

## Cálculo de propiedades termodinámicas para sustancias puras.

### A) Interludio Matemático.

En fisicoquímica clasificamos a las funciones como funciones de estado y funciones de la trayectoria. Las funciones de la trayectoria son el calor y el trabajo y se caracterizan por depender del camino seguido, es decir, del número de etapas en que se realiza un proceso. Todas las funciones de estado tienen una propiedad matemática muy importante para la determinación y el cálculo de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas, esta propiedad es que tienen una diferencial exacta. Las funciones de estado son aquellas que no dependen de la trayectoria seguida durante un proceso y son la temperatura (T), la presión (P), el volumen (V), la energía interna (U), la entalpía (H), la entropía (S), la energía libre de Helmholtz (A) y la energía libre de Gibbs (G).

Utilizamos las propiedades matemáticas de las diferenciales exactas para obtener relaciones entre las propiedades físicas y establecer conexiones que pueden ser completamente inesperadas. La importancia práctica de estos resultados es que podemos combinar mediciones de diferentes propiedades para obtener el valor de otra propiedad requerida sin tener que medirla directamente.

#### 1) Diferencial total.

Si la función  $f$ , depende de dos variables  $x$ ,  $y$ ; su diferencial total ( $df$ ) es:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

**Ejemplo 1.** El volumen molar es una función de la temperatura y la presión y su diferencial total es:

$$d\bar{V} = \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T dP$$

Si definimos el coeficiente de expansión térmica como

$$\beta = \frac{1}{\bar{V}} \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P$$

y el coeficiente isotérmico de compresibilidad como

$$\kappa = -\frac{1}{\bar{V}} \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T$$

podemos escribir

$$d\bar{V} = \beta \bar{V} dT - \kappa \bar{V} dP$$

si conocemos el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente isotérmico de compresibilidad para un sistema podemos sustituirlos en la ecuación anterior, y obtener su ecuación de estado.

En el caso de los gases a bajas presiones y altas temperaturas, se conoce que  $\beta = \frac{1}{T}$  y que  $\kappa = \frac{1}{P}$ , con lo que tenemos

$$d\bar{V} = \frac{\bar{V}}{T} dT - \frac{\bar{V}}{P} dP$$

$$\frac{d\bar{V}}{\bar{V}} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

$$\ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{P_1 \bar{V}_1}{T_1} = \frac{P_2 \bar{V}_2}{T_2}$$

$$\frac{P\bar{V}}{T} = R$$

que reconocemos como la ecuación general de los gases ideales.

**Ejemplo 2.** En un amplio intervalo de presiones y temperaturas tanto  $\alpha$  como  $\kappa_T$  pueden considerarse constantes para la mayoría de los sólidos. Así podemos determinar la ecuación de estado de un sólido:

$$d\bar{V} = \beta \bar{V} dT - \kappa \bar{V} dP$$

$$\frac{d\bar{V}}{\bar{V}} = \beta dT - \kappa dP$$

$$\bar{V} = \bar{V}_0 e^{(\beta \Delta T - \kappa \Delta P)}$$

**Ejemplo 3.** Un sólido paramagnético puede describirse mediante la magnetización (M), la intensidad de campo magnético (H) y la temperatura

**(T).** Para este material  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2}$  y  $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{C}{T}$  donde **C** es una constante que depende del material. La ecuación de estado de este sólido paramagnético puede obtenerse de la siguiente manera considerando a **M** como una función de **T** y **H**:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH$$

$$dM = -\left(\frac{CH}{T^2}\right)dT + \left(\frac{C}{T}\right)dH = C\left(\frac{TdH - HdT}{T^2}\right) = Cd\left(\frac{H}{T}\right)$$

$$\Delta M = C\Delta\left(\frac{H}{T}\right)$$

**Ejemplo 4.** Para describir el comportamiento de una fibra elástica se necesita conocer la tensión  $\tau$ , y la longitud **L**, con ellas se definen la expansión lineal  $\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau$  y el módulo de Young  $Y = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_T$  donde **A** es la sección transversal de la fibra. Podemos obtener la ecuación de estado de este material si consideramos a la longitud en función de la temperatura y la tensión:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_T d\tau$$

$$dL = \alpha L dT + \frac{L}{AY} d\tau$$

Si conocemos  $\alpha$  en función de **T** y **L** en función  $\tau$  podemos encontrar la ecuación de estado mediante integración de esta ecuación.

