



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Cambios en la entalpía de un sistema termodinámico

Apellidos, nombre	Atarés Huerta, Lorena (loathue@tal.upv.es)
Departamento	Departamento de Tecnología de Alimentos
Centro	ETSIAMN (Universidad Politécnica de Valencia)



1 Resumen de las ideas clave

La entalpía (H) de los sistemas termodinámicos es una función de estado y por lo tanto depende del estado en que se encuentra el sistema (presión, volumen y temperatura). En este artículo docente vamos a partir de esta idea para, paso por paso, encontrar las ecuaciones que nos permitan describir esta dependencia, realizando todas las simplificaciones que sea posible hacer a lo largo de la deducción. Finalmente se alcanzarán conclusiones de amplia aplicación en la resolución de problemas básicos de termodinámica.

2 Introducción

En termodinámica se utiliza la palabra "sistema" para designar el objeto de estudio en cada caso. Para describir el estado de un sistema (en otras palabras, para poder decir cómo se encuentra un sistema) se debe conocer el valor de sus funciones de estado: su temperatura (T), presión (P), volumen (V), etc.

La entalpía (H) es una función de estado definida como $U+PV$ (donde U es la energía interna del sistema, P su presión y V su volumen^[1]). La entalpía de un sistema puede variar en función de cambios de temperatura, presión y volumen del sistema.

En este artículo docente vamos a deducir qué factores afectan a la entalpía de los sistemas, y prestaremos especial atención al caso concreto de los gases ideales.

3 Objetivos

Con la redacción del presente artículo docente, se pretende que el alumnado sea capaz de:

- Comprender cómo varía la entalpía de un sistema termodinámico por efecto de las variaciones de las condiciones en que se encuentra.
- Comprender por qué, en el caso concreto de un gas ideal, el efecto de las condiciones se ve simplificado de tal modo que solamente la temperatura tendrá efecto.

4 Desarrollo

La entalpía (H) es una función de estado. Como tal, depende del estado en que se encuentra el sistema, y es independiente del camino recorrido hasta llegar a ese estado. Por ese motivo, se puede afirmar que la entalpía de un sistema es función de su presión, temperatura y volumen, de tal modo que conociendo el valor de estas tres propiedades, el valor de H quedaría determinado.

En realidad, la idea anterior se podría simplificar, puesto que las propiedades P, T y V se relacionan entre sí a través de las ecuaciones de estado (en el caso de los gases ideales, esa ecuación es $PV=nRT$). Por lo tanto, una vez conocidas T y P, se podría determinar el valor de V. Por ese motivo, se puede afirmar que H no depende de las tres propiedades sino solamente de T y P.



Habiendo aceptado que H depende de T y P, se puede escribir esta ecuación:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (\text{ec 1})$$

En la que el primer sumando expresa la dependencia de H con la T, y el segundo la dependencia de H con la P.

¿Cómo varía H con la T cuando la P se mantiene constante?

Pensemos ahora en que tuviera lugar un proceso a P constante. Cumpliéndose esa condición, la ecuación 1 quedaría simplificada, puesto que el segundo sumando sería nulo. Se obtendría así la ecuación 2.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \quad (\text{ec 2})$$

Por otro lado, también se cumplen las siguientes equivalencias:

$$dH = dq_P = mc_P dT = C_P dT \quad (\text{ec 3})$$

Donde q_p es el calor intercambiado a P constante, c_p es el calor específico a presión constante y C_p es la capacidad calorífica a presión constante.

Al comparar las ecuaciones 2 y 3, se puede concluir que la variación de H con T a P constante equivale a C_p . Por lo tanto, la ecuación 1 podría escribirse así:

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (\text{ec 4})$$

¿Cómo varía H con la P cuando la T se mantiene constante?

Para hallar cómo varía H con P a T constante (o lo que es lo mismo: la derivada parcial que aparece en el segundo sumando en las ecuaciones 1 y 4) vamos a definir el denominado coeficiente de Joule-Thomson.

El coeficiente de Joule-Thomson se define como la variación de T con P a H constante (ecuación 5).

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (\text{ec 5})$$

Para poder determinar el valor de μ_{JT} , sería entonces necesario diseñar un experimento en el que se midiera la temperatura del sistema mientras que su presión varía a H constante. Por este motivo, el experimento de Joule-Thomson

consiste en la medida de la variación de T que experimenta un gas al cambiar de presión a entalpía constante (proceso irreversible).

