

X ENTALPÍA

10 - 1. Capacidad calorífica de un sistema

En la sección 3 - 11 definimos *capacidad calorífica* de un sistema por

$$C = c_{AM_A} + c_{BM_B} + \dots + c_i m_i \quad (3 - 8)$$

Otra manera de expresarla surge de la (3 - 3)

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (10 - 1)$$

La capacidad calorífica depende de la naturaleza del sistema y de su composición, de la presión y de la temperatura. Por ello es preferible definirla para variaciones infinitesimales de temperaturas

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (10 - 2)$$

Para transformaciones isocoras la expresión de la capacidad calorífica es

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad (10 - 3)$$

Para transformaciones isobaras, la expresión de la capacidad calorífica es

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (10 - 4)$$

10 - 2. Intercambio de calor a volumen constante y a presión constante

El calor que un sistema intercambia es un efecto del medio exterior o sobre el medio exterior. Sin embargo, existen algunas transformaciones particulares en los cuales el calor intercambiado está relacionado con algunas de las propiedades termodinámicas del sistema. En esos casos, las mediciones calorimétricas permiten determinar variaciones en los valores de las propiedades termodinámicas vinculadas.

A los efectos de hacer más sencillo su estudio, consideraremos sistemas que no efectúan trabajo útil, y esto es lo que sucede en la mayoría de los procesos termodinámicos. Sobre esta base, podemos escribir la expresión matemática del Primer Principio de la siguiente manera:

$$Q = \Delta E + W \quad (10 - 5)$$

Siendo W el trabajo de expansión. En aquellas transformaciones que ocurren a volumen constante $W = 0$ y

$$Q_V = \Delta E_V \quad (10 - 6)$$

Para una transformación virtual

$$\delta Q_V = dE_V \quad (10 - 7)$$

Reemplazando δQ_V por dE_V en la (10 - 3)

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (10 - 8)$$

Tengamos en cuenta que la capacidad calorífica es un efecto exterior, mientras que la energía interna es una función de estado del sistema. La ecuación (10 - 8) nos dice que

En toda transformación isocora de un sistema, la capacidad calorífica a volumen constante, C_V , mide la variación de su energía interna con la temperatura.

10 - 3. La entalpía

Para una transformación reversible e isobárica en la que el sistema sólo efectúa trabajo de expansión, el Primer Principio de la Termodinámica toma la forma

$$Q_p - p \Delta V = \Delta E$$

Es decir, si por un intercambio de calor el sistema evoluciona isobáricamente desde un volumen V_1 hasta ocupar un volumen V_2 modificando su energía interna de E_1 a E_2 se tiene

$$Q_p = E_2 - E_1 + p(V_2 - V_1)$$

o

$$Q_p = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) \quad (10 - 9)$$

Siendo E , p y V funciones de estado, la expresión $E + pV$ define una nueva función de estado, llamada *entalpía* (H). De acuerdo con la definición

$$H = E + pV \quad (10 - 10)$$

y la ecuación (10 - 9) toma la forma

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (10 - 11)$$

Por lo tanto, el calor intercambiado a presión constante durante una transformación — que es un efecto en el medio exterior — mide la variación de una propiedad del sistema: la *entalpía*.

En una transformación reversible e isobárica virtual

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

En consecuencia

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (10 - 12)$$

La capacidad calorífica a presión constante de un sistema, C_p , determina la velocidad de variación isobárica de la entalpía con la temperatura.

Debemos notar que tanto la capacidad calorífica a presión constante como la capacidad calorífica a volumen constante, son *coordenadas extensivas*, es decir, sus valores dependen de la masa del sistema que se considera.

Las expresiones halladas para C_V y C_P son aplicables a *cualquier sistema homogéneo de composición constante*, cualquiera sea su modo de agregación y cualquiera sea la naturaleza de sus componentes.

Ejemplo 10.1.

Calcular la variación de entalpía asociada al proceso de calentar isobáricamente 2 moles de agua desde 25°C hasta 75 °C

Solución:

De la Tabla de la Figura 3 - 3 se desprende que la variación del calor específico del agua entre 0°C y 100 °C a la presión de 1 atm no es muy grande y suponerlo constante en ese intervalo es una aproximación que afecta de error a la tercera cifra decimal. Siendo la masa molar del agua 18,0 g/mol

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} dH = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \\ &= c_p 2M(T_2 - T_1) = \\ &= 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \times 2 \text{ mol} \times 18,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (348 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\ &= 1800 \text{ cal} \end{aligned}$$

Ejemplo 10.2.

