

Propiedades Termodinámicas De Los Fluidos

FUNCIONES DE CONVENIENCIA Y SUS RELACIONES DE PROPIEDAD

TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE Y RELACIONES DE MAXWELL

* Un sistema termodinámico está definido si se definen sus variables.

¿Cuántas variables son necesarias para definir un sistema termodinámico?

Al menos son 2 variables intensivas las que definen un sistema puro y homogéneo, es decir que exista en una sola fase.

La regla de las fases de Gibbs nos indica el número de variables independientes que debemos fijar para determinar el estado termodinámico,

$$\text{Grados de libertad (df)} = C - \quad + 2$$

Donde;

C = número de componentes

= número de fases

La ecuación sólo es aplicable a cambios físicos, es decir donde exista un equilibrio físico.

Ejemplos

Equilibrio líquido (l) & gas (g) de dos componentes, en este caso A y B.

Uso: destilación

Se trata de un sistema en 2 fases con 2 componentes

Componentes: 2

Fases: 2

$$\text{Grados de libertad (df)} = 2 - 2 + 2 = 2$$

Se requieren al menos 2 variables independientes para fijar el estado termodinámico del sistema.

Variables independientes que se pueden fijar o relacionar para una destilación:

P con V, P con T, P con n, T con n.

Equilibrio vapor (gas) & líquido (agua) de un solo componente, en este caso agua.

Uso: punto de ebullición

Se trata de un sistema en 2 fases con 1 componente

Componentes: 1

Fases: 2

Grados de libertad (df) = $1 - 2 + 2 = 1$

Se requieren al menos una variable independiente para fijar el estado termodinámico del sistema.

Variable independiente que se puede fijar o relacionar para la determinación del punto de ebullición.

T = temperatura (de ebullición)

Para el caso del agua en tres fases se observa que:

Componentes: 1

Fases: 3

Grados de libertad (df) = $1 - 3 + 2 = 0$

En este caso no se necesitan variables independientes por que el sistema ya esta en equilibrio termodinámico.

l v punto triple del agua

* coexisten las tres fases

La regla de las fases menciona que la especificación de las propiedades intensivas de un sistema fija también los valores de las demás variables intensivas. Pero no las cuantifica.

Los valores numéricos de las propiedades son fundamentales para el cálculo de calor (Q) y trabajo (W) en los procesos industriales.

* Para un proceso a presión constante (p = Cte.) el calor (Q) es igual al cambio de entalpía (H)

Q_p = H = los cambios de entalpía los encontramos determinados experimentalmente en tablas de vapores

* Si se definen 2 variables independientes las demás quedan definidas.

RELACIONES DE PROPIEDAD

.....Ec. (1) primera ley de la termodinámica

.....Ec. (2) segunda ley de la termodinámica

Despejando Q

En términos infinitesimales obtenemos;

.....Ec. (2-a)

Recordando que;

.....Ec. (3) &

.....Ec. (4)

Sustituyendo en la Ec. (1)

.....Ec. (5)

en términos infinitesimales es igual a que es Ec. (4), sustituyendo en Ec.(5), obtenemos:

.....Ec. (6)

Primera relación en base a la primera y segunda ley de la termodinámica.

FUNCIONES DE CONVENIENCIA Y SUS RELACIONES DE PROPIEDAD

Es enteramente posible expresar todas las relaciones termodinámicas en términos de propiedades fundamentales como son U, V, P, S, T, podemos ciertas combinaciones de esas propiedades fundamentales que ocurren frecuentemente y que es ahora nuestra ventaja para definir estos grupos como nuevas funciones termodinámicas.

De aquí que estas funciones sean combinaciones de las propiedades de estado, ellas también pueden ser funciones de estado de sí mismas.

De aquí que estas propiedades no sean fundamentales para el estudio de la termodinámica pero únicamente se introducen por conveniencia tenemos ya introducida la primera función de conveniencia la entalpía.