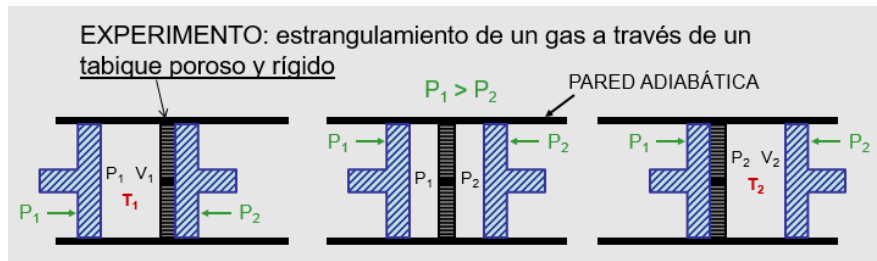


Figura 1: experimento de Joule-Thomson [2]

Al inicio del experimento, el gas estaría contenido a la izquierda del tabique poroso. Al someterse a una presión P_1 , superior a la presión P_2 , el gas pasa al otro lado del tabique. Como se demuestra en la figura 2, este proceso ocurre a entalpía constante.

$$\begin{aligned}
 w_i &= -P_1(0 - V_1) = P_1V_1 & \Delta U &= q + w = 0 + w_i + w_d \\
 w_d &= -P_2(V_2 - 0) = -P_2V_2 & U_2 - U_1 &= p_1V_1 - p_2V_2 \\
 & & U_2 + p_2V_2 &= U_1 + p_1V_1 \\
 & & \Delta H &= 0
 \end{aligned}$$

Es un proceso a H constante (isoentálpico)

Figura 2: Deducción para demostrar que el experimento de Joule-thomson es un proceso isoentálpico (w_i : trabajo a la izquierda del tabique; w_d : trabajo a la derecha del tabique)

En el caso concreto de los gases ideales, el cambio de presión a H constante no conlleva ningún cambio en la temperatura, por lo que **el coeficiente de Joule-Thomson de los gases ideales es 0** [3].

Una vez definido el coeficiente de Joule-Thomson, se puede determinar el valor de la segunda derivada parcial de la ecuación 1 (figura 3).

$$\begin{aligned}
 \text{Coef. Joule-Thomson} & \quad 0 = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \\
 \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H & \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_p \mu_{JT} \\
 & \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H
 \end{aligned}$$

Figura 3: obtención de la variación de H con el P a T constante a partir de μ_{JT}



De este modo se concluye que la variación de H con la P cuando T se mantiene constante equivale a $-C_p \mu_{JT}$.

¿Cómo queda simplificada la ecuación inicial?

Una vez hallado el valor de las dos derivadas parciales de la ecuación 1, esta quedaría así:

$$dH = C_p dT - C_p \mu_{JT} dP \quad (\text{ec } 6)$$

Ahora bien, en el caso concreto de que el sistema bajo estudio fuera un gas ideal, y puesto que en ese caso el coeficiente de Joule-Thomson es nulo, la ecuación 6 quedaría aún más simplificada (ecuación 7):

$$dH = C_p dT \quad (\text{ec } 7)$$

¿Qué conclusiones se pueden extraer de esta deducción?

De esta deducción se pueden extraer estas **conclusiones** importantes:

1. En el caso de los gases ideales, H depende **exclusivamente** de la temperatura.
2. De lo anterior se deduce que un gas ideal que sufra un proceso isotérmico no experimentará **ninguna variación** en su entalpía ($\Delta H=0$)
3. En los casos en que ΔH no es nula, se puede calcular **integrando** la ecuación 7

5 Cierre

Con este artículo docente, hemos demostrado que en el caso de los gases ideales, H depende exclusivamente de la temperatura. Aunque estos conceptos abstractos requieren de un gran esfuerzo por parte del alumnado, se ha realizado la demostración paso por paso para favorecer la comprensión.

6 Bibliografía

- [1] TERMODINÁMICA QUÍMICA. Rodríguez, J.A., Ruiz, J.J., Urieta, J.S. Ed. Síntesis.1999
- [2] FISICOQUÍMICA. Levine, I. N. McGraw-Hill. 1991
- [3] FISICOQUÍMICA. Metz, C.R. Ed. McGraw-Hill. Interamericana. 1991