

Termodinámica

Simon Casassus Astronomía, Universidad de Chile

<http://www.das.uchile.cl/~simon>

- I Entropía
- II Sistemas Termodinámicos
- III Física Estadística

Parte II

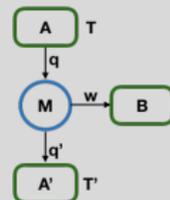
Sistemas Termodinámicos

1 Equilibrio de reacciones

2 Equilibrio de fases

3 Gases reales

4 Máquinas



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

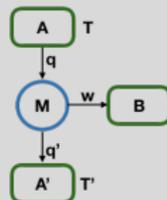
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

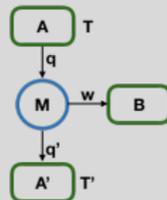
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

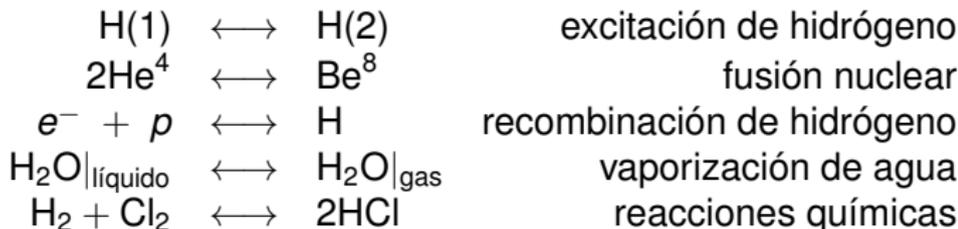
Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

1.1- Reacciones

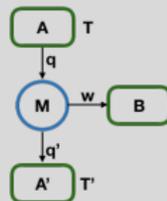
- Ejemplos de reacciones:



- Podemos escribir una reacción de manera general usando los coeficientes estequiométricos $\{\nu_a\}$,

$$\sum_{a=1}^A \nu_a X^a = 0, \quad (1)$$

donde A es el número total de especies en una reacción. Los coeficientes ν_a productos y reactantes tienen signo opuesto.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

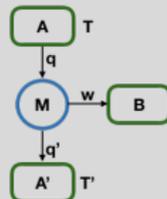
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

1.2- Ley de Masa-Acción

- A constante T y P , obtenemos las condiciones de equilibrio minimizando el potencial de Gibbs, $G = E - TS + PV$,

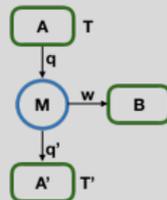
$$dG = -SdT + VdP + \sum_{a=1}^A \mu_a dN_a = \sum_{a=1}^A \mu_a dN_a. \quad (2)$$

- Notando que las variaciones en el número de partículas siguen los coeficientes estequiométricos, $dN_1 : dN_2 : \dots : dN_A = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_A$,

$$\frac{dG}{dN_1} = \sum_a \mu_a \frac{dN_a}{dN_1} = 0, \quad (3)$$

y llegamos a la Ley de Masa-Acción:

$$\sum_{a=1}^A \mu_a \nu_a = 0. \quad (4)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

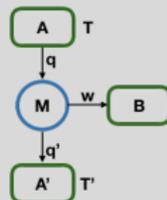
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

1.3- Ley de Masa-Acción para el gas ideal

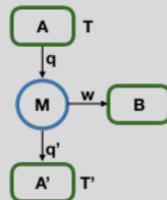
- Apliquemos la Ley de Masa-Acción a gases ideales. Obtenemos la entropía relativa de un gas ideal es integrando $dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{V}dV$, y usando las ecuaciones de estado del gas ideal (**tarea**):

$$S(T, P) = Nk \left(s(T_o, P_o) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P} \right] \right), \quad (5)$$

En que Nks_o es la entropía de un estado de referencia (T_o, P_o) con mismo número de partículas N .

- El potencial químico del gas ideal está dado por una integración de Gibbs-Duhem (Parte I). Usando la relación de Euler (Parte I), se puede escribir (**tarea**):

$$\mu(P, T) = kT \left[\frac{\mu_o}{kT_o} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P} \right\} \right]. \quad (6)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de

Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de

Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

1.3- Ley de Masa-Acción para el gas ideal

- En una mezcla de varios gases ideales, cada uno con presión parcial P_i , el potencial químico de una especie es

$$\mu_i(P_i, T) = kT \left[\frac{\mu_i(T_o, P_o)}{kT_o} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P_i} \right\} \right], \quad (7)$$

en que hemos introducido la presión parcial

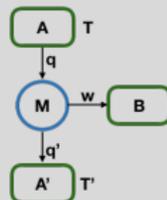
$$\frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{N} = X_i, \quad (8)$$

donde X_i es la fracción molar de la especie i , y $P = \sum_{i=1}^A P_i$.

