

Relaciones Termodinámicas II

Partimos de la definición de cambio de entropía de un fluido (E.1) y de la definición de entalpía (E.2):

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

(E.1)

$$H = U + PV$$

(E.2)

Definiremos dos variables termodinámicas de alta utilidad, llamadas energías libres de Gibbs (E.3) y Helmholtz (E.4):

$$G = H - TS$$

(E.3)

$$A = U - TS$$

(E.4)

De la primer expresión se despeja la variación en la energía interna y obtenemos:

$$dU = TdS - PdV$$

(E.5)

Diferenciando las expresiones (E.2), (E.3) y (E.4) y sustituyendo (E.5) tenemos:

$$dH = TdS + VdP$$

(E.6)

$$dG = -SdT + VdP$$

(E.7)

$$dA = -SdT - PdV$$

(E.8)

Recordando que las propiedades termodinámicas (U,H,G y A) son variables de estado, entonces, se pueden escribir como diferenciales exactas en la forma:

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

(E.9)

Haciendo una comparación de (E.7) y de (E.9) tenemos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

(E.10)

$$\frac{G}{P}_T = V$$

(E.11)

Sabemos que para una ecuación diferencial exacta:

$$\frac{\frac{G}{T}_P}{P}_T = \frac{\frac{G}{P}_T}{T}_P$$

(E.11)

Esto equivale a, la relación de Maxwell para energía libre de Gibbs :

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

(E.12)

Haciendo lo mismo para la energía libre de Helmholtz tenemos:

$$dA = \frac{A}{T}_V dT + \frac{A}{V}_T dV$$

(E.13)

Comparándola con la ecuación (E.8) Tenemos

$$\frac{A}{T}_V = -S$$

(E.14)

$$\frac{A}{V}_T = -P$$

(E.15)

Aplicando las derivadas cruzadas tenemos la relación de Maxwell para la energía de Helmholtz:

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

(E.16)

El objetivo de estas relaciones termodinámicas es expresar, las energías Interna y de entalpia, en función de variables medibles.

Para la entalpia se buscará una expresión matemática que permita su cálculo en función de variables de fácil medición (i.e. Temperatura y presión).

$$H = H(T,P) \text{ (E.17)}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \text{ (E.18)}$$

De la expresión (E.6) $dH = TdS + VdP$, podemos obtener la variación de la entalpia con la presión, manteniendo la temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \text{ (E.19)}$$

Sustituimos (E.12) en (E.19) y tenemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \text{ (E.20)}$$

Por último se sustituye (E.20) en (E.18) para dar:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \text{ (E.21)}$$

Incorporamos la definición de Capacidad calorífica a presión constante (i.e. C_p) en la expresión anterior tenemos:

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \text{ (E.22)}$$

El mismo procedimiento se hará para la energía interna, encontrando una expresión en función de variables medibles (T y V) de la forma:

$$U = U(T,V) \text{ (E.23)}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \text{ (E.23)}$$

De la ecuación (E.5) se obtendrá la derivada parcial de la energía interna respecto al volumen manteniendo la temperatura constante: $dU = TdS - PdV$

, quedando:

$$\frac{U}{V} = T \frac{S}{V} - P$$

(E.24)

Sustituyendo la relación de Maxwell para la energía de Helmholtz (E.16) en la expresión (E.24) tenemos:

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

(E.25)

Sustituimos la expresión (E.25) en la (E.23) e incorporamos la definición de capacidad calorífica a volumen constante (C_v) en la expresión, nos queda:

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

(E.26)

Estas expresiones las daremos por unidad de masa, adicionalmente daremos expresiones de entropía sustituyendo las ecuaciones anteriores en las expresiones (E.1) y (E.6), quedando en la forma:

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

(E.27)

$$dH = C_p dT + V - T \frac{V}{T} dP$$

(E.28)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dP$$

(E.29)

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

(E.30)

Estas expresiones, son bastante útiles y serán usadas para determinar energía interna y entalpia, adicionalmente haremos un desarrollo de esas expresiones para casos especiales:

CASO I (GAS IDEAL) $P V = RT$

(E.31)

$$\frac{P}{T_v} = \frac{R}{V}$$

y

$$\frac{V}{T_p} = \frac{R}{P}$$

Si utilizamos la ecuación de gas ideal para simplificar las ecuaciones (E.27), (E.28), (E.29), (E.30) tenemos lo siguiente:

$$dU = C_v dT$$

(E.27.I)

$$dH = C_p dT$$

(E.28.I)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP$$

(E.29.I)

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

(E.30.I)

Si sustituimos la expresión (E.27.I), (E.28.I) y (E.31) en la ecuación (E.2) escrita en forma diferencial tenemos:

$$dH = C_p dT = d(U + P V) = d(U + RT) = (C_v + R) dT$$

, encontramos que para una gas ideal:

$$C_p = (C_v + R)$$

(E.32)

Las expresiones anteriores pueden integrarse para dar:

$$U - U_{ref} = C_v (T - T_{ref})$$

(E.27.I)

$$H - H_{ref} = C_p (T - T_{ref})$$

(E.28.I)

$$S - S_{ref} = C_p \ln \frac{T}{T_{ref}} - R \ln \frac{P}{P_{ref}}$$

(E.29.I)

$$S - S_{ref} = C_v \ln \frac{T}{T_{ref}} + R \ln \frac{V}{V_{ref}}$$

(E.30.I)

Donde deberá cumplirse siempre :

$$H_{ref} = U_{ref} + P_{ref} V_{ref}$$

CASO II (Líquidos y Sólidos incompresibles)

$$V = \frac{1}{\rho_{CTE}}$$

(E.32)

$$\frac{V}{T} = 0$$

y $dV = 0$

Entonces tenemos:

(E.27.II)

$$dH = C_p dT + V dP$$

(E.28.II)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

(E.29.II)

$$dS = \frac{C_v}{T} dT$$

(E.30.II)

De lo que concluimos que para un líquido y un sólido incompresibles $C_p = C_v$.