

MIGUEL KATZ



**CALOR Y
TERMODINÁMICA
QUÍMICA**



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

CALOR Y TERMODINÁMICA QUÍMICA

MIGUEL KATZ

CALOR Y TERMODINÁMICA QUÍMICA



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

BUENOS AIRES

2017

Katz, Miguel
Calor y Termodinámica química
1a ed . - Buenos Aires : Asociación Química Argentina, 2017.
Sánchez de Bustamante 1749 C1425DUI
Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.
Tel-Fax (14 11) 4822 4886
Libro digital, PDF
Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-46579-2-3
1.Propiedad. Química.I. Título
CDD 540
Libro de edición electrónica
Hecho en la República Argentina
Hecho el depósito de la Ley 11.723
Derechos reservados

Agradecimientos:
*A la Asociación Química Argentina en las personas de
su Presidente, Dra. Alicia Fernández Cirelli,
su Vicepresidente Dra. Noemí Valsöe de Reca y de
su Responsable de la División de Educación, Dra. Lydia Galagovsky*

A la memoria de mi padre, quien despertó mi afecto por la ciencia.

PRÓLOGO

El Dr. Miguel Katz ha escrito un hermoso libro de Química Física sobre Termodinámica, cuya lectura se disfruta pues está hecho no solo sobre la base de conocimientos amplios y rigurosos, sino también con el amor de un gran docente por transmitir generosamente esos conocimientos. El Dr. Miguel Katz presenta una enorme trayectoria docente y es posiblemente una de las personas con mayores conocimientos en nuestro país sobre historia de la Química y sobre el establecimiento de relaciones epistemológicas con los conceptos centrales de la Química actual. El Dr. Katz ha dedicado su vida profesional a enseñar, divulgar y transmitir sus conocimientos, de una manera intensa y con una generosidad poco usual en nuestro medio, como lo atestigua la presente obra.

El libro tiene rasgos claramente distintivos. En primer lugar, dedica varios capítulos a la presentación de conceptos esenciales, necesarios de esclarecer antes de presentar los Principios de la Termodinámica. Este no es un tema obvio: muchos libros de Termodinámica comienzan con la presentación directa y sin más de los Principios, cuando está claro que la enunciación de los mismos requiere que el lector comprenda aspectos esenciales a los cuales dichos Principios refieren. El autor es conciente y explicita el hecho de que no podemos enunciar dichos Principios sin haber dado una primera discusión sobre los conceptos de temperatura, energía, calor, procesos, estados y transformaciones. La enseñanza de la Termodinámica plantea el desafío de que idealmente sería necesario intentar explicitar dichos conceptos antes de introducir los Principios, pero al mismo tiempo la presentación rigurosa de algunos de esos conceptos se alcanza luego de la presentación y comprensión de los Principios. Katz explicita esta problemática a lo largo de todos los capítulos ¡y logra que el lector lo agradezca! Pues creo que muchas veces los lectores nos solemos quedar con un gusto amargo cuando los libros de texto presentan conceptos “difíciles” de una manera que nos intentan convencer de que son “fáciles”. Cuando en realidad, basta con un poco de experiencia en aprender y enseñar, para que sea claro que nada es “fácil”, sino que detrás de cada concepto, teoría, modelo, hay construcciones que no son obvias. En ese sentido, Katz le explicita al lector cuáles son las dificultades que hay por debajo de la primera superficie de abordaje, trae de lo profundo dichas complejidades y las manifiesta con claridad. De esta manera, el estudiante puede adquirir los conocimientos, empezar a “operar” con ellos para resolver problemas, y al mismo tiempo, tener una visión que estimula el pensamiento crítico.

A continuación el autor desarrolla los fundamentos del Primer, Segundo y Tercer Principio de la Termodinámica. Intercalados con ellos, en los capítulos siguientes, sus aplicaciones en termoquímica, procesos crioscópicos, equilibrios de cambio de fase, equilibrio químico. Finalmente, dedica un extenso capítulo a la presentación de la Termodinámica Estadística, su conexión con la Termodinámica Clásica, sus alcances y aplicaciones. El libro es, por lo tanto, de total utilidad para estudiantes de varias carreras terciarias: licenciaturas en química y física, ingeniería, profesorado universitario etc.

Por otra parte es claro que a lo largo de toda la obra los conceptos se desarrollan de una manera que su origen, la génesis de los mismos, está totalmente imbricada con la presentación de los mismos. Este hecho es obviamente deliberado en el autor, y a mí entender, cumple varios objetivos en forma simultánea. Primeramente, hace notar al lector que los conceptos termodinámicos se fueron desarrollando paulatinamente a lo largo de décadas o siglos. Y esto no se puede limitar a explicitar el hecho obvio de que la química no nació ayer, sino que existe una comunidad científica que a lo largo de siglos buscó, y busca, entender y generar nuevos conceptos. O sea, el “entendimiento” es algo que va cambiando continuamente, a partir de cuestionar la interpretación de los resultados experimentales y de los enunciados teóricos. En segundo lugar, la presentación que hace el Dr. Katz refiere constantemente a la continua interrelación entre teoría y experimentación, lo cual nos enseña un “programa” a seguir, y es el hecho de que no hay teoría sin experimentación, ni experimentación sin teoría. Por ejemplo, cuando presenta las ecuaciones de estado para “gases no ideales”, hace referencia al contexto histórico en que fue necesario estudiar las condiciones para licuar gases, debido a la notable importancia tecnológica de dichos procesos. Esta importancia la constatamos diariamente cuando, por ejemplo, vemos en la calle camiones con tanques de gases licuados para hospitales y clínicas. En tercer lugar, la discusión sobre los fundamentos principales es, en muchos casos, una discusión aún abierta desde el punto de vista epistemológico. Y es particularmente interesante la descripción presentada acerca de la discusión sobre el concepto de Entropía y el Segundo Principio de la Termodinámica a lo largo del siglo XX, y que llega hasta nuestros días.

A lo largo del libro se presentan, al final de cada capítulo, problemas de ejercicios numéricos a resolver y preguntas del tipo “conceptuales”. Pero dichos problemas y preguntas no son casuales, sino que son altamente estimulantes pues, por una parte, explicitan al lector lo que aprendió tras estudiar el capítulo y, al mismo tiempo, induce la curiosidad por profundizar más en los conceptos. Y estos deberían ser los objetivos principales de la presentación de ejercicios y preguntas en todo libro de texto.