## 2) Derivadas cruzadas

Si denotamos  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = M$  y  $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = N$  tenemos  $df = Mdx + Ndy$ , y

si  $df$  es una diferencial exacta, se cumple que:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

**Ejemplo 5.** para los gases ideales la presión es función de la temperatura y el volumen. Obtenemos el mismo resultado cuando

**derivamos P primero con respecto a la temperatura y después con respecto al volumen, que si derivamos P primero con respecto al volumen y después con respecto a la temperatura:**

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\bar{V}}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial \bar{V}}\right) = \frac{-R}{\bar{V}^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{-RT}{\bar{V}^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V} \partial T}\right) = \frac{-R}{\bar{V}^2}$$

### 3) Regla de la cadena de Euler.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

### 4) El inversor:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

**Ejemplo 6. Sabiendo que  $\beta = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P$  y**

**$\kappa = -\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_T$  podemos obtener la expresión para  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$**

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (-\kappa \bar{V}) \left(\frac{1}{\beta \bar{V}}\right) = -1 \quad \text{entonces} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

### 5) El jacobiano

Si  $x, y, \alpha$  y  $\beta$  son las variables del problema, el Jacobiano se representa como:

$J(x, y) = \frac{d(x, y)}{d(\alpha, \beta)} = (dx)_y$  **y queda definido por el siguiente determinante:**

$$J(x, y) = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta$$

**Algunas propiedades del Jacobiano son las siguientes:**

$$\mathbf{J(x,y) = -J(y,x) \quad J(x,x)=0}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{J(y, z)}{J(x, z)} = \frac{J(z, y)}{J(z, x)} = -\frac{J(y, z)}{J(z, x)} = -\frac{J(z, y)}{J(z, x)} = -\frac{J(z, y)}{J(x, z)} = \frac{\frac{d(y, z)}{d(\alpha, \beta)}}{\frac{d(x, z)}{d(\alpha, \beta)}}$$

**Más adelante seguiremos haciendo uso de las propiedades de las diferenciales exactas que hemos presentado.**

## **B) Las leyes de la Termodinámica.**

La ley cero de la Termodinámica establece que dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre sí. La ley cero justifica el concepto de temperatura y el uso del termómetro para medirla. La temperatura es la propiedad que nos dice si dos sistemas están en equilibrio térmico. El equilibrio térmico entre dos sistemas separados por una pared diatérmica es establecido cuando no ocurre ningún cambio en ellos.

La primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado queda establecida por  $\Delta U = Q + W$ , o también en forma diferencial:  $dU = dQ + dW$ ; es la ley de la conservación de la energía.

Mientras la primera ley de la termodinámica establece que la energía del universo es constante, la segunda ley de la termodinámica establece que la entropía del universo aumenta. La entropía (S) es

definida como  $dS = \frac{dQ_{reversubke}}{T}$ .

**La tercera ley de la termodinámica establece que la entropía de un cristal puro y perfecto a 0 K es cero.**

### **C) Ecuación fundamental de la termodinámica**

**Combinando la primera y la segunda leyes de la termodinámica obtenemos la ecuación fundamental de la termodinámica:**

$$dU = TdS - PdV \quad \text{entonces } U = U(S, V)$$

**Considerando que  $H = U + PV$ , tenemos que  $dH = dU + PdV + VdP$ . En esta ecuación podemos substituir la expresión para  $dU$  y así obtenemos:**

$$dH = TdS + VdP \quad \text{entonces } H = H(S, P)$$

**Podemos seguir el mismo procedimiento a partir de las definiciones de A y G ( $A = U - TS$  y  $G = H - TS$ ) y obtenemos:**

$$dA = -PdV - SdT \quad \text{entonces } A = A(V, T) \quad \text{y}$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{entonces } G = G(P, T)$$

**Estas cuatro expresiones para las diferenciales de U, H, A y G se conocen como ecuaciones fundamentales de la Termodinámica, todas ellas son diferenciales exactas y por lo tanto podemos aplicar sus propiedades y así obtenemos las ecuaciones de Maxwell mediante las derivadas cruzadas:**

