

GUÍA 5. FUNCIONES DE GIBBS Y HELMHOLTZ, CRITERIOS DE ESPONTANEIDAD.

Competencias específicas

Entender la condición de espontaneidad de los procesos Físicoquímicos.

Definir dos nuevas funciones de estado a partir de la condición de espontaneidad, energía libre de *Gibbs* y energía libre de *Helmholtz*,

Conocer el manejo de las relaciones termodinámicas para procesos reversibles.

Aplicar las relaciones termodinámicas a sistemas termodinámicas, para calcular las variaciones de funciones de estado, entalpía, energía interna, entropía, energía libre y capacidades caloríficas.

SINOPSIS

La función de estado entropía, S , se definió en el capítulo anterior, a partir de la máquina térmica ideal descrita por Carnot. La entropía en los procesos irreversibles siempre aumenta hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, pero en los procesos reversibles la variación de entropía permanece constante siempre y cuando estemos hablando de sistemas cerrados.

La entropía tiene limitaciones a la hora de predecir fenómenos o procesos físicoquímicos. Las energías de *Gibbs* y de *Helmholtz*, son funciones de estado termodinámicas que nos permitirán deducir un amplio espectro de relaciones matemáticas y termodinámicas, algunas de las cuales tienen una fuerza de aplicación muy grande para explicar y más importante, para predecir fenómenos físicoquímicos, como la espontaneidad de una reacción química, el equilibrio químico y el equilibrio de fases.

Este es un capítulo importante que nos ayuda a entender el lazo estrecho que existe entre la termodinámica y la fisicoquímica, y la prueba irrefutable de que la fisicoquímica se aplica ampliamente a procesos químicos, y que puede considerarse como una ciencia central en la ingeniería.

Condición de espontaneidad

Con los conceptos de la segunda ley de la termodinámica, se puede asegurar que la primera condición de espontaneidad en los procesos es el aumento de entropía, $\Delta S > 0$. Lo cual se cumple en un sistema cerrado y aislado que progresa de manera irreversible hasta alcanzar el equilibrio termodinámico.

$$dS > \frac{dq_{irrev}}{T}$$

Pero para procesos reversibles se definió que la variación de la entropía permanecía constante a lo largo de los procesos.

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

De manera que la variación de entropía en los sistemas cerrados, puede aumentar o puede permanecer constante, pero nunca debe disminuir espontáneamente. Eso es lo que se llama la desigualdad de *Clausius*:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (5.1)$$

De manera que se puede despejar la transferencia de calor de la desigualdad:

$$dq \leq TdS \quad (5.2)$$

De aquí en adelante el estudio de la fisicoquímica se va a centrar únicamente en procesos reversibles, ya que se estudiará más adelante el equilibrio químico y el equilibrio de fases, y para definir todo en términos de equilibrio, debemos centrar la atención en procesos reversibles. Todo proceso químico que esté en equilibrio termodinámico es un proceso reversible.

De manera que en la ecuación 5.2 vale la igualdad por tratarse de un proceso reversible, $dq = TdS$. Reemplazando la ecuación central de la primera ley de la termodinámica:

$$dq = dU - dw$$

$$dq = dU - dw \leq TdS$$

$$dU \leq TdS + dw \quad (5.3)$$

La igualdad en la ecuación 5.3 se cumple únicamente en el equilibrio termodinámico. Para llegar a las relaciones termodinámicas de espontaneidad se suma la relación SdT y también se resta a la ecuación.

$$dU \leq TdS + SdT - SdT + dw$$

$$dU \leq d(TS) - SdT + dw$$

Donde se aplicó la derivada producto. Para el siguiente paso se debe reemplazar el trabajo dw , por trabajo de expansión $-PdV$, y ordenar la ecuación:

$$d(U - TS) \leq SdT + dw \quad (5.4)$$

$$d(U - TS) \leq SdT - PdV$$

Primero consideremos un proceso a temperatura y volumen constante, de manera que $dT = 0$ y $dV = 0$, entonces la ecuación anterior queda expresada como:

$$d(U - TS) \leq 0 \quad (5.5)$$

La ecuación 5.5 se cumple únicamente si se trata de procesos isotérmicos e isocóricos, en equilibrio térmico y mecánico y en sistemas cerrados.

Variación de energía libre de Helmholtz.

El término $U - TS$, nos lleva a una función de estado llamada energía libre de *Helmholtz*, o energía de *Helmholtz* y se representa como A . Para procesos en equilibrio químico o de fases, vale la igualdad:

$$A \equiv U - TS \quad (5.6)$$

En un sistema cerrado a temperatura y volumen constantes, la función de estado *energía libre de Helmholtz*, disminuye durante procesos espontáneos e irreversibles en procesos químicos hasta que alcance el equilibrio, eso lo expresa la ecuación 5.5. Pero si el sistema se encuentra en equilibrio y el proceso es totalmente reversible vale la igualdad, y se dice que bajo estas condiciones la *energía libre de Helmholtz* expresa la condición de espontaneidad como la diferencia entre variación de la energía interna y el producto temperatura por variación de entropía:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (5.7)$$

Esta es la condición de espontaneidad que estábamos buscando, pero se debe tener cuidado, pues es aplicable únicamente a procesos isotérmicos e isocóricos, por tanto haremos las siguientes afirmaciones que aplican para procesos fisicoquímicos que cumplan con la restricciones establecidas (T y V constantes).

Si $\Delta A < 0$, el proceso es espontáneo.

Si $\Delta A > 0$, el proceso no es espontáneo.

Si $\Delta A = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio.

Como la *energía libre de Helmholtz* se expresa a partir de dos funciones de estado termodinámicas que implican energía según la ecuación 5.7, entonces la *energía libre de Helmholtz* también es una función de estado extensiva con unidades de energía en kJ , por esto se llama energía libre.

