

La razón de infinitésimos dU_p/dT_p es la derivada parcial $(\partial U/\partial T)_p$, con lo que

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.59)$$

Sustituyendo (2.59) en (2.57) se obtiene la relación buscada:

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.60)$$

¿Cuál es la explicación física del hecho de que $C_p \neq C_v$? Las definiciones $C_p = dq_p/dT$ y $C_v = dq_v/dT$ muestran que el origen de la diferencia radica en que dq_p y dq_v , los calores añadidos a presión constante y a volumen constante para producir el mismo incremento de temperatura dT , son distintos. Para un sistema cerrado en el que sólo se puede llevar a cabo trabajo P - V , la primera ley $dU = dq + dw$ conduce a que $dq = dU - dw = dU + P dV$. A partir de esto, $dq_p = dU_p + P dV_p$ y $dq_v = dU_v$, donde el subíndice indica que P o V son constantes. Por tanto,

$$dq_p - dq_v = dU_p - dU_v + P dV_p \quad (2.61)$$

Por ello, existen dos razones por las que dq_p y dq_v son diferentes. En un proceso a presión constante, parte del calor añadido se invierte en realizar trabajo de expansión (el término $P dV_p$), mientras que en un proceso a volumen constante el sistema no realiza trabajo sobre el entorno. Además, la variación de energía interna a presión constante es diferente de la que se produce a volumen constante: $dU_p \neq dU_v$.

La función de estado $(\partial U/\partial V)_T$ que aparece en (2.60) tiene dimensiones de presión y a veces se llama *presión interna*. Claramente, $(\partial U/\partial V)_T$ está relacionada con la parte de la energía interna U debida a la energía potencial intermolecular. Una variación de V cambiará la distancia intermolecular media y por consiguiente la energía potencial intermolecular media. En gases que no estén a altas presiones, las fuerzas intermoleculares son débiles, de modo que el término $(\partial U/\partial V)_T$ en (2.60) y la cantidad relacionada $dU_p - dU_v$ en (2.61) son pequeños. En estos casos, la principal contribución a $C_p - C_v$ proviene del término $P dV_p$ en (2.61). En líquidos y sólidos, las grandes fuerzas intermoleculares hacen que $(\partial U/\partial V)_T$ y $dU_p - dU_v$ sean grandes. En estos casos, la contribución principal a $C_p - C_v$ proviene de la diferencia $dU_p - dU_v$. La medida de $(\partial U/\partial V)_T$ en gases se tratará en la próxima sección.

2.7

LOS EXPERIMENTOS DE JOULE Y JOULE-THOMSON

En 1843, Joule intentó determinar $(\partial U/\partial V)_T$ para un gas mediante la medida de la variación de temperatura, que se produce después de la expansión libre del gas en el vacío. Keyes y Sears repitieron este experimento en 1924 utilizando un sistema más perfeccionado (Fig. 2.6).

Inicialmente, la cámara A se llena con un gas y la cámara B se evacua. Después se abre la válvula que hay entre las cámaras. Una vez que se alcanza el equilibrio, se mide la variación de la temperatura del sistema con un termómetro. Debido a que el sistema está rodeado de paredes adiabáticas, q vale 0; no existe

