

TERMODINÁMICA TÉCNICA

Pedro Fernández Díez
pfernandezdiez.es

I.- SISTEMAS TERMODINÁMICOS

pfernandezdiez.es

I.1.- INTRODUCCIÓN

La Termodinámica, en general, tiene por objeto el estudio de las leyes de transferencia de calor en sistemas en equilibrio.

Sistemas macroscópicos.-Son aquellos que están constituidos por un gran número de partículas, siendo sus dimensiones notablemente más grandes que las de los átomos o las moléculas y están confinados por una superficie cerrada, real o ideal, de forma que a su través puede haber flujos de partículas y de energía. Todas las propiedades del sistema en su comportamiento respecto al medio exterior vienen caracterizadas por una serie de parámetros macroscópicos, internos y externos, tales como las propiedades de elasticidad, concentración, polarización, etc, que son:

Parámetros internos b_j, que dependen de la agitación de las partículas del sistema y de su reparto en el espacio, tales como la presión, densidad, polarización, etc.

Parámetros externos a_i, que definen la posición de otros sistemas respecto al sistema considerado, y son proporcionales a la masa o al número de partículas, como el volumen del sistema que está definido por la posición de otros sistemas que le envuelven y rodean, por lo que tales parámetros externos pueden definirse mediante cuerpos externos referenciales.

El *estado termodinámico del sistema* viene representado por un conjunto de parámetros macroscópicos linealmente independientes. Las magnitudes que sólo son función de los parámetros independientes en el instante considerado, son las funciones de estado.

El estado termodinámico de un sistema es *estacionario***,** cuando sus parámetros permanecen

constantes en el tiempo; si no existen fuentes de energía externas, el sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico. El estado termodinámico de un sistema es *transitorio***,** cuando sus parámetros dependen del tiempo.

Una *transformación reversible* es aquella para la cual las magnitudes macroscópicas que la caracterizan, en cada instante, están en la posición de equilibrio termodinámico o infinitamente próximas a él.

Los sistemas macroscópicos pueden ser:

Sistemas simples, también conocidos como sistemas ideales o perfectos; son homogéneos, isótropos, químicamente inertes, no están sometidos a campos de fuerzas, no tienen cargas eléctricas, su viscosidad es cero, etc.

Sistemas abiertos, que son aquellos que interaccionan a través de la pared cerrada que los limita, flujos de materia y/o energía, con el medio exterior.

Sistemas cerrados, que son aquellos que tienen un número de partículas constante. A través de la pared cerrada que les limita puede haber flujo de energía, pero no de materia.

Sistemas aislados, que son aquellos que no intercambian ni masa ni energía a través de su superficie. Por ejemplo, un gas encerrado en un cilindro de volumen constante y de paredes impenetrables al calor, *paredes adiabáticas*, constituye un sistema razonablemente aislado.

Se aceptan para tal sistema las siguientes hipótesis, dictadas por la experiencia:

a) Todo sistema aislado evoluciona espontáneamente hacia un estado final de equilibrio termodinámico (Primer postulado de la Termodinámica), caracterizado por una serie de parámetros macroscópicos, del que no puede salir sin la intervención de fuerzas exteriores, en cuyo momento dejará de ser aislado.

Desde un punto de vista estadístico, se puede decir que todo sistema macroscópico posee un estado termodinámico único, el más probable, hacía el cual tiende el sistema sin intervención de elementos exteriores al mismo, y que no abandonará espontáneamente.

b) La experiencia demuestra que cuando ponemos en contacto dos cuerpos A y B, independientemente de la igualdad o desigualdad de sus parámetros externos, pueden suceder dos casos:

b-1) Que se modifiquen sus parámetros, mezcla), alcanzándose un nuevo estado térmico, y sólo uno, no pudiéndose alcanzar otro estado térmico distinto. Los sistemas A y B están en equilibrio cuando, $T_A = T_B$, $p_A = p_B$, *etc. En particular, cuando el contacto entre A y B sólo permita el paso del calor, pero no el de la masa, no mezcla), el estado final del equilibrio mutuo del conjunto (A + B) implica que,* $T_A^* = T_B^*$; *hay que hacer constar que A y B están aislados del exterior, pero no entre sí.*

b-2) Que no se modifiquen sus parámetros, en cuyo caso A y B están ya, de antemano, en equilibrio térmico.