Primera función de conveniencia

.....Ec. (1)

Pero,

.....Ec. (3)

Sustituyendo en Ec.(1);

.....Ec. (1-a)

Despejando Q obtenemos;

.....Ec. (1-b)

También sabemos que;

..... Ec. (7)

Sustituyendo en Ec. (1-b)

.....Ec. (8)

Además la diferencial dV se puede expresar como un gradiente:

Sustituyendo en Ec. (8)

.....Ec. (8-a)

Por lo tanto

..... Ec. (9) $H = f(dU, dT)$ Primera función de conveniencia

La segunda y tercera función de conveniencia están definidas como Energía libre de Helmholtz y como Energía libre de Gibbs, respectivamente.

Esto es:

A = Energía libre de Helmholtz

G = energía libre de Gibbs

Donde;

..... Ec. (10) $A = f(dU, dT)$ Segunda función de conveniencia

..... Ec. (11) $G = f(dU, dP)$ Tercera función de conveniencia

Para una reacción química utilizamos Ec. (11) donde el criterio para reversibilidad-espontaneidad esta dado por:

* requisito indispensable en síntesis orgánica

Ejemplo:

$C + H_2$

$G_f^0 + G_f^0 = G_f^0$

= G final – G inicial

= G_f^0 benzeno – G_f^0 hidrógeno – G_f^0 carbono

Como las energías libres de formación (G_f^0) del hidrógeno y carbono son aproximadas al cero. Podemos considerar que el cambio neto de de la reacción es mayor que cero.

Por lo tanto es imposible la espontaneidad de la reacción y mucho más su reversibilidad, es decir que a partir de benzeno obtengamos hidrógeno y carbono.

RESUMEN DE FUNCIONES DE CONVENIENCIA

..... Ec. (9) $H = f(dU, dT)$ Primera función de conveniencia

..... Ec. (10) $A = f(dU, dT)$ Segunda función de conveniencia

..... **Ec. (11)** $G = f(dU, dP)$ Tercera función de conveniencia

PROPIEDADES MOLARES

Si dividimos cada una de las funciones de conveniencia entre la masa, obtenemos propiedades molares, las variables que se han vuelto propiedades extensivas se indican con una línea en la parte superior.

$$H = U + PV \quad A = U - TS \quad G = H - TS$$

RELACION FUNCIONAL (entre variables no medibles)

.....*Ec. (1) primera ley de la termodinámica*

.....*Ec. (2) segunda ley de la termodinámica*

Despejando Q

En términos infinitesimales obtenemos;

.....*Ec. (2-a)*

Recordando que;

.....*Ec. (3) &*

.....*Ec. (4)*

Sustituyendo en la Ec. (1)

.....*Ec. (5)*

en términos infinitesimales es igual a que es Ec. (4), sustituyendo en Ec.(5), obtenemos:

.....*Ec.(6)*

En términos diferenciales obtenemos:

.....**Ec.(6-a)** $U = f(dS, dV)$ Relación funcional

Primera relación funcional en base a la primera y segunda ley de la termodinámica**RELACION FUNCIONAL (entre variables no medibles)**

Para

..... **Ec. (9)** $H = f(dU, dT)$ Primera función de conveniencia

Comenzamos relacionando la primera y segunda ley de la termodinámica:

.....*Ec. (1) primera ley de la termodinámica*

En forma diferencial:

.....Ec. (12)

* El símbolo ϕ se antepone a Q y W para indicar que son funciones de proceso que no dependen de algo inicial, es decir de un estado inicial.

.....Ec. (2) segunda ley de la termodinámica

En forma diferencial:

.....Ec. (13)

Despejando Q

.....Ec. (13-a)

Pero,

.....Ec. (3)

En forma diferencial

.....Ec. (3-a)

Sustituyendo Ec. (13-a) y Ec. (3-a) en Ec. (12). tenemos

.....Ec. (14)

pero también

..... Ec. (9) $H = f(dU, dT)$ Primera función de conveniencia

En forma diferencial

..... Ec. (15)

despejando dU

..... Ec. (15-a)

Sustituyendo Ec. (15-a) en Ec. (14)

..... **Ec. (16)** $H = f(dS, dP)$ Relación funcional

RELACION FUNCIONAL (entre variables no medibles)

Para

..... **Ec. (10)** $A = f(dU, dT)$ Segunda función de conveniencia

Comenzamos relacionando la primera y segunda ley de la termodinámica:

.....Ec. (1) primera ley de la termodinámica

En forma diferencial:

.....Ec. (12)

* El símbolo Δ se antepone a Q y W para indicar que son funciones de proceso que no dependen de algo inicial, es decir de un estado inicial.

