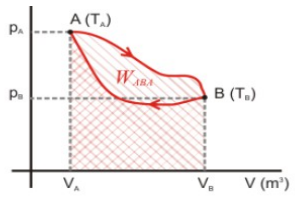
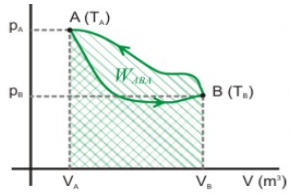
FORMULARIO DE TERMODINÁMICA

Concepto de calor	$dq_{pr} = C_{pr} \cdot dT \;\rightarrow\; q_{pr} = \int_{T_0}^{T_f} C_{pr} \cdot dT$ Energía que un cuerpo transfiere a otro como consecuencia de una diferencia de temperatura
Calores específicos	$(c_e)_{pr} = \frac{C_{pr}}{m}$
Capacidad calorífica molar	$c_{pr} = \frac{C_{pr}}{n}$
Relación entre capacidades caloríficas	$C_p - C_v = n \cdot R \qquad c_p - c_v = R \qquad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$
Equilibrio térmico	$\int_{T_1}^{T_{eq}} n_1 \cdot (c_1)_{pr} \cdot dT + \int_{T_2}^{T_{eq}} n_2 \cdot (c_2)_{pr} \cdot dT = 0$
Propagación por conducción del calor	$\frac{q}{t} = H = -k \cdot A \cdot \frac{dT}{dx}$ La potencia calorífica (corriente de calor) es directamente proporcional al gradiente de temperatura y al área a través de la cual se propaga el calor
Propagación por radiación del calor	$P = e \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4$ La potencia radiada es directamente proporcional al área a través de la cual se radia el calor y a la cuarta potencia de la temperatura $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8} \frac{W.m^2}{K^4}$
Dilatación	Lineal $L = L_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)$ Superficial $S = S_0 \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T)$ Cúbica $V = V_0 \cdot (1 + \gamma \cdot \Delta T)$
Concepto de trabajo	$W = -\int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV$ Energía transferida entre un sistema y su entorno por métodos que no dependen de la diferencia de temperatura entre ambos
Cálculo gráfico del trabajo (área bajo la curva)	 El trabajo realizado desde A hasta B será negativo (se trata de una expansión) y el realizado desde B hasta A (compresión) positivo. El trabajo total, suma de ambos, será negativo Si el ciclo se describe en sentido horario, el trabajo realizado será siempre negativo
	 El trabajo realizado desde A hasta B será negativo (se trata de una expansión) y el realizado desde B hasta A (compresión) positivo. El trabajo total, suma de ambos, será positivo Si el ciclo se describe en sentido antihorario, el trabajo realizado será siempre positivo
Primer principio	$\Delta U = q + W$ Convenio de signos: la energía que entra en el sistema termodinámico es positiva y la que sale negativa

CALOR, TRABAJO Y ENERGÍA INTERNA EN CAMBIOS DE ESTADO

Proceso ISOTERMO $T = C^{TE}$	$\Delta U = 0$ $W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_0}$ $Q = -W = +n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_0}$

FORMULARIO DE TERMODINÁMICA

Proceso ISÓCORO $V = C^{TE}$	$W = 0$ $\Delta u = q_V = \int_a^b C_V \cdot dT = C_V \cdot [T]_a^b = n \cdot c_v \cdot [T_b - T_a]$
Proceso ISÓBARO $P = C^{TE}$	$q_P = \int_b^c C_P \cdot dT = C_P \cdot \int_b^c dT = n \cdot c_p \cdot [T_c - T_b]$ $W = -\int_1^2 P \cdot dV = -P \int_1^2 dV = -P \cdot \Delta V$ $\Delta U = q + W = n \cdot c_p \cdot [T_c - T_b] - P \cdot \Delta V$
Proceso adiabático $P \cdot V^{\gamma} = C^{TE}$	$q = 0$ $\Delta U = W = \frac{P_0 \cdot V_0 - P_f \cdot V_f}{1 - \gamma}$
Rendimiento de un ciclo o de una máquina térmica	$\eta = \frac{\lvert W_t \rvert}{q_{absorb}}$
Rendimiento ciclo de Carnot	$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$
Teorema de Clausius	$\oint \frac{dq}{T} = 0$ En todo ciclo reversible, la suma algebraica de los cocientes de dividir las cantidades elementales de calor intercambiadas entre las respectivas temperaturas absolutas a que los procesos tienen lugar es igual a cero
Concepto de entropía	$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$
Dependencia de la entropía con la temperatura	$dS = \frac{C_P}{T} \cdot dT$ $\quad dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT$ $\quad$ En general: $dS = \frac{C_X}{T} \cdot dT$
VARIACIONES DE ENTROPÍA EN CAMBIOS DE ESTADO	
Proceso ISOTERMO $T = C^{TE}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$
Proceso ISÓCORO $V = C^{TE}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{n \cdot c_V \cdot dT}{T}$ O si c_V es C^{te}: $\Delta S = n \cdot c_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$
Proceso ISÓBARO $P = C^{TE}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \int_1^2 n \cdot c_P \cdot \frac{dT}{T}$ O si c_P es C^{te}: $\Delta S = n \cdot c_P \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$
Proceso adiabático $P \cdot V^{\gamma} = C^{TE}$	$dq_{rev} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta S = 0$
Cambio de estado de un gas ideal	$\Delta S = n \int_1^2 c_V \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \int_1^2 \frac{dV}{V} = n \int_1^2 c_V \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$
Cambio de estado de un gas perfecto $c_V = C^{TE}$	$\Delta S = n \cdot c_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$
Calculo de la entropía de un gas	$S_T^0 = \int_0^{T_f} \frac{C_P^0(s)}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{fus}^0}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{C_P^0(L)}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{vap}^0}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^{T} \frac{C_P^0(g)}{T} \cdot dT$
Variación de entropía en una reacción química	$\Delta S_T^0 = \Delta S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T} \cdot dT$ siendo: $\Delta C_P^0 = C_P^0(\text{prod}) - C_P^0(react)$