Los sistemas en estado de equilibrio termodinámico, vienen caracterizados por los parámetros externos, y por una magnitud que caracteriza su estado interno. La magnitud que caracteriza el estado de los movimientos internos del sistema en equilibrio, tiene el mismo valor para todos los elementos del sistema por muy complejo que éste sea, y es independiente del número de partículas, viniendo determinada por los parámetros externos y por la energía propia de cada elemento del sistema.

La magnitud intensiva que mide la agitación térmica del sistema es la temperatura T, (*Segundo postulado de la Termodinámica*); en consecuencia, como la energía del sistema es un parámetro interno, es función de los parámetros externos y de la temperatura en los estados de equilibrio termodinámico, es decir:

$$b_j = u = f\ (a_i, T) = f\ (a_1, a_2, a_3, \dots, T)$$

y en particular: $u = f(v, T)$

Como corolario de la hipótesis (b-2), se establece la siguiente ley transitiva, llamada *Principio Cero de la Termodinámica,* en la que si los sistemas A y B están en equilibrio, así como los B y C, también lo estarán A y C, es decir, al ser: $\begin{cases} T_A = T_B \\ T_B = T_C \end{cases} \Rightarrow \quad T_A = T_C$

Cuando un sistema está inicialmente en equilibrio a una temperatura T, y sufre una transformación volviendo de nuevo a la posición inicial, tendrá de nuevo la misma temperatura. El valor de la integral curvilínea de la temperatura es cero, ya que su valor depende solo de los estados inicial y final pero no del camino recorrido, por lo que su diferencial será total exacta:

$$\oint dT = 0$$

La temperatura se puede expresar en función de otras variables (p,v), por lo que:

$$T = T\ (p, v) \quad ; \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = M\ dp + N\ dv$$

Al ser la ecuación diferencial de la temperatura una diferencial total exacta, se cumple el Teorema de Schwartz, que dice que tienen que ser iguales las segundas derivadas parciales cruzadas, es decir:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_v \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial p\ \partial v}\right)_{v,p} = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial v\ \partial p}\right)_{p,v}$$

lo que equivale a considerar que la temperatura es una función de estado.

I.2.- ECUACIONES DE ESTADO

El segundo postulado conduce a la existencia de las ecuaciones de estado del sistema, tanto energéticas como térmicas, es decir, a ecuaciones que relacionan la temperatura con los parámetros externos a_i, y con un parámetro de equilibrio interno cualquiera b_j, que puede ser de tipo energético o una fuerza generalizada.

a) Si al parámetro interno b_j se le denomina energía interna U, la ecuación de estado energética T = T(U,v) viene en la forma:

$$U = b_j = f\ (a_i, T) = U\ (a_i, T) = ... = U\ (v, T)$$

deduciéndose a partir de ella magnitudes termodinámicas energéticas, como los calores específicos.

b) Si el parámetro interno b_j representa una fuerza generalizada A_i conjugada con el parámetro externo a_i, la ecuación de estado térmica, T = T (p, v) ó p = p (u, T), viene dada por:

$$A_i = A_i (a_1, a_2, a_3, ..., T)$$

y de ella se puede evaluar la temperatura del sistema. Las fuerzas generalizadas A_i son magnitudes físicas que actúan en el sistema como parámetros internos, y que van asociados a parámetros externos, destacando los siguientes:

- El número total de ecuaciones de estado térmicas y energéticas viene determinado por el número de grados de libertad independientes que caracterizan el estado del sistema. Las ecuaciones de estado se obtienen experimentalmente, y se deducen de la Mecánica Estadística y de la Teoría Cinética de Gases.

