

GASES IDEALES: BRUJULA TERMODINAMICA.

Ideal Gases: Thermodynamic Compass

RESUMEN

En el presente artículo se discute el empleo de una poderosa herramienta mnemotécnica denominada “brújula termodinámica” para obtener muy fácilmente las expresiones de las variables de estado termodinámicas no medibles tales como U, H, S, en función de las variables de estado sí medibles tales como P, V, y T. Por medio de las ecuaciones obtenidas y de la ecuación de estado de los gases ideales, se estudia el comportamiento termodinámico de un gas ideal puro.

PALABRAS CLAVES: Capacidad calorífica, brújula termodinámica, variables de estado termodinámicas, relaciones de Maxwell, ecuación de Clapeyron, ecuación de estado de los gases ideales.

LUIS GUILLERMO RIOS A.

Ingeniero Químico, M. Ing., MBA
Profesor Asociado
Facultad de Tecnología
Universidad Tecnológica de Pereira
luis@utp.edu.co

ABSTRACT

This paper deals with applying a powerful, mnemonic tool called “thermodynamic compass” in order to be able to obtain easily the thermodynamic expressions of non measurable thermodynamic state functions such as U, H, S, in terms of other state functions which are measurable such as P, V, and T. Starting from the equations obtained and from the ideal gas equation of state, it is studied the thermodynamic behavior of a pure ideal gas.

KEYWORDS: Heat capacity, thermodynamic compass, thermodynamic state functions, Maxwell relations, Clapeyron equation, ideal gas equation of state.

1. INTRODUCCIÓN

En artículos anteriores, el autor ya había abordado el tema de los gases ideales. Al estudiar los sistemas termodinámicos cerrados se describió la forma en la cual fue obtenida experimentalmente la ecuación de estado de los gases ideales [1, pp. 529, 530] y se dieron ejemplos acerca de los cálculos del volumen, la presión, y la temperatura de una *masa fija de un gas puro* [2, pp. 450-452]. También se trató el caso de las mezclas de gases ó gases multicomponentes, y se incursionó en el manejo de las variables psicrométricas, específicamente en las cuatro formas de expresar la humedad del aire atmosférico [3]. Se trata ahora de abordar la termodinámica del gas ideal puro, a partir de las relaciones que existen entre las ocho funciones de estado termodinámicas, obtenidas mnemotécnicamente a partir de un instrumento denominado “brújula termodinámica”.

2. CAPACIDAD CALORIFICA

Para estudiar eficazmente la termodinámica del gas ideal, sea lo primero, referirse a la *capacidad calorífica* de un sistema [4, pp. 95, 96] [5, p. 57]:

$$C \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{\text{una pequeña cantidad de calor agregada al sistema}}{\text{aumento de temperatura producido}} \quad (1)$$

$$@ V = const : C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

$$@ P = const : C_P \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

Para un proceso reversible la Primera Ley de la Termodinámica establece que:

$$dU = \partial Q - \partial W \quad (2)$$

$$\partial Q = dU + P dV \quad (3)$$

$$@ V = const \Rightarrow dV = 0$$

$$\text{En (3): } \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (4)$$

$$\text{Remplazando (3) en (1): } C = \frac{dU + P dV}{dT} \quad (5)$$

Se define la función de estado termodinámica *entalpía*, H, de la siguiente manera:

$$H = U + PV \quad (6)$$

$$@ P = const :$$

$$\text{En (5): } C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{En (6): } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

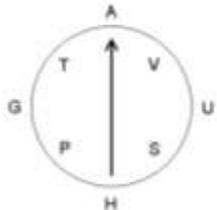
Comparando las dos expresiones anteriores se obtiene:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (7)$$

A partir de (4) y (7) se observa que C_V (C_P) es la razón de cambio de la energía interna (entalpía) con la temperatura @ volumen (presión) constante.