- Notamos que, para la mezcla de gases ideales,

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i(P, T) + kT \ln(X_i). \quad (9)$$

Las soluciones diluidas también cumplen con Ec. 9, en ese caso se llaman “soluciones ideales”.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

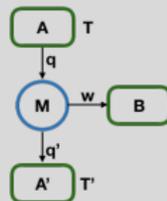
Ejemplos

1.3- Ley de Masa-Acción para el gas ideal

- La ley de masa acción, Ec. 4 se escribe en términos de las presiones parciales, $\sum \nu_i \mu_i(P_i, T) = 0$, ya que por definición la presión de los gases ideales se calcula solo contando choques con las paredes. Usando Ec. 9 tenemos (tarea)

$$\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i} = K(P, T) = \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^A \nu_i \mu_i(P, T) \right]. \quad (10)$$

- Ejemplo: supongamos que partimos con $\{X_i\}_{i=1}^A$ arbitrarios. Si inicialmente $\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i} = K(P, T)$, el sentido de la reacción ocurre en dirección a aumentar $\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i}$, o sea disminuyendo los productos y aumentando los reactantes (suponiendo que K fue calculado con esa convención), es decir la reacción ocurre de derecha a izquierda.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de

Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de

Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

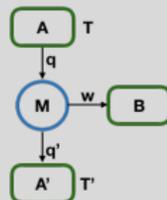
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

1.4- Calor de reacción

Fuente: Mandl 11.9.3 (2nd edition, 2010)

- En una reacción elemental, donde solo varía el número de partículas en cantidades iguales a los $\{\nu_i\}_{i=1}^A$,

$$\Delta G = \sum_{i=1}^A \mu_i \nu_i = \sum_i \mu_i \Delta N_i, \quad (11)$$

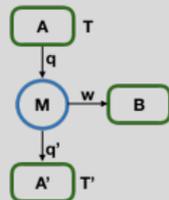
y usando la definición de $K(T, P)$ en Ec. 10,

$$\Delta G = -kT \ln(K(T, P)). \quad (12)$$

- De $dG = -SdT - VdP + \sum \mu dN$, podemos calcular la variación de entropía, con

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, N}, \quad y \quad (13)$$

$$\Delta S = - \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_{P, N}. \quad (14)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de

Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de

Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

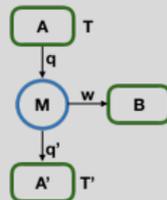
1.4- Calor de reacción

- El calor liberado en la reacción a P constante es $Q_p = \Delta H$.
- Con Ec. 13 y $H = G - TS$, un manejo simple da la relación de Gibbs-Helmholtz (**tarea**, ayuda: calcule $\partial(G/T)/\partial T$, Greiner Ej. 4.11),

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right). \quad (15)$$

- El calor liberado en una reacción es entonces

$$Q_p = T^2 \frac{\partial}{\partial T} (k \ln(K(P, T))). \quad (16)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

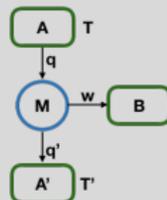
Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

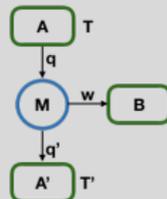
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

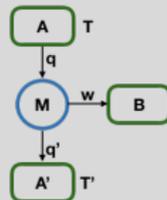
Ejemplos

2.1- Regla de fases de Gibbs

- ¿Cuántas variables de estado se necesitan para caracterizar un sistema? Consideramos un sistema aislado compuesto por K distintas especies y p fases. Cada fase se puede describir como un subsistema (o sistema parcial), y escribimos la 1era ley para cada uno: $dE_i = T_i dS_i - P_i dV_i + \sum_{l=1}^K \mu_{il} dN_{il}$. $\Rightarrow E_{\text{total}}$ es una función de $(K + 2)p$ variables extensivas.
- Condiciones de equilibrio:

$$\left. \begin{aligned}
 T_1 &= T_2 = \dots = T_p && \text{equilibrio térmico} \\
 P_1 &= P_2 = \dots = P_p && \text{equilibrio mecánico} \\
 \mu_{11} &= \mu_{21} = \dots = \mu_{p1} \\
 &\dots \\
 \mu_{1K} &= \mu_{2K} = \dots = \mu_{pK} && \text{equilibrio químico, } K \text{ especies}
 \end{aligned} \right\}$$

- Tenemos $(p - 1)(K + 2)$ ecuaciones que permiten despejar $(p - 1)(K + 2)$ variables, luego el sistema queda determinado con solo $K + 2$ variables extensivas, independiente del número de fases.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

2.1- Regla de fases de Gibbs

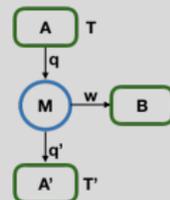
- Como una de las variables extensivas por fase (o sea p variable extensivas) caracteriza el tamaño de la fase, solo necesitamos

$$F = K + 2 - P \text{ variable intensivas.} \quad (17)$$

- Si además hay R reacciones químicas entre las K especies,

$$F = K + 2 - P - R. \quad (18)$$

Esta es la regla de fases de Gibbs.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de

Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de

Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

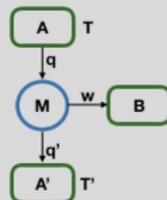
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

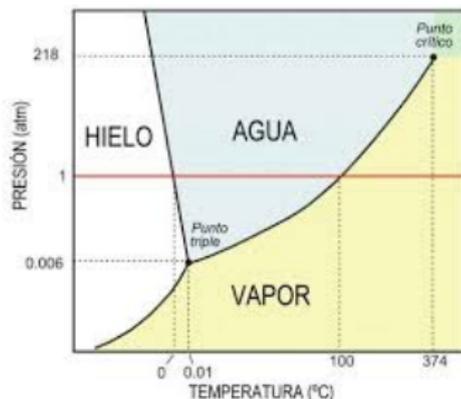
Ciclo de Carnot

Calor reducido

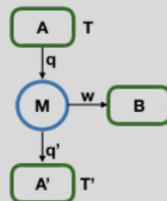
Ejemplos

2.2- Ejemplos

- Para un solo gas, $K = 1$, $p = 1$, \Rightarrow 3 variables extensivas, por ejemplo S , V , N , y 2 variables intensivas, ej., S/N , V/N , o bien T , P (de Gibbs-Duhem, $\mu(T, P)$).
- Para equilibrio entre 2 fases, e.g. coexistencia de líquido y gas, solo se puede especificar 1 sola variable intensiva, por ejemplo T (las demás depende de T).
- Si hay 3 fases en equilibrio y 1 sola especie, entonces $F = 0$ y tenemos un 'punto triple'.