Un mol de CO_2 (g) que se encuentra a 270 K se expande reversible e isotérmicamente desde un volumen de 3 dm³ hasta un volumen de 5 dm³. En esas condiciones, el CO_2 cumple con la ecuación de van der Waals. Calcular el trabajo de expansión, el calor intercambiado, la variación de la energía interna y la variación de entalpía asociados a esa transformación. Para el CO_2 $a = 0,3640 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$; $b = 0,0428 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Para un gas que cumple con la ecuación de

van der Waals $(\partial E/\partial V^M)_T = a/V^{M^2}$

Solución:

El trabajo de expansión en una transformación reversible está dado por

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

y, para un mol de gas que cumple con la ecuación de van der Waals

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}}$$

por lo tanto

$$W = \int_{V_1^M}^{V_2^M} \left[\frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}} \right] dV^M$$

y, a temperatura constante

$$\begin{aligned} W &= RT \int_{V_1^M}^{V_2^M} \frac{dV^M}{V^M - b} - a \int_{V_1^M}^{V_2^M} \frac{dV^M}{V^{M^2}} \\ &= RT \ln \frac{V_2^M - b}{V_1^M - b} + a \left(\frac{1}{V_2^M} - \frac{1}{V_1^M} \right) \end{aligned}$$

Reemplazando por los respectivos valores se encuentra

$$W = 1208,1 \text{ J / mol}$$

Como la dependencia de la energía interna con el volumen a temperatura constante está dada por

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V^M} \right)_T = \frac{a}{V^{M^2}}$$

resulta que

$$dE_T = a \frac{dV^M}{V^{M^2}}$$

Integrando entre los dos volúmenes

$$\Delta E = a \int_{V_1^M}^{V_2^M} \frac{dV^M}{V^{M^2}} = -a \left(\frac{1}{V_2^M} - \frac{1}{V_1^M} \right)$$

Reemplazando por los respectivos valores

$$\Delta E = -48,5 \text{ J / mol}$$

A partir de la expresión del Primer Principio

$$Q = \Delta E + W$$

$$Q = 1159,6 \text{ J / mol}$$

Siendo $H = E + pV$ es

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV)$$

Aplicando la ecuación de estado

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}}$$

a los estados inicial y final se encuentra

$$p_1 = 718645,3 \text{ Pa} \text{ y } p_2 = 438272,2 \text{ Pa}$$

Por lo tanto

$$\Delta H = \Delta E + [p_2 V_2 - p_1 V_1]$$

Reemplazando por los respectivos valores se obtiene

$$\Delta H = 35,4 \text{ J / mol}$$

10 - 4. Relaciones entre las capacidades caloríficas.

En la sección (10 - 2) se dieron las definiciones de capacidades caloríficas y su vinculación con las propiedades termodinámicas del sistema. Es particular-

mente útil, encontrar expresiones que relacionen a C_p con C_v .

La energía interna de un sistema de composición definida es función de estado. Es decir su variación entre dos estados dados es independiente de la transformación realizada para lograrla. Por lo tanto dE es una diferencial exacta. Siendo la energía interna función de la temperatura y el volumen, podemos escribir

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (10 - 13)$$

y

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (10 - 14)$$

dado que $C_v = (\partial E / \partial T)_V$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (10 - 15)$$

y siendo

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(E+pV)}{\partial T}\right)_P \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \quad (10 - 16)$$

a partir de esta expresión y de la (10 - 8)

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (10 - 17)$$

Expresión que relaciona las capacidades caloríficas a presión y volumen constante de un sistema homogéneo de composición definida en función de sus variables de estado.

En ciertas ocasiones resulta más práctico utilizar la relación de capacidades caloríficas en función de la entalpía. Sabiendo que la entalpía es una función de estado su diferencial dH es exacta, lo que permite escribir

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

Derivando ambos miembros respecto de la temperatura a volumen constante, se tiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p \end{aligned} \quad (10 - 18)$$

y de la definición de entalpía, el primer miembro toma la forma

$$\left[\frac{\partial(E+pV)}{\partial T}\right]_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p$$

que se puede expresar

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p \quad (10 - 19)$$

El primer término del primer miembro de la ecuación (10 - 19) es la capacidad calorífica a volumen constante, C_v . Reemplazando y reordenando, tenemos

$$C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (10 - 20)$$

10 - 5. Propiedades termodinámicas en sistemas gaseosos.

Cuando se conoce la ecuación de estado de un sistema, pueden establecerse los valores de sus propiedades termodinámicas en función de sus variables de estado. El caso más sencillo, lo constituye un gas ideal. En efecto para un gas ideal, la ecuación de estado es

$$pV = nRT$$

siendo

$$\frac{V}{n} = V^M$$

el volumen molar, la ecuación de estado también suele escribirse

$$pV^M = RT$$

Para encontrar la relación entre la energía interna de una masa gaseosa ideal y las variables de estado de ese sistema imaginemos el siguiente ejemplo: Se tiene un recipiente de paredes rígidas aislado térmicamente del exterior y que está formado por dos compartimientos que se interconectan mediante una válvula. En uno de los compartimientos se encuentra una masa de gas en condiciones tales que se comporta idealmente, mientras que en el otro se ha hecho el vacío. Al abrir la válvula el gas experimenta la llamada *expansión libre*, es decir se expande contra una presión nula. Siendo la presión del vacío igual a cero, es nulo el trabajo de expansión. Como el sistema no intercambia calor con el medio exterior, también es nulo el calor intercambiado, por lo tanto, se deduce del Primer Principio que durante una expansión libre la energía interna permanece invariable. Además, si la masa gaseosa se comporta *idealmente*, producida la expansión libre y una vez restituido el equilibrio *no se observan variaciones de temperatura*.¹