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

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

**Estas ecuaciones relacionan la entropía con otras propiedades que se pueden medir fácilmente como son la presión, el volumen y la temperatura. Por ejemplo podemos calcular el cambio de entropía que sufre una sustancia pura durante una expansión isotérmica partiendo de una ecuación de Maxwell de la siguiente manera:**

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

$$\Delta S = \int_{V_2}^{V_1} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

Partiendo de la expresión para la diferencial total de  $U$ ,  $dU = TdS - PdV$ , observamos que la energía es función de la entropía y el volumen y por lo tanto:

$$U = U(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - PdV$$

por lo tanto tenemos que:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \mathbf{y} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Siguiendo un razonamiento similar con las otras tres ecuaciones (las diferenciales de  $H$ ,  $A$  y  $G$ ) obtenemos:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \mathbf{y} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

$$-P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad \mathbf{y} \quad -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad \mathbf{y} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Analizando estas igualdades se obtienen otras cuatro:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

**Ejemplo 7.** Determinar el cambio de entropía con respecto a la presión, a temperatura constante, para el vapor de agua a presión de 30 bar y una temperatura de 400°C, haciendo uso de datos de presión, volumen y temperatura solamente.

Para resolver este problema utilizamos las tablas de vapor. Estas tablas se pueden encontrar para una gran cantidad de sustancias en un

amplio intervalo de presiones y temperaturas. Las tablas para el vapor de agua siguientes fueron tomadas de Keenan.

		390 <sup>0</sup> C	400 <sup>0</sup> C	410 <sup>0</sup> C
29.5 bar	V/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	99.35	101.12	102.86
	S/Joule K <sup>-1</sup>	6.8958	6.9299	6.9634
30.0 bar	V/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	97.62	99.36	101.08
	S/Joule K <sup>-1</sup>	6.8870	6.9212	6.9548
30.5 bar	V/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	95.92	97.66	99.36
	S/Joule K <sup>-1</sup>	6.8784	6.9127	6.9463

Utilizando una de las relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx -\frac{(101.08 - 97.62)}{(410 - 390)} = -\frac{3.46}{20} = -0.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

De esta manera pudimos calcular el cambio de entropía con respecto a la presión manteniendo la temperatura constante, utilizando datos volumétricos y aplicando las relaciones de Maxwell.

#### D) Ecuaciones de Bridgeman

Se tienen diferentes metodologías para obtener relaciones termodinámicas. Si se consideran las ocho propiedades (P, V, T, U, H, S, A y G) es posible desarrollar 168 derivadas parciales independientes. La tabla siguiente presenta los Jacobianos que permiten la evaluación directa de cualquier relación que involucre las ocho propiedades mencionadas. Estos Jacobianos son conocidos como Ecuaciones de Bridgeman.

$(dV)_P = -(dP)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$(dS)_T = -(dT)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
$(dT)_P = -(dP)_T = 1$	$(dA)_T = -(dT)_A = P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
$(dU)_P = -(dP)_U = Cp - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$(dG)_T = -(dT)_G = -V$



$(dH)_p = -(dP)_H = C_p$	$(dH)_U = -(dU)_H = -V \left[ C_p - P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$ $- P \left[ C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right]$
$(dS)_p = -(dP)_S = \frac{C_p}{T}$	$(dA)_p = -(dP)_A = - \left[ S + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$
$(dG)_p = -(dP)_G = -S$	$(dA)_U = -(dU)_A = P \left[ C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right]$ $+ S \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$
$(dU)_T = -(dT)_U = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$	$(dG)_U = -(dU)_G = -V \left[ C_p - P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$ $+ S \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$
$(dU)_v = -(dV)_U =$ $C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2$	$(dH)_v = -(dV)_H = C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 - V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
$(dS)_v = -(dV)_S = \frac{1}{T} \left[ C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right]$	$(dA)_v = -(dV)_A = -S \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$
$(dA)_H = -(dH)_A =$ $- \left[ S + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] + P C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$	$(dG)_v = -(dV)_G = - \left[ V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + S \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$
$(dV)_T = -(dT)_v = - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$	$(dG)_H = -(dH)_G = -V(C_p + S) + T S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
$(dH)_T = -(dT)_H = -V + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	$(dU)_S = -(dS)_U = \frac{P}{T} \left[ C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right]$
$(dA)_S = -(dS)_A =$ $\frac{1}{T} \left\{ P \left[ C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right] + S T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\}$	$(dH)_S = -(dS)_H = - \frac{V C_p}{T}$
$(dA)_G = -(dG)_A =$ $-S \left[ V + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] - P V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	$(dG)_S = -(dS)_G = - \frac{1}{T} \left[ V C_p - S T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$