- Notar que en el dominio de una fase su potencial químico es inferior al de las otras, y el sistema pasa a esa fase para minimizar $G = \sum_{i=1}^P \mu_i N_i$.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

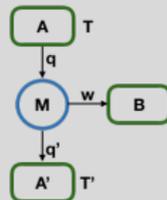
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

2.3- Ecuación de Clausius-Clapeyron-

- En coexistencia de 2 fases, por ejemplo líquido/vapor, tenemos $T_l = T_v$, $P_l = P_v$, $\mu_l = \mu_v$. Entonces, para un cambio dT en la curva de coexistencia, al cual corresponde un dP , tenemos usando Gibbs-Duhem,

$$d\mu_l = - \overbrace{\frac{S_l}{N_l}}^{s_l} dT + \overbrace{\frac{V_l}{N_l}}^{v_l} dP \quad (19)$$

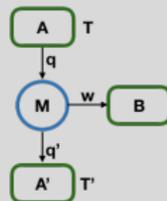
$$d\mu_v = - \overbrace{\frac{S_v}{N_v}}^{s_l} dT + \overbrace{\frac{V_v}{N_v}}^{v_v} dP \quad (20)$$

- Como se debe mantener $\mu_l = \mu_v$, $d\mu_l = d\mu_v$, y llegamos a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_l - s_v}{v_l - v_v}. \quad (20)$$

- Ponemos $\Delta s = s_v - s_l = \Delta Q/T$, con $\Delta Q = L$ calor latente. Típicamente $v_v \gg v_l$, y Ec. 22 da

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{Tv_v}. \quad (20)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

2.3- Ecuación de Clausius-Clapeyron

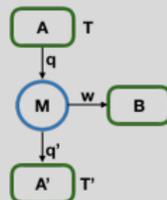
- Aplicación al gas ideal: Usamos $P_V V_V = RT_V$ (para 1 mol),

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{RT^2}. \quad (21)$$

- Integrando,

$$P = P_o \exp\left(-\frac{L}{RT}\right). \quad (22)$$

- Ejemplo / **tarea**: Mandl 8.5.1-8.5.2 (temperatura de ebulición arriba del Everest).



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico
Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

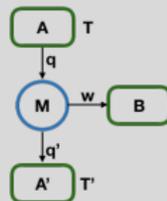
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

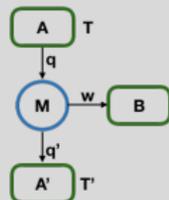
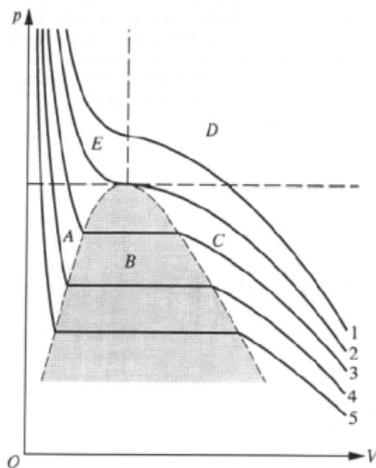
Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

2.4- Punto crítico

Consideremos la compresión isoterma del agua (ver Fig.). Al comprimir vapor de agua (partimos desde la derecha), si la isoterma cruza la región B (en el punto C), entramos en la curva de coexistencia de fase, donde solo se puede especificar una sola variable intensiva. Si T es constante, entonces P también es constante, y la compresión en coexistencia de fase es isobárica. Al salir en el punto A , toda el agua ya se condensó (i.e. fase líquida), y la presión aumenta vertiginosamente con la compresión. La isoterma 2 alcanza la región B en el 'punto crítico', donde $\Delta s = 0$, $L = 0$, y $\Delta v = 0$.



Equilibrio de reacciones

- Reacciones
- Ley de Masa-Acción
- Ley de Masa-Acción para el gas ideal
- Calor de reacción

Equilibrio de fases

- Regla de fases de Gibbs
- Ejemplos
- Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

- Aplicaciones

Gases reales

- Ecuación de van der Waals
- Construcción de Maxwell
- Expansión virial
- Efecto Joule
- Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

- Ciclo de Carnot
- Calor reducido
- Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

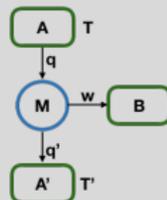
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

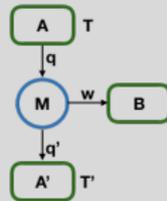
Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

2.5- Aplicaciones

- Presión Osmótica (Greiner; ver cátedra)
- Ley de Raoult (Greiner; ver cátedra)



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

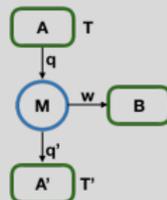
Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

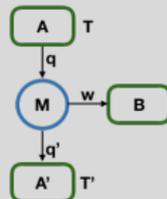
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