Para una masa gaseosa de composición conocida, las variables de estado son tres: la presión (p), el volumen (V) y la temperatura (T). Fijadas dos de ellas queda unívocamente determinada la tercera. Siendo la energía interna función de estado, su valor en cada estado dependerá de dos variables de estado cualesquiera. Considerando a la energía interna como función del volumen y la temperatura, podemos escribir

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

En la expansión libre, $dE = 0$. Si además, cuando el gas se comporta idealmente, no hay variación de temperaturas, $dT = 0$ y

¹ Esto ocurre solamente cuando el gas se comporta idealmente. Para gases reales, es dable notar una variación de temperaturas.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (10 - 21)$$

Dicho de otra manera: en una transformación isotérmica de una masa gaseosa ideal E no depende de V .

Si ahora consideremos a la energía interna como función de la presión y la temperatura, podemos escribir

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T dp$$

Ya hemos dicho que en la expansión libre, $dE = 0$. Si además, cuando el gas se comporta idealmente, no hay variación de temperaturas, $dT = 0$ y

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (10 - 22)$$

Esto implica que en una transformación isotérmica de una masa gaseosa ideal E no depende de p .

De las consideraciones expuestas resulta que *en una expansión libre isotérmica de un gas ideal la energía interna no depende ni del volumen ni de la presión*. De esta manera se concluye que sólo dependerá de la temperatura². Si bien hemos elegido una expansión libre para llegar a esta conclusión, el hecho de que la energía interna sea una función de estado, nos permite afirmar que, para un gas ideal, ella depende únicamente de la temperatura para *cualquier* transformación.

En los textos de Química y de Física se suele definir *gas ideal o perfecto* como aquel que cumple con la ley de Boyle - Mariotte a cualquier temperatura y presión. Ahora estamos en condiciones de dar una definición termodinámica de gas ideal. Diremos que un gas es ideal o perfecto si cumple la condición

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (10 - 22)$$

Como esta condición se puede escribir

² Si tampoco dependiera de la temperatura, sería ella misma una variable de estado.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

y

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{p}{V} \neq 0$$

resulta

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (10 - 21)$$

10 - 6. La relación de Mayer

Hemos visto que, para cualquier transformación infinitesimal y cuasiestática de un sistema que no efectúa trabajo útil, el Primer Principio de la Termodinámica adopta la forma

$$\delta Q = dE + pdV$$

y que la capacidad calorífica a volumen constante está dada por

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

de donde

$$\delta Q = C_V dT + pdV \quad (10 - 23)$$

Para un gas ideal, su ecuación de estado es

$$pV = nRT$$

y, en un proceso infinitesimal cuasiestático

$$pdV + Vdp = nRdT \quad (10 - 24)$$

Sustituyendo la (10 - 24) en la (10 - 23)

$$\delta Q = (C_V + nR) dT - Vdp \quad (10 - 25)$$

Derivando ambos miembros respecto a la temperatura a presión constante

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_V + nR \quad (10 - 26)$$

ya que a presión constante $(\partial p/\partial T)_p = 0$. Como por la definición (10 - 4) el primer miembro es C_p

$$C_p - C_V = nR \quad (10 - 27)$$

Hemos dicho anteriormente que las capacidades caloríficas a presión y volumen constante dependen de la masa del sistema considerado, es decir son *coordenadas extensivas*. Si dicho sistema está constituido por n moles de sustancia pura, dividiendo las respectivas capacidades caloríficas por el número de moles podemos definir dos *coordenadas intensivas* del mismo

$$\frac{C_p}{n} = C_p^M \quad y \quad \frac{C_V}{n} = C_V^M \quad (10 - 28)$$

C_p^M y C_V^M se llaman, respectivamente, *capacidad calorífica molar a presión y a volumen constante*. Estas definiciones son aplicables a cualquier sistema formado por una sustancia pura cualquiera sea su modo de agregación y cualquiera sea su comportamiento. En particular, si el sistema está constituido por una sustancia gaseosa que se comporta idealmente, la combinación de las definiciones de la (10 - 28) con la (10 - 27), nos conduce a

$$C_p^M - C_V^M = R \quad (10 - 29)$$

expresión que se conoce como *relación de Mayer*.

Las determinaciones experimentales de la diferencia de capacidades caloríficas molares para gases reales en condiciones próximas a la idealidad dan valores que oscilan alrededor de $2,0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dado que R es igual a $1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, esto confirma la aplicabilidad de la relación de Mayer.