Con respecto a la trayectoria del autor, la dirección que el Dr. Katz ha dado a su actividad de enseñanza es nada frecuente. Todos los que damos clases a nivel terciario sabemos que una falencia central de nuestros alumnos es la falta de conocimientos epistemológicos, de historia de la ciencia y de lo intrincado de las relaciones entre ciencia y tecnología. En particular, es muy grave la falta de apreciación por parte de alumnos y docentes de la importancia de conocer las bases fundacionales de los conceptos centrales, su génesis, las modificaciones ocurridas a lo largo del tiempo y las relaciones entre ciencia, tecnología y sociedad. Los aportes esenciales del Dr. Katz constituyen formas de abordar esta problemática dentro de los programas analíticos de las materias centrales de toda carrera terciaria de química. Este punto no es para nada obvio de llevar a cabo, y es una gran dificultad pedagógica actual. En otros términos, el punto central es reflexionar sobre la manera en que se enseñan los contenidos de las materias; porque el alumno debería incorporar a su formación (a su pensamiento) aspectos centrales que corrientemente son omitidos, tales como la génesis de los descubrimientos, las motivaciones científicas, sociales y tecnológicas que motivaron los mismos, la evolución de conceptos, teorías y modelos. Claramente, la sociedad educativa debe tomar conciencia de que estos temas son muchas veces completamente omitidos en la formación de nuestros alumnos, con lo cual nuestros graduados suelen presentar un alto grado de “analfabetismo” cultural. En este marco, el presente libro es una contribución importantísima, que debe ser reconocida como

una manera de que nuestra comunidad docente y científica identifique direcciones en las cuales debemos avanzar en la formación de nuestros alumnos.

Todo lo anterior influye en el lector, transmitiendo la idea de que la Termodinámica no es una disciplina “ya terminada”, sino que tanto sus conceptos fundamentales como sus aplicaciones en sistemas cada vez más complejos, pueden ser permanentemente discutidos y extendidos. Se transmite entonces una idea potente: la enseñanza de las ciencias y la práctica científica poseen algo que es fuerte y que entusiasma, algo que es difícil de definir, pero para lo cual la palabra “vida” tal vez no sea muy inapropiada. El libro que el Dr. Katz ha concebido entusiasma al lector a seguir estudiando y discutiendo, a cuestionar y progresar como alumnos, como científicos y como docentes.

Dr. Martín Negri

Director del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Físico-Química

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires.

PREFACIO

El propósito de este libro fue el de reunir en un solo volumen las experiencias logradas en el dictado de estos temas a lo largo de más de cuatro décadas en distintas universidades y en el Instituto Superior del Profesorado "Dr. Joaquín V. González".

Si bien cuando los estudiantes comienzan un curso de Termodinámica ya han adquirido algunos conocimientos necesarios para el mejor entendimiento de los conceptos de esta asignatura, la experiencia me ha enseñado que muchos archivan esos conocimientos previos en la memoria de largo plazo, por lo que es necesario efectuar una revisión de los conceptos de base. Es por ello que comenzamos con la descripción de las características de los sistemas materiales, las variables que los definen, las ecuaciones matemáticas que cuantifican su estado, las modificaciones y los tipos de transformaciones que pueden experimentar y las características de los sistemas hidrostáticos y causales. En los capítulos siguientes se hace una revisión sobre el concepto de temperatura, haciendo un particular hincapié en la dificultad de encontrar una definición de esa variable en términos mecánicos, las distintas escalas en uso y los aparatos destinados a cuantificarla. El tercer capítulo está dedicado al concepto de calor, tanto como forma de energía como método de transferencia de energía, resaltando que no es una propiedad de los sistemas sino un efecto del medio exterior o sobre el medio exterior, su vinculación con la temperatura y la diferencia entre el calor que se intercambia provocando una variación de temperatura y el que, bajo determinadas condiciones, se intercambia a temperatura constante. Luego se desarrolla la teoría de la transmisión de calor por conducción, la transmisión por convección y la transmisión por radiación, dando abundantes ejemplos y problemas de aplicación. El capítulo siguiente es una revisión sobre el comportamiento de los gases, tanto bajo condiciones de idealidad como bajo comportamiento real, dando las ecuaciones más usuales del más del centenar que figuran en la bibliografía. A continuación se desarrolla el concepto de trabajo en sus dos aspectos, trabajo volumen y trabajo útil y se establece la diferencia entre las funciones de trayectoria y las funciones de estado.

El Capítulo IX está dedicado al Primer principio de la Termodinámica, enfocado desde el punto de vista histórico como una generalización empírica donde la equivalencia entre las unidades de calor y trabajo llevaron extender el principio de la conservación de la energía a aquellas transformaciones que involucran intercambios de calor y/o trabajo con el medio que rodea a un sistema. Se puntualiza que la energía interna es una variable del sistema que viene medida por dos efectos exteriores, el calor y el trabajo que el mismo intercambia con su entorno. En este capítulo se enfatiza la importancia de los estados de equilibrio (mecánico, químico, etc.) para resaltar que la Termodinámica estudia aquellos procesos que van de un estado de equilibrio a otro, ya sea mediante transformaciones "reversibles" como "irreversibles".

En el Capítulo X se introduce otra variable termodinámica importante, la entalpía, y se hace una descripción de las transformaciones adiabáticas para llegar al efecto Joule - Thomson, resaltando su importancia para la obtención de estados a muy baja temperatura.

El capítulo XI, está dedicado a la Termoquímica y es de gran importancia para los estudiantes que siguen alguna especialidad vinculada con la Química. Allí se desarrollan los conceptos de calor de reacción, de formación, de combustión y de atomización. En él se extiende la convención de que el calor de formación de una sustancia pura en su forma más estable no sólo es cero a 1 atm de presión sino también a cualquier temperatura, lo que facilita enormemente la determinación de calores de reacción. Se reinterpretan las leyes empíricas de la calorimetría en términos de las variaciones de entalpía de los sistemas. También se explica cómo evaluar calores de reacción a distintas temperaturas en función de los datos de capacidades caloríficas.

El Capítulo XII desarrolla el Segundo principio de la Termodinámica. Se describe su evolución desde el trabajo de Carnot sobre el rendimiento de las máquinas térmicas, los primeros enunciados de Clausius y de Thomson y la escala de temperaturas propuesta por este último. Se define la entropía mediante la relación entre el calor tomado reversiblemente a una fuente y la temperatura de dicha fuente para estudiar la relación entre esa función de estado y las variables de estado del sistema así como los cambios de entropía en diversas transformaciones. En la parte final del capítulo se describen los intentos de dar un formalismo matemático a dicho principio.