**Ejemplo 8.** El uso de las ecuaciones de Bridgeman simplifica enormemente la obtención de cualquier relación entre propiedades termodinámicas. Considere a manera de ejemplo, que se desea calcular la velocidad de sonido  $c$ , bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Dicha velocidad puede evaluarse mediante la expresión:

$$c^2 = -V^2 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -V^2 \frac{(dP)_S}{(dV)_S}$$

Utilizando las ecuaciones de Bridgeman se obtiene:

$$c^2 = -V^2 \frac{-C_p}{T} \frac{1}{-\frac{1}{T} \left[ C_p \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \right]}$$

$$c^2 = \frac{-V^2}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}$$

que puede ser evaluada para diferentes sistemas. Aplicada al caso específico de un gas ideal, queda determinada mediante la expresión:

$$c^2 = kRT$$

### E) Cambios de energía interna.

Podemos expresar la energía interna en función de dos variables: T y V de la manera siguiente

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

en esta expresión reconocemos a  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v$ , entonces podemos

rescribir la ecuación como:

$$dU = C_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Podemos obtener la dependencia de la energía interna con la presión manteniendo la presión constante de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + \alpha V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

para obtener la variación de la energía interna con respecto al volumen manteniendo la temperatura constante podemos partir de la diferencial total de la energía interna en función de la entropía y el volumen:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T$$

Usando relaciones termodinámicas obtenidas anteriormente tenemos

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

y mediante las relaciones de Maxwell

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

**Ejemplo 9.** Podemos obtener la dependencia de la energía interna con el volumen manteniendo la temperatura constante para un gas ideal:

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial T}\right)_V - \frac{nRT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{nR}{V}\right) - \frac{nRT}{V} = 0$$

Vemos que la energía interna de un gas ideal no depende del volumen, por lo tanto solamente depende de la temperatura, es decir:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = C_V dT = n \overline{C_V} dT$$

**Ejemplo 10.** Dado que un gas de van der Waals sí considera las interacciones moleculares, su energía interna sí depende del volumen como lo demostramos a continuación:

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial\left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)}{\partial T}\right)_V - P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{nR}{V-nb}\right) - \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{an^2}{V^2}$$

Entonces para un gas de van der Waals tenemos

$$dU = n\bar{C}_v dT + \frac{an^2}{V^2} dV$$

#### F) Cambios de entalpía.

La entalpía se puede expresar en función de la temperatura y la presión:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

en esta ecuación reconocemos a  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$ , con lo cual tenemos:

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Ahora vamos a obtener la dependencia de la entalpía con respecto a la presión manteniendo la temperatura constante. Aplicando la regla de la cadena tenemos:

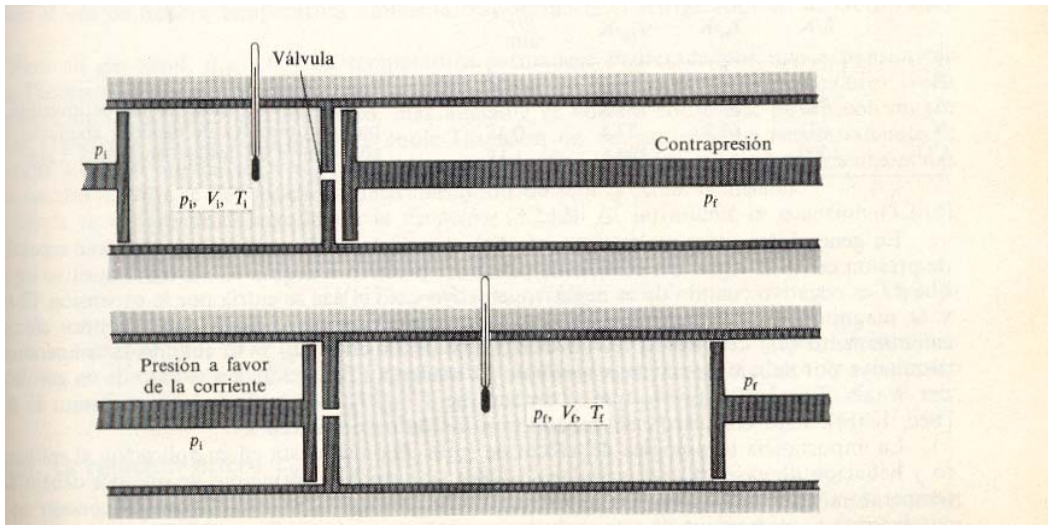
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H = -1$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