A partir de funciones de estado como la energía interna y entropía es posible deducir si un proceso es factible, simplemente calculando la energía de *Helmholtz*. Por ejemplo, para predecir si una reacción química es espontánea en un sistema rígido (volumen constante) que se lleve a una temperatura de interés, se debe calcular la *energía libre de Helmholtz* y estudiar su factibilidad.

Ahora consideremos el equilibrio termodinámico, pero a temperatura y presión constantes. A partir de la ecuación 5.3 se debe reemplazar el trabajo dw , por trabajo de expansión $-PdV$:

$$dU \leq TdS - PdV \quad (5.8)$$

Para llegar a la energía libre de Gibbs se suma la relación SdT y también se resta a la ecuación, así como la expresión VdP :

$$\begin{aligned} dU &\leq TdS + SdT - SdT + VdP - VdP - PdV \\ dU &\leq d(TS) - SdT - d(PV) + VdP \\ d(U + PV - TS) &\leq -SdT + VdP \end{aligned} \quad (5.9)$$

Donde se aplicó la derivada producto y se reorganizó la ecuación. Si revisamos la ecuación 2.10, encontramos que la relación entre las funciones de estado entalpía y energía interna es $H \equiv U + PV$, de tal forma que se reemplaza en la ecuación 5.9:

$$d(H - TS) \leq -SdT + VdP \quad (5.10)$$

En consecuencia, para un proceso a presión y temperatura constantes y en un sistema cerrado y en equilibrio térmico y mecánico, capaz de realizar solo trabajo de expansión PV :

$$d(H - TS) \leq 0 \quad (5.11)$$

Variación de energía libre de Gibbs

Aquí la igualdad se cumple únicamente cuando se trata de equilibrio químico o equilibrio de fases. El término $H - TS$, nos lleva a una función de estado llamada energía libre de *Gibbs*, o energía de Gibbs y se representa como G . Para procesos en equilibrio químico o de fases, vale la igualdad:

$$G \equiv H - TS \quad (5.12)$$

Como la *energía libre de Gibbs* se expresa a partir de dos funciones de estado termodinámicas que implican energía según la ecuación 5.7, entonces la *energía libre de Gibbs* también es una función de estado extensiva con unidades de energía en kJ , por esto se llama energía libre.

A partir de funciones de estado como la entalpía y entropía es posible deducir si un proceso es factible, simplemente calculando la energía de Gibbs. Por ejemplo, para predecir si una reacción química es espontánea en un sistema cerrado e isobárico (presión constante) que se lleve a una temperatura de interés, se debe calcular la *energía libre de Gibbs* y estudiar su factibilidad.

En literatura es más frecuente encontrar valores de energía libre de *Gibbs* que energía libre de *Helmholtz*, debido a que la mayoría de procesos químicos se realizan a presión constante. Invito al lector a recordar las prácticas de laboratorio de química realizadas en los laboratorios de la Universidad, todos los experimentos de química orgánica, química inorgánica o química básica los realizamos a presión constante, que es la presión atmosférica de Bogotá.

La ecuación 5.12 es la condición de espontaneidad de los cambios fisicoquímicos, aplicable únicamente a procesos isotérmicos e isobáricos, por tanto haremos las siguientes afirmaciones que aplican para procesos fisicoquímicos que cumplan con las restricciones establecidas (T y P constantes).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.13)$$

Si $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo.

Si $\Delta G > 0$, el proceso no es espontáneo.

Si $\Delta G = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio.

Finalmente se puede concluir que en un sistema cerrado, que realice sólo trabajo de frontera PV , las condiciones de equilibrio material (equilibrio químico y de fases) a temperatura y volumen constantes, es la minimización de la función de *Helmholtz* (ecuación 5.5), y las condiciones de equilibrio material a temperatura y presión constantes, es la minimización de la función de *Gibbs* (ecuación 5.11)

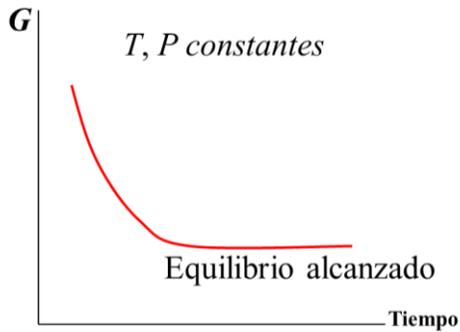


Figura 5.1. La energía de libre de *Gibbs* se minimiza si se alcanza el equilibrio a T y P constantes, en un sistema cerrado que solo realice trabajo PV .

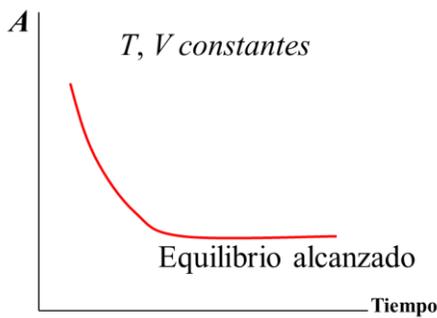


Figura 5.2 La energía de libre de *Helmholtz* se minimiza si se alcanza el equilibrio a T y V constantes, en un sistema cerrado que solo realice trabajo PV .

EJEMPLO 5.1. Variación de energía libre de Helmholtz.

Calcule ΔA para la expansión adiabática de 2.00 moles de gas ideal a 25°C a partir de un volumen inicial de 15.0 L hasta un volumen final de 35.0 L. ¿Tiene importancia si el proceso es reversible o irreversible?