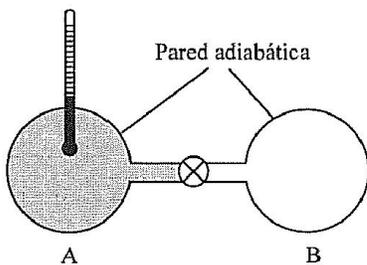


FIGURA 2.6
Esquema de la modificación de Keyes-Sears del experimento de Joule

flujo de calor hacia dentro o hacia fuera del sistema. La expansión en vacío es altamente irreversible, en el sistema actúan fuerzas finitas no compensadas y cuando el gas se expande bruscamente en B, hay turbulencia y no existe equilibrio en la presión. Por consiguiente, $dw = -P dV$ no se puede aplicar. Sin embargo, es posible calcular fácilmente el trabajo $-w$ realizado por el sistema. El único movimiento que existe tiene lugar dentro del propio sistema, por lo que el gas no realiza trabajo sobre su entorno ni a la inversa. Por tanto, $w = 0$ en una expansión en vacío. Puesto que en un sistema cerrado $\Delta U = q + w$, tenemos que $\Delta U = 0 + 0 = 0$. Se trata de un proceso a energía constante. Lo que mide el experimento es la variación de temperatura con el volumen a energía interna constante, es decir $(\partial T/\partial V)_U$. De forma más precisa, el experimento mide $\Delta T/\Delta V$ a U constante. El método más utilizado para obtener $(\partial T/\partial V)_U$ a partir de medidas de $\Delta T/\Delta V$ es similar al que se describirá más adelante en esta sección para determinar $(\partial T/\partial P)_H$.

Definimos el *coeficiente de Joule* μ_J (mu jota) como

$$\mu_J \equiv (\partial T/\partial V)_U \quad (2.62)$$

¿Cuál es la relación entre la cantidad medida $(\partial T/\partial V)_U = \mu_J$ y $(\partial U/\partial V)_T$? Las variables en estas dos derivadas parciales son las mismas (T , U y V). Por tanto, podemos utilizar $(\partial x/\partial y)_z (\partial y/\partial z)_x (\partial z/\partial x)_y = -1$ [Ec. (1.34)] para relacionar estas derivadas parciales. Sustituyendo x , y y z por T , U y V , se obtiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U &= -1 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= -\left[\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\right]^{-1} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\right]^{-1} = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= -C_V \mu_J \end{aligned} \quad (2.63)$$

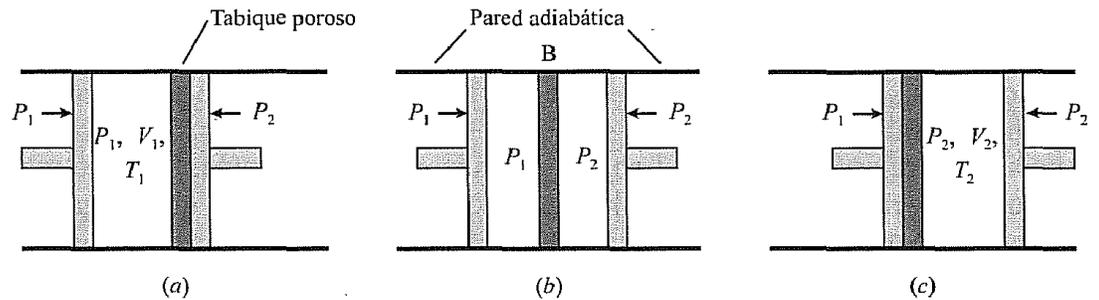
donde hemos usado $(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$, $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ y $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$ [Ecs. (1.32), (2.53) y (2.62)].

El experimento que Joule llevó a cabo en 1843 proporcionó el valor cero para μ_J y por tanto para $(\partial U/\partial V)_T$. Sin embargo, su dispositivo experimental era tan pobre que el resultado no era significativo. El experimento de Keyes-Sears en 1924 demostró que $(\partial U/\partial V)_T$ tiene un valor pequeño, pero distinto de cero para los gases. Debido a las dificultades experimentales, solamente se llevaron a cabo unas pocas medidas aproximadas.

En 1853, Joule y William Thomson (más tarde Lord Kelvin) hicieron un experimento similar al de Joule, pero que permitió obtener resultados mucho más precisos. El **experimento de Joule-Thomson** incluye el estrangulamiento de un gas a través de un tabique poroso y rígido. Un esquema idealizado del experimento se muestra en la Figura 2.7. El sistema está recubierto por paredes adiabáticas. El pistón de la izquierda se mantiene a la presión constante P_1 . El de la derecha a la presión constante $P_2 < P_1$. El tabique B es poroso, pero no demasiado. Esto permite que el gas sea forzado suavemente a pasar de una cámara a la otra. Debido a que el proceso de estrangulamiento es lento, se mantiene el equilibrio en la presión dentro de cada cámara. Esencialmente, toda la disminución de presión desde P_1 hasta P_2 se produce en el tabique poroso.