En esta ecuación identificamos a  $C_p$ :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

y ahora necesitamos evaluar la variación de la temperatura al cambiar la presión manteniendo la entalpía constante. Joule y Thomson realizaron el

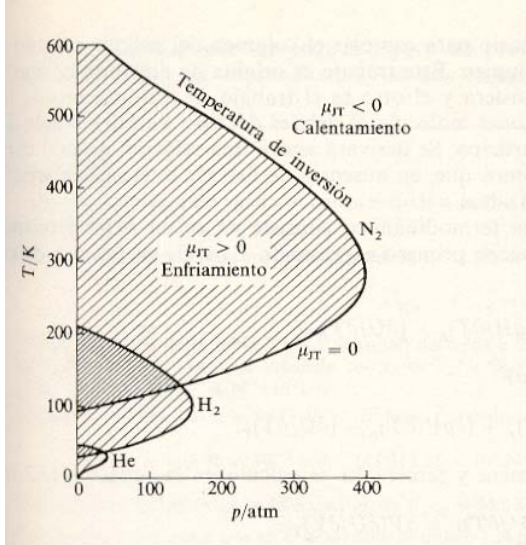


siguiente experimento para evaluar esta variación. En un tubo aislado colocaron una rejilla con un pequeño orificio al centro como se muestra en la figura. Al lado izquierdo se tiene un gas que ocupa un volumen  $V_i$  y ejerce una presión  $P_i$ . Se mide la temperatura del gas en el lado izquierdo introduciendo un termómetro. El pistón de la izquierda se empuja hacia la derecha y de esta manera se hace pasar el gas a través del orificio, se dice que el gas es estrangulado. Al final de este proceso la presión en el compartimiento izquierdo es cero mientras que en el compartimiento derecho el gas se ha expandido contra una presión de oposición ejercida por el pistón derecho e igual a  $P_f$ . El volumen final en el compartimiento derecho es  $V_f$  y la temperatura medida es  $T_f$ . Se ha realizado una expansión, es decir, la presión del gas disminuye y medimos el cambio de temperatura que se dio en esa expansión, el cambio de temperatura al cambiar la presión.

Ahora tenemos que analizar las condiciones en las que se realizó este proceso. El trabajo total del proceso se puede calcular sumando el trabajo realizado en el compartimiento izquierdo y el trabajo realizado en el compartimiento derecho:  $W_{total} = -P_i(0 - V_i) - P_f(V_f - 0) = P_i V_i - P_f V_f$ . De acuerdo a la primera ley de la termodinámica tenemos:  $\Delta U = U_f - U_i = Q + W$ . Debido a que el tubo se encuentra aislado,  $Q=0$ , entonces  $U_f - U_i = P_i V_i - P_f V_f$ , es decir,  $U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$ , por lo tanto la entalpía es constante  $H_f = H_i$ . De esta manera lo que se está evaluando es el cambio de temperatura al cambiar la presión manteniendo la entalpía constante, es decir, se evalúa el cambio de temperatura en una expansión isoentálpica, a esta propiedad se le llama coeficiente de Joule Thomson y se representa por  $\mu_{JT}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu_{JT}$$

Si la temperatura disminuye en la expansión, el coeficiente de Joule Thomson es positivo, y el gas puede utilizarse como refrigerante; éste es el principio de funcionamiento del refrigerador de Linde. Si la temperatura aumenta al disminuir la presión, el coeficiente es negativo y el gas se puede utilizar en un calentador. El coeficiente de Joule Thomson depende de la naturaleza del gas así como de la temperatura y la presión de trabajo. En la figura siguiente se muestra el comportamiento de tres gases diferentes.