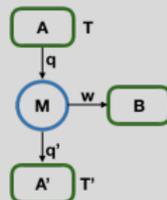
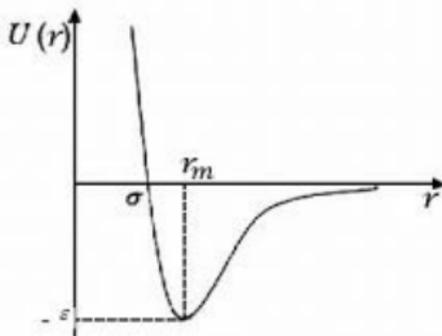
Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.1- Ecuación de van der Waals

- Gas ideal \leftrightarrow no hay interacción entre partículas, y la ecuación de estados es $PV = NkT$
- En un gas real tomamos en cuenta la interacción entre partículas, con un potencial $U(r)$ que refleja repulsión cerca del origen, con $r < r_m$, debido a la barrera centrífuga y a la superposición de las nubes electrónicas, y atracción para $r > r_m$ debido a los dipolos eléctricos inducidos.
- Una expresión para este potencial inter-molecular es el de Lennard-Jones, con $U(r) \propto r^{-6}$ cuando $r \ll r_m$.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.1- Ecuación de van der Waals

fuerza: Greiner

- Corregimos la ecuación de estado para dar cuenta del volumen que ocupan las partículas, con

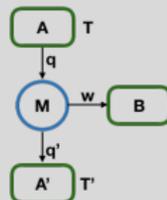
$$V \longrightarrow V - Nb.$$

- También tomamos en cuenta la atracción entre las partículas del gas, que resulta en una mayor presión neta en el interior, y también debido a los choques entre partículas. Como ambos # de choques y # de partículas en la superficie son \propto a la densidad N/V , el aumento de presión es $\propto (N/V)^2$:

$$P \longrightarrow P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 .$$

- Aproximamos un gas real con la Ecuación de van der Waals:

$$\left(P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - Nb) = NkT. \quad (23)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

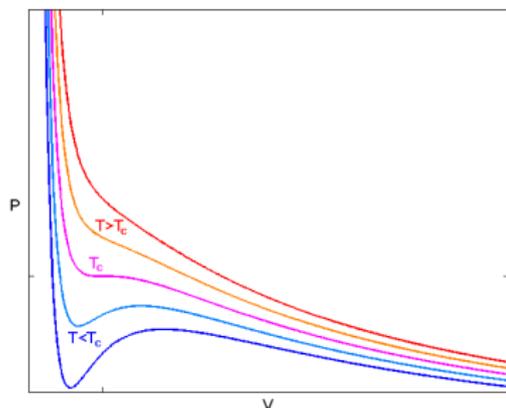
Máquinas

Ciclo de Carnot

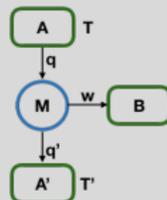
Calor reducido

Ejemplos

3.1- Ecuación de van der Waals



- Ecuación de Van der Waals OK si $T > T_c$.
- Pero cuando $T < T_c$ hay regions con $P < 0$, y $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T > 0$, lo cual implica una contracción espontánea del gas sin sentido físico.
- Consideremos un gas de VdW en un pistón que ejerce presión P . Si $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T < 0$, entonces $P(V + \delta V) > P(V)$ y si $\delta V < 0$ la perturbación es restaurada por el pistón que mantiene la presión original. Pero si $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T > 0$ entonces no hay fuerza restauradora.



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

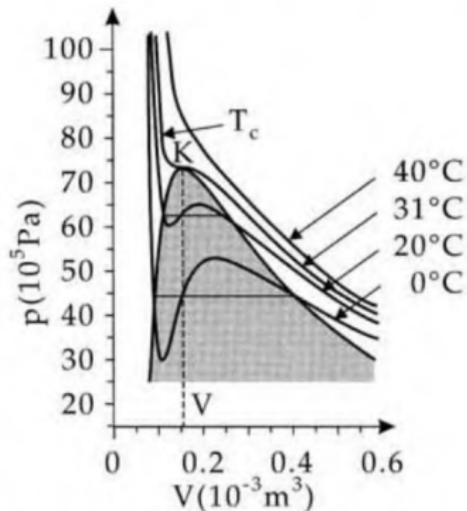
Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

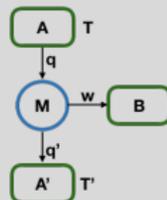
Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

3.1- Ecuación de van der Waals



- las inconsistencias de la ecuación de VdW se cancelan al considerar un cambio de fase líquido-gas.



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

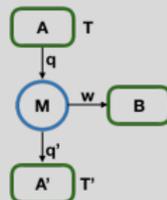
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

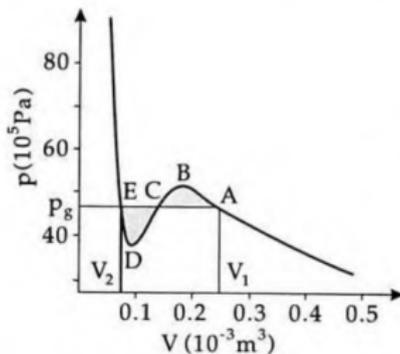
Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.2- Construcción de Maxwell



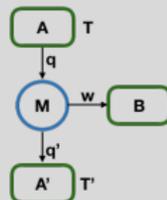
- Consideremos la transición de fase $A \rightarrow E$, según la curva isobárica (que también es isoterma)

$$\Delta E = \underbrace{T(S_2 - S_1)}_{\Delta Q, \text{ calor latente}} - \underbrace{\int_{V_1}^{V_2} P dV}_{=P_v(V_2 - V_1)}, \quad (24)$$

donde P_v es la presión de vapor (P en coexistencia).