El Capítulo XIII, está dedicado a las variables de estado "energía libre" y "función de trabajo", se deducen las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz y se relaciona la variación de energía libre asociada a un proceso con la posibilidad de ocurrencia espontánea del mismo o la posibilidad de que el sistema que lo experimenta se encuentre en equilibrio termodinámico. También se da la convención para la energía libre estándar de formación que posibilita calcular la posible ocurrencia de un proceso, simplemente, a partir de los valores tabulados de los materiales que intervienen.

En el Capítulo XIV se describen los resultados de los experimentos de Nernst que lo llevaron a enunciar lo que hoy se conoce como Tercer principio de la Termodinámica, las correcciones que hizo Planck a ese enunciado y cómo pudo estimarse la entropía en el cero absoluto de una sustancia. También se describe cómo Fowler y Guggenheim llegaron al enunciado del principio de inaccesibilidad.

Luego, el trabajo se ocupa de los sistemas abiertos, en los cuales es importante un tipo de variables intensivas, las propiedades parciales molares, particularmente, el potencial químico y qué características asume en los sistemas heterogéneos en equilibrio. Así como en los sistemas cerrados se emplea la masa de control como masa de referencia para evaluar las variables termodinámicas extensivas, en los sistemas abiertos se usa el volumen del control. También se explican las características de los instrumentos que se emplean en los sistemas abiertos.

El Capítulo XVI trata de los equilibrios entre las fases de un sistema y las ecuaciones que los rigen, la de Clapeyron y de Clapeyron Clausius. También se trata la regla de las fases.

En el capítulo siguiente se trata la exergía, que es la verdadera capacidad para producir trabajo; se evalúa la irreversibilidad mediante el trabajo aprovechable. También se analiza la exergía en sistemas cerrados y abiertos.

El Capítulo XVIII trata de los dispositivos endorreversibles, su rendimiento y su valor predictivo. También se detalla el rendimiento real de varias plantas de potencia.

En el Capítulo XIX, se analizan las características de los sistemas cuando alcanzan el equilibrio químico. Se detalla la forma de llegar a la expresión de la constante de equilibrio en las reacciones químicas y cómo se expresa esa constante en función de distintas variables termodinámicas. Se define la energía libre estándar de reacción y cómo su variación permite predecir la ocurrencia o no de una reacción o si el sistema está en equilibrio químico. Se analiza cómo varía la constante de equilibrio con la presión y la temperatura.

El último capítulo está dedicado a la Termodinámica estadística. Lo ideal sería que el estudiante conozca los conceptos fundamentales de la Mecánica Cuántica. No obstante, se dan las ecuaciones que derivan de esa disciplina como puntos de partida para las conclusiones termodinámicas. Se inicia con un desarrollo de la teoría cinética del gas ideal (monoatómico). A continuación se analizan los métodos propuestos para tratar de deducir las propiedades termodinámicas a partir del comportamiento estadístico de las partículas que forman los sistemas. Se presenta el método de Boltzmann que, en rigor, sólo es aplicable para partículas que no tengan ninguna interacción, es decir, a gases que se comportan idealmente. Luego se analiza el método de los ensambles de Gibbs que evita esa restricción y finalmente la contribución de la Mecánica Cuántica a la Termodinámica Estadística al suministrar las ecuaciones que dan las funciones de partición molecular, trasnacional, vibracional, rotatoria y electrónica, las que permiten obtener, en vez de la variaciones de las variables termodinámicas, los valor absolutos de las misma.

Esperamos que, el enfoque didáctico dado a este trabajo, sea de utilidad para los lectores en su búsqueda de una mejor comprensión de los conceptos fundamentales de esta disciplina.

Miguel Katz
Junio de 2017

ÍNDICE

I ¿Qué es esa cosa llamada Termodinámica?	1
1 – 1. Conceptos básicos.	1
1 – 2. Sistemas termodinámicos.	2
1 – 3. Sistemas hidrostáticos.	5
1 – 4. Coordenadas termodinámicas.	5
1 - 5. Condiciones exteriores.	6
1 – 6. Coordenadas extensivas e intensivas.	7
1 – 7. Estado de un sistema termodinámico y variables de estado.	8
1 – 8. Ecuación de estado.	8
1 – 9. Diagramas de estado.	9
1 – 10. Modificaciones y transformaciones.	10
1 – 11. Termodinámica y sistemas causales.	12
Cuestionario.	14
Ejercicios y problemas.	15
II ¿Qué queremos decir cuando decimos ¡Hace calor!?	15
2 – 1. Estados térmicos.	15
2 – 2. Temperatura.	16
2 – 3. Escala Celsius.	18
2 – 4. Relación entre la escala Fahrenheit y la Celsius.	20
2 – 5. La escala del gas ideal.	20
2 – 6. Termología.	25
2 – 6.a. Termómetros de mercurio.	25
2 – 6.b. Termómetro de máxima.	26
2 – 6.c. Termómetro de mínima.	27
2 – 6.d. Termómetros diferenciales de mercurio.	27
2 – 6.e. Termómetros de resistencia.	28
2 – 6.f. Termómetros de deformación.	28
2 – 6.g. Termocuplas	29
2 – 6.h. Termógrafos.	29
2 – 6.i. Termistores.	30
2 – 6.j. Pirómetros.	32
2 – 6.k. Termómetro de gas a volumen constante.	34
2 – 6.l. Sensores de temperatura a fibra óptica.	35
2 – 7. La temperatura en el Sistema Internacional.	36
2 – 8. Termómetros secundarios.	40
2 – 8.a. Termómetros de mercurio.	40