Los resultados experimentales muestran que para *todos los gases*, en condiciones próximas a la idealidad, la capacidad calorífica molar a volumen constante es independiente del volumen y la capacidad calorífica

molar a presión constante es independiente de la presión. Para gases monoatómicos, tales como He, Ne, Ar, Kr, y los vapores metálicos, Na, Cd, Hg, la capacidad calorífica molar a presión constante tiene un valor próximo a $4,97 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, que equivale a $5R/2$, en un intervalo muy amplio de temperaturas. La capacidad calorífica a volumen constante para gases monoatómicos toma valores muy próximos a $2,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ que equivale a $3R/2$. Por lo tanto,

La diferencia de capacidades caloríficas a presión y volumen constantes de gases reales monoatómicos puede considerarse igual a R a presiones moderadamente bajas y en un amplio intervalo de temperaturas

Para gases diatómicos tales como N_2 y O_2 la capacidad calorífica molar a presión constante, determinada en el mismo rango de presiones que los monoatómicos, alcanza un valor próximo a las $6,95 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ mientras que la capacidad calorífica a volumen constante ronda las $4,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Es decir, su diferencia también puede tomarse como igual a R . Sin embargo, el intervalo de temperaturas en el cual las

capacidades caloríficas se mantienen constantes es mucho menor.

En los gases poliatómicos la dependencia de las capacidades caloríficas con la temperatura es muy marcada y varía con la naturaleza del gas. Es usual plantear una ecuación del tipo

$$C_p^M = a + bT + cT^2 \quad (10 - 30)$$

y hallar experimentalmente los valores de los coeficientes. En la Tabla de la Figura 10 - 1 se dan algunos valores de los coeficientes a , b y c correspondientes a la ecuación (10 - 30) recopilados por W. M. Bryant y J. Spencer que arrojan un error menor al 2% en un intervalo de temperaturas entre 300 y 2000 K

| Gas | $a \text{ (cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ | $b \text{ (10}^{-3} \text{ calK}^{-2} \text{ mol}^{-1})$ | $c \text{ (10}^{-6} \text{ calK}^{-3} \text{ mol}^{-1})$ |
|-------------------------------|---|--|--|
| H ₂ | 6,88 | 0,066 | +0,279 |
| N ₂ , HBr | 6,30 | 1,819 | -0,345 |
| O ₂ | 6,26 | 2,746 | -0,770 |
| CO, HI | 6,25 | 2,091 | -0,459 |
| NO | 6,21 | 2,436 | -0,612 |
| HCl | 6,64 | 0,959 | -0,057 |
| H ₂ S | 6,48 | 5,558 | -1,204 |
| H ₂ O | 6,89 | 3,283 | -0,343 |
| SO ₂ | 8,12 | 6,825 | -2,103 |
| HCN | 7,01 | 6,600 | -1,642 |
| CO ₂ | 6,85 | 8,533 | -2,475 |
| COS | 8,32 | 7,224 | -2,146 |
| CS ₂ | 9,76 | 6,102 | -1,894 |
| NH ₃ | 6,19 | 7,787 | -0,728 |
| C ₂ H ₂ | 8,28 | 10,501 | -2,644 |
| CH ₄ | 4,17 | 14,450 | -0,67 |

Figura 10 - 1. Capacidades caloríficas a $p = \text{cte.}$ de algunos gases

10 - 7. Procesos adiabáticos

Un proceso durante el cual el sistema no intercambia calor con el medio exterior se llama *adiabático*. De

esta definición surge que, para una transformación adiabática virtual en la que no se verifica trabajo útil, el Primer Principio toma la forma

$$dE = -\delta W \quad (10 - 31)$$

Si la transformación es reversible

$$dE = -pdV \quad (10 - 32)$$

ya que en las transformaciones reversibles se puede reemplazar la presión externa por la presión que ejerce el sistema.

Si el sistema que evoluciona en un proceso adiabático reversible virtual es un gas ideal

$$C_V dT = -pdV \quad (10 - 33)$$

Notemos que los signos de dT y dV son opuestos. Esto significa que si el sistema se expande, su temperatura debe descender y si el sistema se comprime su temperatura debe aumentar.

Consideremos un mol de gas ideal que evoluciona adiabática y reversiblemente. Su volumen V^M , experimentará una variación dV^M , y si sustituimos la presión p en la (10 - 33) por su equivalente RT/V^M tendremos:

$$C_V^M dT = -RT \frac{dV^M}{V^M} \quad (10 - 34)$$

o

$$C_V^M \frac{dT}{T} = -R \frac{dV^M}{V^M} \quad (10 - 35)$$

o

$$C_V^M d \ln T = -R d \ln V^M \quad (10 - 36)$$

Para una transformación adiabática finita de un gas ideal — si se supone que la capacidad calorífica molar es independiente de la temperatura — la (10 - 36) se puede integrar entre las temperaturas inicial y final T_1 y T_2 y los volúmenes correspondientes V_1^M y V_2^M

$$C_V^M \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2^M}{V_1^M} = R \ln \frac{V_1^M}{V_2^M} \quad (10 - 37)$$

La relación de Mayer

$$C_P^M - C_V^M = R \quad (10 - 29)$$

nos permite escribir

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{C_P^M}{C_V^M} - 1 \right) \ln \frac{V_1^M}{V_2^M} \quad (10 - 38)$$