FORMULARIO DE TERMODINÁMICA

Primer principio	$\Delta U = -\int_{V_0}^{V_f} P \cdot dV + \int_{T_0}^{T_f} n \cdot c_{pr} \cdot dT$	
Calor de reacción V = C^te	$\Delta U = -\int_{V_0}^{V_f} P \cdot dV + \int_{T_0}^{T_f} n \cdot c_V \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta U = q_V$	
Calor de reacción P = C^te	$q_P = \Delta U + \int_{V_0}^{V_f} P \cdot dV$	
Relación q_V y q_P	$q_P = \Delta U + \int_{V_0}^{V_f} P \cdot dV \quad \rightarrow \quad q_P = q_V + \int_{V_0}^{V_f} P \cdot dV$	
Entalpía de reacción	$\Delta H = \Sigma H_{productos} - \Sigma H_{reactivos}$	
Dependencia de ΔH y T (Ecuación de Kirchoff)	$(\Delta H^0)_T = (\Delta H^0)_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta c_P^0 \cdot dT$	
Entropía	**Sólido 0 K**	$S_0 = 0$ **Tercer principio**
	Sólido T	$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} \cdot dT$
	Líquido	$S_T^0 = \int_0^{T_f} \frac{C_P^0(s)}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{fus}^0}{T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{C_P^0(L)}{T} \cdot dT$
	Gas	$S_T^0 = \int_0^{T_f} \frac{C_P^0(s)}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{fus}^0}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{C_P^0(L)}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{vap}^0}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^{T} \frac{C_P^0(g)}{T} \cdot dT$
Variación de entropía en una reacción química	$\Delta S_T^0 = \Delta S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T} \cdot dT$ siendo: $\Delta C_P^0 = C_P^0(\text{prod}) - C_P^0(react)$	
Energía de Gibbs	$G = U + P \cdot V - T \cdot S \quad \rightarrow \quad G = H - T \cdot S$	
Criterios de equilibrio y espontaneidad	$\Delta G < 0$	**Transformación espontánea**
	$\Delta G = 0$	**Sistema en equilibrio**
	$\Delta G > 0$	**Transformación no espontánea**
Ecuación fundamental para la energía libre	$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$	
Potencial químico (energía libre molar)	$\mu = \frac{G(T,P)}{n}$	
Potencial químico de un gas ideal	$\mu = \mu^0(T) + R \cdot T \ln P$	
Potencial químico de un gas en una mezcla ideal	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$	
Potencial químico de uno de los componentes de una disolución	$\mu_{mezcla} = \mu_{puro}^0(T) + R \cdot T \ln X_i$	
Relación entre ΔG^o y K_P	$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_P \qquad K_p = e^{\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}}$	

FORMULARIO DE TERMODINÁMICA	
Ley de Acción de Masas	$K_{eq} = \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$
Relación entre constantes de equilibrio	$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta \nu}$
	$K_p = K_x \cdot (P)^{\Delta \nu}$
La constante de equilibrio en sistemas no ideales	$K_f = \frac{f_C^{\gamma} \cdot f_D^{\delta}}{f_A^{\alpha} \cdot f_B^{\beta}} \qquad f = \chi \cdot P$
	$K_a = \frac{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}} \qquad a = \Upsilon \cdot [\,]$
Ecuación De Van't Hoff	$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T^2} \qquad \ln K_p = \ln K_{p_0} + \frac{\Delta H^0}{R} \cdot (\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T})$
Dependencia de K_P con T	$\frac{d K_p}{dT} = K_p \cdot \frac{\Delta H^0}{R \cdot T^2}$
Equilibrios de solubilidad	$A_n B_m \quad \Leftrightarrow \quad n\ A^{-m} + m\ B^{-n} \qquad K_{PS} = [A^{+m}]^n \cdot [B^{-n}]^m$

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 ($T\bar{s}^E > \bar{h}^E$).