.....Ec. (2) segunda ley de la termodinámica

En forma diferencial:

.....Ec. (13)

Despejando Q

.....Ec. (13-a)

Pero,

.....Ec. (3)

En forma diferencial

.....Ec. (3-a)

Sustituyendo Ec. (13-a) y Ec. (3-a) en Ec. (12). tenemos

.....Ec. (14)

pero también

..... Ec. (10) $A = f(dU, dT)$ Segunda función de conveniencia

En forma diferencial

..... Ec. (17)

despejando dU

..... Ec. (17-a)

Sustituyendo Ec. (17-a) en Ec. (14)

..... **Ec. (18)** $A = f(dV, dT)$ Relación funcional

RELACION FUNCIONAL (entre variables no medibles)

Para

..... **Ec. (11)** $G = f(dU, dP)$ Tercera función de conveniencia

Comenzamos relacionando la primera y segunda ley de la termodinámica:

.....Ec. (1) primera ley de la termodinámica

En forma diferencial:

.....Ec. (12)

* El símbolo Δ se antepone a Q y W para indicar que son funciones de proceso que no dependen de algo inicial, es decir de un estado inicial.

.....Ec. (2) segunda ley de la termodinámica

En forma diferencial:

.....Ec. (13)

Despejando Q

.....Ec. (13-a)

Pero,

.....Ec. (3)

En forma diferencial

.....Ec. (3-a)

Sustituyendo Ec. (13-a) y Ec. (3-a) en Ec. (12). tenemos

.....Ec. (14)

pero también

..... Ec. (11) $G = f(dU, dP)$ Tercera función de conveniencia

En forma diferencial

..... Ec. (19)

despejando dH

..... Ec. (19-a)

Pero;

..... Ec. (16) $H = f(dS, dP)$ Relación funcional

Sustituyendo Ec. (19-a) en Ec. (16)

..... **Ec. (20)** $G = f(dP, dT)$ Relación funcional

RESUMEN DE RELACIONES FUNCIONALES

.....**Ec.(6-a)** $U = f(dS, dV)$ Relación funcional

..... **Ec. (16)** $H = f(dS, dP)$ Relación funcional

..... **Ec. (18)** $A = f(dV, dT)$ Relación funcional

..... **Ec. (20)** $G = f(dP, dT)$ Relación funcional

RELACIONES FUNCIONALES MOLARES

Si dividimos cada una de las relaciones funcionales entre la masa, obtenemos relaciones molares, las variables que se han vuelto propiedades extensivas se indican con una línea en la parte superior.

* Una propiedad extensiva se vuelve intensiva si se divide entre la masa.

REPASO A LAS ECUACIONES DIFERENCIALES

¿Cómo relacionamos matemáticamente una función de una variable?

Ejemplo:

En este caso la variable independiente es x y la dependiente es Y , es decir, si a X se le da un valor; la variable Y obtendrá un valor, el valor de Y va a depender del valor asignado a X .

¿Cómo relacionamos matemáticamente una función de dos variables?

Ejemplo:

En este caso las variables independientes son X, Y ; por lo tanto la variable dependiente es Z , es decir si a X se le da un valor, la variable Y obtendrá un valor independiente de Z , por lo tanto el valor de Z va a depender del valor asignado a X, Y .

ECUACIONES DIFERENCIALES TOTALES

La variación total de una función Z es igual a la derivada parcial de Z con respecto a la derivada parcial de una variable independiente de Z en este caso X , por la variación de X , en este caso la otra variable se mantendrá constante que será Y . Más la derivada parcial de Z con respecto a la derivada parcial de otra variable independiente de Z en este caso Y , por la variación de Y , en este caso la otra variable se mantendrá constante es decir X .

