	$\Delta U = Q - W$	-	x
Barrow (14)	-	-	x	$\Delta E = Q - W$	-	x
Tinoco (16)	-	x	-	$\Delta E = Q + W$	x	-
Eisenberg (1)	x	-	-	$\Delta E = Q + W$	x	-
Aguirre (10)	-	2	1	$\Delta E = Q - W$	-	x
Gareth (15)	x	-	-	$\Delta U = Q - W$	-	x

Autor	Postulada	Planteamiento		Energía interna	Convenio de signos para W	
		Descripción lógica	Inducción Histórica		Sistema moderno	Sistema antiguo
Whitten(9)	x	-	-	$\Delta U = Q - W$	-	x
Mahan (8)	-	-	x	$\Delta E = Q + W$	x	-
Levine (4)	-	1	2	$\Delta U = Q + W$	x	-
Maron (2)	-	x	-	$\Delta E = Q - W$	-	x



TABLA 11.2.2.

AUTOR	TIPO DE TRABAJO	EXPRESION MATEMATICA
Aguirre (10)	Tensión superficial Trabajo eléctrico	$dW_s = \gamma dG$ $dW_e = E dQ$
Atkins (5)	Tensión superficial Cambio de longitud Trabajo eléctrico	$dW = \gamma d\sigma$ $dW = f dl$ $dW = \phi dQ$
Eisenberg (1)	Elevación en un campo gravitacional. Trabajo eléctrico Trabajo químico Trabajo superficie Trabajo "resorte"	$W = \int mg dh$ $W = \int \Delta\Phi dq$ $W = \int \mu_n dn_n$ $W = \int \gamma dA$ $W = \int \tau dl$
Glasstone (11)	Menciona que hay otros tipos de trabajo como: mecánico, eléctrico, superficial	No las expresa.
Mahan (8)	Trabajo gravitacional	$W = mg \cdot h$
Tinoco (16)	Trabajo para un resorte Trabajo en campo gravitacional Trabajo en un campo eléctrico	$f = k(x - x_0)$ $W = mg (h_2 - h_1)$ $W_e = EIt$

TABLA 11.3.1. SEGUNDA LEY

Autor	Postulada	Planteamiento de segunda Ley Descripción lógica	Desarrollo histórico	Ley Termodinámica estadística	Contempla la ecuación de equilibrio y espontaneidad "a" $\Delta E + TdS - PdV \geq 0$	Deriva G a partir de "a"	Deriva H a partir de "a"
Atkins (5)	-	1	-	2	x	-	-
Ureta Barron (18)	-	x	-	-	x	x	x
Castellan (17)	-	-	1	2	x	x	x
Glasstone (11)	-	1	3	2	x	La denominación F	-
Denbigh (12)	-	1	2	3	x	-	-
Manrique (13)	-	-	x	-	x	-	-
Barrow (14)	-	1	2	3	x	-	-
Tinoco (16)	-	-	1	2	-	-	-
Eisenbergh (1)	2	1	3	4	x	-	-
Aguirre (10)	-	1	2	-	x	-	-
Gareth (15)	x	-	-	-	H-T S 0 "b"	a partir de "b"	no la menciona

Autor	Planteamiento de segunda ley				Contempla la ecuación de equilibrio y espontaneidad "a" $\Delta E + TdS - PdV \geq 0$	Deriva G a partir de "a"	Deriva H a partir de "a"
	postulada	Descripción lógica	Desarrollo histórico	Termodinámica estadística			
Whitten (9)	-	x	-	-	-	-	no la menciona
Mahan (8)	1	-	-	2	-	-	no la menciona
Levine (4)	-	-	1	2	x	x	x
Maron (2)	2	1	3	-	x	-	-

Autor	Planteamiento de la ecuación fundamental de la termodinámica			
	$dE = TdS - PdV$	$dH = TdS + VdP$	$dA = -SdT - PdV$	$dG = -SdT + VdP$
Atkins (5)	x	-	-	x
Ureta Barron (18)	x	x	x	x
Castellan(17)	x	x	x	x
Glasstone(11)	x	x	x	$G = F$

Autor	Planteamiento de la ecuación $dE = TdS - PdV$	de la ecuación $dH = TdS + VdP$	fundamental de la $dA = - SdT - PdV$	termodinámica $dG = - SdT + VdP$
Denbigh(12)	x	x	x	x
Manrique(13)	x	x	x	x
Barrow(14)	x	-	-	-
Tinoco(16)	x	-	-	x
Eisenbergh (1)	x	x	x	x
Aguirre(10)	x	x	x	x
Gareth.(15)	-	-	-	-
Whitten(9)	x	x	x	x
Mahan (8)	-	-	-	-
Levine(4)	x	x	x	x
Maron (2)	x	x	x	x

TABLA 11.4.1. EQUILIBRIO QUÍMICO.

Autor	Antes o después de eq. de fases		A partir de la energía libre de Gibbs:		A partir de la ley de acción masas	Generaliza el equilibrio con $\sum \nu_i \mu_i = 0$	
	antes	después	Únicamente	Considerando grado de avance			
Atkins (5)	-	x	-	x	x	-	x
Irte Barror (10)	-	-	x	-	-	-	-
Castellan (17)	x	-	-	x	x	-	x
Glasstone (11)	-	x	-	-	x	-	x
Donbigh (12)	-	x	-	-	x	-	x
Henrique (13)	x	-	-	x	-	-	-
Barrow (14)	x	-	-	-	x	-	-
Tinoco (16)	x	-	x	-	-	-	-
Eisenbergh (1)	x	-	-	-	x	-	x
Aguirre (10)	-	x	-	x	x	-	x

Autor	Antes o después de eq. de fases		A partir de la energía libre de Gibbs:			A partir de la ley de acción masas	Generaliza el equilibrio con $\sum \nu_i \mu_i = 0$
	antes	después	Únicamente	Considerando grado de avance	Como igualdad de potenciales químicos		
Gareth (15)	-	x	-	-	-	x	-
Whitten (9)	x	-	-	-	-	x	-
Mahan (8)	-	x	-	-	-	-	-
Levine (4)	x	-	-	x	x	-	x
Maron (2) x	-	x	-	-	-	-	-

TABLA 11.5.1.

Autor	Planteamiento de la constante de equilibrio					
	A partir de: gases ideales	otros	Considera $K_p$ como la constante de equilibrio	Distingue entre $K_p, K_a, K_f$ , etc.	Relaciona $K_p$ o $K_a$ con $K_x$	Calcula rendi- mientos a par- tir de $K$ .
Atkins (5)	x	-	x	x	-	-
Ureta Barron (18)	x	-	x	x	x	x
Castellan (17)	x	-	x	x	x	x
Glasstone (11)	-	activi- dad	$K_a$	x	x	x
Denbigh (12)	x	-	$K_f$	x	x	x
Manrique (13)	x	-	x	-	-	-
Barrow (14)	x	-	x	x	-	-
Tinoco (16)	x	-	x	x	-	x
Eisenbergh (1)	x	-	x	-	-	-

Autor	Planteamiento de la constante de equilibrio					Calcula rendimientos a partir de K
	A partir de: gases ideales	de: otros	Considera $K_p$ como la constante de equilibrio	Distingue entre $K_p, K_a, K_f$ , etc.	Relaciona $K_p$ o $K_a$ con $K_x$	
Aguirre (10)	-	acti- vidad	$K_a$	x	-	x
Gareth (15)	-	acti- vidad	-	x	-	x
Whitten (9)	-	conc.	$K_c$	-	x	-
Mahan (8)	x	-	-	x	x	x
Levine (4)	x	-	x	x	x	x
Maron (2)	-	reac. quim.	$K_a$	x	x	-



**C A P I T U L O   I I I**

**PLANTEAMIENTO METODOLOGICO SOBRE LA ENSEÑANZA DE PRIMERA LEY**

**SEGUNDA LEY Y EQUILIBRIO QUIMICO**

## CAPITULO III

### 3.1 INTRODUCCION

Se propone el siguiente planteamiento metodológico para la enseñanza de Primera Ley, Termoquímica, Segunda Ley y Equilibrio químico.

Los objetivos fundamentales del planteamiento son:

- I: Lograr que el estudiante use los elementos esenciales de la termodinámica química (sistema termodinámico, primera ley con aplicación a termoquímica y segunda ley con aplicación a equilibrio químico).
- II: Lograr un mayor grado de abstracción a través de generalizar conceptos por medio de expresiones matemáticas.
- III: Que el estudiante comprenda como se generaron algunos conceptos - como el calor y la entropía.
- IV: Establecer una secuencia lógica inductiva en la enseñanza de los conceptos y las leyes termodinámicas.
- V: Resaltar la importancia de que en los cursos introductorios de la termodinámica química se haga énfasis en el estudio del equilibrio químico por considerarlo el punto de enlace entre esta parte de la fisicoquímica y otras asignaturas de las carreras del área química (por ejemplo química analítica, bioquímica).

Todo curso de iniciación al estudio de la Físico-Química debe partir de su definición y clasificación, así como sus áreas de aplicación.

Por tratarse de un curso de Termodinámica Química, se considera necesario ampliar el concepto de Termodinámica Clásica como:

- A: Parte de la Física Clásica que estudia una faceta del mesocosmos.
- B: La ciencia que estudia los cambios energéticos y la factibilidad de los procesos expresados en la Primera y Segunda Ley como las fundamentales.
- C: Una disciplina que estudia cualquier sistema macroscópico.

Es importante señalar la esencia de la termodinámica como el estudio de la reversibilidad de los procesos o sea los estados de equilibrio. Cuando los puntos anteriores son aplicados a procesos químicos se habla de **TERMODINAMICA QUIMICA**.

Resaltaremos dos de sus intereses: las condiciones iniciales y finales de los procesos (sin importar la ruta para llegar a ellos); la Primera Ley como Termoquímica y balance de energía, y la segunda Ley como equilibrio químico y de fases y balance de entropía.

En los planes de estudio de la FES-Cuautitlán, los temas de termoquímica y equilibrio químico deben abarcarse en los cursos de Fisiocoquímica I (para las carreras de Químico Farmacéutico Biólogo e Ingeniero en Alimentos). Equilibrio de Fases en Fisiocoquímica II (para las mismas carreras). Balance de Energía y Entropía para Procesos en el curso de Termodinámica Química de Ingeniería en Alimentos.

### 3.2 ELEMENTOS GENERALES DE TERMODINAMICA.

Es necesario establecer los conceptos generales que permitan entender los procesos termodinámicos, por lo cual se propone definir: -- SISTEMA TERMODINAMICO, ALREDEDORES y FRONTERA. Analizar las interacciones entre el sistema y los alrededores, lo que nos lleva a plantear la clasificación de sistemas y fronteras. Una vez que se ha establecido el sistema termodinámico, se hace necesario definirlo en base a sus PROPIEDADES O VARIABLES. En este punto se debe hablar de la diferencia entre propiedades intensivas y extensivas (para lo cual se sugiere la tabla 1.1 del Eisenberg y Donald Crothers<sup>(1)</sup> - ver -- apéndice). Aclarando la ventaja de que a partir de pocas propiedades se puede establecer el estado del sistema.

Al relacionar matemáticamente las variables o propiedades del sistema, se obtienen las ecuaciones de estado, las que en general se derivan a partir de las observaciones experimentales.

En la tabla 1.2 del Eisenberg y Donald Crothers<sup>(1)</sup> (Ver apéndice) se proponen algunas de las ecuaciones de estado, con la ventaja de no limitarlas a gases, lo cual se considera importante porque permite ampliar el panorama del estudiante.

Después de las ecuaciones de estado, se tienen las funciones de estado, que son el establecimiento de las primeras mediante funciones matemáticas.

Para finalizar con la exposición de la que se ha llamado "elementos generales de la termodinámica", hay que introducir el término PROCESO, recordando que para su descripción solo es necesario conocer -- las condiciones iniciales y finales del sistema. Como consecuencia, ahora hay que plantear los diferentes tipos de procesos así como las ecuaciones de estado que los caracterizan.

Se cree necesario enfatizar al estudiante que para poder tener una comprensión de los elementos generales de la termodinámica química, es necesario restringir su aplicación al sistema más sencillo que es el de los gases ideales (insistiéndole que el estudio de la termodinámica no se limita a los mismos) ya que el objeto de los cursos iniciales es comprender los elementos generales de esta ciencia. Se propone que la evaluación de esta parte sea conceptual. Algunos ejemplos al respecto, desarrollados en el texto de Eisenberg y Crothers (1), pueden servir como referencia.

### 3.3 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA.

Para el estudio de la Primera Ley se deben establecer los conceptos de calor y trabajo, para lo cual se propone un planteamiento histórico; un ejemplo de esto es el desarrollado por Tisza (21) en el -- primer artículo "Evolución de los Conceptos de la Termodinámica", -- en el que no solo se relata sino se interpreta y sintetiza dentro de una lógica contemporánea. Se considera importante que el alumno tenga claro el proceso de generación de algunos conceptos fundamentales para la termodinámica.

El desarrollo de la exposición anterior conduce al esclarecimiento de los conceptos de calor y trabajo, y de una forma natural, al establecimiento matemático de la Primera Ley:

$$\Delta E = Q + W$$

Es evidente que hay que especificar las razones de la variación del signo de W de expansión y compresión, para lo cual se propone hacerlo como lo hace Mahan ( 8 ), en el capítulo 8, "Termodinámica", --

pag. 307. Se propone enunciar otros tipos de trabajo tal como lo hace Eisenberg (1) (Ver apéndice) en su tabla 1-3 de la pag. 17.

Para mejor entendimiento de la Primera Ley, es importante que ésta sea enunciada y planteada matemáticamente para así lograr un mayor grado de abstracción. Asimismo debe establecerse la naturaleza de la energía interna y su relación con el microcosmos.

En esta parte se proponen ejercicios de cálculos numéricos con la -- Primera Ley aplicada fundamentalmente a gases ideales y ampliando a gases reales, en procesos: isotérmicos, adiabáticos, isocóricos e isobaricos; así como para ciclos. Para realizar estos es necesario ampliar el concepto de capacidad calorífica (que debió haberse mencionado al hacer el desarrollo histórico sobre el calor). Así pues, surge la necesidad y conveniencia de una nueva propiedad de estado "H" como una energía total o ENTALPIA.

Por otro lado, en los procesos donde existe cambio de fase, es necesario introducir el concepto de calor latente, de fundamental importancia.

Ver problemas I y II del capítulo siguiente.

### 3.4 TERMOQUIMICA.

Para el tratamiento de este tema, no se hacen sugerencias en --- cuanto a su metodología de enseñanza. Se propone un plantea----- miento igual al de la mayoría de los textos, donde se ve a la termoquímica como el estudio de los cambios energéticos en las reacciones químicas: introducir el concepto de calor de reacción y las técnicas de medición de los mismos (calorimetría), el concepto de entalpía de -- formación y sus estados de referencia, ley de Hess, calores de reacción a otras temperaturas y por último ejercicios de cálculos numéricos donde se apliquen estos conceptos.

Lo que es importante aclarar al alumno es que esta parte es por la - que esencialmente la Primera Ley adquiere su carácter físico-químico y que como profesionales de la química una de las de mayor interés. Se refiere el problema III del capítulo IV.

### 3.5 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA.

Para el estudio de la Segunda ley, de la que se desprende uno de los conceptos con mayor grado de dificultad, se propone lo siguiente:

- I: Empezar con una "introducción lógica" a partir de la definición de procesos espontáneos y no espontáneos, de donde surge la necesidad de la Segunda Ley como indicador de la direccionalidad de -- estos procesos.
- II: Postular la propiedad de estado ENTROPIA "S". Se debe enfatizar en su carácter abstracto, no intuitivo y compararlo con la energía interna, como un ejemplo de concepto intuitivo y transparente.
- III: Dar la interpretación microscópica (molecular) sencilla y descriptiva. Esta nos debe permitir relacionar S con el grado de orden o desorden.
- IV: Establecer matemáticamente la Segunda Ley:  $\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$  rev.

y su importancia para describir si el proceso es reversible o -- irreversible, según sea igualdad o desigualdad respectivamente, - en la expresión matemática.