Tabla I.1.- Parámetros, fuerzas generalizadas y ecuaciones de estado térmicas

Parámetro externo (a)	*Fuerza generalizada (A)*	*Ecuación de estado térmica*
Volumen V	*Presión p*	*p = p(v,T)*
Longitud L	*Fuerza elástica F*	*F = F(L,T)*
Tensión superficial σ	*Superficie S*	*S = S(σ,T)*
Carga eléctrica e	*Fuerza electromotriz Fe*	*Fe = F(e,T)*
Imantación B	*Intensidad de campo J*	*J = J(B,T)*

- Los sistemas termodinámicos ideales están sometidos a la acción de una sola fuerza generalizada, y en consecuencia su comportamiento frente a los medios exteriores está caracterizado por un solo parámetro externo a_i; dicho de otra forma, los sistemas ideales tienen dos grados de libertad.

- La ecuación de estado térmica de estos sistemas ideales viene dada por: $\begin{cases} p = p\ (v, T) \\ f(p, v, T) = 0 \end{cases}$, y la ecuación de estado energética por *U = U(v,T)*

I.3.- SUPERFICIE DE ESTADO

Las coordenadas de un punto de la superficie (p,v,T) representan los valores que tendrían la presión, el volumen específico y la temperatura cuando la sustancia estuviera en equilibrio. En las superficies (p,v,T) de una sola fase, el estado queda definido por dos cualesquiera de las propiedades presión, volumen específico y temperatura, puesto que todas ellas son independientes cuando sólo hay una fase presente.

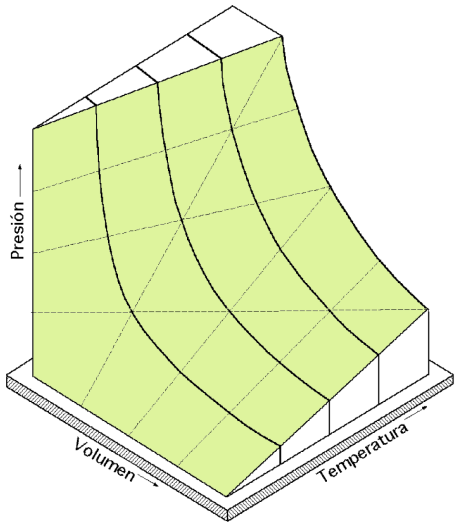


Fig I.1.- Superficie (p,V,T) de un gas perfecto

Por lo tanto, en el estado de equilibrio termodinámico se tiene una función de la forma $f(p, v, T) = 0$, que se conoce como superficie de estado, Fig I.1. Fuera de esta superficie de estado no se puede dar el equilibrio termodinámico, aunque en ciertas condiciones puede tender a él.

Diferenciando la ecuación, $f(p, v, T) = 0$, se obtiene:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$$

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

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp$$

que es un conjunto de 3 ecuaciones diferenciales, con 6 derivadas parciales.

La relación entre las derivadas parciales se obtiene, por ejemplo, sustituyendo dv en dp:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left\{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT\right\} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$$

$$\left\{1 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right\} dp = \left\{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right\} dT$$

Sustituyendo dT en dv se obtiene:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left\{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp\right\} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left\{1 - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right\} dv = \left\{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right\} dp$$

y sustituyendo dp en dT:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left\{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT\right\} + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv$$

$$\{1 - (\frac{\partial T}{\partial p})_v (\frac{\partial p}{\partial T})_v\}\, dT = \{(\frac{\partial T}{\partial p})_v (\frac{\partial p}{\partial v})_T + (\frac{\partial T}{\partial v})_p\}\, dv$$

Las isotermas se definen como aquellas transformaciones en las que: $T = Cte \Rightarrow dT = 0$:

$$1 - (\frac{\partial p}{\partial v})_T (\frac{\partial v}{\partial p})_T = 0 \quad \Rightarrow \quad (\frac{\partial p}{\partial v})_T = \frac{1}{(\frac{\partial v}{\partial p})_T}$$