La ecuación diferencial total para esta función es:

Analicemos la siguiente función;

Su ecuación diferencial total es:

Asignemos la letra X a la primera relación de derivadas parciales. Esto es;

Asignemos la letra Y a la segunda relación de derivadas parciales. Esto es;

por lo tanto las relaciones entre derivadas parciales de Z con respecto a X y Y son;

.....ambas parciales básicas (1)

Sustituyendo esto en la ecuación diferencial total, obtenemos:

.....*Ec. básica (1)*

Apliquemos esto a las relaciones funcionales:

.....*Ec.(6-a) $U = f(dS, dV)$ Relación funcional*

..... *Ec. (16) $H = f(dS, dP)$ Relación funcional*

..... *Ec. (18) $A = f(dV, dT)$ Relación funcional*

..... *Ec. (20) $G = f(dP, dT)$ Relación funcional*

Para la primera relación funcional

.....*Ec.(6-a) $U = f(dS, dV)$*

.....*Ec. básica (1)*

Las parciales básicas de *Ec. básica (1)* son

.....ambas parciales básicas (1)

$$F = U$$

$$X = T$$

$$A = S$$

$$Y = -P$$

$$B = V$$

Sustituyendo en parciales básicas (1)

$$\frac{U}{V}_s = -P$$

Sustituyendo en *Ec. (6-a)*, obtenemos:

.....*Ec.(21)*

Entonces denotemos a U como una función de dos variables, esto es:

Para la segunda relación funcional

..... *Ec. (16) $H = f(dS, dP)$*

.....*Ec. básica (1)*

Las parciales básicas de Ec. básica (1) son

.....ambas parciales básicas (1)

$$F = H$$

$$X = T$$

$$A = S$$

$$Y = V$$

$$B = P$$

Sustituyendo en parciales básicas (1)

Sustituyendo en Ec. (16), obtenemos:

.....*Ec.(22)*

Entonces denotemos a H como una función de dos variables, esto es:

Para la tercera relación funcional

..... Ec. (18) $A = f(dV, dT)$ Relación funcional

.....*Ec. básica (1)*

Las parciales básicas de Ec. básica (1) son

.....ambas parciales básicas (1)

$$F = A$$

$$X = -P$$

$$A = V$$

$$Y = -S$$

$$B = T$$

Sustituyendo en parciales básicas (1)

Sustituyendo en Ec. (18), obtenemos:

.....*Ec.(23)*

Entonces denotemos a A como una función de dos variables, esto es:

Para la cuarta relación funcional

..... Ec. (20) $G = f(dP, dT)$ Relación funcional

.....*Ec. básica (1)*

Las parciales básicas de Ec. básica (1) son

.....ambas parciales básicas (1)

$$F = G$$

$$X = V$$

$$A = P$$

$$Y = -S$$

$$B = T$$

Sustituyendo en parciales básicas (1)

Sustituyendo en Ec. (20), obtenemos:

.....*Ec.(24)*

Entonces denotemos a A como una función de dos variables, esto es:

APLICACIÓN DEL CRITERIO DE EXACTITUD DE UNA ECUACIÓN DIFERENCIAL.

Analicemos la siguiente función;

Su ecuación diferencial total es:

Asignemos la letra X a la primera relación de derivadas parciales. Esto es;

Asignemos la letra Y a la segunda relación de derivadas parciales. Esto es;

por lo tanto las relaciones entre derivadas parciales de Z con respecto a X y Y son;

.....ambas parciales básicas (1)

Si derivamos una vez más estas igualdades, pero cada con respecto a la otra variable obtenemos:

Aplicando a

resulta;

separando obtenemos:

que es :

Por el cálculo sabemos que si las derivadas parciales son continuas entonces:

esto significa que:

..... Criterio de exactitud de una ecuación diferencial.

Por tanto, si la ecuación es exacta se cumple esta condición.

RELACIONES DE MAXWELL Y EL CRITERIO DE EXACTITUD DE UNA ECUACIÓN DIFERENCIAL.