- V: Aclarar que aunque la termodinámica se restringe al estudio de - los procesos reversibles o en equilibrio, esta ley da los elementos para saber cómo los procesos reales (irreversibles) se encuentran con referencia al estado de equilibrio. Esto por ejemplo, en el cálculo de eficiencias de equipo, permite saber que - tan lejos se está de la mayor, la cual está dada por el análisis reversible; y así se deriva uno de los elementos para el mejoramiento en el diseño.

Se proponen ejercicios de cálculos numéricos de Segunda Ley, fundamentalmente con el modelo de gas ideal, abarcando:

- A: Diferentes procesos termodinámicos.
- B: Ciclo de Carnot, mencionando el origen histórico de S y la importancia del ciclo como base de los cálculos de los procesos de generación de energía y refrigeración. Este punto es importante ya que aproxima la teoría y la práctica de tal manera que el -- estudiante comprenda la importancia del estudio de la Termodinámica

mica Química.

C:  $\Delta S$  de reacción.

### 3.6 CRITERIOS DE ESPONTANEIDAD Y DE EQUILIBRIO

La expresión matemática para la Segunda Ley:

$$\Delta S_T = (\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{air}}) \geq 0$$

nos permite tener un "criterio general de equilibrio y espontaneidad". Sin embargo, la dificultad de calcular el cambio de entropía en los alrededores, nos conduce a buscar otros criterios de acuerdo al tipo de proceso que se efectúe.

Para lograr lo anterior, se propone plantear la combinación de Primera y Segunda Ley para establecer la condición general de equilibrio y espontaneidad a partir de propiedades del sistema que sí son susceptibles de calcularse:

$$-dE + TdS - PdV - dU \geq 0$$

donde  $dU$  es el término que incluye otros tipos de trabajo diferente a  $PdV$ .

En procesos a temperatura y presión constantes, y temperatura y volumen constantes, se pueden obtener las expresiones matemáticas para la energía libre de Gibbs "G" y de Helmholtz "A" respectivamente.

Este punto hace necesario explicar el significado de estos dos conceptos nuevos; sobre todo, como expresiones de máxima energía aprovechable, una vez eliminado el factor entrópico  $TdS$  y máxima para procesos reversibles.

Asimismo, se propone sistematizar, con todos los potenciales termodinámicos, los criterios de equilibrio y espontaneidad, como se muestra en la siguiente tabla:

ECUACION	VARIABLES	CONDICION DE EQUILIBRIO
$dE = TdS - PdV$	$E(S,V)$	a S y V cte $\Delta E=0$
$dH = TdS + dP$	$H(S,P)$	a S y P cte $\Delta H=0$
$dA = -Sdt - pdV$	$A(T,V)$	a T y V cte $\Delta A=0$
$dG = -Sdt + Vdp$	$G(T,P)$	a T y P cte $\Delta G=0$

Aquí se considera importante señalar al estudiante el hecho de que - de ahora en adelante el criterio de equilibrio y espontaneidad sea - visto a partir de  $\Delta G$ , es porque las condiciones P y T constantes, - son las que con mayor frecuencia se presentan, no porque las otras -- condiciones de equilibrio carezcan de importancia.

Posteriormente, se propone definir el POTENCIAL QUIMICO ( $\mu$ ) para un sistema de un componente a partir de la expresión  $dG = VdP - SdT$  y de la ecuación del gas ideal para llegar a:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P$$

Continuar ampliando esta expresión a mezclas ideales:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x_j$$

y finalmente hacer ver la conveniencia de generalizar esta expresión para sistemas reales:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_j$$

donde a es actividad. En el caso de gases reales se tiene:

$$a = f = \text{Fugacidad}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f_j$$

Se realizarán los respectivos ejercicios de cálculos numéricos para - G y  $\mu$  incluyendo reacciones químicas.

Como ejemplos se proponen los problemas IV, V y VI del próximo capítulo.

### 3.7 EQUILIBRIO QUIMICO

Como se sabe, en el equilibrio químico intervienen mezclas de componentes, por lo que se hace necesario redefinir la energía libre de Gibbs en función del número de componentes:

$$G = G(P, T, [n_j])$$

donde, si se obtiene la diferencial:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \{n_j\}} dP + \left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \{n_j\}} dT + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_j$$

por lo tanto:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$



Así pues se propone generalizar la expresión del potencial químico como:

$$\begin{aligned}\mu &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T, n_{j \neq i}} \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V, n_{j \neq i}}\end{aligned}$$

En esta parte del equilibrio químico se buscará desarrollar aun más el grado de abstracción; ésto implica redefinir ampliando los conceptos de G, A, H, E y  $\mu$ .

Ahora bien, si se parte de:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Por otro lado, se sabe que en el equilibrio  $dG = 0$ , así,

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

Si se aplican, estos conceptos a una reacción química de la forma



se introduce el grado de avance  $\xi$  para relacionar  $dn_A$ ,  $dn_B$ ,  $dn_C$  y  $dn_D$  se llega a la CONDICION GENERAL DE EQUILIBRIO QUIMICO:

$$\left( \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \right)_{eq}$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de la reacción y es positivo ( $> 0$ ) para productos y negativo ( $< 0$ ) para reactivos.

Es importante generalizar la aplicación de la ecuación anterior con la expresión mas general para  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

Combinando las dos últimas ecuaciones y aplicándolas a una reacción química se tiene:

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$

donde  $K_a = \prod a_i^{\nu_i}$

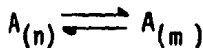
Se propone sintetizar las diferentes expresiones de la constante de equilibrio a través de la siguiente tabla:

CASO	EXPRESION PARA $\mu_i$	EXPRESION PARA K
gases ideales	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$	$K = \frac{p_C p_D}{p_A p_B} = \prod_i p_i^{\nu_i}$
gases reales	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i$	$K = \frac{f_C f_D}{f_A f_B} = \prod_i f_i^{\nu_i}$
Líquidos ideales	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln [i]$	$K = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \prod_i [i]^{\nu_i}$
Líquidos y/o sólidos reales	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$	$K = \frac{a_D a_D}{a_A a_B} = \prod_i a_i^{\nu_i}$

donde los valores de  $p_i$ ,  $f_i$ ,  $x_i$  y/o  $a_i$  son los del estado de equilibrio.

En este momento se propone relacionar  $K_p$  en  $K_x$  como lo hace Ureta Barrón (18) o Levine (4) para analizar la dependencia del equilibrio con respecto a la temperatura, presión y composición así como para el cálculo de rendimiento (Esto último es desarrollado en el problema IX del próximo capítulo). Además, se debe analizar la dependencia de la constante de equilibrio con respecto a la presión y a la temperatura. Otros ejemplos a desarrollar son los que se sugieren en los -- problemas VII y VIII del Problemario.

El equilibrio de fases se puede plantear como una derivación del tratamiento para equilibrio químico de la forma:



Una conclusión importante de este capítulo para el estudiante, debe ser que los equilibrios químicos y de fases resultan de la igualdad de -- los potenciales químicos. Se considera que si este principio de igualdad en los equilibrios químicos queda claro, el futuro estudio de las demás asignaturas de termodinámica Química o relacionados con éstas -- será más fácil.

El texto que mas se aproxima a este planteamiento es el de Fisico-química de Levine ( 4). Sin embargo, se considera que se han esbozado elementos de análisis diferentes, que según nosotros, buscan un mayor acercamiento con el nivel de los alumnos de nuestra Facultad. De ahí que se podría pensar, a partir de este guión, en elaborar un texto con estas características.

**CAPITULO IV**

**PROBLEMARIO DIDACTICO**

## CAPITULO IV.

### 4.1 INTRODUCCION.

En este capítulo se incluye una colección de problemas que se consideran representativos de los temas que se han tratado en los capítulos anteriores. Los temas que se abordan son:

- 1: Primera ley.
- 2: Termoquímica.
- 3: Segunda ley con especial interés en ciclos donde se integran - conceptos de primera y segunda ley.
- 4: Equilibrio químico con dos puntos de vista: cálculo de constante de equilibrio ( $K_p$ ) a diferentes temperaturas,  $\Delta G$  de reacción y cálculo de rendimientos.

Los problemas no intentan ser una serie única, sino una colección que permita al estudiante introducirse en la resolución de problemas - de termodinámica química. Su objetivo es formar parte de una aplicación y refuerzo "práctico" de los temas que han sido tratados en teoría, mediante lo que se propone como una metodología de resolución que tiene la siguiente estructura :

- A: Objetivo.
- B: Enunciado.
- C: Cálculos matemáticos ( colocados en el lado izquierdo de cada problema ).
- D: Explicación de refuerzo teórico ( lado derecho ).

PROBLEMAS I PRIMERA LEY

OBJETIVO GENERAL

Introducir al alumno a los cálculos elementales de primera ley, utilizando el sistema mas simple: gas ideal.

OBJETIVO PROBLEMA I-A

Ejercitar los cálculos de primera ley con una compresión adiabática reversible.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Una mol de gas ideal monoatómico se comprime adiabática y reversiblemente desde 10 l, a 25°C, hasta -- 1 l.

Calcule Q, W, ΔH y ΔE.

CALCULO DE T<sub>2</sub>

$$(T_2)^{3/2} = (298.15^\circ\text{K})^{3/2} (10)$$

$$\frac{3}{2} \text{Log } T_2 = \frac{3}{2} \text{Log } (298.15^\circ\text{K}) + \text{Log } (10)$$

$$\text{Log } T_2 = 3.140 \quad T_2 = 1383^\circ\text{K}$$

La variación de la energía interna y la entalpia dependen de la diferencia de temperaturas, por lo que previamente se calculo T<sub>2</sub>. En un proceso adiabático se utiliza la siguiente relación.

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$$

donde  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Para un gas monoatómico  $C_p = \frac{5}{2} R$  y  $C_v = \frac{3}{2} R$

CALCULO DE Q, W, ΔE y ΔH.

$$Q = 0$$

En un proceso adiabático no hay intercambio de calor entre el sistema y los alrededores.

$$\Delta E = C_V \Delta T$$

$$\Delta E = \frac{3}{2} (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}) (1383^\circ\text{K} - 298^\circ\text{K})$$

$$\Delta E = 3233.84 \text{ Cal.}$$

$$W = -\Delta E = -3233.84 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$$\Delta H = \frac{5}{2} (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}) (1383^\circ\text{K} - 298^\circ\text{K})$$

$$\Delta H = 5389.738 \text{ Cal.}$$

Se toma la conversión  $\Delta E = Q - W$  y  $W = \int p dv$ , así pues, por la primera ley se sabe que  $W = Q - \Delta E$  resultando para un proceso adiabático  $W = -\Delta E$

Las fórmulas generales para  $dE$  y  $dH$  son:

$$dE = \int C_V dT \quad \text{y} \quad dH = \int C_p dT$$

si se considera que en el rango de temperaturas analizado  $C_V$  y  $C_p$  son constantes se tiene

$$\Delta E = C_V \Delta T$$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

#### OBJETIVO PROBLEMA I-B

Ejercitar los cálculos de primera ley con una expansión isabárica reversible.

#### ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Un mol de gas ideal diatómico a  $27^\circ\text{C}$  se expande isobárica y reversiblemente desde 1 l. hasta 20 l. a  $-30^\circ\text{C}$ . Calcular  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta E$ .

#### CALCULO DE $P_1$

$$P_1 = \frac{R \cdot T}{V} = \frac{(0.082 \frac{\text{l-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}}) (300.15^\circ\text{K})}{1 \text{ l.}}$$

$$P_1 = 24.61 \text{ Atm.}$$

Es necesario conocer la presión de oposición del sistema para lo cual se utiliza la ecuación para gases ideales.

$$PV = RT$$

Para el cálculo del trabajo en una expansión o compresión se parte de la siguiente ecuación.

$$W = \int_{V_1}^V P_{op} dV$$

CALCULO DE W y H

$$W = + P \Delta V$$

$$W = +24.61 \text{ atm} (20 \text{ l.} - 1 \text{ l.})$$

$$W = +467.59 \text{ lT-atm} \times \frac{24.2 \text{ cal}}{1 \text{ lT-atm}}$$

$$W = 11315.67 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H = C_p (T - T_1)$$

$$\Delta H = \frac{7}{2} (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) (303.15^\circ\text{K} - 300.15^\circ\text{K})$$

$$\Delta H = 20.86 \text{ Cal}$$

En procesos isobáricos, la presión de oposición es constante y por lo tanto sale de la integral

$$W = P_o p \int_{V_1}^{V_2} dv$$

resolviendo la integral obtenemos:

$$W = P_o p \Delta V$$

Como se explicó en el inciso anterior  $\Delta H = C_p \Delta T$

OBJETIVO PROBLEMA I-C

Ejercitar los cálculos de primera ley con una expansión isotérmica.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Un mol de gas ideal a  $27^\circ\text{C}$  se expande isotérmicamente y reversiblemente desde 15 hasta 50 lts. Calcular W, Q,  $\Delta E$  y  $\Delta H$ .

CALCULO DE  $\Delta H$  y  $\Delta E$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta E = 0$$

Como se mencionó en el problema I-A la variación de  $\Delta E$  y  $\Delta H$  solo dependen de la temperatura; para un proceso isotérmico donde la temperatura es constante o no existe cambio tanto en la energía interna como en la entalpia.



$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) (300.15 \cdot \text{K}) \ln \frac{50 \text{ l.}}{15 \text{ l.}}$$

$$W = 718.05 \text{ Cal}$$

$$W = - 718.05 \text{ cal.}$$

El trabajo en una expansión ó compresión está definida por la siguiente expresión

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{op}} dV \quad \text{--- (1)}$$

$$\text{donde } P_{\text{op}} = \frac{RT}{V} \quad \text{--- (2)}$$

como se tiene un proceso reversible, la presión de oposición es la del sistema por lo que se pueda sustituir (2) en (1)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV$$

$$W = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

resolviendo la integral

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

PROBLEMA II PRIMERA LEY

OBJETIVO

Combinar los cálculos de primera ley para un gas ideal, para un proceso isotérmico reversible e irreversible.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Un mol de gas ideal monoatómico inicialmente a 25°C, se expande desde 10 l. a 20 l. Calcule: W, Q, ΔE y ΔH, para cuando el proceso ocurre:

- Isotérmica y reversiblemente
- Isotérmica e irreversiblemente contra una presión de oposición de 1 atm.

CALCULO DE T<sub>2</sub>

$$T_2 = \left( \frac{10 \text{ l}}{20 \text{ l}} \right)^{(1.6667-1)} 298^\circ\text{K}$$

$$\gamma = \frac{4.9675}{2.9805} = 1.667$$

$$T_2 = 187.73^\circ\text{K}$$

Para el cálculo de T<sub>2</sub> se utiliza la siguiente relación

$$\left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

donde  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Para un gas ideal monoatómico

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

CALCULOS POR PROCESO

PROCESO (a)

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 0$$

La energía interna así como la entalpía de los gases ideales es solo función de la temperatura; el mantener constante la temperatura significa constancia en E y H.

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (0.082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) (298.15^\circ\text{K}) \ln \frac{20 \text{ l}}{10 \text{ l}}$$

$$W = 16.946 \text{ l} \cdot \text{atm} \times \frac{24.2 \text{ cal}}{1 \text{ l} \cdot \text{atm}}$$

$$W = 410.10 \text{ cal}$$

Se parte de la ecuación

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV \quad \text{--- (1)}$$

para gases ideales la presión del sistema es

$$P = n \frac{RT}{V} \quad \text{--- (2)}$$

Como se tiene un proceso reversible la presión de oposición es la del sistema, por lo que se puede sustituir (2) en (1)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT dV}{V}$$

$$W = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

resolviendo la integral se tiene

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = W$$

$$Q = 410.10 \text{ cal.}$$

Para un proceso isotérmico en gases ideales tanto el calor como el trabajo quedan descritos por la siguiente ecuación

$$+ Q=W= \int_{V_1}^{V_f} PdV$$

De esta ecuación se observa que el trabajo realizado a expensas del calor absorbido ó cualquier calor obtenido procederá del trabajo hecho sobre el sistema.

