

SUSTANCIAS PURAS

9.1. ENTALPIA

Se han establecido los principios de la termodinámica y se han desarrollado sus consecuencias de un modo lo bastante general como para poder ser aplicados a sistemas de cualquier número de coordenadas. Cuando existen tres o más coordenadas independientes, se habla de superficies isotérmicas y de superficies isoentrópicas (adiabáticas reversibles). Si, como sucede a menudo, existen sólo dos coordenadas independientes, dichas superficies se reducen a simples curvas planas. El sistema más importante de dos coordenadas independientes es el sistema hidrostático, constituido por una sola sustancia pura de masa constante. Una vez desarrolladas las ecuaciones termodinámicas para este sistema, veremos lo sencillo que resulta escribir ecuaciones similares para otro cualquier sistema de dos coordenadas.

Al estudiar algunas de las propiedades de los gases en el Capítulo 4, aparecía varias veces la suma de U y PV (véanse los Probs. 4.8, 4.9 y 4.11). Por esto resulta muy útil definir una nueva función H , denominada *entalpía*, mediante la relación

$$\boxed{H = U + PV.} \quad (9-1)$$

Para estudiar las propiedades de esta función, consideremos el cambio de entalpía que tiene lugar cuando un sistema experimenta un proceso infi-

nitesimal desde un estado inicial de equilibrio a otro estado final también de equilibrio. Se tiene

$$dH = dU + P dV + V dP;$$

pero

$$dQ = dU + P dV.$$

Por tanto,

$$dH = dQ + V dP. \quad (9-2)$$

Dividiendo ambos miembros por dT , obtenemos

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V \frac{dP}{dT},$$

y, a P constante,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P. \quad (9-3)$$

Dado que

$$dH = dQ + V dP,$$

el cambio de entalpia durante un proceso isobárico es igual al calor transferido. El denominado *calor latente* medido durante una transición de fase a presión constante (por ejemplo, fusión, ebullición, sublimación) es sencillamente la variación de entalpia. Es decir,

$$\left. \begin{aligned} H_f - H_i &= Q, \\ H_f - H_i &= \int_i^f C_P dT. \end{aligned} \right\} \text{(isobárico)} \quad (9-4)$$

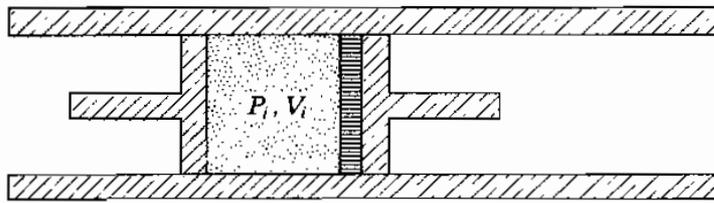
Dado que los procesos isobáricos son mucho más importantes en ingeniería y en química que los procesos isócoros, la entalpia se utiliza mucho en estas ramas de la ciencia.

Si una sustancia pura experimenta un proceso infinitesimal reversible, la Ecuación (9-2) puede escribirse

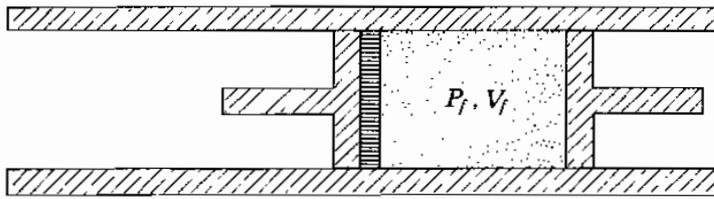
$$dH = T dS + V dP,$$

$$\text{demostrando que } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (9-5)$$

Las relaciones dadas en las Ecuaciones (9-5) sugieren que las propiedades de una sustancia pura podrían mostrarse ventajosamente en un diagrama en el cual H se representaría en función de S y P . Este gráfico tridimensional sería una superficie, y T y V quedarían indicadas en cualquier punto por las dos pendientes que determinan el plano tangente a la superficie en dicho punto.



(i) Estado inicial



(f) Estado final

Figura 9.1. Proceso de estrangulación.

Una de las propiedades más interesantes de la función entalpía está relacionada con el *proceso de estrangulación*. Imaginemos un cilindro aislado térmicamente y equipado con dos pistones no conductores, situados a ambos lados de un tabique poroso, como se indica en la Figura 9.1*i*. El tabique, rayado con líneas horizontales, es un tapón poroso, un paso estrecho o una serie de pequeños orificios. Entre el pistón de la izquierda y el tabique hay un gas a la presión P_i , ocupando un volumen V_i ; y como el pistón del lado derecho está aplicado al tabique, impidiendo el paso de gas, el estado inicial del gas es un estado de equilibrio. Imaginemos ahora que ambos pistones se mueven simultáneamente, de modo que a la izquierda del tabique se mantenga una *presión constante* P_i y una *presión constante inferior* P_f a la derecha. Cuando ha pasado todo el gas a través del tabique poroso, el estado final de equilibrio del sistema viene representado en la Figura 9.1*f*. Tal proceso es un proceso de estrangulación.