Usualmente, la relación entre las capacidades caloríficas a presión y volumen constantes se representa mediante la letra griega γ

$$\frac{C_P^M}{C_V^M} = \gamma$$

lo que nos lleva a escribir la (10 - 38) como

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1^M}{V_2^M}$$

de donde

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1^M}{V_2^M} \right)^{\gamma - 1}$$

o en forma general

$$TV^{M(\gamma - 1)} = \text{constante} \quad (10 - 39)$$

Se deja como ejercicio demostrar que, para un gas ideal que evoluciona en forma adiabática y reversible

$$pV^{M\gamma} = \text{constante} \quad (10 - 40)$$

Recordemos que para una transformación isotérmica de un gas ideal

$$pV = \text{constante}$$

es la conocida ley de Boyle - Mariotte. Como la capacidad calorífica a presión constante es mayor que la capacidad calorífica a volumen constante, γ es siempre mayor que 1. Por lo tanto, la pendiente de una curva que represente la transformación adiabática de un gas ideal entre dos volúmenes dados será mayor que la pendiente de la isoterma entre esos mismos volúmenes. En la Figura 10 - 2 pueden apreciarse ambas curvas.

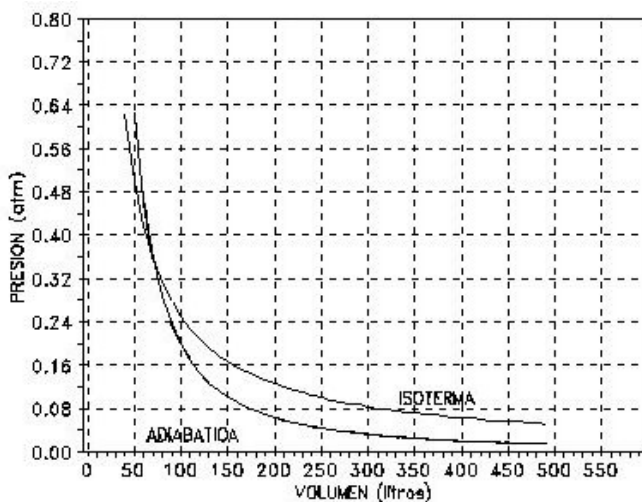


Figura 10 - 2. Transformaciones isotérmica y adiabática de una masa gaseosa ideal

Ejemplo 10.3.

10 g de flúor que se encuentran a 600 K se expanden adiabáticamente desde una presión de $10^4 Pa$ hasta una presión de $10^3 Pa$. Calcular el volumen y la temperatura en estas condiciones.

Solución:

El flúor es un gas diatómico cuya masa molecular relativa puede considerarse 38,0. En las condiciones del problema el flúor se encuentra en un estado muy por encima del punto crítico, lo que permite considerar su comportamiento como ideal. El número de moles de esa masa será

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10 \text{ g}}{38,0 \text{ g/mol}} = 0,263 \text{ mol}$$

El volumen en las condiciones ideales surge de la ecuación de estado del gas ideal

$$V_1 = \frac{nRT}{p}$$

$$= \frac{0,263 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 600 \text{ K}}{10^4 \text{ Pa}} = 0,131 \text{ m}^3$$

En la expansión adiabática de un gas ideal se verifica

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Siendo el flúor un gas diatómico

$$\gamma = \frac{C_p^M}{C_v^M} = \frac{7/2 R}{5/2 R} = 1,4$$

$$\ln V_2 = \ln V_1 + \frac{1}{\gamma} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Resolviendo se encuentra

$$V_2 = 0,680 \text{ m}^3$$

y

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = 310,8 \text{ K}$$

10 - 8. Efecto Joule - Thomson

En 1843, James Prescott Joule retomó los trabajos de Gay Lussac referidos a medir las pequeñísimas variaciones de temperatura que acompañan a la expansión adiabática de los gases contra el vacío y diseñó un experimento que le permitía efectuar dichas mediciones a presiones relativamente bajas. Dicho experimento fue perfeccionado por William Thomson, Lord Kelvin. El mismo consistía en un cilindro de material aislante — Joule usó madera de boj — a través del cual fluía un gas a una determinada presión. El gas entrante sufría un estrangulamiento, provocado por un tapón de seda colocado de manera tal que la expansión ocurría lentamente y manteniéndose prácticamente constante las presiones a cada lado del mismo (Figura 10 - 3)

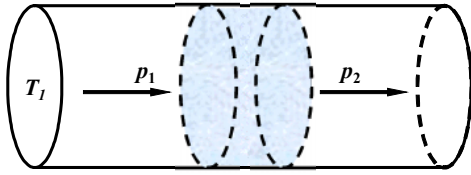


Figura 10 - 3. Expansión estrangulada de un gas

Consideremos un mol de gas que, fluyendo por el tubo a una presión p_1 ocupa un volumen V_1^M a la temperatura T_1 . Sean p_2 , V_2^M y T_2 , la presión que ejerce esa masa gaseosa, su volumen molar y la temperatura absoluta luego de atravesar la estrangulación. El trabajo de expansión será

$$W = p_2 V_2^M - p_1 V_1^M \quad (10 - 41)$$

Como el tubo es de un material aislante, el proceso es adiabático en su conjunto y

$$Q = 0$$

Por lo tanto, del Primer Principio

$$-\Delta E = p_2 V_2^M - p_1 V_1^M$$

expresión que reordenada da

$$E_2 + p_2 V_2^M = E_1 + p_1 V_1^M$$

Pero, de acuerdo con la definición (10 - 10), $E + pV^M$ es la entalpía de un mol, que llamaremos *entalpía molar* (H^M). Por lo tanto

$$H_2^M = H_1^M \quad (10 - 42)$$

Si bien hemos llegado a la expresión (10 - 42) para un mol de gas ideal, la misma se puede generalizar para cualquier masa gaseosa, ideal o no.