PROCESO (b)

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 0$$

Los valores de  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  son los mismos tanto para un proceso reversible como una irreversible puesto que son función de estado.

$$W = P \Delta V$$

$$W=10 \text{ atm} (20 \text{ l} - 10 \text{ l})$$

$$W=10 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot x \frac{24.2 \text{ cal}}{1 \text{ atm} \cdot \text{l}}$$

$$W= 242 \text{ cal}$$

Para el cálculo del trabajo irreversible se parte de la ecuación

$$W = \int_{V_1}^{V_f} P_0 dV$$

Como para un proceso irreversible la presión de --apocisión es constante éste termino se saca del signo integral

$$W = P_{op} \int_{V_1}^{V_f} dV$$

resolviendo la integral tenemos

$$W = P_{op} \Delta V$$

$$Q = + W$$

$$Q = + 242 \text{ cal.}$$

Al igual que en el inciso anterior el trabajo realizado para éste tipo de proceso es a expensas del calor absorbido.

PROBLEMA III TERMOQUIMICA

---

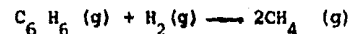
OBJETIVO

Aplicar la primera ley a un proceso químico.

---

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Calcular el calor de reacción, a 1 atm, de



a) a 298°K

b) a 1000°K

Si los calores molares a 1 atm. son

$$C_p (\text{C}_2\text{H}_6) = 4.494 = 182.259 \times 10^{-3} T - 7.486 \times 10^{-5} T^2 \quad \frac{\text{J}}{\text{grado mol}}$$

$$C_p (\text{CH}_4) = 17.452 + 60.460 \times 10^{-3} T + 0.112 \times 10^{-5} T^2 \quad \frac{\text{J}}{\text{grado mol}}$$

$$C_p (\text{H}_2) = 29.050 - 0.837 \times 10^{-3} T + 0.201 \times 10^{-5} T^2 \quad \frac{\text{J}}{\text{grado mol}}$$

y los calores de formación estandar son:

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = - 84.67 \text{ KJ} / \text{mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = - 74,85 \text{ KJ} / \text{mol}$$

---

a) CALCULO DEL CALOR DE REACCION A 298°K

a) El cálculo de los calores de reacción está dado por

$$\Delta H_{R(298)} = 2 \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) - \Delta H_f^\circ (\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2) = 0$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ = 2(-74.85) - (-84.67) - 0$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ = -65.03 \text{ K / mol}$$

b) CALCULO DEL CALOR DE REACCION A 1000°K

$$\Delta C_p = 2 C_p(\text{CH}_4) - C_p(\text{C}_2\text{H}_6) - C_p(\text{H}_2)$$

$$\Delta C_p = 2(17.452 + 60.460 \times 10^{-3} T + 0.112 \times 10^{-5} T^2)$$

$$- (4.494 + 182.259 \times 10^{-3} T - 7.486 \times 10^{-5} T^2)$$

$$- (29.050 - 0.837 \times 10^{-3} T + 0.201 \times 10^{-5} T^2)$$

$$= 1.36 - 60.502 \times 10^{-3} T + 7.509 \times 10^{-5} T^2$$

$$\Delta H_{1000}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1000} (1.36 - 60.502 \times 10^{-3} T + 7.509 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$= \Delta H_{298}^\circ + (1.36 \Delta T - 60.502 \times 10^{-3} (T_f^2 - T_i^2) + 7.509 \times 10^{-5} (T_f^3 - T_i^3))$$

$$= -65.03 + (1.36 \times 702 - 60.502 \times 10^{-3} \frac{(1000^2 - 298^2)}{2} + 7.509 \times 10^{-5} \frac{(1000^3 - 298^3)}{3})$$

$$\Delta H_{1000} = -2307.28$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ prod} - \Delta H_f^\circ \text{ reac}$$

Los datos reportados de los calores de formación -- ( $\Delta H_f^\circ$ ) son a 298°K y por convención los calores de -- formación de los elementos en su estado natural a -- 298°K y 1 atm es CERO

Para el cálculo del calor de reacción a otra temperatura se toma en cuenta que

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (1)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (2)$$

donde el operador significa diferencia entre el estado inicial y el final.

La ecuación (2) se conoce como la ecuación de -- Kirchhof y se puede poner en forma diferencial.

$$d \Delta H = \Delta C_p dT, \text{ que}$$

$$\text{integrada entre } T \text{ y } T_0 \text{ da } H_T - H_{T_0} = \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

Si el intervalo de temperatura es pequeño, se considera que  $C_p$  es constante; en caso contrario, hay que tener en cuenta la dependencia de  $C_p$  con  $T$ , la cual se da como dato para cada componente.

$$\Delta C_p = C_p(\text{prod}) - C_p(\text{reac})$$

PROBLEMA IV PRIMERA Y SEGUNDA LEY

OBJETIVO

Ejercitar los cálculos de primera ley y segunda ley para gases reales.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un mol de gas que sigue la ecuación de van der Waals a 27°C se expande isotérmica y reversiblemente de 20 hasta 40 l. los valores de las constantes son  $a = 1.36 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2}$   $b = 0.0318 \text{ l-mol}^{-1}$ . Calcúlese  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta E$  y  $\Delta S$ .

CALCULO DE TRABAJO

$$W = RT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1}$$

$$W = (0.082 \frac{\text{l-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}}) (300.15^\circ\text{K})$$

$$\ln \frac{\frac{40 \text{ mol}}{\text{l}} - 0.0318 \frac{\text{l}}{\text{mol}}}{\frac{20 \text{ mol}}{\text{l}} - 0.0318 \frac{\text{l}}{\text{mol}}} + \frac{1.36 \frac{\text{l}^2\text{-atm}}{\text{mol}}}{40 \text{ l/mol}}$$

$$- \frac{1.36 \text{ l}^2 \text{ atm}}{20 \text{ l/mol}}$$

$$W = 17.0455 \text{ l-atm} \times \frac{24.2 \text{ cal}}{1 \text{ l} - \text{atm}}$$

El trabajo en una expansión ó compresión reversible está determinado por la siguiente ecuación

$$W = \int P \, dv \quad - (1)$$

Utilizando la ecuación de vanderWaals para la determinación de la presión

$$P = \frac{R \cdot T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2} \quad - (2)$$

Sustituyendo (2) en (1) obtenemos

$$W = \int_{v_1}^{v_2} \left( \frac{R \cdot T}{\bar{v} - b} \right) - \frac{a}{\bar{v}^2} \, dV$$



$$W = 412.5 \text{ cal}$$

#### CALCULO DE ENERGIA INTERNA

$$\Delta E = a \left[ \frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}_2} \right]$$

$$\Delta E = 1.36 \frac{\text{atm}}{\text{mol}^2} \left[ \frac{1}{20 \text{ l/mol}} - \frac{1}{40 \text{ l/mol}} \right]$$

ordenando la integral tenemos

$$W = RT \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}-b} - a \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}^2}$$

resolviendo

$$W = RT \ln (\bar{V}-b) \Big|_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} - a \left( \frac{-1}{\bar{V}} \right) \Big|_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2}$$

$$W = RT \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} + \frac{a}{\bar{V}_2} - \frac{a}{\bar{V}_1} \quad (3)$$

Para el cálculo de  $\Delta E$  se parte de la ecuación fundamental

$$dE = Tds - PdV \quad (4)$$

Si las variaciones E, S y V se realizan a temp. etc.

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad (5)$$

Esta es una función de estado que relaciona la presión como funciones de T y V.

$$\Delta E = 0.034 \frac{\text{f.-atm}}{\text{mol}} \times \frac{24.2 \text{ cal}}{1 \text{ f.-atm}}$$

$$\Delta E = 0.822 \text{ cal.}$$

Se sabe, por relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{--- (5)}$$

Sustituyendo 6 en 5 y reordenando la ecuación

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - P \quad \text{--- (7)}$$

Para un gas ideal  $P = \frac{RT}{\bar{v}}$ , así que  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\bar{v}}$  y susti

tuyendo en la ecuación 7 tenemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{\bar{v}} - P = P - P = 0$$

(para gases ideales)

Para gases reales la presión se define por la ecuación de van der Waals

$$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

Entonces

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\bar{v}-b} \quad \text{--- (8)}$$

Sustituye ec. 7 en 6

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{TR}{\bar{V}-b} - P \quad \text{--- (9)}$$

Sustituyendo en esta ecuación la ecuación de van der Waals para la presión obtenemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{RT}{\bar{V}-b} + \frac{a}{\bar{V}^2} \quad \text{--- (10)}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad \text{--- (11)}$$

$$dE = \frac{a}{V^2} dV$$

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = \Delta E = a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2}$$

resolviendo la integral obtenemos:

$$\Delta E = a \left[ \frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}_2} \right] \quad \text{--- (12)}$$

CALCULO DE CALOR

$$Q = \Delta E + W$$

$$Q = 0.8228 \text{ Cal.} + 412.5 \text{ cal}$$

$$Q = 413.3228 \text{ cal}$$

CALCULO DE ENTALPIA

$$\Delta H = RT_b \left( \frac{1}{\bar{v}_2 - b} - \frac{1}{\bar{v}_1 - b} \right) + 2a \left( \frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}_2} \right)$$

$$\Delta H = (0.082 \frac{\text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) (300.15 \text{ K}) (0.0318 \text{ mol})$$

$$\frac{1}{40 \text{ l} - 0.0318 \text{ mol}} - \frac{1}{20 \text{ l} - 0.0318 \text{ mol}}$$

$$+ 2 (1.36 \frac{\text{atm} \cdot \text{mol}^2}{\text{mol}}) \left( \frac{1}{20 \text{ l}} - \frac{1}{40 \text{ l}} \right)$$

$$\Delta H = 0.0483 \text{ l-atm} \times \frac{24.2 \text{ cal}}{1 \text{ l-atm}}$$

$$\Delta H = 1.17 \text{ cal}$$

Del primer principio de la termodinámica se obtiene que

$$\Delta E = Q - W$$

donde  $Q = \Delta E + W$

CALCULO DE  $\Delta H$

$$H = E + P\bar{V}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(P\bar{V})$$

Para calcular  $\Delta(P\bar{V})$  se utiliza la ecuación de van der Waals

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

multiplicando cada término por  $\bar{v}$  obtenemos

$$P\bar{v} = \frac{RT\bar{v}}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}}$$

$$\Delta(PV) = RT \left( \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_2 - b} - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_1 - b} \right) - \frac{a}{\bar{v}_2} + \frac{a}{\bar{v}_1}$$

Podemos simplificar de la siguiente manera

$$\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_2 - b} - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_1 - b} = \frac{\bar{v}_2 (\bar{v}_1 - b) - \bar{v}_1 (\bar{v}_2 - b)}{(\bar{v}_2 - b) (\bar{v}_1 - b)}$$

$$= \frac{-b(V_2 - V_1)}{(V_2 - b)(V_1 - b)}$$

$$= \frac{-b[(V_2 - b) - (V_1 - b)]}{(V_2 - b)(V_1 - b)}$$

$$= \frac{b}{V_2 - b} - \frac{b}{V_1 - b}$$

$$\Delta(PV) = RTb \left( \frac{1}{V_2 - b} - \frac{1}{V_1 - b} \right) \quad \text{--- (13)}$$

$$\Delta \bar{H} = \Delta \bar{E} + \Delta(P\bar{V}) \quad \text{--- (14)}$$

Sustituyendo las ecuaciones 12 y 13 en 14 obtenemos:

$$\Delta H = RTb \left( \frac{1}{\bar{V}_2 - b} - \frac{1}{\bar{V}_1 - b} \right) + a \left( \frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}_2} \right)$$

CALCULO DE ENTROPIA

$$\Delta S = R \ln \frac{\bar{v}_2 - b}{\bar{v}_1 - b}$$

$$\Delta S = (0.082 \frac{\text{atm}}{\text{mol}^\circ\text{k}}) \ln \frac{40 \frac{\text{atm}}{\text{mol}} - 1}{20 \frac{\text{atm}}{\text{mol}} - 1}$$

$$\Delta S = 0.0569 \frac{\text{atm}}{\text{mol}^\circ\text{k}} \times \frac{24.2 \text{ cal}}{2 \frac{\text{atm}}{\text{mol}}}$$

$$\Delta S = 1.377 \text{ cal/mol}^\circ\text{k}$$

Para el cálculo de  $\Delta S$  se parte de la ecuación (5)

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

despejando a  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  obtenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \quad \text{-- (15)}$$

De ecuación (11) tenemos que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{\bar{v}^2}$$

Sustituyendo ec. (11) en (12)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{T\bar{v}^2} + \frac{P}{T} \quad \text{-- (16)}$$

Sustituyendo en (16) la ecuación de van der Waals para la presión obtenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{T\bar{v}^2} + \frac{R}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T\bar{v}^2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{\bar{V}-b}$$

$$dS = \frac{R}{\bar{V}-b} dV$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \Delta S = R \int_{\bar{V}_f}^{\bar{V}_2} \frac{dV}{\bar{V}-b}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b}$$

## PROBLEMA V CICLO DE CARNOT

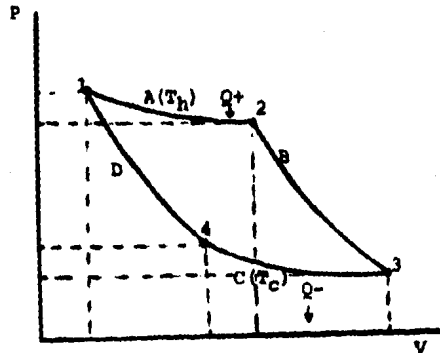
### OBJETIVO

Integrar los cálculos derivados de la primera y segunda ley en el ciclo de Carnot, base de los ciclos Térmicos de generación de energía o de enfriamiento.

### ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Considere una máquina reversible de Carnot que funciona entre  $200^{\circ}\text{K}$  y  $300^{\circ}\text{K}$  con una mol de gas ideal - monoatómico. Si  $V_1 = 20 \text{ l.}$  y  $V_2 = 40 \text{ l.}$  Calcule para cada etapa  $\Delta T$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta P$ ,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  y  $\Delta A$  y la eficiencia del ciclo.

### INTRODUCCION

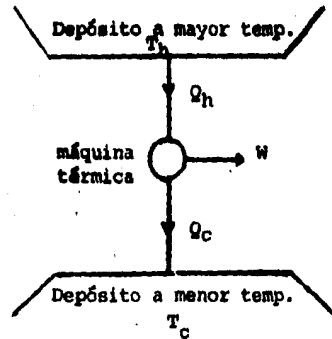


Una máquina de Carnot es una máquina de calor idealizada que sigue el proceso indicado en la figura que se muestra; este ciclo consta de cuatro pasos: (A) Una expansión isotérmica reversible desde  $V_1$  hasta  $V_2$  a  $T_h$ . - - (B) Una expansión adiabática reversible desde  $V_2$  hasta  $V_3$  con un cambio de temperatura de  $T_h$  a  $T_c$ . - - - (C) Una compresión isotérmica reversible desde  $V_3$  hasta  $V_4$  a  $T_c$  y (D) Una compresión adiabática reversible desde  $V_4$  hasta  $V_1$  y con un cambio de temperatura de  $T_c$  a  $T_h$ .

Los componentes de una máquina de Carnot son: una fuente de calor a alta temperatura que puede ser un horno mantenido a altas temperaturas mediante la combustión de combustibles fósiles. El segundo componente es una máquina térmica, la cual puede ser una turbina que cumple la función de expandir el fluido y producir trabajo y una bomba que cumple la función de comprimir el fluido. El tercer componente es un sumidero para la descarga de calor residual que generalmente es nuestro



Diagrama P-V ciclo de Carnot



ambiente: lagos, ríos y océanos; en otros casos son - condensadores utilizando agua como medio de enfriamiento.

Se puede invertir una máquina térmica, esto es, hacerla funcionar como bomba térmica o refrigerador. La única diferencia es que se cambian las direcciones de transferencia de calor y se necesita trabajo en lugar de realizarlo.

