Clase 6.2

Propiedades de una sustancia pura

Las relaciones generales deducida en las clases anteriores, pueden utilizarse para calcular la entropía y la entalpía de una sustancia pura a partir de sus propiedades directamente medibles, como el calor específico a presión constante (c_p) y datos P-v-T.

Se escogen normalmente la T y P → Fáciles de controlar experimentalmente.

Ecuación TdS

$$\mathrm{Tds} = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\mathrm{ds} = \frac{c_p}{\mathrm{T}} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

Y también sabemos que:

$$\mathrm{dh} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

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

$$\mathrm{dh} = c_p dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Si denominamos $\boldsymbol{s_0}$ **y** $\boldsymbol{h_0}$ a la entropía y entalpía, respectivamente, para un estado de referencia arbitrario $\boldsymbol{P_0}$, $\boldsymbol{v_0}$ **y** $\boldsymbol{T_0}$, resulta:

$$\mathbf{s} - \mathbf{s_0} = \int_{\mathrm{T_0}}^{\mathrm{T}} \frac{c_p}{\mathrm{T}} dT - \int_{\mathrm{P_0}}^{\mathrm{P}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\mathbf{h} - \mathbf{h_0} = \int_{\mathrm{T_0}}^{\mathrm{T}} c_p\, dT + \int_{\mathrm{P_0}}^{\mathrm{P}} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Propiedades de un gas ideal

Determine expresiones para las variaciones de entropía y entalpía de un gas ideal.

Sabemos que:

$$\mathrm{s} - \mathrm{s}_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} \frac{c_p}{\mathrm{T}}\, dT - \int_{\mathrm{P}_0}^{\mathrm{P}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\mathrm{h} - \mathrm{h}_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} c_p\, dT + \int_{\mathrm{P}_0}^{\mathrm{P}} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Gas ideal $v = \frac{RT}{P}$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}$$

Las ecuaciones anteriores dan como resultados:

$$\mathrm{s} - \mathrm{s}_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} \frac{c_p}{\mathrm{T}}\, dT - \int_{\mathrm{P}_0}^{\mathrm{P}} \frac{R}{P}\, dp$$

$$\boldsymbol{\mathrm{s} - \mathrm{s}_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} \frac{c_p}{\mathrm{T}}\, dT - R\, ln \frac{P}{P_0}}$$

y

$$\mathrm{h} - \mathrm{h}_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} c_p\, dT + \int_{\mathrm{P}_0}^{\mathrm{P}} \left[v - T\frac{R}{P}\right] dp$$

$$\boldsymbol{\mathrm{h} - \mathrm{h}_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} c_p\, dT}$$

Dentro de un intervalo de temperaturas en el que $\boldsymbol{c_p}$ puede considerarse constante, se obtienen:

$$\mathbf{s - s_0 = \boldsymbol{c_p ln}\left(\frac{\boldsymbol{T}}{\boldsymbol{T_0}}\right) - \boldsymbol{R\ ln}\left(\frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{P_0}}\right)}$$

y

$$\mathbf{h - h_0} = \boldsymbol{c_p(T - T_0)}$$

<u>Nota:</u> Las magnitudes $\mathbf{s_0}$ y $\mathbf{h_0}$ son valores arbitrarios que se asignan a $\boldsymbol{s}$ y $\boldsymbol{h}$ en el estado de referencia $\boldsymbol{T_0}, \boldsymbol{P_0}$.

Energía interna

La energía interna $\boldsymbol{u}$ en función de T y P es:

$$u = h - Pv$$

$$\mathrm{h} - \mathrm{h}_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} c_p\, dT$$

$$u = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} c_p\, dT + h_0 - RT \qquad ;\ Pv = RT$$

Gas ideal: $c_p = c_v + R$

Entonces la energía interna también puede escribirse como:

$$u = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} (c_v + R)\, dT + h_0 - RT$$

$$u = \int_{T_0}^{T} c_v dT + \int_{T_0}^{T} R\, dT + h_0 - RT$$

$$u = \int_{T_0}^{T} c_v dT + R(T - T_0) + h_0 - RT$$

$$u = \int_{T_0}^{T} c_v dT + RT - RT_0 + h_0 - RT$$

$$u = \int_{T_0}^{T} c_v dT - RT_0 + h_0$$

$$h_0 = u_0 + P_0 v_0$$

$$h_0 = u_0 + RT_0$$

$$u = \int_{T_0}^{T} c_v dT - RT_0 + u_0 + RT_0$$

Luego

$$\boldsymbol{u = \int_{T_0}^{T} c_v dT + u_0}$$

En el gas ideal $\boldsymbol{c_P}$ $\boldsymbol{y}$ $\boldsymbol{c_v}$ son funciones exclusivas de la temperatura y la $\boldsymbol{u}$ es también una función exclusiva de la temperatura.

Si c_v = constante en el intervalo $T - T_0$, se obtiene:

$$\boldsymbol{u = c_v\,(T - T_0) + u_0}$$

$$\boldsymbol{u - u_0 = c_v\,(T - T_0)}$$

Propiedades de un gas de van der Waals

Las propiedades de un gas real se pueden determinar si se conocen su EDE y su calor específico.

Determine expresiones para las variaciones de **entropía y entalpía** de un gas de van der Waals.

EDE de van der Waals.

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

Elegimos como variables la T y v. De la primera ecuación Tds se tiene:

$$ds=\frac{c_v}{T}dT+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \qquad (*)$$

Despejamos de la EDE la presión y calculamos $\left(\frac{\partial \mathrm{p}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{v}}$

$$P=\frac{RT}{(v-b)}-\frac{a}{v^2}$$

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

Reemplazando en relación (*)

$$ds=\frac{c_v}{T}dT+\frac{R}{(v-b)}dv$$

$$s-s_0=\int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}}\frac{c_v}{T}dT+\int_{v_0}^{v}\frac{R}{(v-b)}dv$$

$$s - s_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{c_v}{T} dT + R\, ln\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)$$

Si c_v se considera constante en el intervalo de T, se obtiene:

$$\boldsymbol{s - s_0 = c_v ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R\, ln\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)}$$

Energía interna

Sabemos que:

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

$$du = c_v dT + \left[T\left(\frac{R}{v-b}\right) - p\right] dv$$

De la EDE

$$\frac{a}{v^2} = \frac{RT}{(v-b)} - P$$

$$du = c_v dT + \left[\frac{a}{v^2}\right] dv$$

Si u_0 es la energía en el estado de referencia, se tiene:

$$u - u_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} c_v\, dT + \int_{v_0}^{v} \left[\frac{a}{v^2}\right] dv$$

Si c_v = constante

$$\boldsymbol{u - u_0 = c_v\,(T - T_0) - a\left[\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right]}$$

La energía interna de un gas de van der Waals depende de su Temperatura y además de su volumen específico.