- Pero según la isoterma de VdW,

$$\Delta E = \Delta Q - \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{NkT}{(V - Nb)} - \frac{N^2 a}{V^2} \right] dV. \quad (25)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

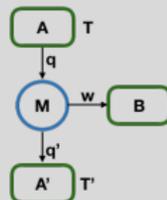
Ejemplos

3.2- Construcción de Maxwell

- Igualando Ec. 24 y Ec. 25,

$$-P_v(V_2 - V_1) = -NkT \ln \left(\frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} \right) - N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (26)$$

- Con esta ecuación y la Ec. de VdW para $V_1(P, T)$ y $V_2(P, T)$, podemos determinar P_v , V_1 y V_2 .



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

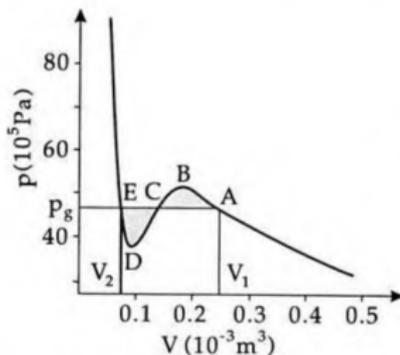
Construcción de Maxwell

Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

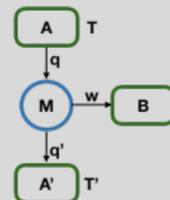
Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

3.2- Construcción de Maxwell



- Alternativamente, de la igualdad de $\int PdV$ para ambos caminos tenemos áreas iguales para AE y $ABCDE$, o sea el área entre la isóbara y la isoterma de VdW ABC es igual al área análoga CDE . Esta condición permite dibujar la curva de coexistencia.



Equilibrio de reacciones

- Reacciones
- Ley de Masa-Acción
- Ley de Masa-Acción para el gas ideal
- Calor de reacción

Equilibrio de fases

- Regla de fases de Gibbs
- Ejemplos
- Ecuación de Clausius-Clapeyron
- Punto crítico
- Aplicaciones

Gases reales

- Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

- Expansión virial
- Efecto Joule
- Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

- Ciclo de Carnot
- Calor reducido
- Ejemplos

3.2- Construcción de Maxwell

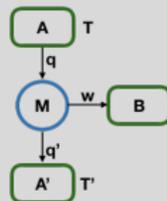
- De las condiciones $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T_c, V_c} = 0$, y $\left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T_c, V_c} = 0$, se obtiene (tarea):

$$V_c = 3Nb, \quad T_c = \frac{8a}{27kb}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (27)$$

- Así las cantidades a y b determinan el punto crítico. De ser así se debería tener, para todo gas que

$$\frac{P_c V_c}{NkT_c} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (28)$$

El experimento da valores entre 0.25 y 0.35, lo cual muestra la utilidad cualitativa de la Ec. de VdW.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

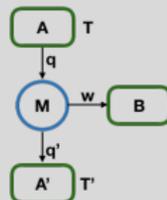
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.3- Expansión virial

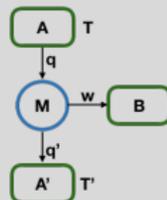
- Una alternativa a la VdW son las expansiones viriales,

$$PV = NkT + B(T)P + C(T)P^2 + \dots, \quad (29)$$

$$PV = NkT + B'(T)\frac{N}{V} + C'\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \quad (30)$$

- Se pueden calcular los coeficientes de la expansión virial usando la Ec. de VdW para pequeñas desviaciones de la ley de gas ideal $PV = NkT$, por ejemplo (**tarea**):

$$B(T) \approx N \left[b - \frac{a}{kT} \right]. \quad (31)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

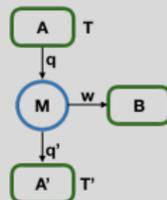
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.4- Efecto Joule

- Un gas real se enfría al expandirse. Para comprender la física del fenómeno, calculemos la energía interna de un gas real.
- Consideramos el proceso cuasiestático $E_o(T_o, V_o) \rightarrow E(T, V)$, con

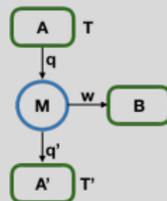
$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT \quad (32)$$

- Usando que $dE = TdS - PdV$, Ec. 32, y $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$ se llega a (**tarea** , ver Mandl o cátedra):

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P. \quad (33)$$

- Usando la Ec. de VdW podemos evaluar (**tarea**):

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = \left(\frac{N}{V} \right)^2 a. \quad (34)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

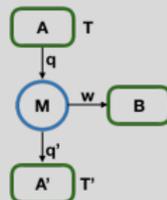
3.4- Efecto Joule

- Usando Ec. 32, Ec. 34 y $\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}$, concluimos que

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = 0, \quad C_V \text{ no depende de } V. \quad (35)$$

- Integramos entonces dE en Ec. 32 en el proceso $E_o(T_o, T_o) \rightarrow E(T, V)$ para obtener (tarea):

$$E(T, V) = E(T_o, V_o) + C_V(T - T_o) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_o} \right). \quad (36)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