CALCULO DE VOLUMENES Y PRESIONES

Cálculo de  $v_3$  y  $v_4$

$$T_h \frac{C_v/R}{v_2} = T_c \frac{C_v/R}{v_3}$$

$$v_3 = v_2 \left( \frac{T_h}{T_c} \right)^{C_v/R}$$

3/2

$$v_3 = 40 \text{ l.} \cdot \frac{300^\circ\text{k}}{200^\circ\text{k}}$$

$$v_3 = 73.484 \text{ l.}$$

La relación existente entre el volumen y la temperatura de un gas ideal en una compresión o expansión adiabática reversible es:

$$\frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{v_i}{v_f} \right)^{\gamma - 1} = \left( \frac{v_i}{v_f} \right)^{R/C_v}$$

De esta relación y con los datos conocidos se obtiene  $v_3$  y  $v_4$ .

$$v_4 = v_1 \left( \frac{T_h}{T_c} \right)^{C_v/R}$$

$$v_4 = 20 \text{ l} \left( \frac{300^\circ\text{K}}{200^\circ\text{K}} \right)^{3/2}$$

$$v_4 = 36.74 \text{ l.}$$

Cálculo de las presiones

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

$$P_1 = (0.082 \frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) (300^\circ\text{K}) / (20 \text{ l})$$

$$= 1.23 \text{ atm.}$$

$$P_2 = (0.082 \frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) (300^\circ\text{K}) / (40 \text{ l})$$

$$= 0.615 \text{ atm.}$$

$$P_3 = (0.082 \frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) (200^\circ\text{K}) / (73.4 \text{ l})$$

$$= 0.223 \text{ atm.}$$

$$P_4 = (0.082 \frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) (200^\circ\text{K}) / (36.7 \text{ l})$$

$$= 0.44 \text{ atm.}$$

Con la relación del gas ideal se podrán calcular las presiones para cada punto.

Los datos se resumen en la tabla 1.

## RESUMEN DE DATOS

TABLA 1

Punto	P (atm)	T (°K)	V (l.)
1	1.23	300	20
2	0.615	300	40
3	0.223	200	73.48
4	0.44	200	36.74

CALCULOS POR PROCESOSProceso "A". Dilatación Ositérmica

$$\begin{aligned}\Delta T &= 0 \\ \Delta E &= 0 \\ \Delta H &= 0\end{aligned}$$

La energía interna así como la entalpía de los gases -- ideales son función únicamente de la temperatura como -- lo muestran las siguientes ecuaciones.

$$\Delta E = \int C_V dT \quad \Delta H = \int C_p dT$$

El mantener constante la temperatura significa constancia en H y E de aquí que  $\Delta H=0$  y  $\Delta E=0$

$$W = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$W = (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) (300 \text{K}) \ln \frac{40 \text{ l}}{20 \text{ l}}$$

$$W = + 413.39 \text{ cal}$$

$$q = + 413.39 \text{ cal.}$$

$$\Delta V = V_f - V_i = 40 \text{ l.} - 20 \text{ l.} = 20 \text{ l}$$

$$\Delta P = P_f - P_i = 0.615 \text{ atm} - 1.23 \text{ atm} = -0.615 \text{ atm}$$

$$\Delta S = R \ln V_2 / V_1$$

Se partira de  $\Delta E = q - w$

El calor y el trabajo queda descrito para un cambio -- isotérmico en los gases ideales mediante la siguiente ecuación.

$$+q = w = \int_{V_i}^{V_f} P \, dV$$

Se observa en este proceso que todo trabajo realizado será a expensas del calor absorbido; cualquier calor -- obtenido procederá del trabajo hecho sobre el sistema.

Se considera que  $P = RT/V$  y. al sustituir este calor en la expresión de  $w$  se obtiene lo siguiente.

$$+q = W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT \, dv}{V}$$

$$+q = W = RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dv}{V} = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Las variaciones de entropía está determinada por ---

$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ , deduciéndose a partir de ésta ecuación las dos siguientes para el cálculo de  $\Delta S$  en gases

$$\Delta S = (1.987 \text{ mol} \cdot \text{k}) \ln \frac{40}{20}$$

$$\Delta S = 1.3773 \text{ cal/mol} \cdot \text{k}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{413.39 \text{ cal}}{300 \text{ K mol}} = 1.377 \text{ cal/mol} \cdot \text{k}$$

$$\Delta A = -W$$

$$\Delta A = -413.39 \text{ cal/mol.}$$

$$\Delta G = W$$

$$\Delta G = 413.39 \text{ cal.}$$

ideales.

$$\Delta S = C_v \ln T_f / T_i + R \ln V_i / V_f.$$

$$\Delta S = C_p \ln T_f / T_i + R \ln P_f / P_i.$$

Las ecuaciones para un proceso isotérmico se convierten en:

$$\Delta S = R \ln V_f / V_i \quad \text{y} \quad \Delta S = R \ln P_f / P_i$$

que son equivalentes.

Como el proceso es isotérmico, se puede calcular --

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

Para el cálculo de A se parte de la ecuación fundamental  $dA = -PdV - SdT$ ; a  $T = cT_e$ . -  $dA = -PdV$ . Si se tiene en cuenta que el gas es ideal entonces  $P = RT/V$ , sustituyendo se obtiene

$$dA = -RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dv}{v} = -RT \ln \frac{V_f}{V_i},$$

por lo tanto  $\Delta A = -W$ , como era de esperarse.

Al partir de la ecuación fundamental de  $dG = VdP - SdT$ , para un proceso isotérmico  $dG = VdP$ ; al igual que en el cálculo anterior  $V = RT/P$ . Sustituyendo obtenemos  $dG = RT \ln P_f / P_i$  y la ecuación -

se transforma en  $dG = RT \ln V_f/V_i$  por tanto  $\Delta G = W$

Proceso "B", Dilatación adiabática

$$\Delta T = T_f - T_1 = 200^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K} = -100^\circ\text{K}$$

$$\Delta P = P_f - P_1 = 0.22\text{at.} - 0.615\text{at.} = -0.392\text{atm}$$

$$\Delta V = V_f - V_1 = 73.48 \text{ l.} - 40 \text{ l.} = 33.48 \text{ l.}$$

$$Q = 0$$

En un proceso adiabático no hay intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores.

$$\Delta E = -W$$

$$\Delta E = C_v (T_f - T_1)$$

$$\Delta E = 2.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} (200^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K})$$

$$\Delta E = -298 \text{ cal}$$

$$W = +298 \text{ cal.}$$

$$\Delta H = C_p (T_f - T_1)$$

$$\Delta H = 4.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} (200^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K})$$

Se parte de la ecuación fundamental  $\Delta E = q - w$  donde  $q=0$  y  $\therefore \Delta E = -W$ ; de esta ecuación se observa que -- cualquier trabajo se realiza a expensas de la energía interna; conforme aquel va efectuándose la energía del sistema disminuye y en consecuencia desciende su temperatura. Por el contrario, si se hace trabajo sobre el sistema, se incrementa su energía interna y se eleva su temperatura. Se toma el valor de  $C_v = \frac{3}{2} R$  por tra-

tarse de un gas ideal monoatómico y se considera que - en el rango de T,  $C_v = \text{cte.}$

$$\Delta H = - 498 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{k}}$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta A = \left( C_v - R \ln \frac{V_2}{V_1} - S_1 \right) \left[ \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\frac{R}{C_v}} - 1 \right] T_1$$

$$\Delta G = \Delta A + R \Delta T$$

Por ser un proceso adiabático reversible.

$$\Delta A - \Delta E - \Delta(TS) = C_v (T_3 - T_2) - T_3 S_3 + T_2 S_2$$

$$\Delta A = C_v (T_f - T_1) - (S_1 + R \ln \frac{V_2}{V_1}) (T_3 - T_2)$$

$$\Delta A = \left( C_v - R \ln \frac{V_2}{V_1} - S_1 \right) \left[ \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\frac{R}{C_v}} - 1 \right] T_1$$

$$\Delta G = \Delta A + \Delta(PV)$$

$$PV = RT ; \Delta(PV) = \Delta(RT) = R \Delta T$$

$$\Delta G = \Delta A + R \Delta T$$

$\Delta E$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  pueden expresarse en función de  $C_v$ ,  $V$  y  $T$  que son magnitudes medibles todas ellas; sin embargo, en la etapa "B" y "D"  $\Delta A$  y  $\Delta G$  contienen no solo estas magnitudes sino además  $S_1$ . La entropía queda definida por el segundo principio el cual solo permite calcular solo diferenciar de entropía, pero con la 3ra. Ley se pueden calcular valores absolutos de entropía.

La fórmula general para este cálculo es

$$S_+^{\circ} = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\lambda_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p(g)}{T} dT =$$

$$\frac{\lambda_v}{T_e} + \int_{T_e}^{+} \frac{C_p(g)}{T} dT, \text{ cálculo que no se efectúa.}$$

Si se tuviese el gas o compuesto específico, existen - tablas como la reportada por Aguirre (10). Otra forma de calcular entropías absolutas es através de la termo dinámica Estadística, lo que está fuera de los objetivos de este trabajo.

Proceso "C" Compresión Isotérmica

$$\begin{aligned} \Delta T &= 0 \\ \Delta E &= 0 \\ \Delta H &= 0 \end{aligned}$$

$$W = RT \ln V_f / V_i$$

$$W = (1987 \text{ mol} \cdot \text{k}) \frac{\text{cal}}{(200^\circ\text{K})} \ln \frac{36.74 \text{ l.}}{73.48 \text{ l.}}$$

$$W = 275.47 \text{ cal}$$

Los cálculos corresponden a las del proceso "A", salvo que los signos cambian por tratarse de una compresión.



$$Q = + W = - 275.47 \text{ cal.}$$

$$\Delta V = V_f - V_i = 36.7 \text{ l} - 73.48 \text{ l} = - 36.7 \text{ l}.$$

$$\Delta P = P_f - P_i = 0.44 \text{ at} - 0.223 \text{ at} = 0.217 \text{ at.}$$

$$\Delta S = R \ln V_f / V_i$$

$$\Delta S = (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{k}}) \ln \frac{36.7 \text{ l}}{73.48 \text{ l}}$$

$$\Delta S = - 1.38 \text{ cal/mol}^\circ\text{k}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{- 275.47 \text{ cal}}{200^\circ\text{k mol}} = - 1.377 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

$$\Delta A = - W \therefore \Delta A = + 275.47 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G = W \therefore \Delta G = - 275.47 \text{ cal/mol}$$

#### Proceso "D" Compresión Adiabática

$$\Delta T = T_f - T_i = 300^\circ\text{k} - 200^\circ\text{k} = 100^\circ\text{k}$$

$$\Delta P = P_f - P_i = 1.23 \text{ at} - 0.44 \text{ at} = 0.79 \text{ at.}$$

$$\Delta V = V_f - V_i = 20 \text{ l} - 36.742 \text{ l} = - 16.74 \text{ l}.$$

Igual que para el proceso "B" salvo por los signos que serán los contrarios.

$$Q = 0$$

$$\Delta E = C_v (T_f - T_i)$$

$$\Delta E = (2.9805 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{k}}) (100^\circ\text{k}) = 298.05 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$$

$$W = -\Delta E = -298.05 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{k}}$$

$$\Delta H = C_p (T_f - T_i)$$

$$\Delta H = (4.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{k}}) (100^\circ\text{k})$$

$$\Delta H = 498 \text{ cal/mol}$$

Finalmente las fórmulas y los resultados se resumen en la tabla 2 y 3 donde además se calculan los totales para cada propiedad.

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta A = \left( C_v - R \ln \frac{V_f}{V_i} - S_1 \right) \left[ \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\frac{R}{C_v}} - 1 \right] T_i$$

$$\Delta G = \Delta A + R \Delta T$$

#### CALCULO DE LA EFICIENCIA DEL CICLO

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100$$

$$\eta = \frac{300^\circ\text{k} - 200^\circ\text{k}}{300^\circ\text{k}} \times 100 = 33.33\%$$

La fórmula de la eficiencia está dada por la diferencia de temperaturas a las que opera el ciclo.

$$\eta = \frac{138.39}{413.39} \times 100 = 33.4\%$$

Otra forma de calcular el rendimiento es

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_+} \times 100$$

donde  $Q_+$  es el calor suministrado.

---

TABLA 2

	Etapa A	Etapa B	Etapa C	Etapa D
Proceso	isotérmico	adiabático	isotérmico	adiabático
$\Delta T$	0	$T_f - T_1$	0	$T_f - T_1$
$\Delta E$	0	$C_v (T_f - T_1)$	0	$C_v (T_f - T_1)$
$\Delta H$	0	$C_p (T_f - T_1)$	0	$C_p (T_f - T_1)$
$\Delta P$	$P_f - P_1$	$P_f - P_1$	$P_f - P_1$	$P_f - P_1$
$\Delta S$	$R \ln V_f/V_1$	0	$R \ln V_f/V_1$	0
$\Delta G$	$RT \ln \frac{V_f}{V_1}$	$(\Delta A + \Delta RT)$	$RT \ln V_f/V_1$	$(\Delta A + \Delta RT)$
$\Delta A$	$-RT \ln V_f/V_1$	$(C_v - R) \ln \frac{V_f - S_1}{V_1} \left[ \left( \frac{V_f}{V_1} \right)^{R/C_v} - 1 \right] T_1$	$-RT \ln V_f/V_1$	$(C_v - R) \ln \frac{V_f - S_1}{V_1} \left[ \left( \frac{V_f}{V_1} \right)^{R/C_v} - 1 \right] T_1$
$\Delta V$	$V_f - V_1$	$V_f - V_1$	$V_f - V_1$	$V_f - V_1$
Q	$RT \ln V_f/V_1$	0	$RT \ln \frac{V_f}{V_1}$	0
W	$RT \ln V_f/V_1$	$\Delta E$	$RT_1 \ln \frac{V_f}{V_1}$	$\Delta E$

TABLA 3

Propiedad Termodinámica	Etapa "A" 1-2	Etapa "B" 2-3	Etapa "C" 3-4	Etapa "D" 4-1	Total
$\Delta T$ [°K]	0	- 100	0	100	0
$\Delta E$ [cal]	0	- 298	0	298	0
$\Delta H$ [cal]	0	- 498	0	498	0
$\Delta V$ [ft.]	20	33.18	- 36.6	16.58	0
$\Delta P$ [atm.]	- 0.6228	- 0.3911	0.22	0.79	0
$\Delta S$ [cal/grad]	1.377	0	- 1.377	0	0
$\Delta A$	- 413.39	$(Cv-R \ln \frac{V_f - S_1}{V_1})$ $\left[ \left( \frac{V_f}{V_1} \right)^{cv/R} - 1 \right] T_1$	275.456	$(Cv-R \ln \frac{V_f - S_1}{V_1})$ $\left[ \left( \frac{V_f}{V_1} \right)^{cv/R} - 1 \right] T_1$	-
$\Delta G$ [cal]	413.39	$\Delta A + RAT$	-275.456	$\Delta A + RAT$	-
W [cal.]	+413.39	+ 298	- 275	- 298	138.39
Q [cal.]	+413.39	0	- 275	0	138.39

Como una extensión en la aplicación de la termodinámica a procesos de generación de energía mas cercanos a la realidad, se consideraron dos problemas adicionales, un ciclo Rankine simple y uno modificado. Estos referidos en el anexo , no se introdujeron en ésta parte, por no ser contemplados en -- los cursos básicos de fisicoquímica; sin embargo, por ser un ejemplo de la relación teoría-práctica y por analizarse en cursos intermedios de termodinámica se anexan.

---

**PROBLEMA VI. CICLOS TERMODINAMICOS.**

**OBJETIVO.**

Integrar mediante un ciclo hipotético que contemple cuatro diferentes procesos, los cálculos derivados de la primera y segunda ley, para un gas ideal.

---

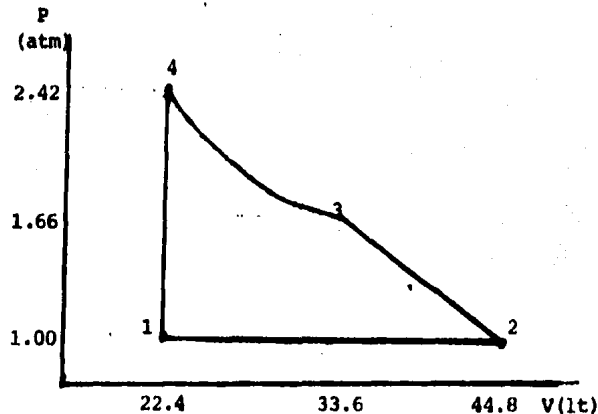
**ENUNCIADO DEL PROBLEMA.**

Un mol de gas ideal monoatómico inicialmente en condiciones NTP se expande isobáricamente hasta alcanzar el volumen de 44.8 lt. Posteriormente se efectúa una compresión adiabática hasta un volumen de 33.6 lt. Continúa la compresión ahora isotérmicamente hasta el volumen inicial y por último sufre un cambio isocórico hasta llegar a las condiciones iniciales de NTP.

