

Tabla 3.2 Relaciones Termodinámicas

Estas relaciones se utilizan cuando se desea expresar derivadas parciales de primer orden de las ocho propiedades fundamentales P, V, T, U, S, H, A y G, en términos de $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial V/\partial P)_T$ y C_p . Ejemplo: supongamos que se desea expresar la derivada parcial $(\partial H/\partial P)_S$ en términos de P, V y T. La derivada parcial la expresaremos como el diferencial de entalpía a entropía constante entre el diferencial de la presión, también a entropía constante, $\partial H_S/\partial P_S$ y de la tabla estos diferenciales son iguales a: $\partial H_S = -VC_p/T$ y $\partial P_S = -C_p/T$. Al dividir, obtenemos finalmente, $(\partial H/\partial P)_S = V$. Muchas de las relaciones obtenidas utilizando esta tabla, hay que elaborarlas un poco más para obtener una relación que nos pueda ser útil. Por ejemplo, cuando se desea emplear una ecuación explícita en P, tales como las ecuaciones cúbicas ó el modelo de Lee&Kesler, conviene expresar la entalpía en función de T y V como variables independientes y surge la necesidad de obtener $(\partial H/\partial V)_T$. Demuestre que $(\partial H/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V + V(\partial P/\partial V)_T$ utilizando las relaciones de ésta tabla.

C o n s t a n t e

	T	P	V	S
∂T	0	1	$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
∂P	-1	0	$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$-\frac{C_p}{T}$
∂V	$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	0	$-\left(\frac{1}{T}\right) \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \right]$
∂S	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$\frac{C_p}{T}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \right]$	0
∂U	$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$	$-\left(\frac{P}{T}\right) \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \right]$
∂H	$-V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	C_p	$C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 - V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$-\frac{VC_p}{T}$
∂A	$P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$-S - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$-S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{1}{T}\right) \left[PC_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + PT \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 + TS \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]$
∂G	-V	-S	$-V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$-\left(\frac{1}{T}\right) \left[C_p V - TS \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]$

Nota: V, U, S, H, A, G y C_p son propiedades específicas

Tabla 3.2 Cont....

	C o n s t a n t e			
	U	H	A	G
∂T	$-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$	$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	$-P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$	V
∂P	$-C_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	$-C_p$	$S + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	S
∂V	$-C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2$	$-C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 + V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	$S \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$	$V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + S \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$
∂S	$\left(-\frac{P}{T} \right) \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \right]$	$\frac{V_p C_p}{T}$	$\left(-\frac{1}{T} \right) \left[P C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + P T + T S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$	$\left(\frac{1}{T} \right) \left[C_p V - T S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$
∂U	0	$V \left[C_p P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] + \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \right]$	$-P \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \right] - S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$	$V \left[C_p V - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$
∂H	$-V \left[C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - P \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \right]$	0	$\left[S + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] * \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$	$V C_p + V S - T S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
∂A	$P \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \right] + S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$	$- \left[S + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] * \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$	0	$-S \left[V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + P V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$
∂G	$-V \left[C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] + S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$	$-V C_p - V S + T S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	$S \left[V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] + P V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	0