3. BRÚJULA TERMODINÁMICA I

Existe un dibujo, denominado la “brújula termodinámica” para obtener las relaciones termodinámicas más importantes entre las ocho variables de estado termodinámicas : P, V, T, U, H, S, G, y A, a saber [4, pp. 53-64]:



P y V son variables independientes “obligatorias” de las funciones de energía (por fuera del círculo) U, H, G, y A, dado que el cambio de energía se mide en procesos que tienen lugar bien sea @ presión constante ó @ volumen constante. El sistema @ presión constante es generalmente un sistema abierto de tal manera que la presión del aire ambiente es la presión constante, mientras que los experimentos @ volumen constante son llevados a cabo con un calorímetro cerrado. Con el volumen ó la presión como una de las variables independientes, y con esa variable fija experimentalmente, se pueden hacer mediciones que están sujetas solamente a una variable. Estas se pueden repetir para diferentes valores de la variable fija. De acuerdo con la “brújula termodinámica” las variables independientes son P, V, T, y S; para los potenciales termodinámicos extensivos U, H, G, y A se obtienen las siguientes relaciones:

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

$$dU = T dS - P dV \quad (8)$$

Esta combinación de la Primera y Segunda Leyes de la Termodinámica es la Ecuación Fundamental de la Termodinámica [8, p. 216].

$$H = H(S, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

$$dH = T dS + V dP \quad (9)$$

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

$$dG = -S dT + V dP \quad (10)$$

$$A = A(T, V) \Rightarrow dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dA = -S dT - P dV \quad (11)$$

La clave para usar la “brújula termodinámica” consiste en que el resultado de una derivada parcial de una función de energía por fuera del círculo con respecto a una variable dentro del círculo, manteniendo la segunda variable independiente constante, se obtiene al dirigir la aguja hacia la variable que está en dirección opuesta a la primera variable independiente; el signo será positivo si la aguja queda apuntando hacia arriba, y negativo si la aguja queda apuntando hacia abajo. De esta manera, se puede verificar que:

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (12)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (13)$$

¿Qué significado físico tiene la derivada $v = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$?

Dado que V es siempre positiva, en cualquier proceso isoentrópico, la entalpía de una sustancia disminuye, si disminuye la presión [6, p. 386]. También se puede agregar, que para un proceso isoentrópico: $\Delta H = \int V dP$.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad (14)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (15)$$

¿Qué significado físico tiene la derivada $s = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$?

Dado que la entropía de cualquier sustancia es positiva, el signo menos muestra que un aumento en la temperatura produce una disminución en la energía libre de Gibbs si la presión es constante. Dada la importancia de la energía libre de Gibbs, las ecuaciones (13) y (15) contienen dos de las más importantes fuentes de información en Termodinámica [8, p. 220].

4. RELACIONES DE MAXWELL

Un conjunto de relaciones identificadas como las relaciones de Maxwell (James Clerk Maxwell, Escocia, 1831-1879) también se puede obtener a partir de la “brújula termodinámica” [4, pp. 61-63]. Estas son relaciones entre las derivadas parciales de las variables dentro del círculo. Se pueden relacionar dos derivadas parciales cualesquiera de la siguiente manera:

1. Viajando en sentido horario en el interior de la brújula, se seleccionan tres variables en secuencia, tales como V, S, y P. Esto corresponde a la derivada parcial de la primera (V), con respecto a la segunda (S), manteniendo la tercera (P) constante, esto es, $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$. Si la segunda variable está en la mitad inferior de la brújula (sur), se antepone el signo menos; para este caso se obtiene: $-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$.

2. Partiendo de la cuarta variable restante en el interior de la brújula, T, se seleccionan tres variables en

secuencia en sentido contrahorario; para el caso estudiado estas variables son: T, P, y S. Esto corresponde a la derivada parcial de la primera (T), con respecto a la segunda (P), manteniendo la tercera (S) constante, esto es, $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$. Si la segunda variable está en la mitad inferior de la brújula (sur), se antepone el signo menos; para este caso se obtiene: $-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$.