Calcular  $W, Q, \Delta H, \Delta E, \Delta S$  por proceso y globales.

---

**CALCULOS.**



$$T_2 = \frac{PV}{R} = \frac{(1 \text{ atm}) (44.8 \text{ lt})}{(0.082 \text{ lt}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})}$$

$$T_2 = 546.34 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$$

$$T_3 = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} (T_2)$$

$$T_3 = \left(\frac{44.8 \text{ lt}}{33.6 \text{ lt}}\right)^{1.67-1} (546.34 \text{ }^\circ\text{K})$$

$$T_3 = 662.4787 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\log P_3 = \frac{\gamma}{\gamma-1} \log \frac{T_3}{T_2} + \log P_2$$

$$\log P_3 = \frac{1.67}{1.67-1} \log \frac{662.47}{546.34} + \log 1$$

$$\log P_3 = 0.2086$$

$$P_3 = 1.6167 \text{ atm.}$$

$$P_4 = \frac{R T_4}{V_4}$$



$$P_4 = \frac{(0.082 \text{ lt.atm/mol}^\circ\text{K})(662.4787 \text{ }^\circ\text{K})}{(22.4 \text{ lt})}$$

$$P_4 = 2.42 \text{ atm.}$$

TABLA I.

ESTADO	P (atm)	V ( lt )	T ( °K )
1	1	22.4	273.15
2	1	44.8	546.34
3	1.6157	33.6	662.4787
4	2.42	22.4	662.4787

ETAPA A. PROCESO ISOBARICO.

$$W = R \Delta T$$

$$W = 1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} ( 546.34 - 273.15 \text{ }^\circ\text{K} )$$

$$W = 542.85 \text{ cal.}$$

$$\Delta H = C_p ( T_f - T_i )$$

$$\Delta H = 5/2 (R) ( 546.34 - 273.15 )$$

$$\Delta H = 1357.07 \text{ cal}$$

$$Q = \Delta H = 1357.07 \text{ cal}$$

$$\Delta E = C_v ( T_f - T_i )$$

$$\Delta E = 3/2 ( 1.987 ) ( 546.34 - 273.15 )$$

$$\Delta E = 814.2427 \text{ cal}$$

$$\Delta S = C_p \ln T_f / T_i$$

$$\Delta S = 3/2 ( 1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} ) \ln \frac{546.34}{273.15}$$

$$\Delta S = 2.066 \text{ cal}$$

ETAPA B. PROCESO ADIABATICO.

$$Q = 0$$

$$\Delta E = C_v ( T_f - T_i )$$

$$\Delta E = 3/2 R ( 662.47 - 546.34 \text{ } ^\circ\text{K} )$$

$$\Delta E = 346.1493 \text{ cal}$$

$$\Delta E = Q - W$$

$$W = - 346.1493$$

$$\Delta H = C_p ( T_f - T_i )$$

$$\Delta H = 5/2 R ( 662.47 - 546.34 \text{ } ^\circ\text{K} )$$

$$\Delta H = 576.9155 \text{ cal}$$

$$\Delta S = 0$$

ETAPA C. PROCESO ISOTERMICO.

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta E = 0$$

$$W = RT \ln V_f / V_i$$

$$W = ( 1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} ) ( 662.47 \text{ }^\circ\text{K} ) \ln \frac{22.4}{33.6}$$

$$W = - 533.73 \text{ cal}$$

$$\Delta E = Q - W$$

$$Q = W$$

$$Q = -533.73 \text{ cal}$$

$$\Delta S = R \ln V_f / V_i$$

$$\Delta S = ( 1.98 \text{ cal /mol}^\circ\text{K} ) \ln 22.4/33.6$$

$$\Delta S = 0.80566 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

ETAPA D. PROCESO ISOCORICO.

$$W = 0$$

$$\Delta E = C_v ( T_f - T_i )$$

$$\Delta E = 3/2 R ( 273.15 - 662.4787 )$$

$$\Delta E = - 1160.39 \text{ cal}$$

$$\Delta E = Q - W$$

$$\Delta E = Q$$

$$Q = - 1160.39 \text{ cal}$$

$$\Delta H = C_p ( T_f - T_i )$$

$$\Delta H = 5/2 R ( 273.15 - 662.47 )$$

$$\Delta H = - 1933.99 \text{ cal}$$

$$\Delta S = C_v \ln T_f / T_i$$

$$\Delta S = 3/2 R \ln \frac{273.15}{662.4787}$$

$$\Delta S = - 2.64 \text{ cal / mol}^\circ\text{K}$$

Los resultados del problema se resumen en la siguiente tabla.

PROPIEDADES	PROCESO ISOBARICO	PROCESO ADIABATICO	PROCESO ISOTERMICO	PROCESO ISOCORICO
W ( cal )	542.8	-346.15	-533.73	0
Q ( cal )	1357.07	0	-533.73	-1160.39
$\Delta H$ ( cal )	1357.07	576.9155	0	-1933.99
$\Delta E$ ( cal )	814.24	346.15	0	-1160.39
$\Delta S$ (cal/mol $^{\circ}K$ )	2.066	0	0.8056	-2.64

PROBLEMA VII EQUILIBRIO QUIMICO

OBJETIVO

Calcular constantes de equilibrio a diferentes temperaturas, repasando el cálculo de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ_f$

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Calcule para la reacción  $\text{CO (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{(g)}$  el valor de  $K_p$

- a) a 25°C
- b) a 1000°k suponiendo que  $\Delta H$  es independiente de la temperatura.
- c) a 1000°k suponiendo que  $\Delta H$  es dependiente de la temperatura.

a) EVALUACION DE  $K_p$  A 25°C

$$\ln K_p = \frac{\Delta G^\circ (25^\circ\text{C})}{-RT}$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2 \text{(g)}}^\circ = -94.2598 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{O}_2 \text{(g)}}^\circ = 0$$

$$\Delta G_{\text{CO (g)}}^\circ = -32.8079 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = -94.2598 - (-32.8079)$$

$$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = -61.4519 \text{ kcal/mol}$$

$$\ln K_p_{25^\circ\text{C}} = \frac{-61451.9 \text{ cal/mol}}{-\left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}\right) (298.15^\circ\text{K})}$$

Se parte de la ecuación

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (1)$$

donde

$$\Delta G^\circ (25^\circ\text{C}) = \sum \Delta G^\circ \text{ prod.} - \sum \Delta G^\circ \text{ react.}$$

Los valores de  $\Delta G$  de productos y de reactivos se encuentran tabulados a las condiciones de 1 atmósfera y 25°C.

$$\Delta H_{25^{\circ}\text{c}} = \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{reac.}}$$

$$\Delta H_{2(g)} = - 94.0518 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{O}_2(g)} = \text{---}$$

$$\Delta H_{\text{CO}(g)} = - 26.4157 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{298\text{k}} = - 94.0518 - (26.4157)$$

$$\Delta H_{298\text{k}} = - 67.6361 \text{ Kcal/mol.}$$

b) EVALUACION DE  $K_p$  A  $1000^{\circ}\text{K}$  SIN CONSIDERAR VARIACION DE  $\Delta H$  CON RESPECTO A LA TEMPERATURA.

$$\ln K_p(1000^{\circ}\text{k}) = \ln K_p(25^{\circ}\text{c}) + \frac{\Delta H^{\circ}(25^{\circ}\text{c})}{R}$$

$$+ \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$\ln K_p(1000^{\circ}\text{k}) = 103.7295 - \frac{67636.1 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^{\circ}\text{k}}}$$

$$+ \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{1000} \right)$$

La ecuación 1 para el cálculo de  $K_p$  a  $25^{\circ}\text{c}$  es de utilidad limitada, por lo tanto es necesario encontrar una expresión que permita el cálculo de  $K_p$  a otras temperaturas.

Derivando la ecuación (1) con respecto a la temperatura a presión constante.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_P = - R \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) \quad \text{-- (2)}$$

Considerando que

$$G^{\circ} = H^{\circ} - TS^{\circ}$$

$$\frac{G}{T} = \frac{H^{\circ}}{T} - S^{\circ}$$

Al sustituir obtenemos

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G^{\circ}/T}{\partial T} \right)_P &= \left( \frac{\partial (H^{\circ}/T)}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial S^{\circ}}{\partial T} \right)_P \\ &= - \frac{H^{\circ}}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H^{\circ}}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial S^{\circ}}{\partial T} \right)_P \quad \text{-- (3)} \end{aligned}$$

Ahora como

$$dS = dq_{\text{rev}}/T$$



$$\ln K_p(1000^\circ\text{K}) = 23.60042$$

$$K_p(1000^\circ\text{K}) = 1.7763 \times 10^{10}$$

Y a presión constante  $dq = dH$

$$ds = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad \therefore \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad \text{-- (4)}$$

Al sustituir (4) en (3) obtenemos

$$\left( \frac{\partial (G^\circ/T)}{\partial T} \right)_P = -H^\circ/T^2$$

$$\left( \frac{\partial (\Delta G^\circ/T)}{\partial T} \right)_P = -\Delta H^\circ/T^2$$

Sabemos que  $\Delta G = RT \ln K_p$

Entonces

$$-R \left( \frac{\ln K_p}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Integrando obtenemos

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad \text{-- (5)}$$

Esta ecuación nos permite conocer en forma aproximada el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio.

Si  $\Delta H$  es independiente de la temperatura como es el caso del inciso b) entonces la integral se resuelve de la siguiente forma.

$$\int_{T_0}^T d \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_0)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

donde  $\Delta H^\circ = \Delta H \text{ prod} - \Delta H \text{ reac}$ .

Obteniéndose estos últimos valores en tablas a las condiciones de 1 atm y 298°k.

c) EVALUACION DE  $K_p$  A 1000°F CONSIDERANDO VARIACION DE  $\Delta H$  CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

$$a \quad b \times 10^3 \quad c \times 10^7$$

$$C_{pCO_2(g)} = 6.3957 \quad 10.1933 \quad -35.333$$

$$C_{pO_2(g)} = 6.0954 \quad 3.2533 \quad -10.171$$

$$C_{pCO(g)} = 6.3424 \quad 1.8363 \quad -2.801$$

$$C_p = (6.3957 + 10.1933 \times 10^{-3} - 35.333 \times 10^{-7}) \\ - [ \frac{1}{2} (6.0954 + 3.2533 \times 10^{-3} - 10.171 \times 10^{-7}) \\ + (6.3424 + 1.8363 \times 10^{-3} - 2.801 \times 10^{-7}) ]$$

$$C_p = -2.994 + 6.73035 \times 10^{-3} T - 2.7456 \times 10^{-3} T^2$$

En ocasiones los cambios de temperatura son considerables, ocasionando con esto que el  $\Delta H$  cambie, resultando si valor dependiente de la temperatura.

Para éste caso (inciso c) es necesario una ecuación de  $\Delta H = \Delta H(T)$  sabemos que:

$$\int_{\Delta H^\circ}^{\Delta H_T} d(\Delta H^\circ) = \int_{T_0}^T C_p dT \quad (7)$$

Donde se plantea la capacidad calorífica como función de las temperaturas; en muchas sustancias esta función tiene la forma

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (8)$$

$$\Delta H(T) = \int C_p dT + \Delta H_0 \quad \text{donde } \Delta H_0 = cT_0$$

de integración

$$\Delta H(T) = (-2.994 + 6.73035 \times 10^{-3} T - 2.74465 \times 10^{-6} T^2)$$

$$dT + H_0 = -2.994T + \frac{6.73035 \times 10^{-3} T^2}{2} - \frac{2.74465 \times 10^{-6} T^3}{3}$$

$$T^3 + H_0$$

$$\Delta H(T) = -2.994T + 3.365175 \times 10^{-3} T^2 - 9.148833 \times 10^{-7} T^3 + \Delta H_0$$

Para calcular  $\Delta H_0$  se utilizarán los valores a 298°k

$$\Delta H_0 = \Delta H - [-2.994(298.15) + 3.36517 \times 10^{-3} (298.15)^2$$

$$- 9.148833 \times 10^{-7} (298.15)^3]$$

$$\Delta H_0 = -67636.1 + 617.76$$

$$\Delta H_0 = -67018.33 \text{ cal/mol}$$

∴ la expresión final para  $\Delta H(T)$

$$\Delta H(T) = -67018.33 - 2.994T + 3.36517 \times 10^{-3} T^2 - 9.148833 \times 10^{-7} T^3$$

$$\ln K_p(1000^\circ\text{k}) = \ln K_p(298.15^\circ\text{k}) + \int_{298.15}^{1000^\circ\text{k}} \frac{\Delta H(T)}{RT^2} dT$$

$$\therefore \Delta C_p = \sum \Delta C_p \text{ prod.} - \sum \Delta C_p \text{ react.} \quad (9)$$

De la ecuación (5) obtenemos

$$\ln K_p(T) = \ln K_p(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln K_p(1000^\circ\text{K}) = 103.7295 - \frac{67018.33}{1.987}$$

$$\left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$- \frac{2.994}{1.987} \times \ln \frac{1000}{298.15} + \frac{3.365 \times 10^{-3}}{1.987} (1000 - 298.15)$$

$$- \frac{9.14883 \times 10^{-7}}{2 (1.987)} \times (1000^2 - 298.15^2)$$

$$\ln K_p(1000^\circ\text{K}) = 23.487669$$

$$K_p(1000^\circ\text{K}) = 1.5869 \times 10^{10}$$

PROBLEMA VIII EQUILIBRIO QUIMICO

OBJETIVO

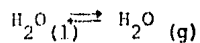
Calcular  $\Delta G$ , a partir del concepto de equilibrio químico y su variación con respecto a la temperatura, para un equilibrio de fases.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

La Temperatura de ebullición del agua es 100°C a la presión de 1 atm; la presión de vapor a 20°C es -- 0.02306 atm. Calcular la energía libre estandar del H<sub>2</sub>O (g) a 50°C. Considerar que  $\Delta H$  permanece constante en todo el intervalo de temperatura. p.

CALCULOS

La Transformación es:



$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ atm}; K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 1; \ln K_p(373.15^\circ\text{K}) = 0$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02306 \text{ atm}; K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.02306 \text{ at.};$$

$$\ln K_p(293.15^\circ\text{K}) = -3.769$$

$$\ln K_p = \ln(K_p)_0 + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln K_p(295.15^\circ\text{K}) = \ln K_p(373.15^\circ\text{K}) +$$

Se considera el equilibrio de fases como un equilibrio químico, por lo que, la constante de equilibrio está dada por la presión de vapor.

Posteriormente se considera la variación de la constante con respecto a la temperatura, considerando  $\Delta H = \text{cte.}$  acuerdo al problema anterior, para determinar la constante  $K_p$  a 50°C.

$$\frac{\Delta H^\circ}{1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{k}}} \left( \frac{1}{373.15^\circ\text{k}} - \frac{1}{293.15^\circ\text{k}} \right)$$

$$\Delta H = 10241.956 \text{ cal/mol}$$

$$\ln K_p = \ln K_p(293.15^\circ\text{k}) - \frac{10241.956 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{k}}}$$

$$\left( \frac{1}{323.15} - \frac{1}{293.15} \right)$$

$$\ln K_{P(50^\circ\text{C})} = -2.1366$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G = (-1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{k}}) (323.15^\circ\text{k}) (-2.1366)$$

$$\Delta G = 1371.9493 \text{ cal/mol.}$$

La relación entre la constante de equilibrio y el cambio de energía libre queda establecida por la siguiente expresión.

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

Solo se aplica a gases con el requisito adicional que se comparten idealmente, es decir, la ecuación sirve únicamente a presiones bajas.

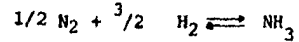
PROBLEMA IX RENDIMIENTOS QUIMICOS

OBJETIVO

Evaluar los rendimientos químicos de una reacción utilizando valores conocidos de la constante de equilibrio.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Calcular el rendimiento de la reacción



para cada presión con su correspondiente constante de equilibrio que se encuentran en la siguiente tabla.