En la misma forma, para las isócoras o transformaciones que se realizan a $v = Cte$, o las isobaras a $p = Cte$, se tiene, respectivamente:

$$(\frac{\partial T}{\partial p})_v = \frac{1}{(\frac{\partial p}{\partial T})_v} \quad ; \quad (\frac{\partial v}{\partial T})_p = \frac{1}{(\frac{\partial T}{\partial v})_p}$$

Asimismo, para cualquiera de las transformaciones anteriores se puede poner:

$$(\frac{\partial v}{\partial T})_p (\frac{\partial T}{\partial p})_v + (\frac{\partial v}{\partial p})_T = 0 \quad ; \quad (\frac{\partial v}{\partial T})_p (\frac{\partial T}{\partial p})_v = \frac{-1}{(\frac{\partial p}{\partial v})_T} \Rightarrow (\frac{\partial v}{\partial T})_p (\frac{\partial T}{\partial p})_v (\frac{\partial p}{\partial v})_T = -1$$

que es otra relación entre las derivadas parciales.

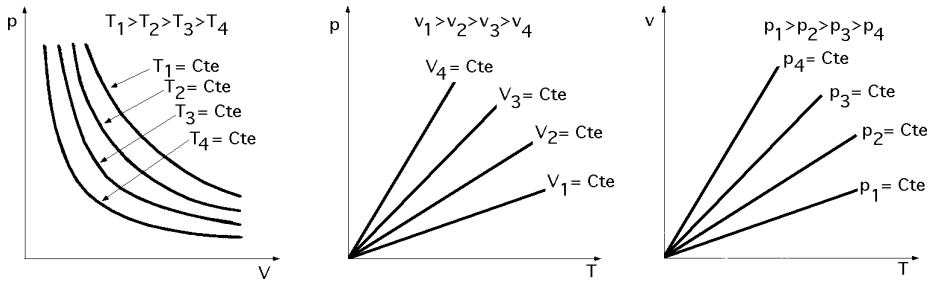


Fig I.2.- Diagramas planos de un gas perfecto

En total se tienen 6 derivadas parciales y 4 relaciones entre ellas, por lo que habrá dos arbitrarias, a las que, dando un valor constante prefijado de antemano, podremos resolver el sistema.

A veces sucede que se conocen las derivadas parciales pero no la función; ésta se obtiene por integración, siendo más o menos complicada su obtención; la integración se convierte en una suma si las diferenciales son exactas, es decir, si cumplen el Teorema de Schwartz; entonces, la función depende sólo de los estados inicial y final de la transformación, pero no del camino recorrido.

La superficie de estado se puede representar en un sistema tridimensional, y se puede definir una transformación reversible (cuasiestática), como aquella que se realiza sobre la superficie, es decir, todos los puntos de la transformación están en condiciones de equilibrio termodinámico.

Las transformaciones irreversibles no están contenidas en la superficie de estado; para cualquiera de ellas se puede definir un tiempo de relajación τ, que es el tiempo que tardaría en volver a una

posiciónωde equilibrio, viniendo definida la velocidad de relajación por $\Delta a/t$ mientras que la velocidad de la transformación viene dada por da/dt que para procesos cuasiestáticos es mucho más pequeña que la de relajación, es decir:

$$\frac{da}{dt} << \frac{\Delta a}{\tau} \quad \Rightarrow \quad dt >> \tau$$

mientras que para procesos no estáticos: $\frac{da}{dt} > \frac{\Delta a}{\tau} \quad \Rightarrow \quad dt < \tau$

Coeficientes de dilatación, piezotérmico y compresibilidad.- Si partimos de $v = f(p,T)$, diferenciándola, se obtiene:

$$dv = (\frac{\partial v}{\partial p})_T \, dp + (\frac{\partial v}{\partial T})_p \, dT$$

Dividiéndola por v queda en la forma:

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{v} (\frac{\partial v}{\partial p})_T \, dp + \frac{1}{v} (\frac{\partial v}{\partial T})_p \, dT = - k \, dp + \alpha \, dT$$

en la que se han definido el coeficiente de: $\begin{cases} \text{- dilatación: } \alpha = \frac{1}{v} (\frac{\partial v}{\partial T})_p = (\frac{\partial (\ln v)}{\partial T})_p \\ \text{- compresibilidad: } k = - \frac{1}{v} (\frac{\partial v}{\partial p})_T = - (\frac{\partial (\ln v)}{\partial p})_T \end{cases}$

siendo k la variación relativa del volumen de un cuerpo a $T = Cte$, respecto a la presión a que se encuentra en ese instante.