Solución

Se debe calcular la variación de la energía libre de Helmholtz, en un proceso isotérmico donde se está expandiendo un gas ideal. De acuerdo a la ecuación 5.4:

$$dA = -SdT - PdV, \text{ debido a que es una expansión isotérmica, } dT = 0$$

$$\Delta A = - \int_{V_i}^{V_f} PdV = - \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta A = - \int_{V_i}^{V_f} PdV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -(2.00 \text{ mol}) \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (298.15 \text{ K}) \ln \left(\frac{35.0 \text{ L}}{15.0 \text{ L}} \right)$$

$$A = - \int_{V_i}^{V_f} PdV = - \mathbf{4200.8 \text{ J}}$$

La variación de la energía de *Helmholtz* para este proceso de expansión es grande y negativa, por tanto el proceso es totalmente espontáneo, además la variación ΔA es la misma si la expansión siguen un camino reversible o irreversible, debido a que la energía libre de *Helmholtz* es una función de estado.

EJEMPLO 5.2. Variación de energía libre de *Gibbs*.

Calcule ΔG para la compresión isotérmica de 2.50 moles de gas ideal a 300 K a partir de una presión inicial de 1.00 bar, hasta una presión final de 5.00 bar. ¿Tiene importancia si el proceso es reversible o irreversible?

Solución

Se debe calcular la variación de la energía libre de *Gibbs*, en un proceso isotérmico donde se está comprimiendo un gas ideal. De acuerdo a la ecuación 5.10:

$dG = -SdT + VdP$, debido a que es una compresión isotérmica, $dT = 0$

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} VdP = \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{nRT}{P} \right) dP = nRT \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} VdP = nRT \ln \frac{P_f}{P_i} = (2.50 \text{ mol}) \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (300 \text{ K}) \ln \left(\frac{5.00 \text{ bar}}{1.00 \text{ bar}} \right)$$

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} VdP = \mathbf{10036 \text{ J}}$$

La variación de la energía de *Gibbs* para este proceso de compresión es grande y positiva, por tanto el proceso no es espontáneo, ya que los gases se expanden espontáneamente, para comprimirlos se requiere un trabajo externo, una fuerza aplicada sobre el gas para que disminuya su volumen y de esa manera aumente su presión, además la variación ΔG es la misma si la compresión sigue un camino reversible o irreversible, debido a que la energía libre de *Gibbs* es una función de estado.

RELACIONES TERMODINÁMICAS PARA SISTEMAS EN EQUILIBRIO

Vamos a considerar todas las funciones de estado en sistemas en equilibrio pero de manera más amplia y esto se realiza mediante el uso de las relaciones termodinámicas, introduciendo las funciones de energía libre de *Gibbs* y de *Helmholtz*. En la sección anterior pasamos inadvertidamente una ecuación fundamental, la ecuación 5.3:

$$dU \leq TdS + dw$$

Como ahora vamos a tratar solamente procesos en equilibrio, entonces vale la igualdad:

$$dU = TdS - PdV \quad (5.14)$$

Esta es una ecuación de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica, pues relaciona la función de estado energía interna, que proviene de la primera ley, y la entropía que proviene de la definición de entropía. De tal forma, es una e

cuación que relaciona la primera y segunda ley, para **sistemas cerrados que se encuentren en equilibrio**. Estas dos condiciones son muy importantes, pues nos dice que el **proceso debe ser reversible porque está en equilibrio**.

Las ecuaciones fundamentales vistas hasta el momento son 4, las ecuaciones 5.14, 2.10, 5.6 y 5.12:

$$dU = TdS - PdV$$

$$H \equiv U + PV \quad (5.15)$$

$$A \equiv U - TS$$

$$G \equiv H - TS$$

Todas las relaciones termodinámicas entre funciones de estado mostradas en las ecuaciones 5.15, nos van a servir para llegar a más relaciones termodinámicas que impliquen otras funciones de estado importantes, como lo son la capacidad calorífica a presión constante, la capacidad calorífica a volumen constante, las ecuaciones de *Gibbs* y las relaciones de *Maxwell*, que son la piedra angular para el cálculo de muchas funciones de estado partir de variaciones de entropía.

A partir de las ecuaciones 2.19, se puede llegar a expresar las capacidades caloríficas como derivadas parciales:

$$dU = C_v dT \Rightarrow C_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (5.16)$$

$$dH = C_p dT \Rightarrow C_p = \frac{dH}{dT} \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Por tanto, la capacidad calorífica a volumen constante, C_v , se puede definir como la razón de cambio de la variación instantánea de la energía interna, respecto a la variación instantánea de la temperatura a volumen constante. La misma definición también aplica a la capacidad calorífica a presión constante, C_p , pero respecto a la variación de entalpía.

Ahora tenemos 6 relaciones termodinámicas fundamentales, que se pueden expresar en términos de cambios infinitesimales de las funciones de estado, reemplazando la ecuación 5.14, en las ecuaciones 5.15:

$$H \equiv U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = (TdS - PdV) + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$dH = TdS + VdP \quad (5.17)$$

$$A \equiv U - TS$$

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (5.18)$$

$$G \equiv H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT = (TdS + VdP) - TdS - SdT = -SdT + VdP$$

$$(5.19)$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Estas relaciones termodinámicas se conocen como funciones termodinámicas básicas, o funciones de *Gibbs*, pues todas relacionan la primera y segunda ley de la termodinámica

Las ecuaciones para capacidades caloríficas de la ecuación 5.16, nos lleva a lo siguiente:

$C_X = \frac{dq}{dT}$, donde x , es el volumen o la presión. Luego si reemplazamos la ecuación 4.8:

$$dq = TdS$$

$$C_X = \frac{TdS}{dT}, \quad (5.20)$$

De tal manera que se puede llegar a dos relaciones termodinámicas muy importantes, que relacionan capacidades caloríficas con la función de estado entropía:

$$C_V = \frac{TdS}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (5.21)$$

$$C_P = \frac{TdS}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (5.22)$$

ECUACIONES DE GIBBS.