..... Criterio de exactitud para

en forma diferencial adopta la forma;

.....*Ec. básica (1)*

Aplicando el criterio de exactitud para las relaciones funcionales obtenemos las relaciones de Maxwell:

.....*Ec.(6-a) $U = f(dS, dV)$ Relación funcional*

..... *Ec. (16) $H = f(dS, dP)$ Relación funcional*

..... *Ec. (18) $A = f(dV, dT)$ Relación funcional*

..... *Ec. (20) $G = f(dP, dT)$ Relación funcional*

Para:

.....*Ec.(6-a) $U = f(dS, dV)$*

.....*Ec. básica (1)*

..... Criterio de exactitud para

$$F = U$$

$$X = T$$

$$A = S$$

$$Y = -P$$

$$B = V$$

Sustituyendo en el criterio de exactitud

.....*Ec. (25) Primera relación directa de Maxwell*

Para:

..... *Ec. (16) $H = f(dS, dP)$ Relación funcional*

.....*Ec. básica (1)*

..... Criterio de exactitud para

$$F = H$$

$$X = T$$

$$A = S$$

$$Y = V$$

$$B = P$$

Sustituyendo en el criterio de exactitud

.....Ec. (26) Segunda relación directa de Maxwell

Para:

..... Ec. (18) $A = f(dV, dT)$ Relación funcional

.....*Ec. básica (1)*

..... Criterio de exactitud para

$$F = A$$

$$X = -P$$

$$A = V$$

$$Y = -S$$

$$B = T$$

Sustituyendo en el criterio de exactitud

Cancelando signos:

.....Ec. (27) Tercera relación directa de Maxwell

Para:

..... Ec. (20) $G = f(dP, dT)$ Relación funcional

.....*Ec. básica (1)*

..... Criterio de exactitud para

$$F = G$$

$$X = V$$

$$A = P$$

$$Y = -S$$

$$B = T$$

Sustituyendo en el criterio de exactitud

.....Ec. (28) Cuarta relación directa de Maxwell

RESUMEN DE LAS RELACIONES DE MAXWELL

$$\frac{T}{V}_s = - \frac{P}{S}_v$$

.....Ec. (25) Primera relación directa de Maxwell

$$\frac{T}{P}_s = \frac{V}{S}_p$$

.....Ec. (26) Segunda relación directa de Maxwell

$$\frac{P}{T}_v = \frac{S}{V}_T$$

.....Ec. (27) Tercera relación directa de Maxwell

$$\frac{V}{T}_p = - \frac{S}{P}_T$$

.....Ec. (28) Cuarta relación directa de Maxwell

RELACIONES INVERSAS

.....Ec. (29) Primera relación inversa de Maxwell

.....Ec. (30) Segunda relación inversa de Maxwell

.....Ec. (31) Tercera relación inversa de Maxwell

.....Ec. (32) Cuarta relación inversa de Maxwell

Coefficiente de Joule–Thomson

Coefficiente de Euker

RESUMEN DE LAS RELACIONES FUNCIONALES

.....Ec.(6-a) $U = f(dS, dV)$ Relación funcional

..... Ec. (16) $H = f(dS, dP)$ Relación funcional

..... Ec. (18) $A = f(dV, dT)$ Relación funcional

..... **Ec. (20)** $G = f(dP, dT)$ Relación funcional

.....**Ec. (4)** $U = f(dV, dT)$ Relación funcional

.....**Ec. (33)** $H = f(dP, dT)$ Relación funcional

$$dU = C_v dT + T \frac{P}{T} - P dV$$

.....Ec.(36) Relación funcional para

$$dU = C_v \frac{T}{P} dP + T \frac{P}{T} - P dV$$

.....Ec.(39)

$$dU = C_v \frac{V}{R} dP$$

.....Ec. (41)

$$dU = C_v dP + - T \frac{V}{T} - P \frac{V}{P} dV$$

.....Ec.(44)

$$dU = C_v dP - V dV$$

.....Ec. (46)

$$dH = C_p dT + T \frac{P}{T} + V \frac{P}{V} dV$$

.....Ec. (49)

$$dH = C_p dT + P dV(1 + V^2)$$

.....Ec.(50)

..Ec.(52) Relación funcional para

ENERGIA INTERNA

La energía interna U puede ser expresada como una función exacta de cualesquiera de 2 propiedades intensivas de estado; que sean medibles.

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

$$U = f(P, V)$$

$$U = f(T, V) \text{ ALTERNATIVAS}$$

$$U = f(T, P)$$

$$U = f(S, A)$$

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

Esto quiere decir que podemos expresar a U como una función de P, V y T, que son variables medibles y algunas de ellas intensivas. Esto aparece en las alternativas anteriores.

