



**Semana 12**

**Relaciones de propiedades  
termodinámicas, relaciones  
de Maxwell, ecuación de  
Clayperon**

**Dr. Renzon Cosme Pecho**

# Relación de propiedades termodinámicas

---

- Relaciones fundamentales entre las propiedades termodinámicas
- Relación de Maxwell
- Ecuación de Clapeyron

# Relación de propiedades termodinámicas

---

## Derivadas Parciales y Relaciones Asociadas

Recordando:

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



$$dz = M dx + N dy$$

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

Tomando la derivada parcial de M respecto a y , y de N respecto a x, tenemos:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad y \quad \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

# Relações de Maxwell

---

A equação fundamental é uma expressão diferencial exata do tipo  $f(x,y)$

Os coeficientes de  $dx$  e  $dy$  precisam ser testados como diferenciais exatas:

$$df = gdx + hdy$$

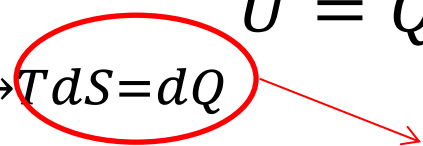
é exato se:

$$\left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)_y$$

# Relações de Maxwell

---

Se sabe-se que a equação fundamental

$$dS = \frac{dQ}{T} \rightarrow TdS = dQ$$
$$U = Q - W$$
$$dU = dQ - dW$$
$$dU = TdS - PdV$$


é **exata**, então

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

# Relações de Maxwell

---

Se sabe-se que a equação fundamental

$$H = U + PV$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

é exata, então

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

# Relaciones de Maxwell

---

Se sabe-se que a equação fundamental

$$G = H - TS$$

$$dH = TdS + VdP$$


$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

é **exata**, então

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

# Relaciones de Maxwell

---

Se sabe-se que a equação fundamental

$$A = U - TS$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT$$

é **exata**, então

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



# Relaciones de Maxwell: Resumen

---

Son importantes para determinar el cambio en la entropía, que no es posible medir directamente, a partir de la medición de los cambios en las propiedades  $P$ ,  $v$  y  $T$ .

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

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

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

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

# Ecuación de Clayperon

---

Permite determinar el  $\Delta H$  asociado con un **cambio de fase** a partir sólo del conocimiento de datos de P, V y T.

## Ecuación de Clausius-Clayperon:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{\Delta H_{fg}}{T \Delta V_{fg}}$$

Logo: Sabiendo

$$\Delta V_{fg} = V_g - V_f \cong V_g = \frac{RT}{P}$$

$$\left(\frac{dP}{P}\right)_{sat} = \frac{\Delta H_{fg} dT}{RT^2}$$

# Ecuación de Clayperon

---

## Ecuación de Clausius-Clayperon:

Integrando:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{-\Delta H_{fg}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + C_1$$


$$y = m x + a$$

# Relaciones generales para $dU$ , $dH$ , $dS$ , $C_v$ y $C_p$

---

## Cambios en la energía interna:

Elija la energía como una función de  $T$  y  $v$ , esto es:

**$U=U(T,v)$** , tomando la diferencial

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

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

$$dU = C_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1)$$

# Relaciones generales para $dU$ , $dH$ , $dS$ , $C_v$ y $C_p$

---

## Cambios en la energía interna:

Ahora elegimos la entropía como una función de  $T$  y  $v$ , esto es:  **$S=S(T,v)$** , tomando la diferencial

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (2)$$

Sabiendo:  $dU = TdS - PdV$

$$dU = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right] dV \quad (3)$$

# Relaciones generales para dU, dH, dS, Cv y Cp

---

## Cambios en la energía interna:

Al igualar las ecuaciones (1) y (3)

$$\frac{C_v}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad (4)$$

Utilizando Maxwell:

Iguualando (4) y (5)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

# Relaciones generales para $dU$ , $dH$ , $dS$ , $C_v$ y $C_p$

---

## Cambios en la energía interna:

Substituyendo en (1)

$$dU = C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV$$

Integrando:

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV$$

# Relaciones generales para $dU$ , $dH$ , $dS$ , $C_v$ y $C_p$

---

## Cambios de Entalpia:

Elija la energía como una función de  $T$  y  $P$ , esto es:

**$H=H(T,P)$** , tomando la diferencial

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

Resolver: Respuesta

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

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - \int_{P_1}^{P_2} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$



# Solución:

---

## Cambios de entalpía

La relación general para  $dh$  se determina exactamente de la misma manera. Esta vez elija la entalpía como una función de  $T$  y  $P$ , es decir,  $h = h(T, P)$ , y tome su diferencial total,

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

Con la definición de  $c_p$ , se obtiene

$$dh = c_p dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (12-31)$$

Ahora elija la entalpía como una función de  $T$  y  $P$ , esto es,  $s = s(T, P)$ , y tome su diferencial total.