Hasta el momento ya se han deducido las ecuaciones de Gibbs:

$$dU = TdS - PdV \quad (5.14)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (5.17)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (5.18)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (5.20)$$

- Sistema cerrado
- Procesos reversibles
- Sólo trabajo *PV*

Las ecuaciones de *Gibbs* son muy importantes en la termodinámica de los procesos reversibles. Ahora es tiempo de expresar éstas relaciones en términos de diferenciales totales.

Una diferencial total, es la suma de dos o más derivadas parciales. Para nuestros sistemas termodinámicos definamos una variable dependiente Z , que sea función de dos variables independientes, por ejemplo las variables independientes X e Y .

Definiéndolo en términos matemáticos, una ecuación de estado termodinámica, es aquella ecuación que describe un sistema termodinámico, Como una variable dependiente Z , en términos de otras variables termodinámicas independientes, mínimo dos variables, por ejemplo X y Y .

Sea nuestra ecuación de estado: $Z = Z(X, Y)$, vamos a describir la ecuación de estado por medio de una diferencial total:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY \quad (5.23)$$

De esta forma podemos describir el sistema termodinámico, como una variable Z , que es función de dos variables independientes X y Y , y por medio de la diferencial total llegar a otras relaciones termodinámicas relevantes.

Relaciones parciales de Gibbs

Empecemos con las ecuaciones de Gibbs. La ecuación 5.14 establece que los cambios de energía interna, dU , son función de las variaciones de entropía, dS , y las variaciones de volumen, dV . $U = U(S, V)$. Por tanto la diferencial total será:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (5.24)$$

Comparando las ecuaciones 5.14 y 5.24, se deducen entonces las primeras relaciones parciales de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (5.25)$$

La ecuación 5.17 establece que los cambios de entalpía, dH , son función de las variaciones de entropía, dS , y las variaciones de presión, dP . $H = h(S, p)$. Por tanto la diferencial total será:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad (5.26)$$

Comparando las ecuaciones 5.17 y 5.26, se deducen entonces las segundas relaciones parciales de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (5.27)$$

El lector puede verificar las otras derivadas parciales que salen de las ecuaciones 5.18 y 5.20:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (5.28)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (5.29)$$

Estas relaciones parciales de *Gibbs*, sirven para dar otras definiciones de las variables de estado, a las ya conocidas comúnmente. Por ejemplo, la ecuación 5.29, se puede definir de la siguiente manera: El volumen se define como la variación de la energía libre de *Gibbs*, respecto a las variaciones de presión, en un sistema cerrado reversible a temperatura constante. ¿Es raro definir una función de estado de ésta manera?, Bueno, invito al lector a definir otras funciones de estado como presión, entropía y temperatura a partir de las relaciones parciales de *Gibbs*.

Dilatación térmica α y compresibilidad isotérmica, κ .

El objetivo de las relaciones termodinámicas es expresar cualquier propiedad termodinámica de sistemas en equilibrio, mediante propiedades que se puedan medir, es decir, a través de propiedades medibles. Hay otras propiedades que no son directamente medibles, pero si se pueden calcular fácilmente a partir de otras propiedades medibles, como los son la dilatación térmica y la compresibilidad isotérmica.

La **dilatación térmica** α , es la propiedad inherente de las sustancias de variar su volumen, con variaciones de temperatura, a presión constante:

$$\alpha(T, P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{Dilatación térmica.} \quad (5.30)$$

La dilatación térmica también se puede expresar en términos de volumen molar, donde V_m , es el volumen molar de las sustancias:

$$\alpha(T, P) = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{P,n} . \text{ Las unidades de la dilatación térmica son } (\text{K}^{-1} \text{ ó } ^\circ\text{C}^{-1})$$

La **compresibilidad isotérmica** κ , es la propiedad inherente de las sustancias de variar su volumen, con variaciones de presión, a temperatura constante:

$$\kappa(T, P) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{Compresibilidad isotérmica.} \quad (5.31)$$

La compresibilidad isotérmica también se puede expresar en términos de volumen molar, donde V_m , es el volumen molar de las sustancias:

$$\kappa(T, P) = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_{T,n} . \text{ Las unidades de la compresibilidad isotérmica son } (\text{atm}^{-1} \text{ ó } \text{bar}^{-1})$$

Como α y κ son funciones de estado, dependientes de T , P y de la composición, se pueden usar para llegar a más relaciones termodinámicas a partir de las ecuaciones de Gibbs.

Estas funciones de estado pueden resolverse para cualquiera de las tres propiedades fácilmente medibles (T , P y V), Una propiedad dependiente de otras dos, por ejemplo, la variación del volumen en función de la temperatura y la presión:

$$V = V(T, P)$$

Que la podemos describir mediante una diferencial total (ecuación 5.23):

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

Donde las derivadas parciales se refieren a la dilatación térmica y la compresibilidad isotérmica de las ecuaciones 5.30 y 5.31. Estas propiedades se pueden encontrar tabuladas en literatura para las sustancias puras. Reemplazando las ecuaciones 5.30 y 5.31 en la diferencial total, tenemos:

$$dV = (\alpha \cdot V)dT - (\kappa \cdot V)dP$$

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa dP$$

Donde α y κ siempre son positivas en sustancias condensadas o cercanas a cero en gases ideales. La anterior ecuación se puede integrar para llegar a una ecuación global que involucre las propiedades tabuladas α y κ y propiedades medibles.

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT - \int_{P_1}^{P_2} \kappa dP$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \alpha [T_2 - T_1] - \kappa [P_2 - P_1] \quad (5.32)$$

EJEMPLO 5.3. Aplicación de α y κ para sustancias condensadas.