Presión total ( atm )	Kp
10	0.00659
30	0.00676
50	0.00690
100	0.00725
600	0.01294
1000	0.02328

CALCULOS

$$\Delta \nu = \sum \nu_{\text{productos}} - \sum \nu_{\text{reactivos}}$$

$$= 1 - (1/2 + 3/2)$$

Para el cálculo de rendimientos es necesario relacionar el Kp con el número de moles

$$K_p = K_n \left( \frac{P}{n} \right)^{\Delta \nu} \quad \text{--- (1)}$$

$$\Delta \gamma = - 1$$

$$n = n_i + \gamma f$$

$$[ \text{NH}_3 ] = x$$

$$[ \text{N}_2 ] = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} X = \frac{1}{2} (1-X)$$

$$[ \text{H}_2 ] = 3/2 - 3/2 X = 3/2 (1-X)$$

$$n_T = X + (\frac{1}{2} - \frac{1}{2}X) + (3/2 - 3/2 X)$$

$$n_T = 2 - X$$

$$K_n = \frac{X}{(\frac{1}{2})^{\frac{1}{2}} (1-X)^{\frac{1}{2}} (3/2)^{3/2} (1-X)^{3/2}}$$

$$K_p = \frac{X}{(\frac{1}{2})^{\frac{1}{2}} (1-X)^{\frac{1}{2}} (3/2)^{3/2} (1-X)^{3/2}} \left( \frac{P}{2-X} \right)^{-1}$$

$$K_p = \frac{X}{(\frac{1}{2})^{\frac{1}{2}} (3/2)^{3/2} (1-X)^2} \left( \frac{2-X}{P} \right)$$

Donde  $\Delta \gamma$  es la relación de coeficientes estequiométricos y queda definido por la ecuación siguiente.

$$\Delta \gamma = \sum \gamma \text{ productos} - \sum \gamma \text{ reactivos}$$

El número de moles de la reacción está dado por

$$n = n_i + \gamma f ; f = X \quad \text{--- (3)}$$

Donde  $f$  representa el grado de avance de la reacción.

Utilizando la ecuación (3) se calcula el número de moles en el equilibrio de cada componente, y el número de moles totales

Para el cálculo de  $K_n$  se usa la siguiente expresión.

$$K_p = \frac{(\text{número de moles de productos})}{(\text{número de moles de reactivos})} \text{--- (4)}$$

Se sustituyen los valores conocidos en la ecuación (1)



$$(1-X)^2 = \frac{X (0.7698)}{K_p P} \left( \frac{2-X}{P} \right)$$

$$1-2X + X^2 - \frac{0.7698}{K_p P} (2X - X^2) = 0$$

$$\left( \frac{0.7698 + 1}{K_p P} \right) X^2 - \left( \frac{0.7698 + 1}{K_p P} \right) 2X + 1 = 0$$

$$\lambda X^2 - 2\lambda X + 1 = 0$$

donde

$$\lambda = \frac{0.7698}{K_p P} + 1$$

$$X = \frac{+ 2\lambda \pm (4\lambda^2 - 4\lambda)^{1/2}}{2 \lambda}$$

$$X = 1 \pm (1 - 1/\lambda)^{1/2}$$

Se reordenan los términos, resultando una ecuación de forma cuadrática.

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Con el objeto de simplificar la expresión se utilizarán las matemáticas hasta llegar al algoritmo mínimo.

integrando obtenemos

$$\int d \ln K_f = \int \frac{\Delta H^{\circ}}{T^2} dT \quad (4)$$

si existe variación de temperatura y el valor de  $\Delta H$  depende de esta variación, entonces se calcula el valor de  $\Delta H$  con la siguiente ecuación:

$$\int_{T_0}^T d(\Delta H^{\circ}) = \int_{T_0}^T \Delta C_p \quad (5)$$

donde

$$\Delta C_p = \sum \Delta C_p \text{ productos} - \sum \Delta C_p \text{ reactivos}$$

Las capacidades caloríficas son función de la temperatura; en muchas sustancias esta función tiene la forma:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

Se sustituye el valor de  $\Delta H$  obtenido en la ecuación (4) de la cual se obtiene el valor de  $K_f$  que a su vez se substituirá en la ecuación (1) para obtener el valor de  $K_p$ .

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

PRESION (atm)	$K_p$	A	X % en el equilibrio	% $NH_3$ ( $X / 2-X$ ) (100)
10	0.00659	12.6813	0.0402	2.053
30	0.00676	4.7958	0.11034	5.8
50	0.00690	3.2313	0.169	9.23
100	0.00725	2.0617	0.282	16.43
600	0.01294	1.099	0.699	53.80
1000	0.02328	1.033	0.8212	69.67

Para calcular la  $K_p$  se utiliza el siguiente procedimiento :

como

$$K_p = \frac{K_f}{K_y^A} \quad (1)$$

donde

$$K_y^A = \frac{\sum y_{\text{productos}}}{\sum y_{\text{reactivos}}} \quad (2)$$

Los valores de coeficientes de fugacidad ( $y$ ) se evalúan con presión reducida ( $P_r$ ) y temperatura reducida ( $T_r$ ) y utilizando el diagrama de coeficientes de fugacidad contra presiones reducidas.

Para el cálculo de  $K_f$  se utiliza la siguiente expresión :

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{T^2} \quad (3)$$

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES.

Con base en la revisión bibliográfica se concluye la necesidad de:

- 1: Reforzar en los cursos iniciales de fisicoquímica ( para las - carreras de Químico Farmacéutico Biólogo e Ingeniero en alimentos ) su definición, clasificación y aplicación, aclarando las limitaciones que esto implica.
- 2: Reforzar que la fisicoquímica es fundamental en las carreras antes mencionadas, para tener un conocimiento mas profundo y científico.
- 3: Mostrar claramente al estudiante el por qué la termodinámica - química como fisicoquímica.
- 4: Enfatizar la importancia de la termoquímica y equilibrio químico y de fases para los estudiantes del área química. Para equilibrio químico se considera fundamental el cálculo de rendimientos a partir de la constante de equilibrio.

El último capítulo permite introducir al estudiante en la resolución de problemas mediante la identificación de objetivos y de un apoyo paralelo de los conceptos teóricos adquiridos.

En cuanto a la metodología del planteamiento de los temas de la - termodinámica expuestos en este trabajo, y a pesar del gran número de libros de fisicoquímica y termodinámica, se considera podría ser útil el desarrollar un texto con las consideraciones planteadas en este trabajo.

Finalmente, una de las necesidades que surgen de esta tesis, para futuros trabajos, es analizar la profundidad con que se traten los temas de fisicoquímica, su ubicación en el plan de estudios, en - enfoque que se les dé y las áreas de aplicación derivadas.

A P E N D I C E

TABLA 1-1 ALGUNAS PROPIEDADES DE UN SISTEMA

TIPO	EXTENSIVA	INTENSIVA
Referida a la masa	Masa	Densidad Concentraciones de solutos
Presión- volumen- temperatura	Volumen	Volumen específico ( volumen por gramo) Volumen molar ( volumen por mol ) Presión Temperatura
Energía térmica	Capacidad Calorífica Energía Entropía Entalpía Energía libre	Calor específico (capacidad calorífica por gramo) Energía molar Entropía molar Entalpía molar Potencial químico
Algunas otras propiedades		Constante dieléctrica Índice refractivo Viscosidad

TABLA 1-3 ALGUNOS TIPOS DE TRABAJO TERMODINAMICO

TIPO	VARIABLE INTENSIVA	DIFERENCIAL EXTENSIVA	EXPRESION PARA EL TRABAJO
General	Fuerza F	Cambio en distancia, ds	$W = \int F ds$
Expansión	Presión P	Cambio de volumen, dV	$W = \int PdV$
Elevación en un campo gravitacional	Fuerza Gravitacional, mg	Cambio en altura, dh	$W = mg \int dh$
Eléctrico	Diferencia de voltaje, .	Cambio en carga, dq	$W = \int \phi dq$
Químico	Potencial químico del componente A,	Cambio en el número de moles de A, dn <sub>A</sub>	$W = \int \mu_A dn_A$
Superficie	Tensión superficial,	Cambio en el área de superficie, dA	$W = \int \gamma dA$
Resorte	Tensión,	Cambio de longitud, dl	$W = \int f dl$

TABLA 1-2. ALGUNAS ECUACIONES DE ESTADO

ECUACION	PROPIEDADES RELACIONADAS POR LA ECUACION	OTRAS CANTIDADES	COMENTARIO
Gas ideal : $PV = nRT$	Presión P, Volumen V, Temperatura T, número de moles, n	Constante de gases R = 0.0821 lt atm mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> = 1.987 cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> = 8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Derivada de la teoría cinética o de experimentos en gases inertes.
Ecuación de Van der Waals para un gas $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$	Misma que para gases ideales	a y b son constantes para un gas dado.	Esta ecuación representa desviaciones de la idealidad semi-cuantitativamente.
Ecuación Virial para gas: $PV = nRT(1 + \frac{nB'}{V} + \frac{n^2 C'}{V^2} + \dots)$	Misma que para gases ideales	B'C'..son los coeficientes viriales	Esta ecuación puede representar desviaciones de la idealidad con mayor precisión.



(continuación tabla 1-2).

Ecuación de Tait  
para un líquido:

$$\frac{1}{V_0} \frac{dV}{dP} = - \frac{C}{B + P}$$

Ley de Raoult para  
soluciones ideales

$$P_A = X_A P_A^0$$

Presión P, Volumen V  
Volumen a presión  
cero  $V_0$

Presión de vapor de  
componente A en so-  
lución  $P_A$ , Presión  
de vapor de A puro  
 $P_A^0$ , Fracción mol  
de A en solución  $X_A$

C y B son constantes  
para un líquido y tem-  
peratura dados.

Describe la dependen-  
cia del volumen sobre  
la presión para varios  
líquidos

Describe presión de  
vapor (y por lo tanto  
otras propiedades) de  
soluciones en las cua-  
les las moléculas se  
mezclan.

---

A N E X O

PROBLEMA V - A

OBJETIVO

Aplicar los cálculos derivados de primera, segunda ley a la modificación del ciclo de Carnot, el de Rankine, como la base de funcionamiento de los generadores de energía.

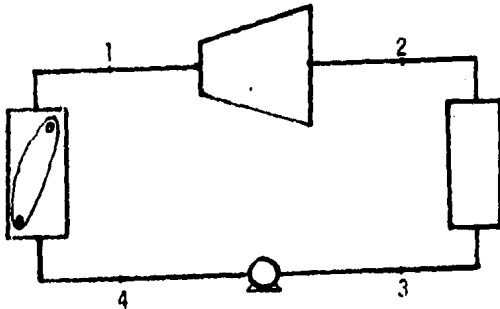
Utilizar las medidas inglesas, que todavía son muy comunes en la literatura, por lo que el alumno tiene que habituarse a ellos y a sus transformaciones.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

En un ciclo Rankine el vapor de agua sale de la caldera y entra a la turbina a  $2500 \text{ lbf/in}^2$  y  $1000^\circ\text{F}$ , la presión en el condensador es de  $2 \text{ lbf/in}^2$ . La turbina así como la bomba operan adiabática y reversiblemente y a la salida del condensador se obtiene líquido saturado.

- Construya una tabla de las propiedades de todos los puntos.
- Dibuje un diagrama T-S que contenga explícitamente todos los puntos del ciclo.
- Calcule el trabajo neto.
- Calcule la eficiencia del ciclo.

INTRODUCCION



El ciclo ideal para una planta de fuerza de vapor es el ciclo Rankine que se muestra en la figura.

Los procesos comprendidos en este ciclo, son:

- 1-2 Expansión adiabática y reversible en la turbina.
- 2-3 Transmisión de calor a presión constante en el condensador.
- 3-4 Proceso adiabático y reversible de bombeo.
- 4-1 Transmisión de calor a presión constante en la caldera.

a) CALCULO DE PROPIEDADES EN CADA PUNTO

Punto 1

$$h_1 \left| \begin{array}{l} P_1 = 2500 \frac{\text{lb}_f}{\text{in}^2} \\ T_1 = 1000^\circ\text{F} \end{array} \right. = 1457.5 \text{ BTU/lbm}$$

$$s_1 \left| \begin{array}{l} P_1 = 2500 \frac{\text{lb}_f}{\text{in}^2} \\ T_1 = 1000^\circ\text{F} \end{array} \right. = 1.5269 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{k}$$

$$v_1 \left| \begin{array}{l} P_1 = 2500 \frac{\text{lb}_f}{\text{in}^2} \\ T_1 = 1000^\circ\text{F} \end{array} \right. = 0.3068 \text{ ft}^3/\text{lbm.}$$

Punto 2

$$s_1 = s_2$$

Para conocer las propiedades termodinámicas (T, P, h, S, v) es necesario conocer en cada punto por lo menos dos propiedades intensivas.

En el punto (s) con los valores conocidos de P y T se calcula el resto de las propiedades termodinámicas - - usando el diagrama de Molliere y/o las tablas de vapor.

Ppsia	T °F	900	1000	1100
	v		0.3060	
2500	h		1457	
	s		1.5269	

En el punto dos de conoce la presión, pero además se sabe que  $s_2 = s_1$  esto por lo siguiente.

Al efectuar un balance de entropia en la turbina se parte de la siguiente ecuación.

$$h_2 \left| \begin{aligned} P_2 &= 2 \text{ lbf/in}^2 \\ &= 885.92 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m} \\ S_2 &= 1.5269 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot \text{R}} \end{aligned} \right.$$

$$v \left| \begin{aligned} P_2 &= 2 \frac{\text{lbf}}{\text{in}^2} \\ &= 134.6377 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \\ S_2 &= 1.5269 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot \text{R}} \end{aligned} \right.$$

$$T \left| \begin{aligned} P_2 &= 2 \text{ lbf/in}^2 \\ &= 126.074^\circ\text{F} \\ S_2 &= 1.5269 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot \text{R}} \end{aligned} \right.$$

### Punto 3

$$h_3 \left| \begin{aligned} P &= 2 \frac{\text{lbf}}{\text{in}^2} \\ &= 94.034 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m} \\ \text{Lig. sat.} \end{aligned} \right.$$

$$(\underline{S} \delta M)_{\text{ent}} - (\underline{S} \delta M)_{\text{sal}} + \int_T \frac{\delta Q}{T} dA + \int_T \frac{\delta Lw}{T} dv = d(M\underline{S})_{\text{sis}}$$

Al considerar que el sistema es abierto y no hay acumulación  $\delta M_{\text{ent}} = \delta M_{\text{sal}}$  y  $d(M\underline{S})_{\text{sis}} = 0$

Puesto que en el sistema no ocurren irreversibilidades (no hay rozamiento en el pistón ni en las líneas de conexión), se tiene  $Lw = 0$

La ecuación de entropía se reduce para una turbina adiabática y reversible a

$$S_{\text{ent}} = S_{\text{sal}}$$

Al conocer la  $S_{\text{ent}}$  y la presión de salida de la turbina (que se da como dato) se obtienen los valores de los demás propiedades termodinámicas para este punto utilizando el diagrama de molliere.

Para el punto 3 se conoce la presión y el estado termodinámico del agua (liq. sat.) datos suficientes para calcular las demás propiedades usando el diagrama de -

$$S_3 \left\{ \begin{array}{l} P_2 = 21 \text{ lbf/in}^2 \\ \\ \end{array} \right. = 0.17504 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}^\circ\text{R}}$$

Liq. sat.

$$V_3 \left\{ \begin{array}{l} P = 21 \text{ lbf/in}^2 \\ \\ \end{array} \right. = 0.01623 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

liq. sat.

$$T_3 \left\{ \begin{array}{l} P = 21 \text{ lbf/in}^2 \\ \\ \end{array} \right. = 126.07394^\circ\text{F}$$

liq. sat.

Punto 4

$$W_b = -V (P_4 - P_3)$$

$$W_b = -0.01623 \frac{\text{ft}^3}{\text{lb}_m} (2500 - 2) \frac{\text{lbf}}{\text{in}^2} \times \frac{144 \text{ in}^2}{1 \text{ ft}^2}$$

$$W_b = -5838.1257 \frac{\text{ft} \cdot \text{lbf}}{\text{lb}_m} \times \frac{1 \text{ BTU}}{778 \text{ ft} \cdot \text{lbf}} \frac{1}{\text{lb}_m}$$

$$W_b = -7.5040 \text{ BTU/lb}_m$$

molliere a las tablas de vapor.