El *coeficiente piezotérmico* β se define en la forma: $\beta = \frac{1}{p} (\frac{\partial p}{\partial T})_v = (\frac{\partial (\ln p)}{\partial T})_v$

En los sólidos, el coeficiente α disminuye con la temperatura, y para, $T = 0°K$, $\alpha = 0$, (Tercer Principio). El coeficiente k disminuye con T, pero para $T = 0°K$, resulta que $k \neq 0$, lo cual supone que a estas temperaturas, los sólidos se hacen más rígidos y menos compresibles.

Sustituyendo los valores de α, k y β, anteriormente encontrados, en la ecuación:

$$(\frac{\partial v}{\partial T})_p (\frac{\partial T}{\partial p})_v (\frac{\partial p}{\partial v})_T = -1$$

se obtiene una relación entre ellos de la forma, $\alpha = \beta \, p \, k$; sustituyéndolos en:

$$dv = (\frac{\partial v}{\partial p})_T \, dp + (\frac{\partial v}{\partial T})_p \, dT = - v \, k \, dp + \alpha \, v \, dT \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} dp = - \frac{dv}{v \, k} + p \, \beta \, dT \\ dT = \frac{dv}{\alpha \, v} + \frac{dp}{\beta \, p} \end{cases}$$

permiten determinar, por ejemplo, variaciones del volumen específico que tienen lugar cuando una

sustancia experimenta variaciones diferenciales de presión y temperatura, o viceversa.

I.4.- ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS PERFECTO

El gas perfecto constituye el sistema termodinámico más sencillo que se pueda imaginar, ya que en él, toda su energía interna $U = E_{cin} + E_{pot}$ es de tipo cinético, es decir:

$$E_{pot\ interna} = 0 \quad ; \quad U = E_{cin}$$

Las moléculas que constituyen el gas se supone no tienen volumen (molecular) alguno, siendo asimilables a meros puntos materiales en el interior del volumen V ocupado por el sistema, y delimitado por las paredes del recipiente que le contiene. Para la determinación de la ecuación de estado térmica de un gas perfecto, vamos a suponer hacemos mediciones de la presión p y del volumen v de cada uno de los n moles del mismo, mantenido a una temperatura cualquiera T, representando el producto $(p\,v)$ en función de p en un sistema cartesiano.

El valor del volumen molar viene dado por $v = \dfrac{V}{n}$

En general para un gas cualquiera la relación entre $(p\ v)$ y p se puede expresar mediante una serie de potencias (o desarrollo del virial), en la forma:

$$p\,v = A\,(1 + B'\,p + C'\,p^2 + D'\,p^3 + \ldots) = A\,(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \ldots)$$

en la que A, B', C', D'.. .B, C, D... son los denominados coeficientes del virial, que dependen de la naturaleza del gas estudiado. Cuanto mayor sea el intervalo de presiones, mayor será el número de términos en el desarrollo del virial.