2 – 8.b.	Termocuplas.	41
2 – 9.	Termómetros para bajas temperaturas.	41
	Cuestionario.	43
	Ejercicios y problemas.	44
	III ¿Qué es esa cosa llamada calor?	47
3 – 1.	El concepto de Energía.	47
3 – 2.	Variables impulsoras termodinámicas y no termodinámicas.	48
3 – 3.	Fuerzas (variables) impulsoras termodinámicas.	49
3 – 4.	Variables termodinámicas y diferenciales exactas.	50
3 – 5.	Cómo pueden identificarse las variables impulsoras termodinámicas y los desplazamientos.	51
3 – 6.	Calor.	52
3 – 7.	El calor como energía en transformación.	55
3 – 8.	El calor como método de transferencia de energía.	57
3 – 9.	Calor y temperatura.	57
3 – 10.	La caloría.	59
3 – 11.	Capacidad calorífica y calor específico.	61
3 – 12.	Calor de transición.	62
3 – 13.	Convención de signos.	64
3 – 14.	Leyes de la Calorimetría.	64
3 – 15.	Determinaciones calorimétricas. Calorímetro de las mezclas.	65
3 – 16.	El calor y los organismos vivientes. Homotermos y poiquilotermos. La generación de calor en los procesos biológicos. Importancia.	67
3 – 17.	El calor en la industria química.	69
	Cuestionario.	71
	Ejercicios y problemas.	72
	IV. ¿Cómo se transfiere lo que no existe?	74
4 – 1.	Introducción.	74
4 – 2.	Dilatación de sólidos.	74
4 – 2.a.	Dilatación lineal.	74
4 – 2.b.	Dilatación superficial y cúbica.	76
4 – 3.	Variación de la densidad de un sólido homogéneo con la temperatura.	78
4 – 4.	Transmisión por conducción.	79
4 – 5.	Régimen estacionario. Ley de Fourier.	80
4 – 6.	Conducción en estado estacionario. Distintos casos.	84
4 – 6. a.	La pared plana.	84
4 – 6. b.	La pared plana compuesta	87
4 – 6. c.	Conducción a través de sistemas radiales.	87
4 – 7.	Conducción de calor en estado no estacionario.	89
4 – 8.	Intercambiadores de calor en la industria. Distintos tipos.	91
	Cuestionario.	93
	Ejercicios y problemas	94

V. ¿En cuánto tiempo calentamos el ambiente?	96
5 – 1. Enfriamiento de los cuerpos.	96
5 – 2. La fuerza de rozamiento viscoso.	96
5 – 3. Convección del calor.	103
5 - 4. Transmisión a través de una pared plana que separa dos fluidos.	107
5 – 5. Transmisión de calor a través de una barra sumergida en un fluido.	108
Cuestionario.	112
Ejercicios y problemas.	113
VI. Cuando la radiación se siente caliente.	115
6 – 1. Radiación electromagnética.	115
6 – 2. La energía de la radiación electromagnética.	116
6 – 3. Potencia radiante.	120
6 – 4. Emisión de energía radiante por una superficie.	121
6 – 4.a. Radiancia.	121
6 – 4.b. Exitancia radiante.	123
6 – 4.c. Intensidad radiante.	126
6 – 5. Recepción de energía radiante por una superficie.	126
6 – 5.a. Irradiancia.	126
6 – 5.b. Densidad de energía radiante.	127
6 – 6. Reflectividad (ρ).	128
6 – 7. Absorbancia (A).	129
6 – 8. Transmisividad y radiosidad.	129
6 – 9. Ley de Kirchhoff.	129
6 – 10. Superficies grises.	131
6 – 11. Ley de Stefan – Boltzmann.	131
6 – 12. Distribución espectral de la radiación. Ley de Wien.	132
6 – 13. Ley del cuadrado inverso.	137
6 – 14. Transmisión de calor por radiación.	138
6 – 15. Transmisión por radiación y convección.	139
Cuestionario	140
Ejercicios y problemas	142
VII. ¿Cómo se portan los gases?	145
7 – 1. Introducción.	145
7 – 2. Presión. Unidades.	145
7 – 3. Ley de la compresibilidad (Boyle - Mariotte).	148
7 – 4. Ley de Charles y Gay-Lussac.	152
7 – 5. Relación entre la presión y la temperatura en transformaciones isocoras.	153
7 – 6. Ecuación de estado del gas ideal	157
7 – 7. La ecuación general de estado del gas ideal.	159
7 – 8. Mezcla de gases ideales.	161
7 – 9. Ecuaciones de estado de gases reales.	163
7 – 10. Factor acéntrico.	168

7 – 11.	Factor de compresibilidad.	168
7 – 12.	Curvas de compresibilidad generalizadas	169
7 – 13.	Ecuaciones cúbicas en V^M .	171
7 – 14.	Las ecuaciones viriales.	181
7 – 15.	La temperatura de Boyle.	183
	Cuestionario	185
	Ejercicios y problemas	186
	VIII. El trabajo de entender el concepto de trabajo.	188
8 – 1.	Trabajo.	188
8 – 2.	Trabajo de expansión.	191
8 – 3.	Funciones de estado.	194
8 – 4.	Funciones de estado y diferenciales exactas.	194
	Cuestionario.	199
	Ejercicios y problemas.	200
	IX. Primer principio de la Termodinámica.	202
9 – 1.	Introducción.	202
9 – 2.	Primer principio de la Termodinámica.	205
9 – 3.	Sistemas en equilibrio.	209
9 – 4.	Equilibrios físicos y químicos.	211
9 – 5.	Equilibrios homogéneos y heterogéneos.	211
9 – 6.	La importancia de los estados de equilibrio en Termodinámica.	212
9 – 7.	Factores que influyen en el equilibrio. Enunciado de Le Chatelier - Braun.	212
9 – 8.	Reversibilidad de las transformaciones.	214
9 – 9.	Trabajo de expansión en transformaciones reversibles.	217
9 - 10.	Trabajo máximo en expansión isotérmica reversible.	219
	Cuestionario.	221
	Ejercicios y problemas.	222
	X. Entalpía	225
10 – 1.	Capacidad calorífica de un sistema.	225
10 – 2.	Intercambio de calor a volumen constante y a presión constante.	226
10 – 3.	La entalpía.	226
10 – 4.	Relaciones entre las capacidades caloríficas.	230
10 – 5.	Propiedades termodinámicas en sistemas gaseosos.	231
10 – 6.	La relación de Mayer.	234
10 – 7.	Procesos adiabáticos.	236
10 – 8.	Efecto Joule - Thomson.	240
	Cuestionario.	245
	Ejercicios y problemas.	246
	XI. Termoquímica.	249
11 – 1.	Termoquímica.	249
11 – 2.	Calor de reacción.	249