FIGURA 2.7

El experimento de Joule-Thomson



Queremos calcular el trabajo w realizado sobre el gas cuando se estrangula a través del tabique. Puesto que P_1 es mayor que P_2 en una cantidad finita, el proceso global es irreversible y una variación infinitesimal de la presión no puede invertir el proceso. Sin embargo, la caída de presión tiene lugar casi completamente en el tabique. Éste es rígido y el gas no realiza trabajo sobre él, ni a la inversa. El intercambio de trabajo entre el sistema y el entorno sólo se produce en los dos pistones. La presión se mantiene en equilibrio en cada pistón, y por tanto, para calcular el trabajo en cada uno de ellos se puede usar $dw_{\text{rev}} = -P dV$. El pistón de la izquierda realiza un trabajo w_I sobre el gas. Tenemos que $dw_I = -P_I dV = -P_1 dV$, donde utilizamos los subíndices I y D para indicar izquierda y derecha, respectivamente. Supongamos que todo el gas se estrangula a través del tabique. Los volúmenes inicial y final de la cámara de la izquierda son V_1 y 0 , de modo que

$$w_I = - \int_{V_1}^0 P_1 dV = -P_1 \int_{V_1}^0 dV = -P_1(0 - V_1) = P_1 V_1$$

El pistón de la derecha realiza un trabajo dw_D sobre el gas. (w_D es negativo, ya que el gas en la cámara derecha lleva a cabo trabajo positivo sobre el pistón.) Tenemos que $w_D = - \int_0^{V_2} P_2 dV = -P_2 V_2$. El trabajo realizado sobre el gas es $w = w_I + w_D = P_1 V_1 - P_2 V_2$.

Para un proceso adiabático ($q = 0$), la primera ley da $U_2 - U_1 = q + w = w$, con lo que $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$ o $U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$. Como $H \equiv U + PV$, obtenemos

$$H_2 = H_1 \quad \text{o} \quad \Delta H = 0$$

En una expansión de Joule-Thomson, las entalpías inicial y final son iguales.

Las medidas de la variación de la temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ en un experimento de Joule-Thomson permiten calcular $\Delta T/\Delta P$ a H constante. Esto se puede comparar con el experimento de Joule, el cual mide $\Delta T/\Delta V$ a U constante.

Definimos el **coeficiente de Joule-Thomson** μ_{JT} como

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2.64)^*$$

μ_{JT} es la razón de las variaciones infinitesimales de dos propiedades intensivas y por tanto es una propiedad intensiva. Como cualquier propiedad intensiva, es una función de T y de P (y de la naturaleza del gas).

Un sencillo experimento de Joule-Thomson proporciona $(\Delta T/\Delta P)_H$ solamente. Para calcular el valor de $(\partial T/\partial P)_H$, vamos a proceder como sigue. A partir de unos valores iniciales P_1 y T_1 , elegimos un valor de P_2 inferior a P_1 y llevamos a cabo el estrangulamiento, midiendo T_2 . Después representamos los dos puntos (T_1, P_1) y (T_2, P_2) en un diagrama T - P ; estos son los puntos 1 y 2 de

la Figura 2.8. En una expansión de Joule-Thomson, $\Delta H = 0$, de modo que los estados 1 y 2 tienen entalpías iguales. Si se repite el experimento con los mismos valores iniciales P_1 y T_1 , pero con una nueva presión P_3 en la parte derecha del pistón, se obtiene el punto 3 del diagrama. Repitiendo el experimento varias veces, cada una de ellas con una presión final diferente, se obtiene una serie de puntos que corresponden a estados de igual entalpía. Unimos estos puntos mediante una curva (llamada *curva isoentálpica*). La pendiente de esta curva en cualquier punto proporciona $(\partial T/\partial P)_H$ a la temperatura y presión del punto. Los valores de T y de P para los que μ_{JT} es negativo (puntos a la derecha del punto 4) corresponden a un calentamiento producido por la expansión Joule-Thomson. En el punto 4, μ_{JT} es cero. A la izquierda del punto 4, μ_{JT} es positivo y el gas se enfría por estrangulamiento. Para generar más curvas isoentálpicas y obtener más valores de $\mu_{JT}(T, P)$, utilizamos diferentes temperaturas iniciales T_1 .