Expresaremos ahora la relación que existe entre variables no medibles en función de variables medibles.

Variables no medibles: H, S, U, A y G

Variables medibles: P, V, T, C_p , C_v

ECUACIÓN REAL PARA LA ENERGÍA INTERNA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOCÓRICO. $U = f(T, V)$

Energía interna U: la obtenemos en procesos isocóricos e isobáricos.

En un proceso isocórico el volumen se mantiene Cte. mientras que la temperatura varía.

Por lo tanto $U = f(T, V)$

En forma diferencial total;

.....Ec. (34)

Nos preguntamos:

¿Existe alguna relación de Maxwell para alguna de las derivadas parciales?

¿Existe alguna relación funcional para alguna de las derivadas parciales?

Sí, existe una relación funcional:

.....**Ec. (4)** $U = f(dV, dT)$ Relación funcional

En este caso trataremos de hallar la derivada parcial de U con respecto a la parcial de T, manteniendo a V constante.

Tomemos relaciones funcionales donde se encuentre U y hallemos la derivada parcial U con respecto a la parcial de V, manteniendo a T constante. Por ejemplo:

.....**Ec.(6-a)** $U = f(dS, dV)$ Relación funcional

Nos resulta;

Sustituyendo en Ec. (34), obtenemos;

.....Ec.(35)

¿Existe una relación de Maxwell para:

; sí:

$$\frac{P}{T}_V = \frac{S}{V}_T$$

.....Ec. (27) Tercera relación directa de Maxwell

Sustituyendo en Ec. (35), obtenemos;

.....Ec.(36)

Esta ecuación es para la energía interna U para un proceso isocórico, y relaciona solo variables medibles : P, V, T, Cv. Y es aplicable para cualquier gas.

Para gas ideal será:

Necesitamos derivar a P con respecto a T manteniendo V constante;

Despejando P;

Derivando, obtenemos:

Sustituyendo en Ec. (36), resulta;

.....Ec.(36-a)

Pero , sustituyendo en Ec. (36-a)

Por lo tanto

.....Ec. (4) Aplicable solo para ideal

ECUACIÓN REAL PARA LA ENERGIA INTERNA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOCORICO. $U = f(P, V)$

Energía interna U: la obtenemos en procesos isocóricos e isobáricos.

En un proceso isocórico el volumen se mantiene constante mientras que la presión varía.

Por lo tanto $U = f(P, V)$

En forma diferencial total;

.....Ec. (37)

Nos preguntamos:

¿Existe alguna relación de Maxwell para alguna de las derivadas parciales?

¿Existe alguna relación funcional para alguna de las derivadas parciales?

Sí, existe una relación funcional:

.....Ec. (4) $U = f(dV, dT)$ Relación funcional

En este caso trataremos de hallar la derivada parcial de U con respecto a la parcial de P, manteniendo a V constante.

Tomemos relaciones funcionales donde se encuentre U y hallemos la derivada parcial U con respecto a la parcial de V, manteniendo a P constante. Por ejemplo:

.....**Ec.(6-a)** $U = f(dS, dV)$ Relación funcional

Nos resulta;

Sustituyendo en Ec. (37), obtenemos;

.....Ec.(38)

¿Existe una relación de Maxwell para:

; sí:

.....**Ec. (30)** Segunda relación inversa de Maxwell

Sustituyendo en Ec. (38), obtenemos;

.....**Ec.(39)**

Esta ecuación es para la energía interna U para un proceso isocórico, y relaciona solo variables medibles : P, V, T, Cv. Y una no medible S.Y es aplicable para cualquier gas.

Para gas ideal será:

Necesitamos derivar a P con respecto a T manteniendo S constante;

Despejando P;

Derivando, obtenemos:

Sustituyendo en Ec. (39) resulta;

.....Ec.(39-a)

Pero , sustituyendo en Ec. (39-a)

Por lo tanto

.....Ec. (40)

Pero

Necesitamos derivar a T con respecto a P manteniendo V constante;

Sustituyendo en Ec. (40), resulta;

.....**Ec. (41)** Aplicable solo para ideal

ECUACIÓN REAL PARA LA ENERGIA INTERNA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOBARICO. $U = f(P, V)$

Energía interna U: la obtenemos en procesos isocóricos e isobáricos.