11 – 3.	Calor de formación.	250
11 – 4.	Calor de combustión.	252
11 – 5.	Calor de atomización.	252
11 – 6.	Cambios térmicos a presión constante y volumen constante.	255
11 – 7.	Leyes de la Termoquímica.	256
11 – 8.	Dependencia del calor de reacción con la temperatura: Ecuación de Kirchhoff.	259
11 – 10.	Temperatura máxima de reacción. Temperatura de llama.	261
11 – 11.	Calores de disolución y de dilución.	263
	Cuestionario.	265
	Ejercicios y problemas.	266
	XII. Segundo Principio de la Termodinámica.	270
12 – 1.	Limitaciones del Primer Principio.	270
12 – 2.	Irreversibilidad de las transformaciones espontáneas.	273
12 – 3.	Carnot y la semilla del Segundo Principio de la Termodinámica.	276
12 – 4.	El ciclo de Carnot.	277
12 – 5.	El Teorema de Carnot.	280
12 – 6.	Los primeros enunciados del Segundo Principio.	283
12 – 7.	Rendimiento máximo de una máquina térmica.	286
12 – 8.	La Escala Absoluta de temperaturas.	286
12 – 9.	Entropía.	287
12 – 10.	Diagramas entrópicos.	289
12 – 11.	Cambios entrópicos en procesos reversibles.	290
12 – 12.	Entropía de mezcla.	292
12 – 13.	Relación entre entropía y variables de estado.	296
12 – 13.a.	Variación de la entropía con la temperatura.	296
12 – 13.b.	Variación de la entropía con el volumen y la presión.	299
12 – 14.	Entropía en gases reales.	302
12 – 15.	Ecuaciones termodinámicas de estado.	303
12 – 16.	Entropía en procesos adiabáticos.	304
12 – 17.	Ecuaciones termodinámicas de Maxwell.	304
12 – 18.	Relaciones entre las capacidades caloríficas.	305
12 – 19.	Ecuaciones de estado y coeficiente Joule – Thomson.	306
12 – 20.	Variaciones de entropía en transformaciones irreversibles.	306
12 – 21.	La desigualdad de Clausius.	310
12 – 22.	La entropía como “principio de catástrofe”.	311
12 – 23.	La formulación matemática de Carathéodory del Segundo Principio.	315
12 – 24.	Lieb e Yngvason y la accesibilidad adiabática.	321
	Cuestionario	326
	Ejercicios y problemas	328
	XIII. La Energía libre	331
13 – 1.	La función de trabajo.	331
13 – 2.	La función energía libre.	334

13 – 3.	Relaciones entre la función de trabajo y la energía libre.	336
13 – 4.	Energía libre y función de trabajo en transformaciones isotérmicas.	338
13 – 5.	Ecuaciones de Gibbs – Helmholtz.	339
13 – 6.	Energía libre y condiciones de equilibrio.	341
13 – 7.	Energía libre estándar de formación.	344
13 – 8.	Variación de energía libre y de entropía en las reacciones químicas.	347
13 – 9.	Fórmulas termodinámicas	351
	Cuestionario	354
	Ejercicios y problemas	355
	XIV. Tercer Principio de la Termodinámica	357
14 – 1.	El Teorema de Nernst.	357
14 – 2.	Determinación experimental del valor de la entropía a una temperatura dada.	359
14 – 3.	Enunciado de inaccesibilidad del Tercer Principio.	363
	Cuestionario.	367
	Ejercicios y problemas.	368
	XV Termodinámica de sistemas abiertos.	371
15 – 1.	Propiedades termodinámicas y sistemas abiertos.	371
15 – 2.	Propiedades parciales molares.	371
15 – 3.	Significado físico de la propiedad parcial molar.	373
15 – 4.	La energía libre parcial molar. El potencial químico.	374
15 – 5.	Equilibrio en sistemas heterogéneos.	375
15 – 6.	Relación entre el potencial químico de un componente en una mezcla y la temperatura.	376
15 – 7.	Variación del potencial químico de un componente en una mezcla con la presión.	378
15 – 8.	Volumen de control.	380
15 – 9.	El Primer Principio aplicado a sistemas abiertos.	382
15 – 10.	Toberas y difusores.	383
15 – 11.	Turbinas, bombas y compresores.	385
	Cuestionario.	391
	Ejercicios y Problemas.	392
	XVI. Equilibrio de fases	393
16 – 1.	Introducción.	393
16 – 2.	Equilibrios físicos en sistemas de un componente.	393
16 – 3.	La ecuación de Clapeyron.	396
16 – 4.	Equilibrios sólido – líquido.	397
16 – 5.	Equilibrios líquido – vapor.	397
16 – 6.	Equilibrios de transición cristalina.	398
16 – 7.	La ecuación de Clausius – Clapeyron.	398
16 – 8.	Integración de la ecuación de Clausius – Clapeyron.	399
16 – 9.	Relación entre la presión de vapor y la temperatura.	399

16 – 10.	La ecuación de Clausius – Clapeyron y la regla de Trouton.	400
16 – 11.	Equilibrios sólido – vapor (volatilización).	401
16 – 12.	Dependencia de la presión de vapor de una sustancia con la presión total.	403
16 – 13.	Condiciones de equilibrio en sistemas con más de un componente.	404
16 – 14.	La regla de las fases.	406
	Cuestionario	409
	Ejercicios y problemas	410
	XVII. Exergía.	412
17 – 1.	Introducción.	412
17 – 2.	El concepto de exergía.	412
17 – 3.	Pérdida de capacidad de realizar trabajo.	417
17 – 4.	Evaluación de la irreversibilidad mediante el trabajo aprovechable.	419
17 – 5.	Exergía en sistemas cerrados.	421
17 – 6.	Exergía en sistemas abiertos.	423
17 – 7.	La exergía como cuasifunción de estado.	424
17 – 8.	Anergía y entrogía.	425
	Cuestionario.	427
	Ejercicios y problemas.	430
	XVIII. Dispositivos endorreversibles (o de Curzon–Ahlborn).	431
18 – 1.	Artefactos endorreversibles.	431
18 – 2.	Rendimiento a potencia máxima.	435
18 – 3.	Valor predictivo.	436
18 – 4.	Rendimiento real de Plantas de Potencia.	436
	Cuestionario	438
	Ejercicios y problemas	439
	XIX. Energía libre y reacciones químicas.	440
19 – 1.	Sistemas en equilibrio químico.	440
19 – 2.	La constante de equilibrio.	440
19 – 3.	Equilibrios químicos en fase gaseosa	442
19 – 4.	Regla de Lewis y Randall.	443
19 – 5.	Constante de equilibrio en función de las concentraciones.	443
19 – 6.	La ley de acción de masas.	445
19 – 7.	Equilibrios químicos en sistemas homogéneos líquidos.	445
19 – 8.	Equilibrios químicos en solución diluida.	446
19 – 9.	Equilibrios químicos en sistemas heterogéneos.	448
19 – 10.	Variación de energía libre asociada a una reacción química.	448
19 – 11.	Energía libre estándar de reacción.	450
19 – 12.	Energía libre y procesos espontáneos.	453
19 – 13.	Variación de la constante de equilibrio con la presión.	454
19 – 14.	Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.	455
19 – 15.	Reacciones en sistemas heterogéneos. Influencia de la temperatura.	456
19 – 16.	Integración de la ecuación de van't Hoff.	456