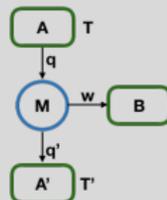
3.4- Efecto Joule

- Consideramos ahora la expansión libre y rápida de un gas real (como en un spray, efecto Joule): $W = 0$ por no encontrar resistencia mecánica, y $Q = 0$ por ser un proceso brusco que no alcanza a intercambiar calor con el medio.
- Para un gas ideal, en este caso $\Delta E = 0$ y $\Delta T = 0$.
- Pero para un gas real, $\Delta E = E(V, T) - E(V_o, T_o) = 0$, o sea:

$$\Delta E = 0 = C_V \underbrace{(T - T_o)}_{\Delta T} - \frac{1}{N^2 a} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_o} \right), \quad y \quad (37)$$

$$\Delta T = \frac{N^2 a}{C_V} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_o} \right) \quad (38)$$

- Para vapor de agua, si $V_2 = 2V_1$ entonces $\Delta T \approx 0,6 \text{ K}$ en condiciones STP.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.4- Efecto Joule

- Podemos ver lo mismo pero en un proceso cuasiestático con $\delta W = 0$ y $\delta Q = 0$ (ver Mandl Sec. 5.5). De Ec. 32,

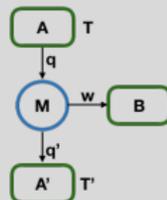
$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT = 0, \quad (39)$$

concluimos que

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \frac{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T}{\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V} = - \frac{1}{C_V} \left(T - \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \right), \quad (40)$$

- Para una expansión virial de la ecuación de estado,
 $PV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right),$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \frac{1}{C_V} \frac{RT^2}{V} \frac{\partial B_2}{\partial T}. \quad (41)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

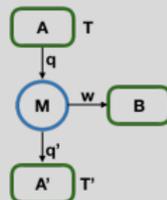
3.4- Efecto Joule

- La expansión de un gas real siempre produce enfriamiento:

solo depende de E. potential

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \frac{\overbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T}}{\underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V}_{C_V > 0}}. \quad (42)$$

El numerador solo depende de la energía potencial, no de la cinética que es Cte a T Cte. En un gas la separación inter-molecular promedio $\langle r \rangle$ es mucho mayor que la separación de equilibrio en un sólido r_m , $\langle r \rangle \gg r_m$, y el potencial de interacción de Lennard-Jones es $U(r) \propto -r^{-6}$, de manera que en un aumento de V , el aumento de $\langle r \rangle$ conlleva un aumento de E , es decir $\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T > 0$.



Equilibrio de reacciones

- Reacciones
- Ley de Masa-Acción
- Ley de Masa-Acción para el gas ideal
- Calor de reacción

Equilibrio de fases

- Regla de fases de Gibbs
- Ejemplos
- Ecuación de Clausius-Clapeyron
- Punto crítico
- Aplicaciones

Gases reales

- Ecuación de van der Waals
- Construcción de Maxwell
- Expansión virial

Efecto Joule

- Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

- Ciclo de Carnot
- Calor reducido
- Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

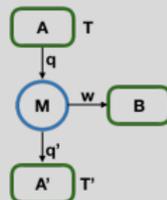
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

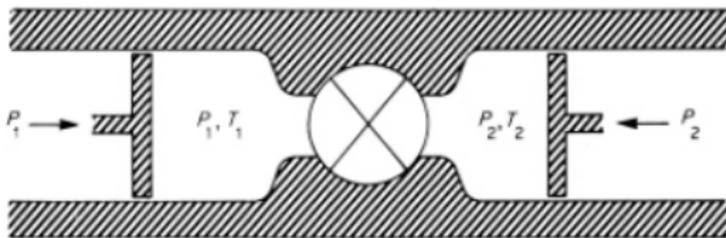
Calor reducido

Ejemplos

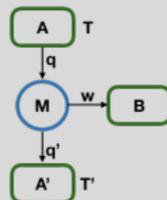
3.5- Experimento de Joule-Thomson

fuente: Greiner p115, Mandl 5.5

- Un proceso controlado que permite enfriar un gas real es el de Joule-Thomson.



- Los pistones mantienen la presión constante, y el recinto es adiabático, de manera que al pasar un volumen de gas V_1 a V_2 , $Q = 0$, y $W = -P_2 V_2 + P_1 V_1$, entonces $\rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = W = -P_2 V_2 + P_1 V_1$.
- Vemos que el proceso ocurre a entalpía constante, $\Delta H = H_2 - H_1 = 0$.
- ¿Cuál es el cambio de temperatura para un cambio de presión dP ?



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.5- Experimento de Joule-Thomson

- En un proceso cuasiestático escribimos $dH = 0$ con $H(T, P)$, y llegamos a (tarea):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P}, \quad (43)$$

donde reconocemos $C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$.

- Queremos calcular $\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T$ en términos de cantidades fácilmente medibles, como T y P :

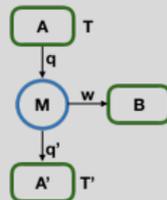
$$dH = TdS + VdP = T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T dP + T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + VdP, \quad (44)$$

y entonces

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T + V. \quad (45)$$

- Recordamos una relación de Maxwell (que viene de $Nd\mu = -SdT + VdP$, tarea):

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P, \quad (46)$$



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.5- Experimento de Joule-Thomson

- Tenemos finalmente,

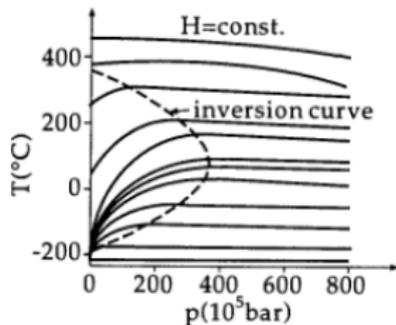
$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{1}{C_P} \left(T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P - V \right), \quad (47)$$

que se anula para un gas ideal (**tarea**).