Ensayando diversos gases, se observa que cuando la presión se aproxima a 0, el producto $(p\,v)$ de todos ellos tiende hacia el mismo valor para una determinada temperatura, Fig I.3. De aquí se deduce que, el primer coeficiente del virial A, es independiente de la naturaleza del gas, y depende sólo de la temperatura, es decir:

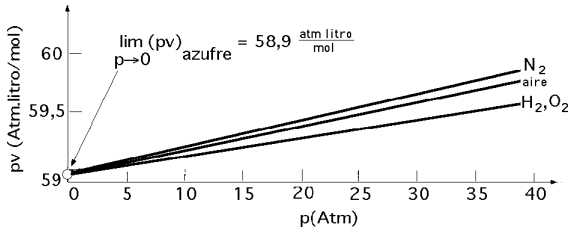
$$\lim_{p \to 0} (p\ v) = A\,(T)$$

A continuación se proponen cuatro gases que se encuentran:

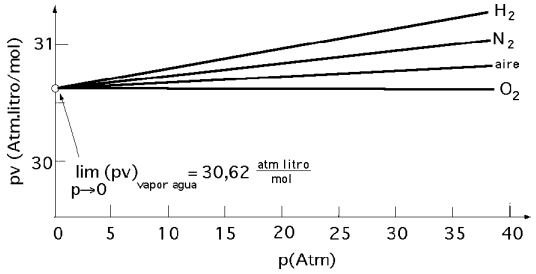
- *A la temperatura de ebullición del azufre*
- *A la temperatura de ebullición del agua*
- *En el punto triple del agua*
- *A la temperatura de solidificación del CO_2, obteniéndose para $p \to 0$, lo siguiente:*

$$\lim_{p \to 0} (p\ v)_{azufre} = 58{,}9\ \frac{atm\ litro}{mol} \qquad \lim_{p \to 0} (p\ v)_{vapor\ agua} = 30{,}621\ \frac{atm\ litro}{mol}$$

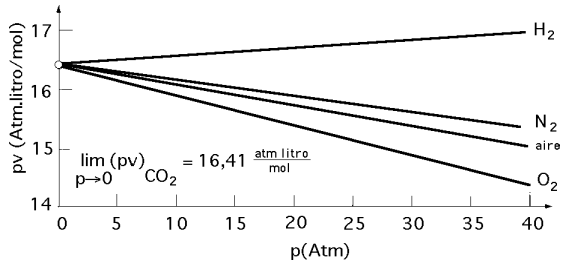
$$\lim_{p \to 0} (p\,v)_3 = 22{,}4\ \frac{atm\ litro}{mol} \qquad \lim_{p \to 0} (p\,v)_{CO_2} = 16{,}4\ \frac{atm\ litro}{mol}$$



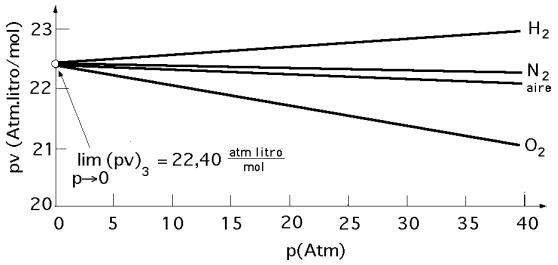
Temperatura de ebullición del azufre



Temperatura de ebullición del agua



Temperatura de solidificación del CO_2



Temperatura del punto triple del agua

Fig I.3.- Diversos valores del producto pv en el límite de las bajas presiones

De la definición de temperatura a volumen constante, se obtiene:

$$\frac{T}{T_3} = \lim_{p \to 0} \left(\frac{p}{p_3}\right) = \lim_{p \to 0} \left(\frac{p\,v}{p_3\,v}\right) = \lim_{p \to 0} \frac{p\,v}{(p\,v)_3}$$, *siendo T_3 la temperatura del punto triple*

En consecuencia:

$$\lim_{p \to 0} (p\,v) = \frac{\lim_{p \to 0} (p\,v)_3}{T_3}\,T = R\,T = \left| A_3 = \lim_{p \to 0} (p\,v)_3 = 22{,}4\,\frac{atm\ litro}{mol} \right| =$$

$$= \frac{22{,}4\ \frac{atm\ litro}{mol}}{273{,}16^{o}K}\,T = 0{,}082\ T\ \frac{atm\ litro}{mol} \quad \Rightarrow \quad R = 0{,}082\ \frac{atm\ litro}{^{o}K\ mol}$$

