

Eficiencia de procesos termodinámicos

El concepto anterior es válido para cualquier proceso o sistema.

Suponga una **máquina** que toma **calor** de una fuente caliente, y parte de la misma la utiliza para producir **trabajo** y el resto la **deshecha** en una fuente más fría.

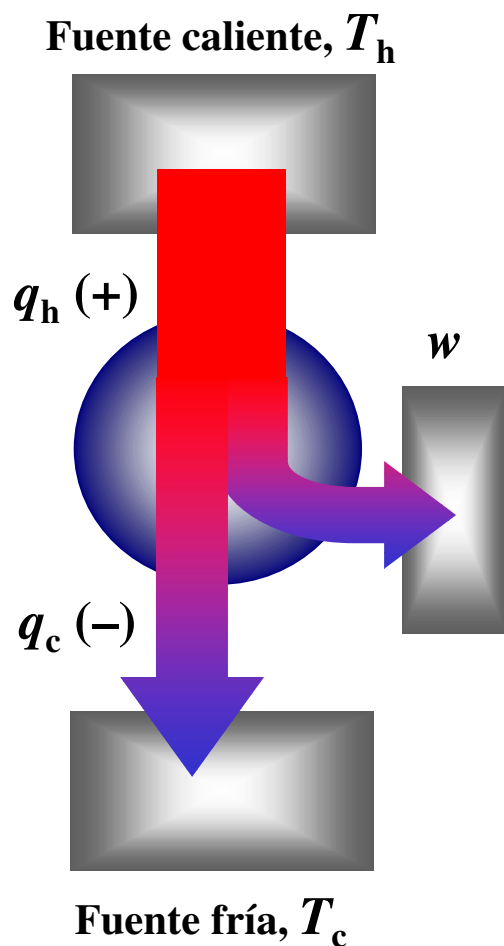
Se define la **eficiencia** del proceso como:

$$\varepsilon = \frac{\text{trabajo realizado}}{\text{calor absorbido}} = \frac{|w|}{q_h}$$

Pero $w = q_h + q_c$, luego:

$$\varepsilon_{\text{rev}} = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} < 1$$

Para máquinas reversibles la eficiencia **solo depende** de las temperaturas de las fuentes y no de cómo están construidas.



Considere la relación:

$$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$$

Esta relación permite definir una escala relativa de temperaturas en función de los calores transferidos entre las fuentes caliente y fría. Si se considera la condición del **punto triple del agua**, $T_{tr} = 273.16 \text{ K}$, luego la temperatura T queda definida como:

$$T = 273.16 \text{ K} \times \frac{|q|}{|q_{tr}|}$$

Suponga una **máquina** que trabaja **reversiblemente** entre las fuentes caliente a T_h y fría a T . Se define una escala de temperaturas en función de la **eficiencia** del proceso como:

$$T = (1 - \varepsilon) T_h = (1 - \varepsilon) \times 273.16 \text{ K}$$

En este caso la temperatura T se obtiene midiendo la eficiencia ε de la máquina. Esta es una definición puramente mecánica de la temperatura. Note que cuando $\varepsilon = 1 \Rightarrow T = 0$.

La desigualdad de Clausius

Considere un sistema en contacto **térmico y mecánico** con su medio ambiente a la temperatura T . Cualquier cambio de estado involucra un cambio de entropía en el **sistema** y en el **medio ambiente**. Independientemente si el proceso es reversible o irreversible, se cumplirá:

$$dS + dS_{MA} \geq 0 \quad \text{ó} \quad dS \geq -dS_{MA}$$

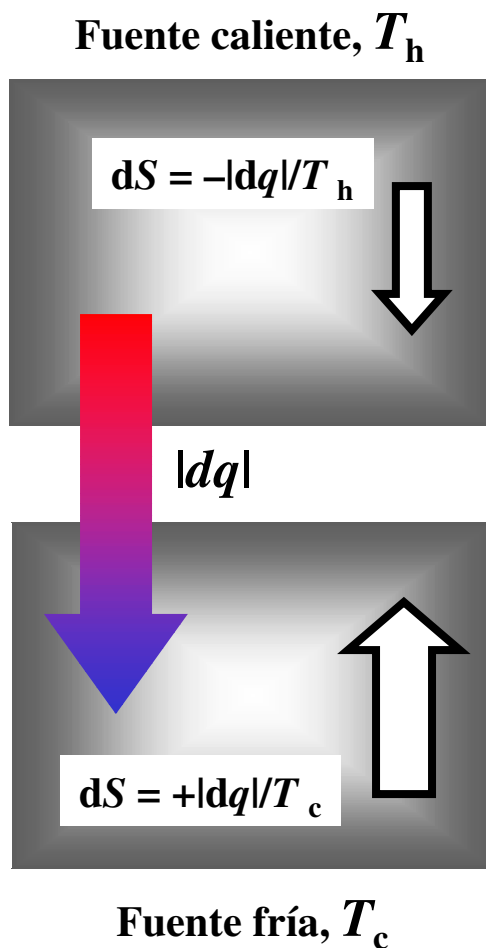
La **igualdad** se aplica a procesos **reversibles** y la **desigualdad** a los **irreversibles**.