Los valores de μ_{JT} en gases están comprendidos entre $+3$ y $-0,1$ °C/atm, dependiendo del gas, de su temperatura y de su presión. La Figura 2.9 representa algunos valores de μ_{JT} para N_2 en estado gaseoso.

El estrangulamiento de Joule-Thomson se emplea frecuentemente para licuar gases. Para que un gas se pueda enfriar mediante una expansión de Joule-Thomson ($\Delta P < 0$), su μ_{JT} debe ser positivo en el intervalo de P y de T involucrado. En la licuefacción de gases mediante el efecto Joule-Thomson, el tabique poroso se sustituye por una apertura estrecha (una válvula de aguja). Otro método para licuar gases es una expansión adiabática aproximadamente reversible contra un pistón.

Un procedimiento similar al utilizado para deducir (2.63) da lugar a (Prob. 2.34a)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_P \mu_{JT} \quad (2.65)$$

Podemos emplear identidades termodinámicas para relacionar los coeficientes de Joule y Joule-Thomson (véase el Problema 2.34b).

2.8

GASES PERFECTOS* Y PRIMERA LEY

Gases perfectos. Un gas ideal se definió en el Capítulo 1 como un gas que obedece la ecuación de estado $PV = nRT$. Desde el punto de vista molecular, un gas ideal es aquel en el que no hay fuerzas intermoleculares. Si cambiamos el volumen del gas ideal a T constante, variamos la distancia media entre las moléculas, pero como las fuerzas intermoleculares son cero, el cambio de distancia no afectará a la energía interna U . Además, la energía cinética traslacional media de las moléculas del gas es función exclusivamente de la temperatura (esto también es cierto para las energías moleculares vibracional y rotacional; véase la Sección 2.11) y no cambiará con el volumen. Por tanto, para un gas ideal es de esperar que U no cambie con V a T constante y que $(\partial U/\partial V)_T$ sea cero. Sin embargo, por el momento no podemos demostrar esta afirmación termodinámica. Para mantener un desarrollo lógico de la termodinámica, definimos ahora un **gas perfecto** como aquel que obedece las siguientes ecuaciones:

$$PV = nRT \quad \text{y} \quad (\partial U/\partial V)_T = 0 \quad \text{gas perfecto} \quad (2.66)^*$$

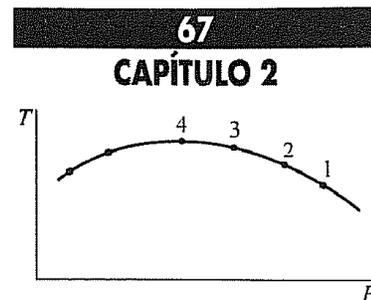


FIGURA 2.8
Una curva isoentálpica obtenida a partir de una serie de experimentos de Joule-Thomson

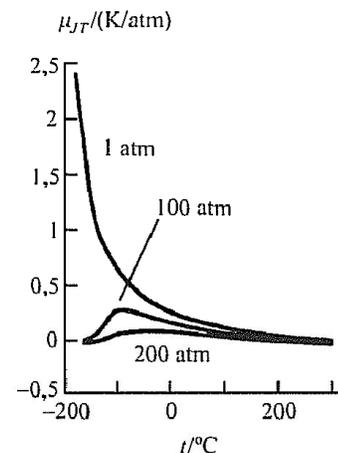
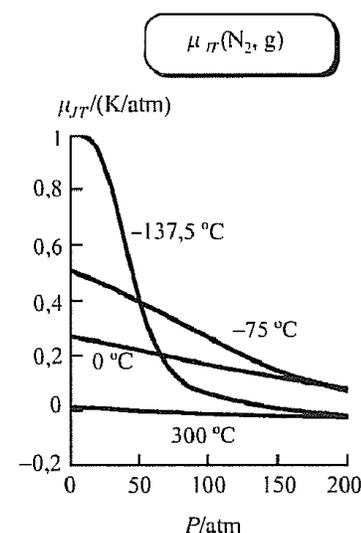


FIGURA 2.9
Representación del coeficiente de Joule-Thomson del $N_2(g)$ en función de P y T

* Los términos gas ideal y gas perfecto se usan de forma equivalente e indistinta en este texto (*N del t*).