El valor de R en otras unidades es: $R = 8{,}317.10^7\ \frac{ergios}{^{o}K\ mol} = 8{,}317\ \frac{Joules}{^{o}K\ mol} = 1{,}987\ \frac{Kcal}{^{o}K\ mol}$

La ecuación de estado térmica de un gas en el límite de las bajas presiones, se obtiene sustituyendo el volumen molar *v,* por $\frac{V}{n}$, en la forma:

$$\lim_{p \to 0} (p\,v) = n\,R\,T \quad ; \quad p\,V = n\,R\,T$$

I.5.- EXPRESIONES MATEMÁTICAS QUE DEFINEN UN GAS PERFECTO

El gas perfecto se puede definir también como aquel gas cuyas propiedades, aunque no se corresponden a las de ningún gas real existente, sean aproximadamente las de un gas real a bajas

presiones.

Por definición, un gas perfecto debe reunir la condición: $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$

La ***ecuación de estado energética*** de un gas perfecto es:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left| \begin{array}{l} p\,v = R\,T \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{R\,T}{v^2} = -\frac{p}{v} \neq 0 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \end{array} \right| = 0$$

Teniendo en cuenta que: $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$ y $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$, se deduce que $U = f(T)$, es decir, la energía interna de un gas perfecto depende sólo de la temperatura.

El que un gas real pueda ser tratado como un gas perfecto depende del error admisible en un cálculo dado; para presiones inferiores a dos atmósferas un gas se puede considerar como perfecto sin introducir un error superior a unas pocas unidades por ciento.

Aún en el caso de un vapor saturado en equilibrio con su líquido se puede utilizar la ecuación de los gases perfectos con un pequeño error, para presiones de vapor bajas.

De la ecuación de estado energética, $U = U(v, T)$, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_T = -1 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U = \frac{-1}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v}$$

y como el calor específico a volumen constante es: $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U$ que es la variación de la energía interna con el volumen, a temperatura constante.

Asimismo se puede poner:

$$U = U(p,v) \quad \Rightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p dv = \left\{ v = v(p,T) \quad \Rightarrow \quad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \right\} =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \right\} = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right\} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$$

que identificada con:

$$U = U(p,T) \quad \Rightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT$$

permite obtener:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$ *(variación de la energía interna con la presión, a temperatura constante)*

Tabla I.2.- Masa molecular, constante R y densidad de algunos gases

Gas	*Masa molecular*	$R = \frac{8,1343}{M} \ \frac{kJ}{kg^{o}K}$	*Peso específico* kg/m^3
Aire (sin CO_2 *)*	*28,964*	*286,9*	*1,293*
Amoníaco	*17,031*	*488,1*	*0,7714*
Anhidrido carbónico	*44*	*188,8*	*1,978*
Argón	*39,944*	*208,3*	*1,784*
Etileno	*28,031*	*296,8*	*1,2605*
Hidrógeno	*2,0156*	*4,127*	*0,0899*
Helio	*4,002*	*2,08*	*0,1785*
Metano	*16,031*	*518,8*	*0,7168*
Nitrógeno	*28,016*	*2968*	*1,2505*
Monóxido de carbono	*28*	*297*	*1,25*
Oxígeno	*32*	*259,9*	*1,429*

I.6.- RELACIÓN ENTRE LAS UNIDADES DE MASA Y MOL

Si se considera una mezcla de gases ideales compuesta por los constituyentes *a, b, c...*, la masa total *m* tiene que ser igual a la suma de las masas de los componentes: $m = m_a + m_b + m_c$, y el número de moles *n* presentes en la mezcla es:

$$n = n_a + n_b + n_c$$

La fracción molar de los constituyentes *x* viene definida por:

$$x_a = \frac{n_a}{n} \quad ; \quad x_b = \frac{n_b}{n} \quad ; \quad x_c = \frac{n_c}{n} \quad \Rightarrow \quad x_a + x_b + x_c = 1$$