Para la acetona líquida a 25 °C y 1 bar de presión, se tienen las siguientes propiedades termodinámicas tabuladas: $\alpha = 1.487 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\kappa = 62 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ y $v = 1.287 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Para la acetona a estas condiciones determine:

- El valor de la derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ a 25° y 1 bar de presión.
- La presión generada por el calentamiento en un proceso isocórico desde 25°C y 1 bar, hasta 30 °C.
- El volumen final cuando hay un cambio de estado de la acetona, desde un estado inicial a 25°C y 1 bar, hasta un estado final de 0°C y 10 bar.

Solución

- La derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ expresa la variación de la presión, respecto a la variación de la temperatura a volumen constante, de manera que en la ecuación 5.32, $dV = 0$:

$$0 = \alpha [T_2 - T_1] - \kappa [P_2 - P_1] \quad (\text{Solamente a volumen constante})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} = \frac{1.487 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}}{62 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}} = \mathbf{24 \text{ bar } ^\circ\text{C}^{-1}}$$

- Siempre y cuando α y κ sean constantes en el intervalo de temperaturas descrito, se aplica la misma ecuación 5.32 a volumen constante:

$$0 = \alpha [T_2 - T_1] - \kappa [P_2 - P_1]$$

$$\Delta P = [P_2 - P_1] = \frac{\alpha}{\kappa} \Delta T = 24 \text{ bar } ^\circ\text{C}^{-1} \times [30 - 25]^\circ\text{C} = 120 \text{ bar}$$

$$P_2 = P_1 + \Delta P = 1 \text{ bar} + 120 \text{ bar} = \mathbf{121 \text{ bar}}$$

- Nuevamente aplicamos la ecuación 5.32, teniendo en cuenta que el proceso ya no es a volumen constante:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \alpha [T_2 - T_1] - \kappa [P_2 - P_1]$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = (1.487 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) [0^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}] - (62 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}) [10 \text{ bar} - 1 \text{ bar}]$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = -0.0377$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 0.963 \quad \text{y} \quad V_2 = (0.963) \left(1.287 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \mathbf{1.24 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}}$$

Relaciones de Maxwell

Vamos a seguir tratando relaciones termodinámicas para llegar a las relaciones de Maxwell, que son importantes para calcular variaciones de entropía a partir de funciones de estado medibles, como temperatura, presión y volumen.

Sea Z , una variable dependiente de X y Y , hacemos uso de la ecuación 5.23 para describir el estado termodinámico e igualamos a otra función que llamaremos función A y función B :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY \equiv AdX + BdY \quad (5.33)$$

Donde estamos definiendo las funciones A y B como:

$$A = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y ; \quad B = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X$$

De la propiedades de las derivadas parciales se tiene que.

$$\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right) = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)$$

De manera que si $dZ = AdX + NdY$, según la ecuación 5.33, entonces la **relación de reciprocidad de Euler** se cumple:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_Y \quad (5.34)$$

La relación de reciprocidad de *Euler* es la herramienta matemática, que relacionándola con las ecuaciones de *Gibbs* ya descritas se puede llegar a las relaciones termodinámicas de *Maxwell*. Por ejemplo, a partir de la primera relación de *Gibbs* (ecuación 5.14):

$dU = TdS - PdV = AdX + BdY$, según esta igualdad tenemos: $A = T$; $X = S$; $B = -P$ y $Y = V$,

Aplicando la relación de reciprocidad de *Euler* expresada en la ecuación 5.34:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_Y \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5.35)$$

La ecuación 5.35 es una de las cuatro relaciones de *Maxwell*, que relacionan las variaciones de entropía con propiedades que son fácilmente medibles en un laboratorio cualquiera: T , V y P . Ya que en un laboratorio no necesitamos medir las variaciones de presión, respecto a las variaciones de entropía en un sistema a volumen constante, porque este es equivalente a la variación isotrópica de la temperatura respecto al volumen. En este punto, ya se pierde cualquier contacto directo con funciones de estado de energía, solamente estamos hablando de propiedades medibles.

Se hace nuevamente una invitación muy cordial al lector, para usar la relación de reciprocidad de *Euler*, para aplicarla en las tres ecuaciones de *Gibbs* restantes (ecuaciones 5.17, 5.18 y 5.20) y demostrar las otras relaciones de *Maxwell*, que se expresan a continuación:

Relaciones de Maxwell:

Hasta el momento ya se han deducido las ecuaciones de *Gibbs*:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5.35)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (5.36)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.37)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.38)$$

- Sistema cerrado
- Procesos reversibles

Las relaciones de Maxwell son una herramienta muy poderosa para describir procesos termodinámicos, como veremos más adelante en ejemplos y con otras relaciones termodinámicas que involucran estos criterios. Las relaciones 5.37 y 5.38 son las más utilizadas en fisicoquímica, dado que expresan una variación de entropía que es equivalente a variaciones de propiedades fácilmente medibles, como los son la temperatura, la presión y el volumen.

Se puede asegurar que un ingeniero que quiera aprender termodinámica y aplicarla a los procesos fisicoquímicos, debe comprender muy bien las relaciones termodinámicas de *Maxwell*, así como las ecuaciones de *Gibbs*.

CÁLCULOS DE LAS VARIACIONES EN LAS FUNCIONES DE ESTADO, $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A, C_P$ y C_V

Con las relaciones termodinámicas vistas en los últimos capítulos, podemos llegar a ecuaciones de trabajo para poder calcular variaciones de funciones de estado como energía interna, entalpía, entropía, energía libre de *Gibbs* y de *Helmholtz*, así como relaciones que involucren capacidades caloríficas. Nuestro estudio se centrará entonces en procesos diversos (isotérmicos, adiabáticos, isobáricos e isocóricos), pero siempre sistemas cerrados, donde la composición permanece constante durante estos procesos.