En un proceso de expansión adiabática estrangulada, la entalpía del sistema permanece constante

Siendo la entalpía una función de estado, su diferencial es exacta. Esto nos permite expresar dH en función de las variaciones de la presión y temperatura.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (10 - 43)$$

Para un *proceso isoentálpico*, que representaremos agregando el subíndice H a las variables de estado, $dH = 0$ y

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp_H + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT_H = 0 \quad (10 - 44)$$

Para hallar la dependencia de la temperatura con la presión en ese proceso

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad (10 - 45)$$

El primer miembro de la ecuación (10 - 45) recibe el nombre de *coeficiente Joule - Thomson* y se lo simboliza con $\mu_{J.T}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \mu_{J.T} \quad (10 - 46)$$

El coeficiente Joule - Thomson mide la velocidad de variación de la temperatura con la presión en una expansión adiabática estrangulada

El denominador de la ecuación (10 - 45) es la capacidad calorífica del gas a presión constante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (10 - 12)$$

y la ecuación (10 - 45) toma la forma

$$\mu_{J.T} = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (10 - 47)$$

La definición de entalpía, $H = E + pV$, nos permite escribir la expresión del coeficiente Joule - Thomson en función de las variables de estado p , V y T

$$\mu_{J,T} = - \frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \right]$$

y, siendo dE una diferencial exacta, podemos escribir

$$\mu_{J,T} = - \frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \right] \quad (10 - 48)$$

Esta ecuación se deduce por completo del Primer Principio y del carácter de diferencial exacta que presenta toda función de estado. Por lo tanto, es aplicable a cualquier sistema cuyas variables de estado sean p , V y T , como sería el caso de un líquido que se expande a través del estrangulamiento de un caño aislante.

Los primeros trabajos para determinar experimentalmente el valor de la derivada de la energía interna respecto del volumen a temperatura constante fueron realizados por Gay Lussac en 1802. Para ello, realizaba expansiones adiabáticas contra el vacío, pero el método empleado no le permitía apreciar diferencias de temperaturas tan pequeñas. Las técnicas empleadas por Joule y Thomson entre 1843 y 1856, les permitieron llegar a la conclusión (10 - 48). Analicemos esta expresión:

Si el gas es ideal

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (10 - 21)$$

y como $pV = nRT$

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T = 0$$

Como $C_p \neq 0$ resulta $\mu_{J,T} = 0$. En cambio, para gases reales la expresión (10 - 21) es distinta de cero, lo que implicaría que el coeficiente Joule - Thomson debería tener un valor diferente de cero. Los trabajos de Hirn en 1865, Cazin en 1870, Keyes y Sears en 1924, Rosini en 1934 y Baker en 1938 se centraron en modifi-

car la técnica de la expansión adiabática estrangulada para poder determinar con precisión las pequeñísimas variaciones de temperatura que acompañan a este proceso cuando se expanden los gases reales.

Para los gases reales, el resultado experimental de tener un coeficiente Joule - Thomson distinto de cero no sólo ha tenido aplicación práctica en los proceso de licuefacción de gases sino, además, ha posibilitado el desarrollo de las técnicas para obtener bajas temperaturas, lo que motivó a los científicos de fines del siglo pasado a intentar alcanzar el cero absoluto.

Hemos visto que la expansión adiabática estrangulada es un proceso isentálpico. Como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \mu_{J,T} \quad (10 - 46)$$

Para cada valor de la entalpía de una masa gaseosa real se suelen hallar los valores correspondientes de temperatura y presión y se representan en un gráfico como el que ilustra la Figura 10 - 4. En los gráficos se observa que las curvas a bajas presiones son ascendentes, luego alcanzan un máximo a partir del cual se vuelven decrecientes. En cada punto de la curva su pendiente es, obviamente, el coeficiente Joule - Thomson. El punto máximo de la curva se llama *temperatura de inversión*, para la cual - y a esa temperatura - el coeficiente $\mu_{J,T}$ se vuelve negativo, es decir, la expansión adiabática va acompañada por un aumento de la temperatura.