19 – 17.	Variación de la energía libre estándar con la temperatura.	457
19 – 18.	Energía libre estándar y variación de entropía.	458
19 – 19.	La síntesis del amoníaco.	458
	Cuestionario.	463
	Ejercicios y problemas.	466
	XX. Mecánica estadística y Termodinámica.	471
20 – 1.	Introducción.	471
20 - 2.	La teoría cinética del gas ideal monoatómico.	473
20 –2.a.	Valores medios.	474
20 –2.b.	Energía y velocidad.	474
20 –2.c.	Presión del gas.	475
20 – 2.d.	Leyes de los gases.	479
20 – 3.	Distribución de velocidades en un gas ideal monoatómico.	481
20 – 4.	El principio de equipartición de la energía.	496
20 – 5.	Teoría clásica de las capacidades caloríficas molares.	497
20 – 6.	Gases reales, desviaciones del comportamiento ideal.	500
20 – 7.	Los métodos de la Termodinámica Estadística.	501
20 – 8.	Conjuntos y postulados.	503
20 – 9.	El factor de Boltzmann.	505
20 – 10.	Conjunto canónico.	508
20 – 11.	Funciones termodinámicas en términos de la función de partición.	514
20 – 12.	Función de partición molecular.	520
20 – 13.	Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal.	522
20 – 14.	La función de partición de un gas monoatómico.	524
20 – 15.	Función de partición de vibración.	528
20 – 16.	Función de partición y capacidad calorífica de un sólido monoatómico.	530
20 – 17.	La función de partición rotacional.	532
20 – 18.	La función de partición electrónica.	533
20 – 19.	Orto y para – hidrógeno.	543
	Cuestionario	546
	Ejercicios y problemas	548

¡Error! No se encuentran entradas de índice. Una teoría resulta más impresionante mientras más simples sean sus premisas, más diversos sean los objetos a que se refiere y más extenso sea su campo de aplicación. De ahí la profunda impresión que la Termodinámica clásica ha hecho en mí. Constituye la única teoría física de contenido universal que, dentro de los límites de aplicación de sus conceptos básicos, estoy convencido de que nunca será desplazada.

Albert Einstein

I ¿Qué es esa cosa llamada Termodinámica?

1 - 1. Conceptos básicos.

Al iniciar un curso de “Calor y Termodinámica”, el estudiante suele tener una idea no muy precisa, pero idea al fin, acerca de lo que es el calor. En cambio, la palabra “Termodinámica” le suele resultar desconocida. Etimológicamente, dicho término proviene del griego *thermes*: calor y *dinamos*: fuerza, lo que podría traducirse como la “fuerza del calor”. En realidad, la Termodinámica es una disciplina experimental cuyo objeto de conocimiento son todos aquellos procesos en los cuales se verifican transferencias de calor y/o trabajo entre un sistema y el medio que lo rodea. Su desarrollo comenzó a principios del siglo XIX cuando se pudo evidenciar que el calor no es una “sustancia”, en el sentido que lo son el hierro, el agua o el nitrógeno.

Durante más de cien años, los resultados experimentales de esta disciplina se desarrollaron con total prescindencia de la naturaleza de la materia siendo sus conclusiones el producto de la observación macroscópica. Esas conclusiones se fueron unificando, por vía inductiva, en dos principios llamados Primer y Segundo Principio de la Termodinámica. Estos principios, y sus consecuencias observacionales se contrastan con la realidad sin formular ninguna hipótesis sobre la estructura de la materia. Podemos mencionar como ejemplo la pregunta que le formulara Wilhelm Ostwald¹ a su ayudante Ludwig Boltzmann² quien se empeñaba en relacionar las propiedades termodinámica macroscópicas con el comportamiento de los átomos: “Pero gordito, ¿alguna vez viste un átomo?”.

¹ **Wilhelm Ostwald** (1852 – 1932). Nacido en Riga (Estonia), en cuyo Politécnico fue Profesor de Química desde 1881 hasta 1887 y de donde pasó a la Universidad de Leipzig como Profesor de Físicoquímica, disciplina de la que fue uno de los fundadores. El Laboratorio de Ostwald de esta Universidad fue durante muchos años la Meca de todos los químicos que sentían inquietud por esta rama de la Química. Entre otros logros, Ostwald descubrió el método para obtener ácido nítrico a partir de amoníaco. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1909 por sus trabajos sobre catálisis, equilibrios químicos y velocidades de reacción.

² **Ludwig Edward Boltzmann** (1844 – 1906) Notable físico nacido en Viena y graduado en Oxford fue profesor en varias universidades austriacas y alemanas. A partir de 1872 se propuso vincular el llamado Segundo Principio de la Termodinámica con el movimiento estadístico de los átomos en el estado gaseoso. Dio sustento teórico a la que hoy se conoce como Ley de Stéfan – Boltzmann según la cual la radiación total que emite un “cuerpo negro” (superficie ideal

Hemos dicho que la Termodinámica se asienta en dos principios, (a los que luego se le agregaron dos más). Debemos recordar que un principio es un enunciado indemostrable de por sí, pero cuya validez se puede comprobar verificando experimentalmente las regularidades que de él se deducen mediante las reglas de la Lógica. Notemos que si una regularidad deducida de esta manera no se cumple, o si la experimentación conduce a una generalización que está en desacuerdo con el principio a partir del cual fue propuesta, el principio debe modificarse o desecharse, ya que siendo las Ciencias Naturales disciplinas empíricas los resultados experimentales son la única verdad comprobable.

La Termodinámica que prescinde de cualquier hipótesis acerca de la naturaleza de la materia se llama hoy en día Termodinámica Clásica. A partir de 1902 comienzan a introducirse los principios de la Mecánica y a partir de 1930 los de la Mecánica Cuántica para explicar algunos resultados experimentales. Se origina así un nuevo enfoque de la misma que, por utilizar diversos métodos estadísticos para su estudio, se denomina Termodinámica Estadística.

1 – 2. Sistemas termodinámicos.