### Bibliografía:

- 1) Atkins, P. Physical Chemistry. Sixth Edition. W.H. Freeman and Company. New York, 1999. (también disponible en español en varias ediciones).
- 2) Castellan, G. Fisicoquímica. 2ª edición. Fondo Educativo Interamericano. España 1987.
- 3) Levine, I. N. Fisicoquímica. 4ª edición. Vol. 2. McGraw-Hill. España, 1995.
- 4) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. Physical Chemistry. A Molecular Approach. University Science Books. Sausalito, California, 1997.
- 5) Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Gomes de Azevedo, E. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de fases. Tercera edición. Prentice Hall. España 2000.

### PROBLEMAS.

- 1) Demuestre que en general:  $C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\kappa}$
- 2) Calcule la diferencia capacidades caloríficas  $C_p - C_v$  para un gas que obedece la ecuación de estado de a) van der Waals, b) Bettie Bridgeman.

- 3) Demuestre que el coeficiente de Joule Thomson puede expresarse en términos de una ecuación de estado y la capacidad calorífica

mediante la ecuación: 
$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]$$

- 4) Demuestre que para un gas ideal: a)  $C_p - C_v = R$ , b)  $C_p = C_p(T)$ , c)  $C_v = C_v(T)$ , d)  $U = U(T)$ ,  $H = H(T)$

5) Obtenga la relación: 
$$\left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

- 6) Obtenga la expresión para el cambio de entropía en un proceso isotérmico realizado por un gas de van der Waals.

- 7) Obtenga la expresión para el coeficiente de Joule Thomson para un gas de van der Waals.

- 8) Haciendo uso de las ecuaciones de Maxwell demuestre que:

$$TdS = C_v dT + T \frac{\beta}{\kappa} dV$$

- 9) Una ecuación de estado aceptable para el helio es de la forma:

$$PV = RT - aP/T + bP \quad \text{donde } a = 386.7 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ y } b = 15.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

a) Si la capacidad calorífica a presión constante del helio a 25°C y 1 bar es igual a 29.1 kJ kgmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, determine la capacidad calorífica a presión constante y el coeficiente de Joule Thomson a 10 bar y 25°C. b) ¿Recomendaría usted el uso del helio en estas condiciones de presión y temperatura para propósitos de refrigeración?

- 10) Obtenga una expresión para la diferencial de la energía interna para un gas real entre dos estados dados T<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>, y T<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>. Desarrolle esta expresión a partir de las Ecuaciones de Bridgeman.



11) Estimar el coeficiente de Joule Thomson para el freón 12 cuando de cambia 60°C y 8.6184 bar hasta 37.7778°C y 6.2053 bar

12) Obtener  $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial V}\right)_T$  para la ecuación virial en función del volumen.

13) Obtener  $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial V}\right)_T$  para la ecuación virial en función de la presión.

14) Obtener  $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T$  para la ecuación virial en función del volumen

15) Obtener  $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T$  para la ecuación virial en función de la presión.

16) Determinar  $\bar{C}_p - \bar{C}_v$  para un gas que cumple con la ecuación

$$P(\bar{V} - b) = RT$$

17) El coeficiente de expansión térmica del agua a 25°C es  $2.572 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , y su compresibilidad isotérmica es  $4.525 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ . Calcular  $\bar{C}_p - \bar{C}_v$  para una mol de agua a 25°C. La densidad de agua a esta temperatura es  $0.99705 \text{ g mL}^{-1}$ .

18) Demostrar que  $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$

19) Obtener  $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$  para a) el gas ideal, b) el gas de van der Waals, c) el gas de Redlich-Kwong

- 20) La cantidad  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  tiene unidades de presión y es llamada presión interna. Es una medida de las fuerzas intermoleculares. Use los siguientes datos para calcular la presión interna del etano como función de la presión a 280 K. Comparar los valores obtenidos con la ecuación de van der Waals y con la ecuación de Redlich-Kwong

P/bar	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ / bar K <sup>-1</sup>	V / dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
4.458	0.01740	5.000
47.343	4.1673	0.07526
98.79	4.9840	0.07143
157.45	5.6736	0.06849
307.14	6.9933	0.06410
437.40	7.9029	0.06173
545.33	8.5653	0.06024
672.92	9.2770	0.05882