FORMULARIO DE TERMODINÁMICA

Tema 2: Sustancias Puras y Balances de Energía | Tema 3: Termodinámica de Mezclas

TEMA 2: SUSTANCIAS PURAS Y BALANCES DE ENERGÍA

1. Interpolación Lineal (Tablas Termodinámicas)

Para hallar una propiedad y a un valor intermedio x entre dos estados conocidos (x_1, y_1) y (x_2, y_2):

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1)$$

2. Mezclas Líquido-Vapor y Título de Vapor (x)

El título o calidad x representa la fracción másica de vapor en una mezcla bifásica ($0 \leq x \leq 1$):

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}} = \frac{m_v}{m_l + m_v} \qquad \Longrightarrow \qquad m_v = x \cdot m_{\text{total}} \quad ; \quad m_l = (1-x) \cdot m_{\text{total}}$$

Para cualquier propiedad específica (v, u, h, s), siendo f (o l) líquido saturado y g (o v) vapor saturado:

$$v = v_f + x(v_g - v_f) = (1-x)v_f + xv_g \qquad u = u_f + x(u_g - u_f)$$
$$h = h_f + x(h_g - h_f) \qquad s = s_f + x(s_g - s_f)$$

Propiedades totales: $V = m \cdot v \quad ; \quad U = m \cdot u \quad ; \quad H = m \cdot h \quad ; \quad S = m \cdot s.$

3. Gases Reales y Factor de Compresibilidad (Z)

$$Z = \frac{P \cdot \bar{v}}{R \cdot T} = \frac{P \cdot v}{R_{\text{esp}} \cdot T} \quad \text{con } R_{\text{esp}} = \frac{R}{M} \qquad \text{Variables reducidas: } P_r = \frac{P}{P_c} \quad ; \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (T \text{ en K})$$

Nota: Si el proceso es isócoro ($v = \text{cte}$), se cumple que $\frac{P_1}{Z_1 T_1} = \frac{P_2}{Z_2 T_2}$.

4. Primera Ley en Sistemas Cerrados (Sin flujo)

Criterio de signos IUPAC: calor o trabajo que **entra** al sistema $(+)$, que **sale** del sistema $(-)$:

$$\Delta U = Q + W \qquad \text{donde } W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}}\, dV$$

- **Proceso isócoro ($V = \text{cte}$):** $W = 0 \implies Q = \Delta U = m(u_2 - u_1)$.
- **Proceso isóbaro ($P = \text{cte}$):** $W = -P(V_2 - V_1) = -mP(v_2 - v_1) \quad ; \quad Q = \Delta H = m(h_2 - h_1)$.
- **Proceso politrópico ($P \cdot V^n = \text{cte}$ o $P \cdot v^n = \text{cte}$, con $n \neq 1$):**

$$P_1 v_1^n = P_2 v_2^n \qquad ; \qquad W = -\int_{V_1}^{V_2} P\, dV = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{n-1} = \frac{m(P_2 v_2 - P_1 v_1)}{n-1}$$

5. Primera Ley en Sistemas Abiertos (Régimen Estacionario)

Despreciando variaciones de energía cinética y potencial ($\Delta E_c \approx 0, \Delta E_p \approx 0$):

$$\dot{Q} + \dot{W} = \sum_{\text{sal}} \dot{m}_s h_s - \sum_{\text{ent}} \dot{m}_e h_e$$

- **Intercambiador / Generador de vapor ($\dot{W} = 0$, adiabático al exterior):**

$$\dot{Q}_{\text{cedido}} + \dot{Q}_{\text{absorbido}} = 0 \implies \dot{n}_{\text{gas}} \bar{C}_p (T_2 - T_1) + \dot{m}_{\text{agua}}(h_4 - h_3) = 0$$

- **Turbina o compresor adiabático ($\dot{Q} = 0$):** $\dot{W} = \dot{m}(h_{\text{sal}} - h_{\text{ent}})$. Si es **isoentrópico** (reversible): $s_{\text{sal}} = s_{\text{ent}}$.

6. Energía Libre de Gibbs en Sustancias Puras

- **Con tablas de vapor (a $T = \text{cte}$):** $\Delta g = \Delta h - T\Delta s = (h_2 - h_1) - T(s_2 - s_1)$.
- **Con coeficiente de fugacidad ($\phi = f/P$):** $\Delta \bar{g} = RT \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) = RT \ln\left(\frac{\phi_2 P_2}{\phi_1 P_1}\right)$.

TEMA 3: TERMODINÁMICA DE MEZCLAS Y DISOLUCIONES

1. Conversiones de Composición y Masa Molar Media

Para una mezcla binaria ($x_1 + x_2 = 1$ fracción molar; $w_1 + w_2 = 1$ fracción másica):

$$x_1 = \frac{w_1/M_1}{(w_1/M_1)+(w_2/M_2)} \quad ; \quad \bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 = \frac{1}{(w_1/M_1)+(w_2/M_2)} \quad ; \quad \bar{v} = \frac{\bar{M}}{\rho}$$

2. Propiedades Molares Parciales ($\bar{M}_i$) y Propiedades de Mezcla ($\Delta\bar{M}_{\text{mezcla}}$)

Definición: $\bar{M}_i = \left(\frac{\partial(n\bar{M})}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$. **Ecuación de sumabilidad:** $\bar{M} = \sum_i x_i \bar{M}_i = x_1\bar{M}_1 + x_2\bar{M}_2$.