3. Igualando los resultados de los dos primeros pasos se obtiene una relación de Maxwell: $-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$.

Al emplear la “brújula termodinámica”, puede presentarse el caso de que para algunas relaciones entre las variables de estado termodinámicas sea necesario viajar primero en sentido contrahorario y luego en sentido horario, sin que la convención señalada para los signos sufra modificación. A continuación se dan otros ejemplos prácticos que ilustran el uso de la “brújula termodinámica”:

- Seleccionando T, V, y S, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (16)$$

- Seleccionando T, P, y S, se obtiene:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (17)$$

- Seleccionando S, V, y T, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (18)$$

Esta es la ecuación de Clapeyron (Benoit-Paul Emile Clapeyron, Francia, 1799-1864). Para un cambio de fase de una sustancia pura (proceso isobárico e isotérmico) se cumple que [6, pp. 390, 391]:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

Esta ecuación relaciona tres propiedades fácilmente medibles durante una transformación de fase:

$$\frac{\partial P}{\partial T} : \text{Pendiente de una línea de saturación en el diagrama } PT$$

ΔH : Calor latente

ΔV : Cambio de volumen

- Seleccionando S, P, y T, se obtiene:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (19)$$

Las cuatro ecuaciones anteriores se denominan relaciones de Maxwell y tienen un gran valor en Termodinámica dado que son un medio para determinar el cambio de entropía (la cual no se puede medir directamente) midiendo simplemente los cambios en las propiedades P, V, y T. Las relaciones anteriores están limitadas a sistemas compresibles simples [7, pp. 609,

610]. A partir de las relaciones de Maxwell que podemos extraer de la “brújula termodinámica”, tenemos un conocimiento completo acerca de las restantes funciones termodinámicas del sistema. Obviamente, el ingrediente importante es la ecuación de estado [4, p. 63]: La “potencia” y utilidad de estas derivadas y relaciones diferenciales entre las funciones de estado termodinámicas se puede apreciar por medio de las ecuaciones de estado. Una ecuación de estado particular es suficiente para generar todas las derivadas entre P, V, y T [4, p. 61].

5. BRÚJULA TERMODINÁMICA II

Hasta el momento se ha obtenido una serie de ecuaciones directamente a partir de la “brújula termodinámica”; a continuación, con base en las anteriores, se puede obtener sistemáticamente otra serie de ecuaciones muy importantes en Termodinámica, que podríamos denominar resultados indirectos de la “brújula termodinámica”.

i) Efecto del cambio de volumen sobre la energía interna @ T= const:

A partir de (8) y de (18):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \end{aligned} \quad (20)$$

ii) Efecto del cambio de presión sobre la energía interna @ T= const:

A partir de (8) y de (19):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (21)$$

iii) Efecto del cambio de presión sobre la entalpía @ T= const:

A partir de (9) y de (19):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \end{aligned} \quad (22)$$

iv) Efecto del cambio de volumen sobre la entalpía @ T= const:

A partir de (9) y de (18):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (23)$$

v) Efecto del cambio de la secuencia de las variables independientes en el interior de la brújula; obtención de la derivada $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$:

A partir de (14), (4), y aplicando la regla de la cadena:

A partir de (14), (4), y aplicando la regla de la cadena:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T$$

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (24)$$

La ecuación anterior también se puede obtener de la siguiente forma:

$$dU = T dS - P dV \quad (8)$$

@ $V = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (24)$$

vi) Efecto del cambio de la secuencia de las variables independientes en el interior de la brújula; obtención de la derivada $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$:

A partir de (14), (7), y aplicando la regla de la cadena:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad (14)$$

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} \quad (25)$$

La ecuación anterior también se puede obtener de la siguiente forma:

$$dH = T dS + V dP \quad (9)$$

@ $P = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (25)$$

vii) Efecto del cambio de volumen y presión sobre la capacidad calorífica @ volumen constante, C_V , @ $T = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (24)$$

Dado que el cociente $\frac{C_V}{T}$ es siempre positivo, la ecuación (24) expresa que @ volumen constante la entropía aumenta con la temperatura [8, p. 183].