Dependencia de la energía interna, ΔU , respecto al volumen.

La diferencial total expresada en la ecuación 5.24 dice que las variaciones infinitesimales de energía interna, son función de las variaciones infinitesimales de entropía y las variaciones infinitesimales de volumen, pero la primera derivada parcial, expresa una variación de energía interna, respecto a variaciones de entropía a volumen constante (ecuación 5.25), es algo difícil de entender y más aún, difícil de medir. Según la ecuación 5.25 esta derivada parcial es la temperatura, y la otra derivada parcial es la presión con signo negativo, pero ¿es posible llegar a otras ecuaciones de trabajo que involucren propiedades medibles, tales como temperatura, presión y volumen?

Para abordar esta cuestión primero se debe definir *presión interna*.

La presión interna es una medida indirecta de las interacciones moleculares en las sustancias puras, y se expresa mediante la derivada parcial $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Esta derivada parcial es una variación de la energía interna respecto a variaciones de volumen a temperatura constante, y es igual a cero en gases ideales, porque las interacciones moleculares no se tienen en cuenta cuando se habla de gases ideales.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \text{ La presión interna vale cero en gases ideales.} \quad (5.39)$$

Ahora se debe expresar una ecuación que defina la presión interna para sustancias puras, en cualquier fase, a partir de la primera ecuación de Gibbs (ecuación 5.14) la dividimos por el volumen:

$$dU = TdS - PdV, \text{ se divide por la variación de volumen } dV: \frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - \frac{PdV}{dV}$$

De esta manera se puede expresar en términos de derivadas parciales:

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

En este punto es donde empiezan a ser importantes las relaciones de *Maxwell*, porque podemos reemplazar la derivada parcial $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ por la ecuación 5.36:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (5.40)$$

Se puede demostrar por la regla de la cadena de derivadas parciales, que la derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ es igual a:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = - \frac{\alpha V}{-\kappa V} = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (5.41)$$

Donde se reemplazaron las ecuaciones 5.30 y 5.31 en la derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Ahora vemos que la ecuación 5.40 ya se puede expresar en términos de propiedades medibles y propiedades tabuladas:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\alpha}{\kappa} - P \quad (5.42)$$

La ecuación 5.42 es la presión interna para sólidos, líquido y gases no ideales, teniendo en cuenta que las interacciones moleculares se manifiestan ampliamente en estos estados de la materia. Las unidades en el sistema internacional de la presión interna son J/m³.

Dependencia de la energía interna, ΔU , respecto a variaciones de temperatura y volumen

La ecuación 2.36 indica que las variaciones de energía interna para gases ideales son función directa de la temperatura, y que por tanto, una variación de temperatura afecta totalmente la variación de ΔU . Pero ¿qué pasa en líquidos, sólidos y gases reales? ¿Cómo cambia la energía interna de cualquier sistema con variaciones de temperatura y volumen?, las respuestas a estos cuestionamientos se dan cuando tengamos ecuaciones de trabajo globales, como las que vamos a tratar en esta sección.

La dependencia de la energía interna, respecto a variaciones de temperatura y volumen se expresa entonces como una ecuación de estado, que puede describirse termodinámicamente mediante una diferencial total (ecuación 5.23):

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.43)$$

La primera derivada parcial $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ es la capacidad calorífica a volumen constante (ecuación 5.16), y la segunda derivada parcial $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, es la presión interna (ecuación 5.42).

$$dU = C_V dT + \left[T \frac{\alpha}{\kappa} - P\right] dV$$

Para calcular la variación de energía interna, se debe integrar la ecuación:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \frac{\alpha}{\kappa} - P\right] dV \quad (5.44)$$

La ecuación 5.44 se aplica a cualquier sistema cerrado, si es un gas ideal, un gas real, un líquido o un sólido, siempre y cuando tenga un cambio de estado así: (*Estado 1 a $T_1, V_1 \rightarrow$ Estado 2 a T_2, V_2*)

Si el proceso llega ser isotérmico, $dT = 0$, y:

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left[T \frac{\alpha}{\kappa} - P\right] dV = \frac{\alpha T}{\kappa} \int_{V_1}^{V_2} dV - P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\Delta U = \frac{\alpha T}{\kappa} [V_2 - V_1] - P[V_2 - V_1] \quad (5.45)$$

Estas ecuaciones son muy importantes porque estamos calculando una función de estado no medible, en términos de propiedades tabuladas como los son C_V, α y κ , y también de variaciones de propiedades medibles, como los son las variaciones de temperatura y volumen.

Para gases ideales es mejor manejar la primera ecuación de Gibbs (ecuación 5.14) y expresarla en términos de propiedades medibles o tabuladas:

$dU = TdS - PdV$, El término TdS se puede reemplazar por la ecuación 5.22:

$$dU = C_V dT - PdV$$

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT - P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT - P[V_2 - V_1] \quad (5.46)$$

La ecuación 5.46 es mejor usarla cuando se quiere calcular los cambios de energía interna de gases ideales, cuando sufren la siguiente transformación: (*Estado 1 a $T_1, V_1 \rightarrow$ Estado 2 a T_2, V_2*).

Recordemos que en procesos isotérmicos de gases ideales, la variación de energía interna es cero (ecuación 2.36).