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP \quad (12-32)$$

Sustituyendo esto en la relación de  $T ds$ ,  $dh = T ds + v dP$  produce

$$dh = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left[ v + T \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (12-33)$$

## Solución:

---

Al igualar los coeficientes de  $dT$  y  $dP$  en las ecuaciones 12-31 y 12-33, se obtiene

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P &= \frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T &= v + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\end{aligned}\quad (12-34)$$

Al utilizar la cuarta relación de Maxwell (Ec. 12-19) se obtiene

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

Al sustituir en la ecuación 12-31, se llega a la relación deseada para  $dh$ :

$$dh = c_p dT + \left[ v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (12-35)$$

El cambio en la entalpía de un sistema simple compresible asociado con un cambio de estado de  $(T_1, P_1)$  a  $(T_2, P_2)$  se determina mediante integración:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[ v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (12-36)$$

# Relaciones generales para $dU$ , $dH$ , $dS$ , $C_v$ y $C_p$

---

## Cambios de Entropia:

Resolver: Respuesta

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

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

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

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

# Relaciones generales para $dU$ , $dH$ , $dS$ , $C_v$ y $C_p$

## Calores específicos $C_v$ y $C_p$ :

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

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (1)$$

Esta relación se expresa en términos de otras propiedades termodinámicas como **Expansión volumétrica ( $\beta$ )** y **compresibilidad isotérmica ( $\alpha$ )**.

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

# Relaciones generales para dU, dH, dS, Cv y Cp

---

## Calores específicos Cv y Cp:

Reemplazando (2) em (1)

$$C_p - C_v = \frac{VT\beta^2}{\alpha}$$

- El Cp siempre es mayor o igual que el Cv
- La diferencia entre Cp y Cv se aproxima a cero a medida que la Temperatura absoluta se acerca a cero.
- La diferencia entre los calores específicos es muy pequeña y suele ignorarse para **sustancias incompresibles** (líquidos y sólidos)  $C_p = C_v = C$

# Problemas

---

Demuestre que la energía interna de *a*) un gas ideal y *b*) una sustancia incompresible es función exclusiva de la temperatura,  $U = U(T)$ .

**Solución:**

$$du = c_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

a) Para un gas ideal  $Pv = RT$ . Entonces,

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P = T \left( \frac{R}{v} \right) - P = P - P = 0$$

Por lo tanto,

$$du = c_v dT$$

# Problemas

---

## Solución:

Para completar la prueba, es necesario mostrar que  $c_v$  no es una función de  $v$ . Esto se hace con la ayuda de la ecuación 12-42:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$$

Para un gas ideal  $P = RT/v$ . Entonces

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = \left[\frac{\partial(R/v)}{\partial T}\right]_v = 0$$

■ Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0$$



# Problemas

## Solución:

b) Para una sustancia incompresible,  $v = \text{constante}$ , por lo tanto  $dv = 0$ . Además de la ecuación 12-49,  $c_p = c_v = c$  ya que  $\alpha = \beta = 0$  para sustancias incompresibles. En ese caso, la ecuación 12-29 se reduce a

$$du = c dT$$

De nuevo se necesita demostrar que el calor específico  $c$  depende tan sólo de la temperatura, y no de la presión o el volumen específico. Esto resulta fácil con la ayuda de la ecuación 12-43:

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P = 0$$

puesto que  $v = \text{constante}$ . Por ende, la energía interna de una sustancia realmente incompresible depende únicamente de la temperatura.



# Problemas

Demuestre que  $C_p - C_v = R$  para un gas ideal

**Solución:**

$$c_p - c_v = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$$

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

$$v = \frac{RT}{P} \rightarrow \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{R}{P} \right)$$

Sustituyendo,

$$-T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -T \left( \frac{R}{P} \right)^2 \left( -\frac{P}{v} \right) = R$$

Por consiguiente,

$$c_p - c_v = R$$