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (18)$$

Por propiedades de las derivadas:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

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

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

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (27)$$

viii) Efecto del cambio de presión y volumen sobre la capacidad calorífica @ presión constante, C_P , @ $T = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (25)$$

Dado que para cualquier sustancia el cociente $\frac{C_P}{T}$ es siempre positivo, la ecuación (25) expresa que @ presión constante la entropía siempre aumenta con la temperatura [8, p. 185].

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (19)$$

Por propiedades de las derivadas:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P}$$

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

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

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (29)$$

ix) $C_P - C_V$ [8, pp. 125, 126]:

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (30)$$

$$dU = \partial Q - \partial W \quad (2)$$

$$\partial Q = dU + P dV \quad (3)$$

$$(\partial Q)_P = C_V (dT)_P + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] (dV)_P \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (32)$$

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (20)$$

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (34)$$

A partir de (33):

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (35)$$

Por definición [9, p. 78]:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (36)$$

$$H = U + PV \quad (6)$$

Derivando la entalpía con respecto a T @ P = const:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (37)$$

Reemplazando (37) en (36):

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (38)$$

Comparando (35) con (38):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (39)$$

x) Ecuación general de la energía interna, U:

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (20)$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (21)$$

Reemplazando (20) en (30):

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (40)$$

xi) Ecuación general de la entalpía, H:

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (41)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (23)$$

Reemplazando (22) en (41):

$$dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (42)$$

xii) Ecuaciones generales de la entropía, S:

$$S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (43)$$

Reemplazando (24) y (18) en (43):

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (44)$$

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (45)$$

Reemplazando (25) y (19) en (45):

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (46)$$

6. GASES IDEALES.

Las ecuaciones obtenidas en los numerales anteriores son relaciones generales entre las distintas variables involucradas; de otro lado, se sabe, que el examen del estado gaseoso de la materia ofrece un medio excelente para entender ciertos principios básicos de la Termodinámica [4, p. 32]. Por esta razón se presenta a continuación la aplicación de las ecuaciones anteriores para el caso de un gas ideal puro, utilizando la ecuación de estado de los gases ideales, la cual representa el comportamiento termodinámico macroscópico de dichas sustancias hipotéticas [4, p. 67]:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{P}{T} \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0 \quad (49)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{nRT}{V^2} \quad (50)$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (51)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0 \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{nRT}{P^2} \quad (54)$$

A partir de (28) y (53): $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T(0) = 0 \quad (55)$

A partir de (29), (50), y (53):

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial V} \right)_T = -T \left(\frac{-nRT}{V^2} \right) (0) = 0 \quad (56)$$

Lo anterior implica que **para un gas ideal:**

$$C_P = C_P(T) \quad (57)$$

$$C_P \neq C_P(P) \quad (58)$$

$$C_P \neq C_P(V) \quad (59)$$

A partir de (26) y (49):

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T(\theta) = 0 \quad (60)$$

A partir de (27), (54), y (49):

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{-nRT}{P^2}\right)(\theta) = 0 \quad (61)$$

Lo anterior implica que **para un gas ideal:**

$$C_V = C_V(T) \quad (62)$$

$$C_V \neq C_V(V) \quad (63)$$

$$C_V \neq C_V(P) \quad (64)$$

A partir de (34), (48), y (52):

$$C_P - C_V = T\left(\frac{P}{T}\right)\left(\frac{nR}{P}\right) = nR \quad (65)$$

Lo anterior implica que **para un gas ideal:**

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = R \quad (66)$$

A partir de (20) y (48):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{P}{T}\right) - P = 0 \quad (67)$$

A partir de (21), (52), y (54):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{nR}{P}\right) - P\left(\frac{-nRT}{P^2}\right) = 0 \quad (68)$$