Dependencia de la entalpía, ΔH , respecto a variaciones de temperatura y presión

La dependencia de la entalpía, respecto a variaciones de temperatura y presión se expresa entonces como una ecuación de estado, que puede describirse termodinámicamente mediante una diferencial total (ecuación 5.23):

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (5.47)$$

La primera derivada parcial $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ es la capacidad calorífica a presión constante (ecuación 5.16), y la segunda derivada parcial $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ primero se tiene que trabajar en términos medibles y después reemplazarla en la ecuación 5.47:

A partir de la segunda ecuación de *Gibbs* (ecuación 5.17)

$$dH = TdS + VdP, \text{ se divide por la variación de volumen } dP: \frac{dH}{dP} = T \frac{dS}{dP} + \frac{VdP}{dP}$$

De esta manera se puede expresar en términos de derivadas parciales:

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

Podemos reemplazar la derivada parcial $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ por la ecuación 5.37, según las relaciones de *Maxwell*:

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

La derivada parcial $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ es la dilatación térmica α (ecuación 5.30):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T[\alpha V] + V \quad (5.48)$$

Ahora es posible reemplazar la ecuación 5.47 en la diferencial total de entalpía:

$$dH = C_p dT + V[1 - T\alpha]dP$$

Para calcular la variación de entalpía, se debe integrar la ecuación:

$$\Delta H = \int_1^2 dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} V[1 - T\alpha]dP \quad (5.49)$$

La ecuación 5.49 se aplica a cualquier sistema cerrado, si es un gas real, un líquido o un sólido, cuando tenga un cambio de estado así: (*Estado 1 a $T_1, P_1 \rightarrow$ Estado 2 a T_2, P_2*)

En una isoterma $dT = 0$:

$$\Delta H = \int_1^2 dH = \int_{P_1}^{P_2} V[1 - T\alpha]dP \quad (5.50)$$

$$\Delta H = V[P_2 - P_1] - \alpha T[P_2 - P_1]$$

Para gases ideales es mejor manejar la segunda ecuación de *Gibbs* (ecuación 5.17) y expresarla en términos de propiedades medibles o tabuladas:

$dH = TdS + VdP$, El término TdS se puede reemplazar por la ecuación 5.22:

$$dH = C_p dT - VdP$$

$$\Delta H = \int_1^2 dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - V \int_{P_1}^{P_2} dP$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - V[P_2 - P_1] \quad (5.51)$$

La ecuación 5.51 es mejor usarla cuando se quiere calcular los cambios de entalpía de gases ideales cuando sufren la siguiente transformación (*Estado 1 a $T_1, V_1 \rightarrow$ Estado 2 a T_2, V_2*). Recordemos que en procesos isotérmicos de gases ideales, la variación de entalpía es cero (ecuación 2.36).

Dependencia de la entropía, ΔS , respecto a variaciones de temperatura y presión

La dependencia de la entropía, respecto a variaciones de temperatura y presión se expresa como una ecuación de estado, que puede describirse termodinámicamente mediante una diferencial total (ecuación 5.23):

$$S = S(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (5.52)$$

La primera derivada parcial $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ es la capacidad calorífica a presión constante, sobre la temperatura (ecuación 5.22), y la segunda derivada parcial $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ es la cuarta relación de Maxwell, $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. (Ecuación 5.37)

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

Teniendo presente que $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ es la dilatación térmica α , (Ecuación 5.30), se reemplaza en la ecuación y se integra del estado inicial, al estado final:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - V\alpha \int_{P_1}^{P_2} dP \quad (5.53)$$

Si la capacidad calorífica a presión constante no varía mucho con cambio de temperatura:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - V\alpha [P_2 - P_1] \quad (5.54)$$

La ecuación 5.54 se aplica a cualquier sistema cerrado, si es un gas real, un líquido o un sólido, tenga un cambio de estado así: (*Estado 1 a $T_1, P_1 \rightarrow$ Estado 2 a T_2, P_2*)

Dependencia de la entropía, ΔS , respecto a variaciones de temperatura y presión

Ahora estudiemos la dependencia de la entropía, respecto a variaciones de temperatura y volumen:

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.55)$$

La primera derivada parcial $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ es la capacidad calorífica a volumen constante, sobre la temperatura (ecuación 5.22), y la segunda derivada parcial $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ es la tercera relación de Maxwell, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. (Ecuación 5.36)

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

Teniendo presente que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha/\kappa$ (ecuación 5.41) se reemplaza en la ecuación y se integra del estado inicial, al estado final:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad (5.56)$$

Si la capacidad calorífica a volumen constante no varía mucho con cambios de temperatura:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{\alpha}{\kappa} [V_2 - V_1] \quad (5.57)$$

La ecuación 5.57 se aplica a cualquier sistema cerrado, si es un gas real, un líquido o un sólido, siempre y cuando sufra la siguiente transformación: (*Estado 1 a $T_1, P_1 \rightarrow$ Estado 2 a T_2, P_2*)

Relación de capacidades caloríficas

En el segundo capítulo vimos que la relación de capacidades caloríficas para gases ideales es $C_{pm} - C_{Vm} = R$, y por tanto se puede decir que la capacidad calorífica a presión constante es más grande que la capacidad calorífica a volumen constante, pero dicha relación solo se aplica a gases ideales. ¿Qué pasa en sistemas condensados?

La relación de capacidades caloríficas para cualquier sistema se expresa en términos de dilatación térmica y compresibilidad isotérmica:

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa} \quad (5.58)$$

En fases condensadas como líquidos y sólidos la capacidad calorífica a presión constante, C_p , es más fácil de medir que la capacidad calorífica a volumen constante, C_v . Es por esto que se hace tan necesaria la ecuación 5.58. Las unidades de la capacidad calorífica en esta ecuación son J/K, lo que la hace una función de estado extensiva.