Para poder hacer más ordenado el estudio de la naturaleza del Universo físico y de los fenómenos que en él ocurren, se lo suele dividir en regiones encerradas por superficies geométricas arbitrarias elegidas convenientemente de acuerdo con el fin perseguido por dicho estudio. Esa porción debe estar perfectamente definida. Cada una de esas regiones constituye un sistema físico. A los sistemas físicos cuya masa es detectable mediante técnicas instrumentales, se los llama sistemas materiales termodinámicos. Nosotros preferimos restringir esta denominación a los sistemas físicos cuyas masas superen los 10^{-15} kg, ya que para sistemas cuyas masas son inferiores, las fluctuaciones en los valores experimentales de ciertas características de los mismos pueden ser tan amplias que obliguen a descartar los resultados.

Los sistemas constituidos por unas pocas partículas últimas³ pueden no cumplir las mismas relaciones termodinámicas que cumplen los sistemas macroscópicos. Por ello se los considera “sistemas no termodinámicos”. En el curso de Termodinámica sólo nos referiremos a sistemas materiales termodinámicos y en muchas oportunidades, por razones de comodidad, los llamaremos simplemente sistemas.

Ejemplo 1.1.

Mediante una bomba de vacío apropiada, se extrae el oxígeno contenido en un tubo de vidrio de 10^{-3} m³ de volumen, que pesa 320 gramos. Al cabo de la operación la presión en su interior — de-

que absorbe toda la radiación que sobre ella incide) es directamente proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta. Se lo considera el precursor de la Termodinámica Estadística.

³ Usamos aquí el término partículas últimas para representar átomos, moléculas o iones. En lo que sigue nos referiremos a ellas llamándolas simplemente “partículas”.

terminada con un manómetro sensible — alcanza $1,33 \times 10^{-4}$ Pa a 300 K. ¿La masa encerrada en el tubo es un sistema termodinámico?

Solución:

La indeterminación en la masa del tubo torna imposible calcular la masa encerrada por diferencia de pesadas entre el tubo lleno de oxígeno y el tubo evacuado. Sin embargo, la experiencia acerca del comportamiento de los gases nos indica que a una presión tan reducida y a temperaturas ambientales el oxígeno se comporta como gas ideal. Por consiguiente su masa se puede estimar a partir de la ecuación de estado de los gases ideales. De esa ecuación encontramos que $m = MpV/RT = 1,7 \times 10^{-9}$ kg.

Este resultado nos indica que el sistema en cuestión es un sistema material termodinámico.

Ejemplo 1.2.

Si nos abocamos al estudio un sistema constituido exclusivamente por ondas electromagnéticas, tal sistema es un sistema físico pero no material.

La superficie geométrica que encierra a un sistema material, separa al mismo del resto del Universo, el cual es llamado medio exterior. Obviamente, el Universo es demasiado grande para que su interacción con un sistema termodinámico pueda repercutir en cualquiera de sus puntos. Es por ello que el medio exterior se suele circunscribir a la zona en los alrededores del sistema donde se pueden apreciar las interacciones con el mismo. A esta zona se la acostumbra a llamar “medio ambiente”, “ambiente” o “entorno”⁴. Dado un sistema material y un ente físico⁵ cualquiera, podrá ocurrir, en un instante particular, que la porción del espacio que ocupa el ente físico sea interior al sistema o exterior al mismo, en estos casos diremos que el ente físico pertenece, respectivamente, al sistema o al medio exterior⁶.

De acuerdo con las posibles interacciones entre los sistemas y el medio exterior, los primeros se clasifican en:

Sistemas abiertos. Son aquellos que permiten el intercambio de materia con el medio exterior.

Sistemas cerrados. Dentro de esta clase se agrupan aquellos sistemas materiales imposibilitados de intercambiar materia con el medio exterior.

⁴ La noción de medio ambiente no es, evidentemente, muy precisa; pero en muchos casos su uso resulta cómodo

⁵ Entendiendo por tal, todo ente para el cual tenga sentido decir que se halla en un cierto lugar del espacio.

⁶ Un caso especial es aquel en que la región ocupada por el ente físico pertenece en parte al sistema y en parte al medio exterior. Diremos entonces que el ente físico pertenece *parcialmente* al sistema.

Como hasta ahora no hemos hecho referencia alguna al término “energía” lo utilizaremos intuitivamente, aunque más adelante le dedicaremos una sección completa. En el lenguaje cotidiano usamos palabras como “energía eléctrica”, “energía mecánica”, “energía química”, etc. los que nos da una idea que esa “energía” puede ser provista por distintos medios: electricidad, acciones mecánicas, reacciones químicas, etc.

Un caso especial de sistemas cerrados son los llamados *sistemas aislados*. Serían aquellos sistemas que no pueden intercambiar ni materia ni energía (en ninguna de sus clases) con el medio exterior. En rigor, no existen tales sistemas en el Universo⁷. Este tipo de sistemas tiene cierto interés teórico ya que permite especular acerca de “qué ocurriría si no hubiese ninguna interacción con el medio exterior”. Más adelante daremos otras objeciones a las conclusiones que se obtienen al analizar los cambios que deberían producirse en el interior de dichos sistemas.

Los sistemas aislados constituirían una subclase de sistemas cerrados debido a que los sistemas abiertos no pueden impedir la disipación de la energía.

Podemos imaginar la existencia de sistemas cerrados capaces de intercambiar algunas formas de energía (por ejemplo, que puedan absorber energía mecánica por compresión o que, mediante el suministro de energía eléctrica, efectúen algún trabajo o alguna reacción química, etc.) pero que estén imposibilitados de intercambiar calor con el medio exterior. Tales sistemas se denominan adiabáticos o térmicamente aislados. (Nuevamente, aquí usamos el concepto de calor en forma intuitiva).⁸

Ejemplo 1.3.

Dado que no se conocen aislantes térmicos perfectos, los sistemas adiabáticos son siempre ideales. Sin embargo, ciertos materiales, como la espuma de poliuretano o la lana de vidrio, son muy buenos aislantes térmicos y, en primera aproximación, podríamos imaginar un sistema aislado como un recipiente indeformable, herméticamente cerrado, recubierto por un material aislante tanto térmico como eléctrico.

⁷ Se podría evitar el intercambio de calor recubriendo al sistema de un buen aislante térmico y sumergiéndolo en un baño termostático a la misma temperatura del interior del sistema. Se podrían construir las paredes del sistema de un material lo suficientemente rígido e indeformable como para que su volumen no varíe por los cambios que experimenta. Se podrían realizar cambios en el sistema en ausencia de campos eléctricos o magnéticos. Pero lo que no se puede, es construir un sistema que sea aislante de cualquier radiación del espectro electromagnético o que no interactúe gravitatoriamente con su entorno.