A partir de (4), (67), y (68), se concluye que **para un gas ideal:**

$$U = U(T) \quad (69)$$

$$U \neq U(V) \quad (70)$$

$$U \neq U(P) \quad (71)$$

Recuperando las expresiones:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (67)$$

Se concluye que **para un gas ideal:**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (72)$$

A partir de (22), (52), y (51):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{nR}{P}\right) + V = 0 \quad (73)$$

A partir de (23), (48), y (50):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{P}{T}\right) + V\left(\frac{-nRT}{V^2}\right) = 0 \quad (74)$$

A partir de (7), (73), y (74), se concluye que **para un gas ideal:**

$$H = H(T) \quad (75)$$

$$H \neq H(P) \quad (76)$$

$$H \neq H(V) \quad (77)$$

Haciendo una analogía con la expresión (72), se concluye que **para un gas ideal:**

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (78)$$

Finalmente, llevando los resultados de las derivadas correspondientes a las expresiones (40), (42), (44), y (46), obtenemos que **para un gas ideal:**

$$dU = n\bar{C}_V dT \quad (79)$$

$$dH = n\bar{C}_P dT \quad (80)$$

$$dS = n\bar{C}_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (81)$$

$$dS = n\bar{C}_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (82)$$

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en lo discutido en los numerales anteriores se puede concluir que el empleo de la “brújula termodinámica” facilita la solución de los problemas de Termodinámica que tienen que ver con los cambios de estado termodinámicos de una sustancia; los correspondientes cambios en las propiedades de estado termodinámicas no medibles tales como ΔU , ΔH , y ΔS , se pueden determinar directamente a partir de los cambios experimentados por las propiedades de estado sí medibles tales como ΔP , ΔV , y ΔT . El empleo de la “brújula termodinámica” también facilita el rescate del significado físico de las distintas variables de estado termodinámicas, sin tener que recurrir a las propiedades matemáticas de las derivadas parciales. De igual manera se destaca el papel que juegan las capacidades caloríficas, tanto C_P como C_V , las cuales sirven como “pegante” en buena parte de las ecuaciones estudiadas. El principal aporte del presente artículo consiste en lograr aplicar satisfactoriamente las herramientas mnemotécnicas, sistematizando ó desbrozando ó “aplanando” un capítulo de la Termodinámica que ha sido tradicionalmente abstruso.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] RIOS A., Luis Guillermo, y MUSTAFA IZA, Yamal. “Algunos Términos de las Ciencias de la Ingeniería que Generan Confusiones (Segunda Parte)”. En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, No. 34, 2007, pp. 529-534.
- [2] RIOS A., Luis Guillermo, y MUSTAFA IZA, Yamal. “Gases Ideales: Diagramas Termodinámicos”. En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, No. 35, 2007, pp. 449-454.
- [3] RIOS A., Luis Guillermo. “Gases Ideales: Procesos Psicométricos”. En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, No. 37, 2007, pp. 481-486.
- [4] DYKSTRA, Clifford E. “Physical Chemistry: A Modern Introduction”. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1997.
- [5] MARON, Samuel H., and PRUTTON, Carl F. “Principles of Physical Chemistry” Third Edition. New York: The MacMillan Company, 1958.
- [6] JONES, J. B., and DUGAN, R. E. “Ingeniería Termodinámica” Primera Edición. Naucalpan de Juárez, Estado de México: Prentice Hall Hispanoamericana, S.A., 1997.
- [7] CENGEL, Yunus A., and BOLES, Michael. “Thermodynamics: An Engineering Approach” Fourth Edition. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2002.
- [8] CASTELLAN, Gilbert W. “Physical Chemistry” Second Edition. Manila: Addison-Wesley Publishing Company, 1973.
- [9] AGUIRRE ODE, Fernando. “Termodinámica del Equilibrio” Primera Edición. México: Interamericana, 1971.