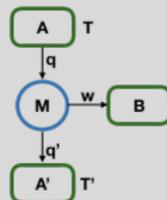
- Para la aproximación virial de la ecuación de estado, $PV = RT + B_2(T)P$ (1 mol):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{1}{C_P} \left(T \frac{dB_2}{dT} - B_2 \right). \quad (48)$$

- Para N_2 :



- Si $T < T_{\text{inversion}}$, se puede usar el proceso de Joule-Thomson para alcanzar bajas temperaturas.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

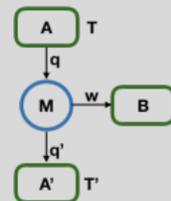
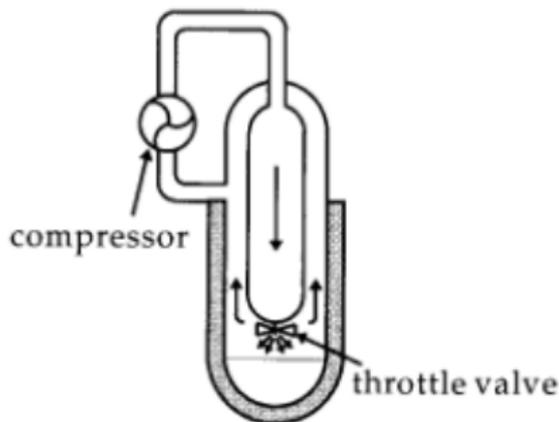
Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

3.5- Experimento de Joule-Thomson

El proceso de Joule-Thomson está a la base de la maquina de liquefacción de Linde, que produjo aire líquido en ~ 1895 .



Equilibrio de reacciones

- Reacciones
- Ley de Masa-Acción
- Ley de Masa-Acción para el gas ideal
- Calor de reacción

Equilibrio de fases

- Regla de fases de Gibbs
- Ejemplos
- Ecuación de Clausius-Clapeyron
- Punto crítico
- Aplicaciones

Gases reales

- Ecuación de van der Waals
- Construcción de Maxwell
- Expansión virial
- Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

- Ciclo de Carnot
- Calor reducido
- Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

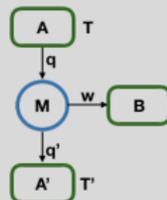
Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

Gases reales

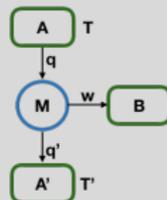
Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

4- Máquinas

- Ejemplos 2nda Ley, $W \rightarrow Q$:
 - Péndulo en un gas y transformación de trabajo en calor.
 - Experimento de Joule.
 - Un ser vivo encerrado en un sistema aislado no sobrevive, porque aumenta S y no se conserva la estructura biológica ordenada del animal.
- ¿Hasta qué punto es posible transformar energía interna en trabajo?
- ¿Hasta qué punto se puede pasar de una mezcla aleatoria de moléculas a un ser vivo?



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

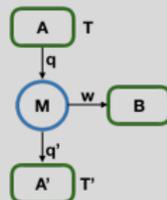
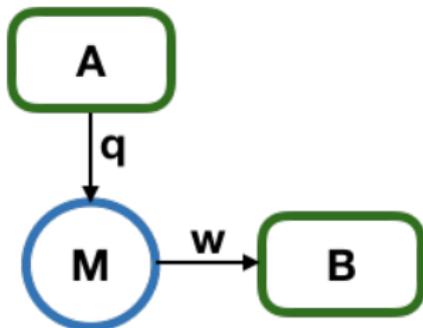
Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

4- Máquinas

- Queremos pasar de un estado a a b con $\Delta S < 0$ para un sistema A en contacto con otro sistema A' . Obviamente $\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0$.
- Primero imaginamos una máquina, que vuelva a su estado inicial en cada ciclo, y que extraiga calor q de una fuente A para ejercer trabajo w en B (las letras en minúsculas corresponden a valores absolutos). Tenemos $\Delta S' = \Delta S_A = -q/T \leq 0$, por lo que falta un tercer sistema.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

4- Máquinas

- Un tercer sistema A' recibe las emisiones de calor q' de la máquina.
- Ahora la 2da ley se escribe

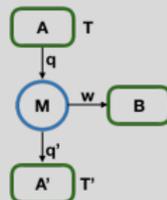
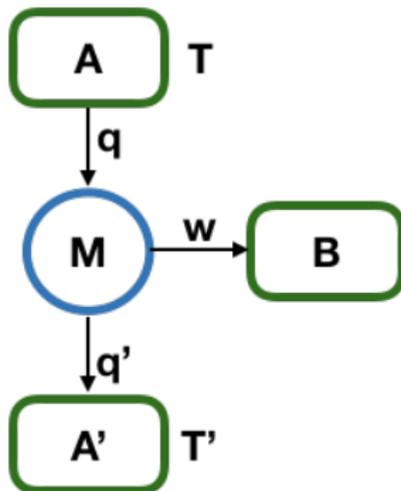
$$\Delta S^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T'} \geq 0.$$

- La 1era ley aplicada a la máquina da $q - w - q' = 0$, y de la 2da ley,

$$\eta \equiv \frac{w}{q} \leq 1 - \frac{T'}{T},$$

donde hemos introducidos la eficiencia máxima de una máquina η .