Las condiciones de líquido o vapor saturado están, delimitadas en el diagrama sobre la línea de saturación y en las tablas se especifican explícitamente.

En el punto 4 se conoce la presión pero además se puede conocer la entalpía al hacer un balance de energía en la bomba.

Para una bomba  $W = -V \Delta P$

Estas propiedades se encuentran en el diagrama de -- molliere y si no es posible hacerlo. Se tiene que utilizar otro procedimiento a través de relaciones termodinámicas.

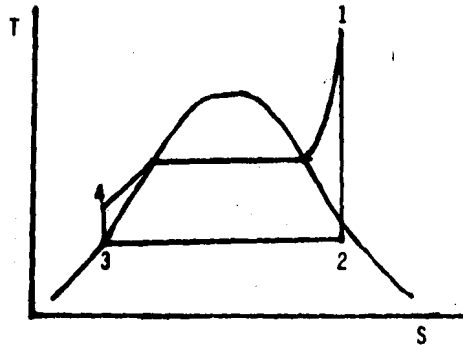
Los datos de  $V_4$  y  $T_4$ , por la posición en el diagrama -- no se pudieron calcular; sin embargo, no afectan los cálculos generales.

Se resumen en la siguiente table los valores de las -- propiedades calculadas.

RESUMEN DE DATOS

Puntos Propiedades	1	2	3	4
P (lbf/in <sup>2</sup> )	2500	2	2	2500
T (°F)	1000	126.074	126.074	---
H (BTU/lbm)	1457.5	885.92	94.034	101.53
S (BTU/lbm°R)	1.5269	1.5269	0.17504	0.17504
$V$ (ft <sup>3</sup> /lbm)	0.30608	134.63	0.01623	---

b) DIAGRAMA T-S



El diagrama T-S es útil no sólo como medio para pre-sentar los datos termodinámicos, sino también porque nos permite visualizar los cambios de estado que ocurren en varios procesos.

- 1-2 Expansión adiabática e isentrópica reversible
- 2-3 Condensación de vapor a T y P constante.
- 3-4 Compresión adiabática y reversible del líquido desde la presión del condensador hasta la presión de la caldera.
- 4-1 Calentamiento del agua hasta el punto de ebulli-ción.
- 1-1 Vaporización y sobrecalentamiento del vapor.

c) CALCULO DEL TRABAJO NETO

$$W_T = h_1 - h_2$$

$$W_T = (1457.5 - 885.92) \frac{\text{BTU}}{\text{lbm.}}$$

$$W_T = 571.58 \text{ BTU/lbm}$$

Para calcular el trabajo de la turbina se efectua un ba-lance de energía alrededor de ésta.

$$\left( \frac{H+V^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right) \delta M_{ent} - \left( \frac{H+V^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right) \delta M_{sal} + \delta Q - \delta W = d \left[ \frac{M(U+V^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]_{\text{sis.}}$$

Para un sistema abierto en régimen permanente, - - - - -

$$d \left[ \frac{M(U+V^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]_{\text{sis}} = 0. \text{ y } \delta M_{ent} = \delta M_{sal}$$

Para un proceso adiabático  $\delta Q = 0$



Al considerar despreciables los cambios de energía cinética y potencial  $\frac{\Delta V^2}{2g_c} = 0$   $\frac{\Delta Zg}{g_c} = 0$  la ecuación se reduce a

$$W = \Delta H.$$

$$Q = \Delta H$$

$$Q = H_1 - H_4$$

$$Q = (1457.5 - 101.538) \text{ BTU/lb}_m$$

$$Q = 1355.962 \text{ BTU/lb}_m$$

Para el cálculo de energía suministrada en la caldera se hace un balance de energía alrededor de ésta.

$$\left( \frac{H+V^2+gz}{2g_c} \right)_{\text{Ment}} - \left( \frac{H+V^2+gz}{2g_c} \right)_{\text{Msal}} + SQ - SW = d \left[ M \left( \frac{U+V^2+gz}{2g_c} \right) \right]_{\text{sis.}}$$

Al igual que en el anterior cálculo para un sistema abierto en régimen permanente  $d \left[ M \left( \frac{U+V^2+gz}{2g_c} \right) \right] = 0$  y --

$SM_{\text{ent}} = SM_{\text{al}}$ . En los intercambiadores de calor no se efectúa calor por lo tanto  $SW=0$ . Al considerar despreciables los cambios de energía cinética y potencial --

$\frac{\Delta V^2}{2g_c} = 0$   $\frac{\Delta Zg}{g_c} = 0$  la ecuación se reduce a

$$Q = \Delta H.$$

$$W_{\text{neto}} = W_T + W_b$$

$$W_{\text{neto}} = 571.58 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}} + (-7504 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}})$$

$$W_{\text{neto}} = 564.076 \text{ BTU/lbm}$$

d) CALCULO DE EFICIENCIA

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{caldera}}}$$

$$= \frac{564.076}{1355.962} = 0.4159$$

$$= 41.591$$

$$= \frac{Q_{\text{cald}} - Q_{\text{cond}}}{Q_{\text{cald}}}$$

$$= \frac{1355.962 - 791.886}{1355.962} = 0.4159$$

$$\eta = 41.59 \%$$

El trabajo neto del ciclo es la suma de los trabajos producidos por la bomba y la turbina.

La eficiencia es la relación entre la energía útil obtenida y la energía invertida.

o tambien, del balance de calores suministrados y cedidos al medio.

## PROBLEMA V - B

---

### OBJETIVO

Extender los cálculos termodinámicos a una modificación del ciclo Rankine ( recalentamiento y regeneración ) para aproximar la teoría a la práctica

---

### ENUNCIADO DEL PROBLEMA

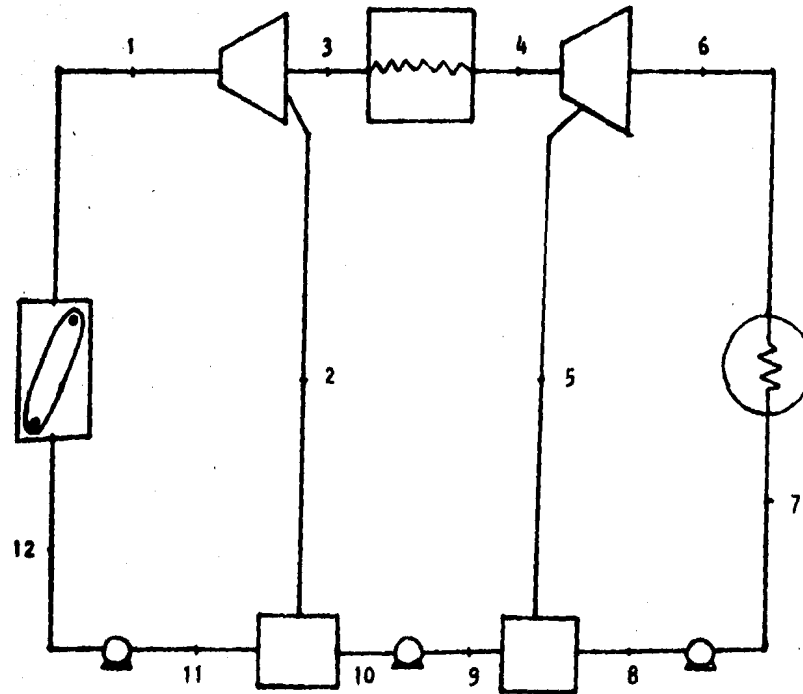
Un ciclo ideal combina recalentamiento y regeneración. El vapor entra a la turbina a 420 psia y 650° F de donde sale a 90 psia, parte del cual es enviado a calentar agua de alimentación y parte se recalienta hasta 600 °F. Se pasa posteriormente, el vapor recalentado , a una turbina de la cual una parte del vapor sale a 16 psia y es utilizado para calentar agua de alimentación y el resto va al recalentador - que opera a 2 psia.

Haga las siguientes consideraciones:

- 1.) El fluido al salir de los precalentadores está en forma de líquido saturado a la presión del vapor alimentado.
  - 2.) El contacto en los precalentadores es directo.
  - 3.) Como se trata de precalentadores abiertos, es necesario un compresor a la salida de cada uno.
  - 4.) Procesos reversibles.
- a.) Dibuje el ciclo mecánico.
  - b.) Construya una tabla de las propiedades de todos los puntos.
  - c.) Dibuje un diagrama T-S que contenga explícitamente todos los puntos del ciclo.
  - d.) Calcule el rendimiento.
  - e.) Calcule el trabajo neto.
- 

### INTRODUCCION Y CICLO MECANICO.

El ciclo Rankine con recalentamiento ha sido desarrollado para incrementar el rendimiento con altas - presiones y también evitar la humedad excesiva en los pasos de baja presión de la turbina. El rendimiento térmico de los ciclos Rankine y de recalentamiento pueden aumentarse aun más mediante el intercambio de calor "regenerativo"; en éste una porción del vapor de agua, parcialmente expandido se extrae de la tubería que conecta las tuberías de alta y baja presión ( o de algún punto de toma intermedia si solo se usa una turbina simple ).



**Este vapor se emplea para precalentar el líquido condensado antes de ser devuelto al conjunto caldera recalentador. De esta manera podemos reducir la cantidad de calor agregada a las temperaturas bajas, con lo que aumentamos la temperatura media a la cual se entrega calor al ciclo y, por lo tanto, el rendimiento térmico.**

EVALUACION DE PROPIEDADES

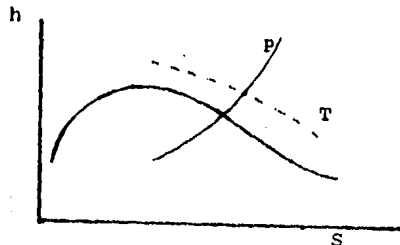
Punto 1.

$$H \left\{ \begin{array}{l} P = 420 \text{ psia} \\ T = 650 \text{ }^\circ\text{F} \end{array} \right. = 1334.5 \text{ BTU/lb}_m$$

$$S \left\{ \begin{array}{l} P = 420 \text{ psia} \\ T = 650 \text{ }^\circ\text{F} \end{array} \right. = 1.61 \text{ BTU/lb}_m^\circ\text{R}$$

$$\underline{V} \left\{ \begin{array}{l} P = 420 \text{ psia} \\ T = 650 \text{ }^\circ\text{F} \end{array} \right. = 1.4856 \text{ BTU/lb}_m^\circ\text{R}$$

Para cada punto es necesario conocer dos propiedades intensivas para determinar las propiedades restantes. En el punto 1 con los valores conocidos de P y T se calcula la entalpía, volumen específico y temperatura usando el diagrama de Molliere y/o las tablas de vapor



Punto 2.

$$S_1 = S_2$$

$$h_2 \left\{ \begin{array}{l} P_2 = 90 \text{ psia} \\ S_2 = 1.61 \text{ lb/mol}^\circ\text{R} \end{array} \right. = 1184.276 \text{ BTU/lb}_m$$

$$\underline{V}_2 \left\{ \begin{array}{l} P_2 = 90 \text{ psia} \\ S_2 = 1.61 \text{ lb/mol}^\circ\text{K} \end{array} \right. = 4.889 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

Como se demostró en el ejemplo anterior para un proceso de expansión adiabático y reversible, la entropía de entrada es igual a la de la salida.

Con los valores de entropía y presión conocida se determina el resto de propiedades para este punto.

$$P_2 = 90 \text{ psia}$$

$$T_2 = 320.28 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$T_2 = 1.61 \text{ lb/mol}^\circ\text{K}$$

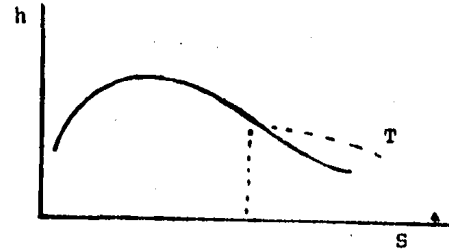
Punto 3.

$$S_1 = S_3$$

$$h_3 \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 1184.286 \text{ BTU/lb}_m \dots \\ S = 1.61 \text{ BTU/lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right.$$

$$v_3 \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 4.889 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \\ S = 1.61 \text{ BTU/lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right.$$

$$T_3 \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 320.28 \text{ }^\circ\text{F} \\ S = 1.61 \text{ BTU/lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right.$$

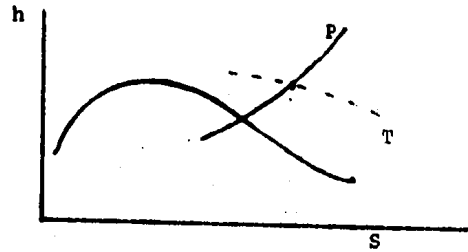


Punto 4.

$$h_4 \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 1330.2 \text{ BTU/lb}_m \\ T = 600 \text{ }^\circ\text{F} \end{array} \right.$$

$$v_4 \left| \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ T = 600 \text{ }^\circ\text{F} \end{array} \right. = 6.917 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

$$s_4 \left| \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ T = 600 \text{ }^\circ\text{F} \end{array} \right. = 1.7707 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{R}$$

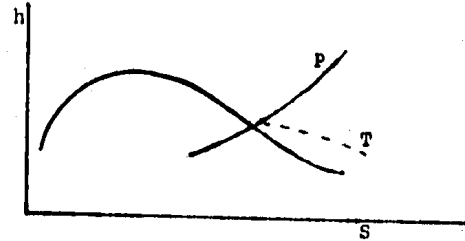


Punto 5.

$$h_5 \left| \begin{array}{l} P = 16 \text{ psia} \\ S = 1.7707 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right. = 1163 \text{ BTU}/\text{lb}_m$$

$$v_5 \left| \begin{array}{l} P = 16 \text{ psia} \\ S = 1.7707 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right. = 27 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

$$T_5 \left| \begin{array}{l} P = 16 \text{ psia} \\ S = 1.7707 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right. = 240 \text{ }^\circ\text{F}$$

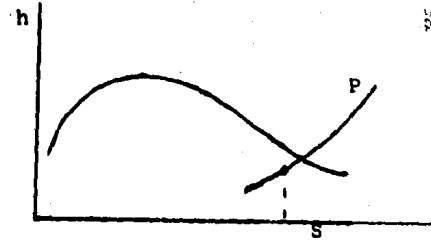


Punto 6.

$$h_6 \left| \begin{array}{l} P = 1 \text{ psia} \\ S = 1.7707 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right. = 989.36 \text{ BTU}/\text{lb}_m$$

$$\left. \begin{array}{l} P = 1 \text{ psia} \\ \underline{V}_6 = 29.6111 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \\ S = 1.7707 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} P = 1 \text{ psia} \\ T_6 = 101.74 \text{ }^\circ\text{F} \\ S = 1.7707 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{R} \end{array} \right\}$$



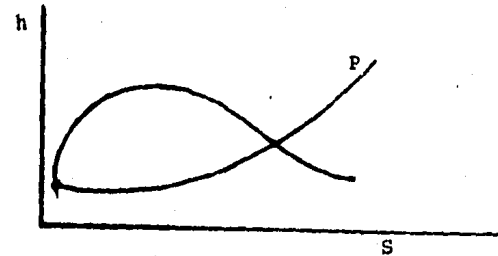
Punto 7.

$$\left. \begin{array}{l} P = 1 \text{ psia} \\ h_7 = 69.73 \text{ BTU}/\text{lb}_m \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} P = 1 \text{ psia} \\ \underline{V}_7 = 0.016136 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} P = 1 \text{ psia} \\ T_7 = 101.74 \text{ }^\circ\text{F} \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} P = 1 \text{ psia} \\ S_7 = 0.1326 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{R} \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right\}$$





Punto 8.

$$Wb_1 = -v (P_8 - P_7)$$

$$Wb_1 = -(0.016136 \text{ ft}^3/\text{lb})(16-1 \text{ psia})(144\text{in}^2/\text{ft}^2) \\ (\text{BTU} / 778 \text{ lb}_f \cdot \text{ft} / \text{lb}_m)$$

$$Wb_1 = -0.0448 \text{ BTU} / \text{lb}_m$$

$$Wb_1 = H_7 - H_8$$

$$H_8 = H_7 - Wb_1$$

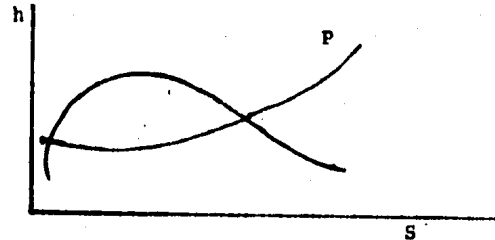
$$H_8 = 69.73 \text{ BTU}/\text{lb}_m + 0.0448 \text{ BTU}/\text{lb}_m$$

$$H_8 = 69.7748 \text{ BTU} / \text{lb}_m$$

$$s_8 \left\{ \begin{array}{l} P_8 = 16 \text{ psia} \\ h_8 = 69.77 \text{ BTU}/\text{lb}_m \end{array} \right. = 0.1326 \text{ BTU}/\text{lb}_m \cdot \text{R}$$

$$v_8 \left\{ \begin{array}{l} P_8 = 16 \text{ psia} \\ h_8 \end{array} \right. = 0.016136 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

En el punto ocho se conoce la presión, pero además se puede conocer la entalpía al hacer un balance de energía en la bomba.