En un proceso isobárico la presión se mantiene constante mientras el volumen varía.

Por lo tanto $U = f(P, V)$

En forma diferencial total;

En forma diferencial total;

.....Ec. (37)

Cuyo desarrollo a variables medibles nos lleva:

.....Ec.(39)

y por lo tanto a;

.....Ec. (41) Aplicable solo para ideal

ECUACIÓN REAL PARA LA ENERGIA INTERNA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOBÁRICO. $U = f(P, T)$

Energía interna U: la obtenemos en procesos isocóricos e isobáricos.

En un proceso isobárico la presión se mantiene Cte. mientras que la temperatura varía.

Por lo tanto $U = f(P, T)$

En forma diferencial total;

.....Ec. (42)

Nos preguntamos:

¿Existe alguna relación de Maxwell para alguna de las derivadas parciales?

¿Existe alguna relación funcional para alguna de las derivadas parciales?

En forma diferencial total;

Sí, existe una relación funcional:

.....Ec. (4) $U = f(dV, dT)$ Relación funcional

En este caso trataremos de hallar la derivada parcial de U con respecto a la parcial de T, manteniendo a P constante.

Tomemos relaciones funcionales donde se encuentre U y hallemos la derivada parcial U con respecto a la

parcial de P, manteniendo a T constante. Por ejemplo:

.....**Ec.(6-a)** $U = f(dS, dV)$ Relación funcional

Sustituyendo en Ec. (42), obtenemos;

.....**Ec.(43)**

¿Existe una relación de Maxwell para:

; sí:

.....**Ec. (28)** Cuarta relación directa de Maxwell

Sustituyendo en Ec. (43), obtenemos;

.....**Ec.(44)**

Esta ecuación es para la energía interna U para un proceso isocórico, y relaciona solo variables medibles : P, V, T, Cv. Y es aplicable para cualquier gas

Para gas ideal será:

Primero derivar a V con respecto a T manteniendo P constante;

Despejando V;

Derivando, obtenemos:

Sustituyendo en Ec. (44) resulta;

.....**Ec.(45)**

Segundo derivar a V con respecto a P manteniendo T constante;

Derivando, obtenemos:

Sustituyendo en Ec. (45), resulta;

.....**Ec.(45-a)**

Pero,

Por lo tanto

.....**Ec. (46)** Aplicable solo para ideal

RESUMEN DE ECUACIONES PARA HALLAR ENERGIA INTERNA (U) EN PROCESOS ISOCORICOS E ISOBÁRICOS.

ECUACIÓN REAL PARA LA ENERGIA INTERNA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOCORICO. $U = f(T, V)$

.....Ec.(36)

Esta ecuación es para la energía interna U para un proceso isocórico, y relaciona solo variables medibles : P , V , T , C_v . Y es aplicable para cualquier gas.

.....Ec. (4) Aplicable solo para ideal

ECUACIÓN REAL PARA LA ENERGIA INTERNA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOBARICO. $U = f(P, V)$

.....Ec.(39)

Esta ecuación es para la energía interna U para un proceso isocórico, y relaciona solo variables medibles : P , V , T , C_v . Y una no medible S . Y es aplicable para cualquier gas.

.....Ec. (41) Aplicable solo para ideal

ECUACIÓN REAL PARA LA ENERGIA INTERNA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOBÁRICO. $U = f(P, T)$

.....Ec.(44)

Esta ecuación es para la energía interna U para un proceso isocórico, y relaciona solo variables medibles : P , V , T , C_v . Y es aplicable para cualquier gas

.....Ec. (46) Aplicable solo para ideal

ENTALPIA

La entalpía H puede ser expresada como una función exacta de cualesquiera de 2 propiedades intensivas de estado; que sean medibles.

$$H = f(S, T)$$

$$H = f(P, V)$$

$$H = f(T, V) \text{ ALTERNATIVAS}$$

$$H = f(T, P)$$

$$H = f(G, T)$$

$$H = f(S, V)$$

Esto quiere decir que podemos expresar a U como una función de P , V y T , que son variables medibles y algunas de ellas intensivas. Esto aparece en las alternativas anteriores.