Evidentemente, un proceso de estrangulación es irreversible, puesto que el gas en el recorrido desde su estado inicial hasta su estado final, ambos de equilibrio, pasa por estados de desequilibrio. Tales estados de desequilibrio no pueden describirse mediante coordenadas termodinámicas, pero es posible sacar una interesante conclusión acerca de los estados de equilibrio inicial y final. Por aplicación del primer principio al proceso de estrangulación

$$Q = U_f - U_i - W,$$

tenemos

$$Q = 0,$$

y

$$W = -\int_0^{V_f} P_f dV - \int_{V_i}^0 P_i dV.$$

Puesto que ambas presiones permanecen constantes,

$$W = -(P_f V_f - P_i V_i).$$

El valor negativo de esta expresión se conoce en ingeniería como *trabajo de flujo*, ya que representa el trabajo necesario para mantener el paso de gas. En consecuencia,

$$0 = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i,$$

o sea,
$$U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f.$$

Y, finalmente,

$$H_i = H_f \quad (\text{proceso de estrangulación}) \quad (9-6)$$

En un proceso de estrangulación, por tanto, las entalpías inicial y final son iguales. No es correcto decir que la entalpía permanece constante, ya que no puede hablarse de entalpía de un sistema que está pasando por estados de no equilibrio. Al representar en un diagrama un proceso de estrangulación, los estados de equilibrio inicial y final pueden indicarse mediante puntos. Sin embargo, los estados intermedios no pueden representarse.

Mediante una bomba que mantenga una presión elevada constante en un lado del estrechamiento o tabique poroso y una presión inferior constante en el otro lado, como indica la Figura 9.2, se puede conseguir un proceso continuo de estrangulación. Para cada mol del fluido que experimenta el proceso de estrangulación podemos escribir

$$h_i = h_f,$$

donde las letras minúsculas indican *entalpía molar*.

El lector debe comprender con claridad las propiedades de la función entalpía, pues se utilizarán con frecuencia en el resto de la obra. La comparación entre energía interna y entalpía que se incluye en la Tabla 9.1 ayudará a recordar tales propiedades.

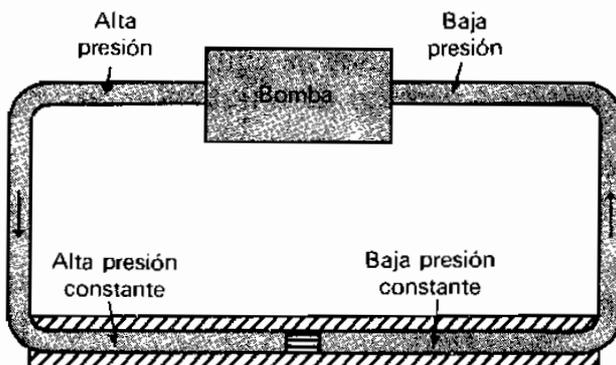


Figura 9.2. Aparato para realizar un proceso continuo de estrangulación.

Tabla 9.1. Comparación de U y H

Energía interna U	Entalpía H
En general $dU = \delta Q - P dV$ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$	En general $dH = \delta Q + V dP$ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$
Proceso isocórico $U_f - U_i = Q$ $U_f - U_i = \int_i^f C_V dT$	Proceso isobárico $H_f - H_i = Q$ $H_f - H_i = \int_i^f C_P dT$
Proceso adiabático $U_f - U_i = - \int_i^f P dV$	Proceso adiabático $H_f - H_i = \int_i^f V dP$
Expansión libre $U_i = U_f$	Proceso de estrangulación $H_i = H_f$
Para un gas ideal $U = \int C_V dT + \text{const.}$	Para un gas ideal $H = \int C_P dT + \text{const.}$
Proceso reversible $dU = T dS - P dV$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	Proceso reversible $dH = T dS + V dP$ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$

9.2. FUNCIONES DE HELMHOLTZ Y DE GIBBS

La función de Helmholtz (llamada a veces *energía libre de Helmholtz*) se define como

$$F = U - TS. \quad (9-7)$$

Para un proceso reversible infinitesimal,

$$dF = dU - T dS - S dT,$$

$$T dS = dU + P dV.$$