- Notar que es necesario que $T > T'$ para que $w > 0$.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

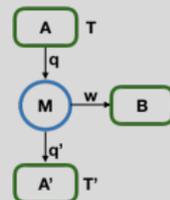
Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones
Ley de Masa-Acción
Ley de Masa-Acción para el gas ideal
Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs
Ejemplos
Ecuación de Clausius-Clapeyron
Punto crítico
Aplicaciones

Gases reales

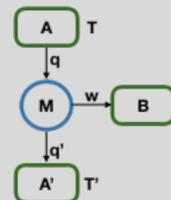
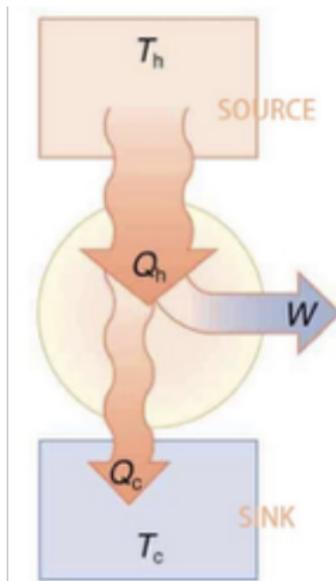
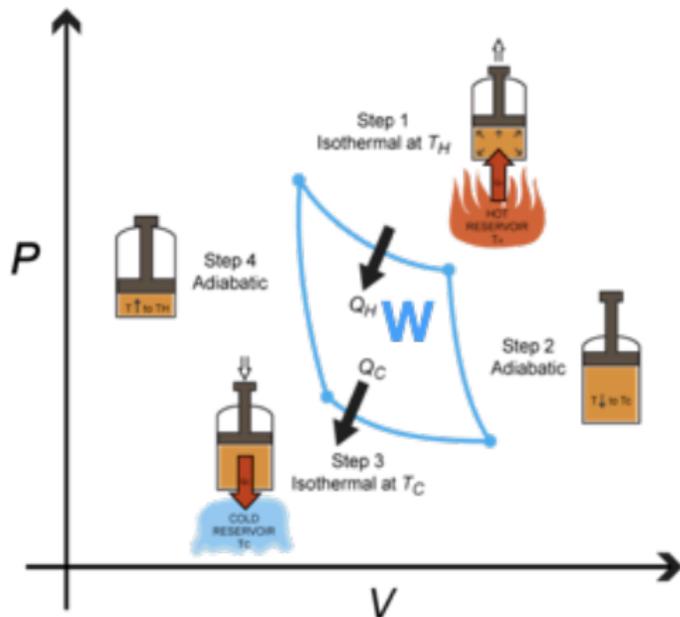
Ecuación de van der Waals
Construcción de Maxwell
Expansión virial
Efecto Joule
Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot
Calor reducido
Ejemplos

4.1- Ciclo de Carnot

- El ciclo de Carnot trabaja con un gas ideal en 4 tiempos, según se muestra en la Fig.. Tiene la eficiencia máxima, i.e. $\eta_C = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ (tarea).



Equilibrio de reacciones

- Reacciones
- Ley de Masa-Acción
- Ley de Masa-Acción para el gas ideal
- Calor de reacción

Equilibrio de fases

- Regla de fases de Gibbs
- Ejemplos
- Ecuación de Clausius-Clapeyron
- Punto crítico
- Aplicaciones

Gases reales

- Ecuación de van der Waals
- Construcción de Maxwell
- Expansión virial
- Efecto Joule
- Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

- Ciclo de Carnot
- Calor reducido
- Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

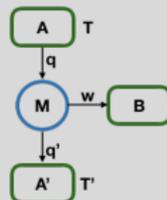
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

4.2- Calor reducido

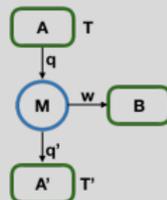
- Podemos ver la 2da ley desde el punto de vista de las máquinas. Siguiendo el desarrollo histórico, Clausius (1850) vió que en un ciclo de Carnot (**ta**rea),

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (49)$$

y que todo proceso termodinámico cuasiestático y cíclico se puede descomponer en ciclos de Carnot,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \approx \sum_i \oint_{C_i} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (50)$$

- $\Rightarrow \frac{1}{T}$ es el factor integrando que permie pasar de un diferencial inexact δQ a un diferencia exacto $\delta Q/T$.
- Entonces Clausius propuso que $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$ es la diferencia de una función de estado, que llamó 'calor reducido'.
- Para un sistema aislado y en equilibrio, $\delta Q = 0$, $\Rightarrow dS = 0$, que corresponde a un máximo por experiencia.



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

Plan

1 Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

2 Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

3 Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

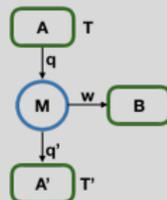
Experimento de Joule-Thomson

4 Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

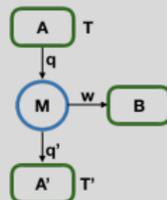
Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos

4.3- Ejemplos

- Ejemplos de máquinas:
 - Refrigerador, donde por diseño la fuente tiene temperatura inferior al medio, y por lo tanto hay que entregar trabajo a la máquina ($w < 0$).
 - Máquina de vapor (ver cátedra).
 - Síntesis bioquímica (ver Reif p305, sec. 7.7)



Equilibrio de reacciones

Reacciones

Ley de Masa-Acción

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

Calor de reacción

Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

Ejemplos

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto crítico

Aplicaciones

Gases reales

Ecuación de van der Waals

Construcción de Maxwell

Expansión virial

Efecto Joule

Experimento de Joule-Thomson

Máquinas

Ciclo de Carnot

Calor reducido

Ejemplos