Expresaremos ahora la relación que existe entre variables no medibles en función de variables medibles.

Variables no medibles: H , S , U , A y G

Variables medibles: P , V , T , C_p , C_v

ECUACIÓN REAL PARA LA ENTALPÍA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOBÁRICO. $H = f(T, V)$

Entalpía H: la obtenemos sólo en procesos isobáricos.

En un proceso isobárico el volumen se mantiene Cte. mientras que la temperatura varía.

Por lo tanto $H = f(T, V)$.

En forma diferencial total;

.....Ec. (47)

Nos preguntamos:

¿Existe alguna relación de Maxwell para alguna de las derivadas parciales?

¿Existe alguna relación funcional para alguna de las derivadas parciales?

Sí, existe una relación funcional:

.....**Ec. (33)** $H = f(dP, dT)$ Relación funcional

En este caso trataremos de hallar la derivada parcial de H con respecto a la parcial de T, manteniendo a V constante.

Tomemos relaciones funcionales donde se encuentre H y hallemos la derivada parcial H con respecto a la parcial de V, manteniendo a T constante. Por ejemplo:

..... **Ec. (16)** $H = f(dS, dP)$ Relación funcional

Sustituyendo en Ec. (47), obtenemos;

.....Ec. (48)

¿Existe una relación de Maxwell para:

; si:

$$\frac{P}{T}_V = \frac{S}{V}_T$$

.....**Ec. (27)** Tercera relación directa de Maxwell

Sustituyendo en Ec. (48), obtenemos;

.....**Ec. (49)**

Esta ecuación es para la energía interna H para un proceso isobárico, y relaciona solo variables medibles : P, V, T, Cp. Y es aplicable para cualquier gas.

Para gas ideal será:

Primero necesitamos derivar a P con respecto a T manteniendo V constante;

Despejando P;

Derivando, obtenemos:

Segundo necesitamos derivar a P con respecto a V manteniendo T constante;

Despejando P;

Derivando, obtenemos:

Sustituyendo en Ec. (49) resulta;

.....Ec.(49-a)

.....Ec.(49-b)

.....Ec.(49-c)

Pero , sustituyendo en Ec. (49-c)

.....Ec.(49-d)

Pero como es un proceso isobárico la presión se mantiene Cte.

Por lo tanto

.....**Ec.(50)** Aplicable solo para ideal

ECUACIÓN REAL PARA LA ENTALPÍA DE CUALQUIER GAS EN UN PROCESO ISOBÁRICO. $H = f(T, P)$

Entalpía H: la obtenemos sólo en procesos isobáricos.

En un proceso isobárico la presión se mantiene Cte. mientras que la temperatura varía.

Por lo tanto $H = f(T, P)$.

En forma diferencial total;

.....Ec. (51)

Nos preguntamos:

¿Existe alguna relación de Maxwell para alguna de las derivadas parciales?

¿Existe alguna relación funcional para alguna de las derivadas parciales?

Sí, existe una relación funcional:

.....**Ec. (33)** $H = f(dP, dT)$ Relación funcional

En este caso trataremos de hallar la derivada parcial de H con respecto a la parcial de T, manteniendo a P constante.

Tomemos relaciones funcionales donde se encuentre H y hallemos la derivada parcial H con respecto a la parcial de P, manteniendo a T constante. Por ejemplo:

..... Ec. (16) $H = f(dS, dP)$ Relación funcional

Sustituyendo en Ec. (51), obtenemos;

.....Ec. (52)

¿Existe una relación de Maxwell para:

; si:

$$\frac{V}{T} \bigg|_P = - \frac{S}{P} \bigg|_T$$

.....Ec. (28) Cuarta relación directa de Maxwell

Sustituyendo en Ec. (52), obtenemos;

.....Ec. (53)

Esta ecuación es para la energía interna H para un proceso isobárico, y relaciona solo variables medibles : P, V, T, Cp. Y es aplicable para cualquier gas.

Para gas ideal será:

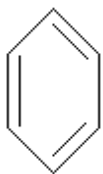
Bg y Ag

Bl y Al

líquido

vapor

s



Aplicando a

resulta;

separando obtenemos:

que es :