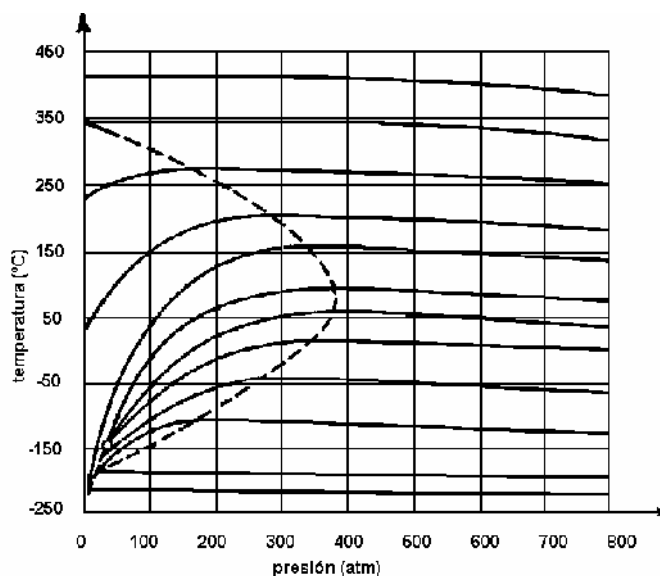


Figura 10 - 4. Curvas isoentálpicas

Para cada valor de entalpía habrá una curva $T - p$ diferente. La curva que encierra los máximos de cada isoentálpica se llama *curva de inversión* (marcada con un trazo discontinuo en el diagrama). Por lo tanto, para que la expansión adiabática estrangulada produzca enfriamiento la temperatura inicial del gas debe ser inferior a la temperatura máxima de inversión. Para muchos gases, como el dióxido de carbono, el amoníaco, etc., su temperatura máxima de inversión es superior a la ambiente y, por consiguiente, no se requiere enfriamiento previo para la licuación. En otros casos, como el helio o el hidrógeno, la temperatura de inversión es mucho menor a la ambiente y, al expandir esos gases comprimidos, su temperatura aumenta en lugar de descender. Así por ejemplo, para licuar hidrógeno por expansión adiabática, debe enfriarse previamente a unos $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para licuar el helio por expansión se lo enfría previamente con hidrógeno líquido.

Volveremos sobre el efecto Joule - Thomson al estudiar las aplicaciones de la Termodinámica a sistemas especiales en el Capítulo XII.

Referencias bibliográficas

Glasstone, S., Tratado de Química Física. 5a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. 1969.

Laidler, K.J. - Meiser, J. H. Físicoquímica. 2a. edición. C.E.C.S.A. México. 1997.

Castellan, G.W. Físicoquímica. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México 1987.

Atkins P.W., Physical Chemistry. 6th. edition. W.H. Freeman Company. San Francisco. 1997.

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

- 10 - 1. ¿Cómo define capacidad calorífica de un sistema?
- 10 - 2. ¿Cómo se mide la capacidad calorífica molar a volumen constante de una sustancia?
- 10 - 3. ¿Cómo se define la función de estado entalpía? ¿Cómo se mide?
- 10 - 4. ¿Que forma toma la expresión de la capacidad calorífica de un sistema para una transformación isobárica?
- 10 - 5. ¿Qué relación existe entre las capacidades caloríficas de un sistema y la variación de su entalpía con la presión a temperatura constante?
- 10 - 6. ¿Cuál es la definición termodinámica de gas ideal?
- 10 - 7. ¿Qué valor toma la diferencia de capacidades caloríficas molares para gases monoatómicos?
- 10 - 8. ¿Cuál es la expresión matemática que vincula la presión y el volumen de un gas ideal en una transformación adiabática?
- 10 - 9. ¿Cuál es la variación de entalpía en un proceso de expansión estrangulada adiabática reversible?
- 10 - 10. ¿Qué mide el coeficiente Joule - Thomson?

Si el problema no tiene solución, no es problema. Despreocúpese

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

- 10 - 1. La capacidad calorífica molar a 1 atm del oxígeno entre 0 °C y 1000 °C, puede calcularse mediante la fórmula empírica

$$C_p^M = 6,260 + 2,746 \cdot 10^{-3} T - 0,770 \cdot 10^{-6} T^2$$

(en cal K⁻¹ mol⁻¹)

Calcular la variación de entalpía asociada al calentamiento de 320,0 g de oxígeno desde 500 K hasta 700 K en un proceso isobárico a 1 atm.

10 - 2. 16,0 kg de azufre α (δ = 2,054 g.cm⁻³) que se encuentran a 25 °C y 1 atm son calentados en forma reversible e isobárica y al alcanzar los 95,5 °C se transforman isotérmica e isobáricamente (a 1 atm) en azufre β. En esas condiciones las respectivas densidades son 1,979 g.cm⁻³ y 1,957 g.cm⁻³. Calcular el calor que absorbe el azufre en ese proceso; el trabajo de expansión y la variación de la energía interna expresando el resultado en calorías; sabiendo que el calor específico medio del azufre α en ese intervalo térmico es 0,174 cal.g⁻¹.°C⁻¹ y el calor de transición a 95,5 °C es 102,4 cal mol⁻¹

10 - 3. Calcule las variaciones de energía interna y entalpía de 5 moles de agua cuando se los calienta desde 25,2 °C hasta 35,2 °C a presión constante. (C_V^M = 74,8 J K⁻¹ mol⁻¹, C_P^M = 18,0 cal mol⁻¹ K⁻¹)

10 - 4. Un mol de gas monoatómico evoluciona isobáricamente a p = 2 bar enfriándose de 100 a 25 °C. Calcular Q, W, ΔE y ΔH suponiendo comportamiento ideal.