Teniendo en cuenta que para el medio ambiente $dS_{MA} = -dq/T$ donde $-dq$ es el calor que entra al sistema desde el MA, entonces:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \text{Desigualdad de Clausius}$$

Si el sistema está **aislado** del medio ambiente $\Rightarrow dq = 0$, luego: $dS \geq 0$

Esta relación indica que para un sistema aislado la entropía **no puede disminuir** si ocurre un proceso espontáneo.



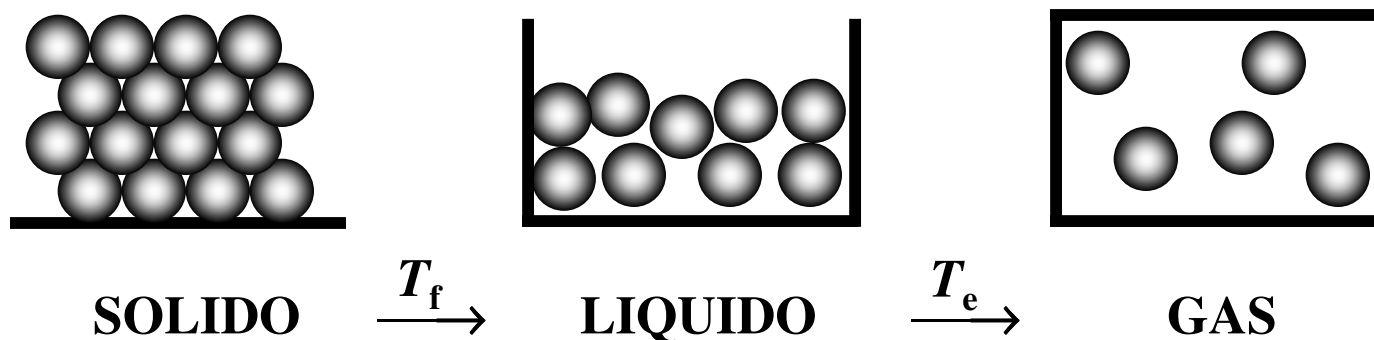
Ejemplo: enfriamiento espontáneo

$$dS = \frac{|dq|}{T_c} - \frac{|dq|}{T_h} = |dq| \times \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right)$$

Como $T_h > T_c \Rightarrow dS > 0$

Si $T_h = T_c \Rightarrow dS = 0$
(equilibrio térmico)

ΔS en transiciones de fase, a $T = \text{cte}$



Aumento de entropía 
 Disminución de entropía 

$$\Delta S_{tr} = \frac{q_{tr}}{T_{tr}}, \text{ si el proceso es a } p = \text{cte}$$

$$q_{tr} = \Delta H_{tr}$$

$\Rightarrow$

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

ΔS de vaporización, regla de Trouton

Sustancia	$T_{\text{vap}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^{\circ}_{\text{vap}} (\text{J/K.mol})$	
Benceno	80.1	30.8	87.2	} Promedio 85 J/K.mol
CCl_4	76.7	30.0	85.8	
Ciclohexano	80.7	30.1	85.1	
SH_2	-60.4	18.7	87.9	
H_2O	100	40.7	109.1	

Para líquidos orgánicos donde **no existen interacciones específicas** puede observarse que la entropía de vaporización es aproximadamente constante $\Delta S^{\circ}_{\text{vap}} = 85 \text{ J/K.mol}$ (**regla de Trouton**).

Esto se debe a que las interacciones dominantes a vencer son del tipo **dipolo-dipolo**. Para líquidos **asociados** (con interacciones puente hidrógeno) se requiere mayor energía para separar las moléculas de líquido, el cambio entrópico también es mayor.

Variación de ΔS con la temperatura

$$\Delta S = S(T_f) - S(T_i) = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

En procesos a $p = \text{cte} \Rightarrow dq_{rev} = C_p dT$, luego:

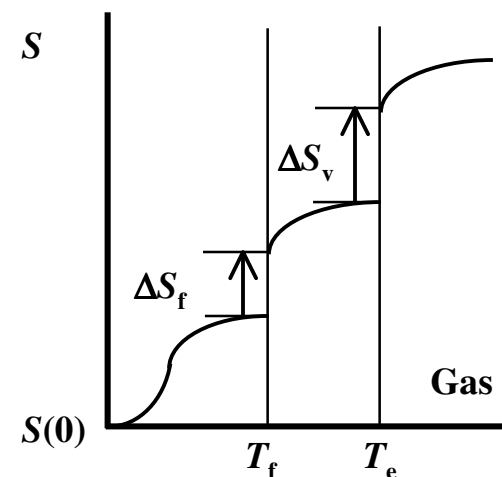
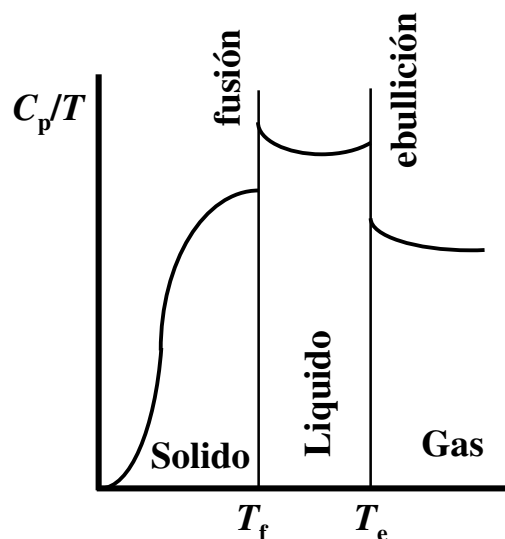
$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p dT}{T}$$

Se debe resolver la integral, conociendo como varía C_p con la T . En el caso que $C_p = \text{cte}$, la expresión anterior queda:

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_i^f \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

El mismo resultado se obtiene para procesos a $V = \text{cte}$

Variación de ΔS con la temperatura



$$S(T_f) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_e}^T \frac{C_p(g)dT}{T}$$

La 3^{ra} Ley de la Termodinámica

El **cambio de entropía** producido en cualquier transformación química o física se aproxima a **cero cuando** $T \rightarrow 0$. (**Teorema del calor de Nernst**).

Esto se relaciona con el hecho que a $T = 0$ no hay energía térmica en la red del sólido que produzca desorden molecular.

Ejemplo: Transición de fases entre las formas alotrópicas sólidas del azufre

$$\beta \text{ (ortorómbico)} \rightarrow \alpha \text{ (monoclínico)} \quad \Delta H_{\text{tr}}^{369 \text{ K}} = -402 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{\text{tr}}^{369 \text{ K}} = S(\alpha) - S(\beta) = -402/369 = -1.09 \text{ J/K mol}$$

Teniendo en cuenta la variación de S con T , podemos escribir:

$$S(\alpha, 369) = S(\alpha, 0) + C_p \ln 369 = S(\alpha, 0) + 37 \text{ J/K mol}$$

$$S(\beta, 369) = S(\beta, 0) + C_p \ln 369 = S(\beta, 0) + 38 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta S_{\text{tr}}^{369 \text{ K}} = S(\alpha) - S(\beta) = -1.0 \text{ J/K mol} \Rightarrow S(\alpha, 0) - S(\beta, 0) \cong 0$$

La 3^{ra} Ley de la Termodinámica

Si la entropía de cualquier elemento en su forma mas estable se la considera **cero**, luego cualquier sustancia tiene **entropía positiva a cualquier temperatura y además $S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$** .

Esto permite definir entropías estándares $S^\ominus$ (1 bar) para elementos y compuestos:

	$S^\ominus$ (J/K mol)	
Grafito	5.7	} valores a 298 K
Sacarosa	360	
Agua (l)	69.9	
Metano	186.3	

Para una reacción cualquiera puede calcularse el $\Delta S_r^\ominus$ como:

$$\Delta S_r^\ominus = \sum_{\text{Productos}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{Reactivos}} \nu S_m^\ominus$$

Energías de Helmholtz y Gibbs

Considere la desigualdad de Clausius para un sistema en equilibrio térmico con su medio ambiente ($T = \text{cte}$):

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

Si el proceso es a $V = \text{cte}$
ó $p = \text{cte}$, se obtiene
respectivamente:

$$dS_V - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \text{y} \quad dS_p - \frac{dH}{T} \geq 0$$

Estas desigualdades están expresadas solo por **variables de estado**, y pueden reescribirse como:

$$dU - TdS \leq 0 \quad \text{y} \quad dH - TdS \leq 0$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores se definen las siguientes funciones de estado:

$$A = U - TS \quad \text{y} \quad G = H - TS$$

A = energía de Helmholtz

G = energía de Gibbs

Luego para procesos a $T = \text{cte}$ obtenemos:

$$dA = dU - TdS \quad \text{y} \quad dG = dH - TdS$$

Recordando que:

$$dU - TdS \leq 0 \quad \text{y} \quad dH - TdS \leq 0$$

obtenemos:

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad \text{y} \quad dG_{T,p} \leq 0$$

Estas desigualdades son los criterios de **espontaneidad** más importantes en procesos termodinámicos.