Método de las ordenadas en el origen (mezclas binarias):

$$\bar{M}_1 = \bar{M} + x_2\frac{d\bar{M}}{dx_1} = \bar{M} - x_2\frac{d\bar{M}}{dx_2} \quad ; \quad \bar{M}_2 = \bar{M} - x_1\frac{d\bar{M}}{dx_1} = \bar{M} + x_1\frac{d\bar{M}}{dx_2}$$

A dilución infinita: $\bar{M}_1^{\infty} = \lim_{x_1\to 0}\bar{M}_1$; $\bar{M}_2^{\infty} = \lim_{x_2\to 0}\bar{M}_2$.

Cambio de propiedad con la mezcla ($\Delta\bar{M}_{\text{mezcla}}$):

$$\Delta\bar{M}_{\text{mezcla}} = \bar{M} - \sum_i x_i \bar{m}_i^{\text{puro}} = \sum_i x_i(\bar{M}_i - \bar{m}_i^{\text{puro}}) = \sum_i x_i \Delta\bar{M}_i$$

- **Gases ideales:** $\Delta\bar{v}_{\text{mezcla}} = 0 \implies \bar{V}_i = \bar{v}_i = \frac{RT}{P}$; $\Delta\bar{h}_{\text{mezcla}} = 0$; $\Delta\bar{s}_{\text{mezcla}} = -R\sum_i x_i \ln x_i$.
- **Calor de disolución ($\Delta\tilde{h}_{\text{dis}}$):** Al disolver 1 mol de soluto (1) en n moles de disolvente (2):

$$x_1 = \frac{1}{1+n} \quad ; \quad \Delta\bar{h}_{\text{mezcla}} = x_1 \cdot \Delta\tilde{h}_{\text{dis}} = \frac{\Delta\tilde{h}_{\text{dis}}}{1+n}$$

- **Criterios termodinámicos:** $\Delta\bar{h}_{\text{mezcla}} < 0$ (exotérmica); $\Delta\bar{g}_{\text{mezcla}} = \Delta\bar{h}_{\text{mezcla}} - T\Delta\bar{s}_{\text{mezcla}} < 0$ (espontánea).

3. Ecuación del Virial para Mezclas Gaseosas

$$\bar{v} = \frac{RT}{P} + B_{\text{mezcla}} \quad \text{con } B_{\text{mezcla}} = x_1^2 B_{11} + 2x_1x_2B_{12} + x_2^2 B_{22}$$

$$\bar{v}_i = \frac{RT}{P} + B_{ii} \quad ; \quad \bar{V}_1 = \frac{RT}{P} + B_{11} + x_2^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22})$$

4. Propiedades de Exceso ($\bar{M}^E$) y Coeficientes de Actividad (γ_i)

$$\bar{v}^E = \Delta\bar{v}_{\text{mezcla}} \quad ; \quad \bar{h}^E = \Delta\bar{h}_{\text{mezcla}} \quad ; \quad \bar{s}^E = \Delta\bar{s}_{\text{mezcla}} + R\sum_i x_i \ln x_i \quad ; \quad \bar{g}^E = \bar{h}^E - T\bar{s}^E$$

$$\frac{\bar{g}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\gamma_i = x_1\ln\gamma_1 + x_2\ln\gamma_2 \implies \ln\gamma_1 = \frac{\bar{g}^E}{RT} + x_2\frac{d(\bar{g}^E/RT)}{dx_1} \quad ; \quad \ln\gamma_2 = \frac{\bar{g}^E}{RT} - x_1\frac{d(\bar{g}^E/RT)}{dx_1}$$

5. Modelos de Margules y Equilibrio Líquido-Vapor (ELV)

- **Margules 1 parámetro:** $\bar{g}^E = Ax_1x_2 \left(A' = \frac{A}{RT}\right) \implies \ln\gamma_1 = A'x_2^2$; $\ln\gamma_2 = A'x_1^2$; $\ln\gamma_1^{\infty} = \ln\gamma_2^{\infty} = A'$.
- **Margules 2 parámetros:** $\frac{\bar{g}^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2 \implies \ln\gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21}-A_{12})x_1]$; $\ln\gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12}-A_{21})x_2]$. *Dilución infinita:* $\ln\gamma_1^{\infty} = A_{12}$; $\ln\gamma_2^{\infty} = A_{21}$.
- **Ley de Raoult modificada y Ley de Henry:** $\gamma_i = \frac{y_iP}{x_iP_i^{\text{sat}}}$; $H_i = \gamma_i^{\infty}\cdot P_i^{\text{sat}}$.

6. Clasificación de Abbott ($\bar{g}^E/RT$ frente a $\bar{h}^E/RT$, donde $\bar{g}^E/RT = \bar{h}^E/RT - \bar{s}^E/R$)

Región	$\bar{g}^E/RT$	$\bar{h}^E/RT$	$\bar{s}^E/R$	Interpretación física del fenómeno de mezcla
I	$+$	$+$	$+$	Endotérmica con aumento de desorden ($\bar{h}^E > T\bar{s}^E$). Si $\bar{g}^E/RT > 0{,}5$, posible inmiscibilidad L-L.
II	$+$	$+$	$-$	Endotérmica y con ordenamiento estructural; fuerte desviación positiva de la idealidad.
III	$+$	$-$	$-$	Exotérmica pero dominada por un fuerte ordenamiento entrópico ($\lvert T\bar{s}^E\rvert > \lvert\bar{h}^E\rvert$).
IV	$-$	$-$	$-$	**Fuertes interacciones atractivas** (asociación/solvatación); exotérmica y dominada por $\bar{h}^E$.
V	$-$	$-$	$+$	Mezcla altamente favorable: exotérmica y con aumento de entropía de exceso.
VI	$-$	$+$	$+$	Endotérmica pero favorable por un gran aumento de entropía ($T\bar{s}^E > \bar{h}^E$).