La relación de capacidades caloríficas también se puede expresar en términos de cantidades molares, para hacer de la capacidad calorífica una propiedad intensiva, cuyas unidades son J/mol·K:

$$C_{pm} - C_{vm} = \frac{V_m T \alpha^2}{\kappa} \quad (5.59)$$

Para llegar a esta relación de capacidades caloríficas, es necesario usar las relaciones termodinámicas vistas hasta el momento. Se invita nuevamente al lector a demostrar la ecuación 5.58 a partir de la primera ley de la termodinámica (ecuación 2.1) y las ecuaciones y relaciones vistas en éste capítulo.

EJEMPLO 5.4. Relación de capacidades caloríficas.

Para la agua líquida a 95 °C y 1 atm de presión, se tienen las siguientes propiedades termodinámicas tabuladas: $\alpha = 7.232 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\kappa = 4.81 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$; $c_p = 4.210 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ y $\rho = 0.96189 \text{ g/cm}^3$. Calcule el calor específico a volumen constante, c_v , a 95 °C y 1 atm de presión.

Solución

Nos dan propiedades tabuladas del agua líquida a 95 °C y 1 atm de presión y nos piden calcular c_v . Se usa entonces la ecuación 5.58:

$C_v = C_p - \frac{vT\alpha^2}{\kappa}$, pero en términos de calor específico: $c_v = c_p - \frac{vT\alpha^2}{\kappa}$. Donde v , es el volumen específico del agua a 95 °C y 1 atm. Recordemos que el volumen específico es el inverso de la densidad, $v = 1/\rho$. Luego, la ecuación en términos específicos queda:

$$c_v = c_p - \frac{T\alpha^2}{\rho \kappa} = \left(4.210 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}\right) - \frac{(368.15\text{K})(7.232 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})^2}{\left(0.96189 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) (4.81 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1})} \left(\frac{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{83.14 \frac{\text{bar}\cdot\text{cm}^3}{\text{mol}\cdot\text{K}}}\right)$$

$$c_v = 4.210 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} - 0.131 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} = \mathbf{4.079 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}}$$

Variaciones de energía libre.

Energía libre de Gibbs

Inadvertidamente ya se han visto en éste capítulo las ecuaciones fundamentales para calcular las variaciones de energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz. Las ecuaciones más importantes para calcular energía libre son las ecuaciones de Gibbs, la ecuación 5.7 y 5.13:

Generalmente se conoce la ecuación 5.13 como una ecuación fundamental en la termodinámica clásica, pues relaciona la energía libre en procesos a presión constante (los más habituales), con variaciones de entalpía y entropía, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

También vimos otra relación de energía libre de *Gibbs* en la ecuación 5.17: $dG = -SdT + VdP$, que se relaciona con procesos donde solo hay trabajo de frontera presión-volumen. Y finalmente cuando dimos un recorrido por las relaciones parciales de Gibbs, vimos otra relación que involucra energía libre de *Gibbs*, la ecuación 5.29: $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ y $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$. Todas estas ecuaciones nos sirven para encontrar energía libre. Pero lo más conveniente es calcular ΔG , pero en términos de propiedades medibles y tabuladas, como se ha hecho a lo largo de todo este capítulo. De tal manera que haremos uso de la derivada parcial, de la ecuación 5.29:

$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$, lo que lleva a despejar la variación de energía libre de *Gibbs*: $dG = VdP$, e integramos:

$$\int_{P_1}^{P_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad (5.60)$$

La derivada parcial indica una variación de la energía de *Gibbs*, respecto a variaciones de presión, en un proceso a temperatura constante. La ecuación sirve para estudiar fases condensadas y gases ideales por separado. Desarrollando la integral:

$$G(T, P_2) - G(T, P_1) = V\Delta P$$

Si definimos el estado 1, como un estado de referencia a una presión de referencia P° , es decir la presión estándar, entonces:

$$G(T, P_2) = G^\circ(T, P^\circ) = V[P_2 - P_1] \quad \text{Líquidos y sólidos, } T \text{ cte.} \quad (5.61)$$

Para gases ideales reemplazamos la ecuación de estado de gases ideales en la ecuación 5.60:

$$\int_{P_1}^{P_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{nRT}{P}\right) dP = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$G(T, P_2) = G^\circ(T, P^\circ) = nRT \ln \frac{P_2}{P^\circ} \quad \text{Gases ideales, } T \text{ cte.} \quad (5.62)$$

La variación de energía libre de *Gibbs* a condiciones estándar, ΔG° , se puede encontrar en literatura para diferentes sustancias puras ([Anexo](#)). En procesos reversibles a temperatura y presión constante, la variación de energía de Gibbs, es igual a cero, según la ecuación 5.17, ya que $dT = 0$ y $dP = 0$.

$$\Delta G = 0. \quad \text{Proceso reversibles a } T \text{ y } P \text{ constantes.} \quad (5.63)$$

Este concepto es importante porque en los siguientes capítulos veremos que las variaciones de energía libre de *Gibbs* son cero en equilibrios químicos y equilibrio de fases.

Energía libre de *Helmholtz*

A partir de la ecuación 5.28, tenemos:

$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$, lo que lleva a despejar la variación de energía libre de *Helmholtz*: $dA = -PdV$, e integramos:

$$\int_1^2 dA = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (5.64)$$

La derivada parcial indica una variación de la energía de *Helmholtz*, respecto a variaciones de volumen, en un proceso a temperatura constante. La ecuación sirve para estudiar fases condensadas y gases ideales por separado. Desarrollando la integral:

$$\Delta A = -P\Delta V = -P[V_2 - V_1], \text{ Líquidos y sólidos, } T \text{ cte.} \quad (5.65)$$

Para gases ideales reemplazamos la ecuación de estado de gases ideales en la ecuación 5.64:

$$\int_1^2 dA = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$
$$\Delta A = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ Gases ideales, } T \text{ cte.} \quad (5.66)$$