La relación que existe entre la masa y el mol es $m = n\,M$, siendo *M* el peso molecular, por lo que el valor de *m* queda en la forma:

$$m = m_a + m_b + m_c \quad ; \quad n\,M = n_a\,M_a + n_b\,M_b + n_c\,M_c = \sum \ n_i\,M_i$$

y la masa *M* de la mezcla de gases como:

$$M = \frac{n_a}{n}\,M_a + \frac{n_b}{n}\,M_b + \frac{n_c}{n}\,M_c = \sum \ \frac{n_i}{n}\,M_i = x_a\,M_a + x_b\,M_b + x_c\,M_c$$

Cuando la masa viene dada en *moles*, se puede utilizar para todos los gases la constante universal, $R_0 = 848 \ \frac{Kgm}{Kmol^{o}K}$

Si la masa viene dada en *kg* hay que utilizar, $R = \frac{R_0}{M} = \frac{848}{M}$ que es distinta para cada gas

En la mezcla de gases ideales cada constituyente ocupa el volumen total *V* y su temperatura es la de la mezcla, mientras que la presión que ejerce es tan solo una fracción de la presión total. El principio fundamental de los gases ideales que constituyen la mezcla es que ninguno de los presentes se ve afectado por la presencia de los demás; en consecuencia, *la presión total de una mezcla isotérmica de varios gases* es:

$$p\,V = \sum p_i\;V_i \quad ; \quad p = \frac{\sum p_i\;V_i}{V} = \frac{p_a\;V_a}{V} + \frac{p_b\;V_b}{V} + \frac{p_c\;V_c}{V} + \ldots$$

y cuando cada gas ocupe el volumen V, será:

$$p = p_a + p_b + p_c$$

que es la Ley de Dalton de las presiones parciales

Aplicándola a la mezcla y a cada uno de los constituyentes i, se obtiene:

$$p_i\;V_i = n_i\;R_0\;T_i \quad ; \quad p\,V = n\,R_0\;T \quad ; \quad \frac{p_i\;V_i}{p\,V} = \frac{n_i\;R_0\;T_i}{n\,R_0\;T} = \frac{n_i\;T_i}{n\,T}$$

$$V = V_i \;\;,\;\; T = T_i \quad \Rightarrow \quad \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad ; \quad p_i = p\,x_i$$

que dice: *la presión parcial y la fracción molar de cada constituyente son proporcionales*

Si se supone que el volumen ocupado por la mezcla se divide mediante tabiques imaginarios en otros volúmenes más pequeños, en cada uno de los cuales se encuentra uno de los constituyentes que forman la mezcla, la presión ejercida por cada uno de ellos, y la temperatura a que se encuentran son las mismas que las de la mezcla, aunque ocupan únicamente una fracción del volumen total, llamado volumen parcial; al igual que antes se tiene:

$$n = n_a + n_b + n_c \quad \Rightarrow \quad \frac{p\,V}{R_0\;T} = \frac{p_a\;V_a}{R_0\;T_a} + \frac{p_b\;V_b}{R_0\;T_b} + \frac{p_c\;V_c}{R_0\;T_c} \quad ; \quad \frac{p\,V}{T} = \sum\;\frac{p_i\;V_i}{T_i}$$

y al ser, en este caso $\begin{cases} p = p_a = p_b = p_c \\ T = T_a = T_b = T_c \end{cases} \quad \Rightarrow \quad V = V_a + V_b + V_c$

que es la Ley de Amagat, o de Leduc, que dice: *el volumen de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de los volúmenes parciales que ocuparían cada uno de los gases constituyentes a una presión y temperatura igual a la de la mezcla*

El volumen parcial, al igual que la presión parcial, es proporcional a la fracción molar:

$$\frac{p_i\;V_i}{p\,V} = \frac{n_i\;R_0\;T_i}{n\,R_0\;T} = \frac{n_i\;T_i}{n\,T}$$

$$p = p_i \;\;,\;\; T = T_i \quad \Rightarrow \quad \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad ; \quad V_i = p\,V_i$$

que dice: *los volúmenes específicos molares de la mezcla y de los constituyentes son iguales.*