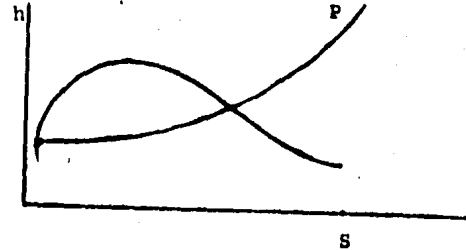
Punto 9.

$$h_9 \left\{ \begin{array}{l} P = 16 \text{ psia} \\ = 184.2 \text{ BTU/lb}_m \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right.$$

$$s_9 \left\{ \begin{array}{l} P = 16 \text{ psia} \\ = 0.3181 \text{ BTU/lb}_m \text{ } ^\circ\text{R} \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right.$$

$$v_9 \left\{ \begin{array}{l} P = 16 \text{ psia} \\ = 0.016747 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right.$$

$$T_9 \left\{ \begin{array}{l} P = 16 \text{ psia} \\ = 216 \text{ } ^\circ\text{F} \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right.$$



Punto 10.

$$Wb_2 = - \underline{v} ( P_{10} - P_9 )$$

$$Wb_2 = (-0.016747 \text{ ft}^3/\text{lb}_m) (90-16\text{psia}) (144/778)$$

$$Wb_2 = - 0.22937 \text{ BTU/lb}_m$$

$$Wb_2 = H_9 - H_{10}$$

Al igual que en el punto ocho se conocerá la  $H_{10}$  al hacer un balance de energía en la bomba.

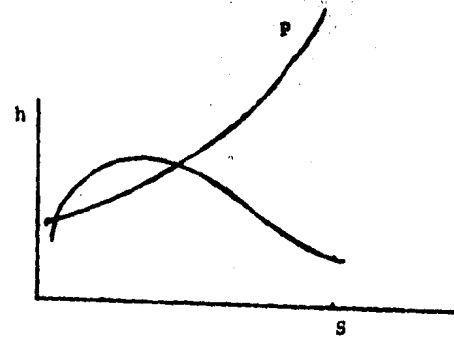
$$H_{10} = H_9 - Wb_2$$

$$H_{10} = 184.2 \text{ BTU/lb}_m - (-0.22938 \text{ BTU/lb}_m)$$

$$H_{10} = 184.43 \text{ BTU / lb}_m$$

$$S_{10} \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 0.3181 \text{ BTU/lb}_m \cdot \text{R} \\ h_{10} = 184.43 \text{ BTU/lb}_m \end{array} \right.$$

$$V_{10} \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 0.016747 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \\ h_{10} = 184.43 \text{ BTU/lb}_m \end{array} \right.$$

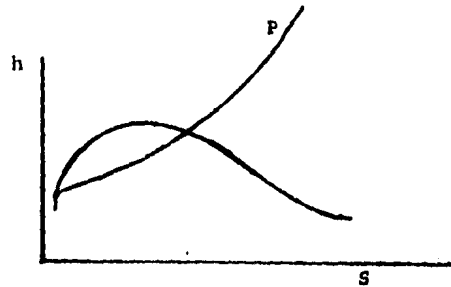


Punto 11.

$$h_{11} \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 290.7 \text{ BTU/lb}_m \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right.$$

$$S_{11} \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 0.4643 \text{ BTU/lb}_m \cdot \text{R} \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right.$$

$$V_{11} \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 0.017659 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right.$$



$$T_{11} \left\{ \begin{array}{l} P = 90 \text{ psia} \\ = 320.28 \text{ } ^\circ\text{F} \\ \text{Líquido saturado} \end{array} \right.$$


---

Punto 12.

$$Wb_3 = -V ( P_{12} - P_{11} )$$

$$Wb_3 = (-0.017659 \text{ ft}^3/\text{lb}_m)(420-90\text{psia})(144/778)$$

$$Wb_3 = - 1.0786 \text{ BTU} / \text{lb}_m$$

$$Wb_3 = H_{11} - H_{12}$$

$$H_{12} = H_{11} - Wb_3$$

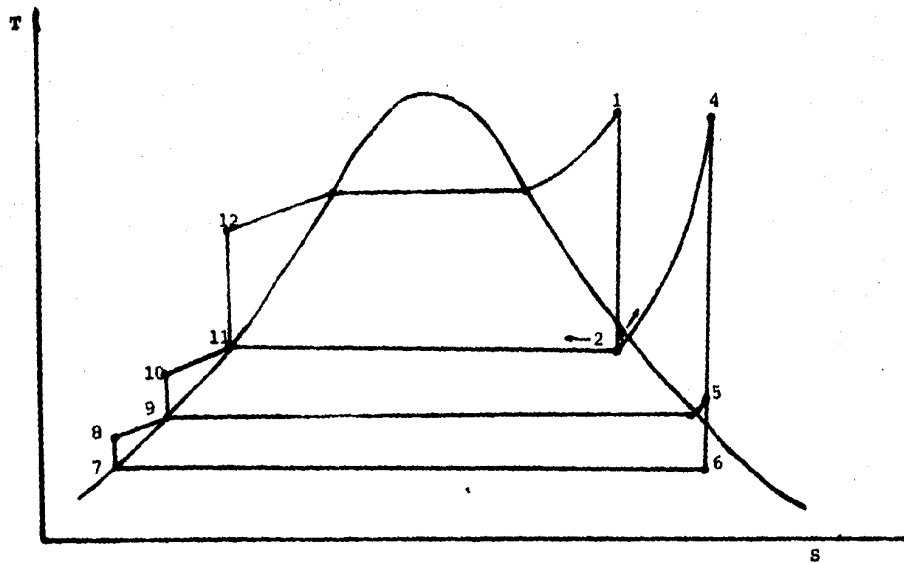
$$H_{12} = 290.7 \text{ BTU}/\text{lb}_m - (-1.0786 \text{ BTU}/\text{lb}_m)$$

$$H_{12} = 291.7786 \text{ BTU} / \text{lb}_m$$

Todos los datos del problema se resumen en la siguiente tabla.

Punto número	P (psia)	V (ft <sup>3</sup> /lb <sub>m</sub> )	T ( °F )	H (BTU/lb <sub>m</sub> )	S (BTU/lb <sub>m</sub> °R)	ESTADO
1	420	1.4856	650	1334.5	1.61	Vapor sobrecalentado
2	90	4.8897	320.28	1184.286	1.61	Mezcla
3	90	4.8897	320.28	1184.286	1.61	Mezcla x=0.001134
4	90	6.917	600	1330.2	1.7707	Vapor sobrecalentado
5	16	27	240	1163	1.7707	Vapor sobrecalentado
6	1	296.1113	101.74	989.36	1.7707	Mezcla x=0.11238
7	1	0.01613	101.74	69.73	0.1326	Líquido saturado
8	16	0.016136	-	69.77	0.1326	Líquido saturado
9	16	0.21636	216	184.2	0.3181	Líquido saturado
10	90	0.016747	--	184.43	0.3181	Líquido sub enfriado
11	90	0.01766	320.28	190.7	0.4643	Líquido saturado
12	420	0.01766	-	291.778	0.4643	Líquido sub enfriado

DIAGRAMA T - S.



CALCULO DEL TRABAJO NETO DEL RENDIMIENTO.

Cálculo de masas.

Base del cálculo : entrada al condensador por lo tanto

$$m_6 = m_7 = m_8 = 1 \text{ lb}$$

Balace de masa y energía en el precalentador I

$$m_9 H_9 = m_5 H_5 + m_8 H_8$$

$$m_9 = m_5 + 1$$

$$(m_5 + 1)H_9 = m_5 H_5 + H_8$$

$$m_5 (H_9 - H_5) + H_9 = \frac{H_8 - H_9}{H_9 - H_5}$$

$$m_5 = \frac{H_8 - H_9}{H_9 - H_5}$$

$$m_5 = \frac{69.77 - 184.2}{184.2 - 11.63} = 0.1169 \text{ lb}_m$$

$$m_9 = 0.1169 \text{ lb}_m + 1 \text{ lb}_m = 1.1169 \text{ lb}_m$$

$$m_4 = m_6 + m_5$$

$$m_6 = m_7 = m_8 = 1 \text{ lb}_m$$

$$m_3 = m_9 = m_{10}$$

$$m_4 = 1 \text{ lb}_m + 0.1169 \text{ lb}_m = 1.1169 \text{ lb}_m$$

En este tipo de ciclo, es necesario realizar balances de masa en cada precalentador. A diferencia de los ciclos anteriores, donde la masa circulante es uniforme en cada paso, en esta modificación con regeneración, se desvía en cada turbina una cierta cantidad de vapor para lograr el precalentamiento. Así pues, en cada punto se tendrá que tomar la masa real. Generalmente se parte de un punto (en este caso el condensador) que se considera como base de 1 lb<sub>m</sub>. A partir de éste, combinando balance de masa y energía en los precalentadores, se determinan las corrientes de entrada y salida.

En los precalentadores abiertos existe solo un intercambio de energía, a expensas de un fluido con mayor temperatura.

Por lo tanto

$$\Delta H = 0$$

Balace de masa y energia en el precalentador II.

$$m_{11}H_{11} = m_{10}H_{10} + m_2H_2$$

$$m_{11} = m_{10} + m_2$$

COMO

$$m_9 = m_{10} = 1.169 \text{ lb}_m$$

$$(m_{10} + m_2)H_{11} = m_{10}H_{10} + m_2H_2$$

$$m_2 (H_{11} - H_2) = m_{10} (H_{10} - H_{11})$$

$$m_2 = \frac{m_{10} (H_{10} - H_{11})}{(H_{11} - H_2)}$$

$$m_2 = \frac{1.1169 \text{ lb}_m (184.43 - 290.7)}{(290.7 - 1184.286)}$$

$$m_2 = 0.132827 \text{ lb}_m$$

$$m_{11} = m_{10} + m_2$$

$$m_{11} = 1.1169 \text{ lb}_m + 0.1328 \text{ lb}_m$$

$$m_{11} = 1.2497 \text{ lb}_m$$

$$m_{11} = m_{12} = m_1 = 1.2497 \text{ lb}_m.$$



Cálculo de trabajo en las turbinas.

Balance en la turbina I.

$$W_{t1} = m_1 H_1 - m_2 H_2 - m_3 H_3$$

$$W_{t1} = (1.2497) (1334.5) - (0.1328) (1184.28) - (1.1169) (1184.286)$$

$$W_{t1} = 187.723 \text{ BTU}$$

Balance en la turbina II.

$$W_{t2} = m_4 H_4 - m_5 H_5 - m_6 H_6$$

$$W_{t2} = (1.1169) (1330.2) - (0.1169) (1163) - (1) (989.36)$$

$$W_{t2} = 360.3868 \text{ BTU}$$

Cálculo de trabajo total en las bombas.

$$W_{b1} = (-0.0448 \text{ BTU/lb}_m) (1 \text{ lb}_m)$$

$$W_{b1} = -0.0448 \text{ BTU}$$

$$W_{b2} = (-0.22937 \text{ BTU/lb}_m) (1.1169 \text{ lb}_m)$$

$$W_{b2} = -0.256183 \text{ BTU}$$

$$W_{b3} = (-1.0786 \text{ BTU / lb}_m) (1.2497 \text{ lb}_m)$$

$$W_{b3} = -1.3479 \text{ BTU}$$

Cálculo de trabajo neto del ciclo .

$$W_{\text{neto}} = W_{t1} + W_{t2} + W_{b1} + W_{b2} + W_{b3}$$

$$W_{\text{neto}} = 187.723 \text{ BTU} + 360.38\text{BTU} + (-0.0448\text{BTU}) + (-0.256 \text{ BTU}) + (- 1.3479 \text{ BTU} )$$

$$W_{\text{neto}} = 546.4543 \text{ BTU}$$

Balance en la caldera.

$$Q_{\text{cal.}} = m_1 H_1 - m_2 H_2$$

$$Q_{\text{cal}} = (1.2497) (1334.5) - (1.2497) (291.778)$$

$$Q_{\text{cal}} = 1303.09 \text{ BTU}$$

Balance en el condensador.

$$Q_{\text{cond}} = m_7 H_7 - m_6 H_6$$

$$Q_{\text{cond}} = (1) (69.73) - (1) (989.36)$$

$$Q_{\text{cond}} = - 919.63$$

Cálculo del rendimiento.

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{caldera}}}$$

$$= \frac{546.4543}{1303.09}$$

$$= 0.419352$$

$$\eta = 41.9 \%$$

## BIBLIOGRAFIA

**BIBLIOGRAFIA.**

- 1: Eisenbergh e. y Crothers D.  
PHYSICAL CHEMISTRY WITH APPLICATIONS TO THE LIFE SCIENCES  
The Benjamin/Cummings publishing company, Inc.  
Estados Unidos, 1979.
- 2: Maron, S.H. y Prutton, C.F.  
FUNDAMENTOS DE FISICOQUIMICA  
Ed. Limusa Wiley, S.A.  
México, 1973.
- 3: Guerasimov, Y.A. et al.  
CURSO DE QUIMICA FISICA  
Ed. Mir  
U.R.S.S. 1971
- 4: Levine Ira.  
FISICOQUIMICA  
Mc Graw Hill  
México 1981
- 5: Atkins, P.W.  
FISICOQUIMICA  
Fondo Educativo Interamericano  
México, 1985
- 6: Beer y Johnston  
MECANICA VECTORIAL PARA INGENIEROS. ESTATICA  
Tercera edición
- 7: Acosta V. y Cowan C.  
CURSO DE FISICA MODERNA  
Ed. Harla
- 8: Mahan H.B.  
UNIVERSITY CHEMISTRY  
Tercera edición  
Ed. Addison-Wesley  
Estados Unidos. 1975

- 9: Whitten K.W.; Galey K.D.  
QUIMICA GENERAL  
Edit. Interamericana  
México.1985
- 10: Aguirre O.F.  
TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO  
Ed. Interamericana  
México 1971
- 11: Glasstone, S.  
TERMODINAMICA PARA QUIMICOS  
Quinta edición  
Ed. Aguilar  
España,1978
- 12: Dennbigh K.  
THE PRINCIPLES OF CHEMICAL EQUILIBRIUM  
Tercera edición  
Cambridge University Press  
Gran Bretaña,1971
- 13: Manrique J.A. ; Cárdenas R.S.  
TERMODINAMICA  
Ed. HARLA, S.A.  
México, 1976
- 14: Barrow.G.M.  
PHYSICAL CHEMISTRY  
Mc Graw Hill  
Segunda edición  
México 1966
- 15: Gareth M.J.  
FISICOQUIMICA PARA BIOLOGOS  
Ed. Oriente  
Cuba 1985
- 16: Tinoco I.; Sauer K.; Wang J.C.  
PHYSICAL CHEMISTRY  
Prentice Hall  
Estados Unidos 1978

- 17: Castellan,G.W.  
FISICOQUIMICA  
Fondo Educativo Interamericano,S.A.  
México 1976
- 18: Ureta B.E.  
FISICOQUIMICA DEL EQUILIBRIO QUIMICO  
Ed. LIMUSA  
México 1975
- 19: Smith J.M.;Van Hess H.C.  
INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS  
Tercera Edición  
Mc Graw Hill  
Japón,1975
- 20: Callen H.B.  
THERMODYNAMICS  
Wiley and Sons,Inc  
Estados Unidos,1960