10 - 5. La capacidad calorífica molar a volumen constante de un gas es 5 cal K⁻¹ mol⁻¹. Calcular la variación de energía interna de 5 moles de ese gas al evolucionar de 300 °C hasta 350 °C.

10 - 6. 3 moles de gas ideal se comprimen reversible e isotérmicamente a 127 °C llevando su volumen de 60 a 20 litros. Calcular Q, W, ΔE y ΔH.

10 - 7. Deducir una ecuación que de el trabajo asociado a una expansión isotérmica reversible de un gas que cumple con la ecuación de Redlich-Kwong

$$\frac{pV^M}{RT} = \frac{V^M}{V^M - b} - \left(\frac{a}{(V^M + b)RT^{3/2}} \right)$$

10 - 8. A partir de la definición de entalpía demostrar que

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

10 - 9. El He es un gas monoatómico que en condiciones ambientales se comporta como ideal. Calcular la temperatura que alcanzarán 2 moles de esa sustancia que se encuentran inicialmente a 100 °F al comprimir-

los adiabáticamente desde un volumen de 20 litros hasta un volumen de 5 litros.

10 - 10. A presión constante, un mol de gas ideal absorbe 896 cal para incrementar su temperatura en 100 °C. Calcular su capacidad calorífica molar a volumen constante.

10 - 11. Un cilindro horizontal de paredes aislantes posee un pistón conductor, que no tiene rozamiento, y que lo divide en dos partes iguales de 5.0 litros cada una, llenas de un gas ideal a 20 °C. En una de las partes el gas ejerce una presión de 9 atm y en la otra 1 atm. Si se libera el pistón ¿cuales serán los volúmenes en cada compartimiento? ¿cuales serán la presión y la temperatura de equilibrio? Si fuera posible realizar la transformación inversa ¿cuál sería el trabajo realizado por el pistón durante su desplazamiento?

10 - 12. En una expansión adiabática de un gas ideal monoatómico, este pasa de una presión de 1,2 bar y 20 dm³ a un volumen de 36 dm³. Calcular la presión de salida.

10 - 13. Se comprime adiabáticamente un mol de gas que se comporta idealmente hasta reducir su volumen a la mitad y se observa que su temperatura pasa de 17 °C a 110 °C. Hallar su capacidad calorífica molar a volumen constante.

10 - 14. 1 mol de gas que circula por una cañería a una presión de 2×10^5 Pa tiene un volumen molar de 11 dm³/mol. Al pasar por una zona donde hay una estrangulación el gas se expande a una presión de $0,5 \times 10^5$ Pa. Calcular la variación de su energía interna suponiendo que el proceso es adiabático y sabiendo que su nuevo volumen molar es 46 dm³/mol.

10 - 15. Encontrar la expresión que relaciona la temperatura con la presión en una transformación reversible y adiabática de un gas ideal

10 - 16. A temperatura ambiente, la capacidad calorífica molar a presión constante de un gas diatómico es $6,95 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. ¿Cuál sería su capacidad calorífica molar a volumen constante si se comportase idealmente?

10 - 17. Calcular el trabajo de volumen (en joule) que absorben 0,2 moles de helio que se encuentran a 298 K y 0,2 atm al ser comprimidos adiabáticamente hasta una presión de 1,2 atm.

10 - 18. Los resultados experimentales muestran que al duplicar mediante una expansión adiabática el volumen de un mol de Ne que se encuentra en CNPT, la presión que ejerce se reduce a 0,32 atm. Dado que, en esas condiciones, el Ne se comporta como gas ideal, compare los datos experimentales con los valores teóricos, estime la temperatura final en °C y el trabajo que se realizaría en la expansión adiabática si esta fuera reversible.

10 - 19. A partir de la ecuación 10 - 20 calcular $(\partial H/\partial p)_T$ para 5 moles de gas ideal.

10 - 20. Para un gas que cumple con la ecuación de van der Waals

$$\left(\frac{\partial E^M}{\partial p}\right)_T = -\frac{a}{RT}$$

y

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}(pV^M)\right]_T = b - \frac{a}{RT}$$

Demostrar que para este tipo de comportamiento el coeficiente Joule - Thomson es

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p^M} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

10 - 21. Demostrar que

$$\left(\frac{\partial C_p^M}{\partial p}\right)_T = \mu_{J.T} \left(\frac{\partial C_p^M}{\partial T}\right)_p - C_p^M \left(\frac{\partial \mu_{J.T}}{\partial T}\right)_p$$

10 - 22. La dependencia de la capacidad calorífica molar a presión constante del N₂ con la temperatura está dada por

$$C_p^M = 6,45 + 1,41 \cdot 10^{-3} T - 0,81 \cdot 10^{-7} T^2$$

(cal.K⁻¹mol⁻¹)

El coeficiente Joule - Thomson a 298 K es 0,214 K atm⁻¹ y en esas condiciones la velocidad de variación del coeficiente Joule - Thomson con la presión puede considerarse constante e igual a $1,5 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$. Calcular la variación de la capacidad calorífica molar a presión constante con la presión en condiciones ambientales.