⁸ Si se quiere evitar el uso del término “calor” antes de dar una definición del mismo, se puede decir que un sistema es adiabático, cuando los cambios que se producen en el mismo sólo se logran variando sus dimensiones o colocándolo en un campo eléctrico o en un campo magnético.

1 - 3. Sistemas hidrostáticos.

Se llama sistema hidrostático a todo sistema de composición constante que — en ausencia de campos eléctricos o magnéticos y despreciando la acción del campo gravitatorio terrestre — ejerce sobre su medio ambiente una presión hidrostática constante. Estos sistemas se suelen clasificar en tres categorías:

Una sustancia pura al modo de agregación sólido, líquido o gaseoso, o una sustancia pura en dos o tres modos de agregación.

Una mezcla homogénea de sustancias distintas, sea sólida, líquida o gaseosa.

Una mezcla heterogénea, como puede ser una mezcla de diferentes gases en contacto con una mezcla de diferentes sustancias al estado líquido.

1 - 4. Coordenadas termodinámicas.

Si bien podemos individualizar a un sistema especificando su masa y el lugar que ocupa en el espacio en un instante dado, nuestro conocimiento sobre el mismo no queda agotado. De manera que, para describir un sistema termodinámico, utilizaremos ciertos atributos de los entes físicos que le pertenecen. Estos atributos impresionan nuestros sentidos, ya sea directamente o en forma indirecta si utilizamos instrumentos apropiados. De nuestra observación podríamos decir, por ejemplo, que un sistema es bonito o que tiene olor desagradable. Sobre estas apreciaciones subjetivas no necesariamente habrá unanimidad de criterio en una comunidad científica. Por lo tanto, se necesita que los atributos que presentan los entes físicos puedan ser valorados con objetividad. Para ello se requiere que puedan ser cuantificados mediante procedimientos que sean reproducibles. A aquellas características que son susceptibles de ser representadas mediante valores numéricos se las llaman usualmente propiedades. No pretendemos dar una definición rigurosa del término “propiedad” ya que es uno de los conceptos primarios de la Termodinámica. Simplemente diremos que mediante la asignación de una propiedad a un ente físico detallamos cuantitativamente sus atributos y comportamiento bajo las circunstancias especiales en que ha sido observado. Como ejemplos de propiedades podemos mencionar, la densidad, el peso, la resistividad eléctrica, la masa, el coeficiente de viscosidad, el volumen, el coeficiente de dilatación térmico, el índice de refracción, etc.

Al decir que una propiedad debe expresarse cuantitativamente, nos referimos a que la misma debe ser mensurable — y entonces incluimos en ella el concepto de medida — u ordenable según un criterio cuantitativo en una determinada escala convencional. La tendencia contemporánea es la de sustituir el término propiedad por el de coordenada termodinámica pues esta expresión da una idea más acabada de la naturaleza cuantitativa del atributo que se considera.

Ejemplo 1.4.

La masa es una magnitud y como tal es mensurable. En cambio, la dureza ⁹ no lo es. Sin embargo, podemos comparar la dureza de un cuerpo con respecto a ciertos patrones establecidos en una escala arbitraria (escalas de dureza de Mohs, de Brinell o de Rockwell) y asignarle un valor numérico en dicha escala.

Ejemplo 1.5.

Los caracteres organolépticos — sabor, olor, aspereza al tacto, etc. — al no poder expresarse numéricamente no se consideran coordenadas termodinámicas.

1 - 5. Condiciones exteriores.

Si, por ejemplo, consideramos como sistema termodinámico el aire encerrado en un globo, sabemos, de nuestra experiencia, que un incremento de la presión exterior reducirá su volumen o que un aumento de la temperatura ambiente lo agrandará. En general, los valores de muchas de las propiedades de un sistema, abierto o cerrado, están vinculados a los de ciertas propiedades del medio que lo rodea. Aquellas propiedades del medio ambiente que condicionan los valores de las de un sistema se llaman condiciones exteriores.

Ejemplo 1.6.

La temperatura del medio exterior es una condición exterior de todo sistema abierto o cerrado no adiabático, ya que su variación puede modificar los valores de algunas de las propiedades del sistema.

Ejemplo 1.7.

La temperatura del medio exterior no es condición exterior de los sistemas adiabáticos, ya que al estar el sistema térmicamente aislado, los cambios de la temperatura ambiente no modifican la temperatura del sistema y, por ende, el valor de ninguna de las propiedades del sistema que dependen de su temperatura.

⁹ Entendiendo por dureza de un material, su resistencia a ser rayado por otro de naturaleza distinta.

1 - 6. Coordenadas extensivas e intensivas.

Imaginemos un sistema material abierto en el que se encuentra un trozo de hierro. Si aumentamos la temperatura del medio ambiente observaremos variaciones en los valores de algunas de las propiedades de ese cuerpo: temperatura, volumen, densidad, resistividad eléctrica, etc. Es decir, la temperatura es condición exterior de este sistema. Lo mismo ocurrirá con la presión, el campo magnético, etc. Supongamos que lo dividimos, manteniendo constante las condiciones exteriores. Indudablemente, el volumen y el peso de cada uno de los fragmentos diferirán de los correspondientes al trozo original. En cambio no se observarán variaciones en la densidad, conductividad eléctrica, dureza, etc.

A aquellas coordenadas de un sistema que — manteniendo constantes sus condiciones exteriores — dependen de la masa del mismo que se considera se las llama coordenadas extensivas mientras que aquellas cuyos valores son independientes de la masa se las llama intensivas^{10 11}.

Una manera práctica de distinguir algunas coordenadas intensivas consiste en observar su nombre. Aquellas que van precedidas por “constante de”, “coeficiente de” o “índice de” se refieren a alguna característica de la naturaleza del sistema considerado y no a su extensión, lo que las hace intensivas.

Ejemplo 1.8.

El volumen de un material de densidad uniforme es una típica propiedad extensiva. En efecto, si manteniendo constantes las condiciones de un sistema, consideramos porciones del mismo que difieran en sus masas también diferirán en sus volúmenes.

Ejemplo 1.9.

En la escuela hemos aprendido que la energía potencial de un cuerpo en un campo gravitatorio viene dada por $m \cdot g \cdot h$, donde m es la masa del cuerpo, g la “aceleración de la gravedad” y h la altura respecto de un nivel de referencia. También sabemos que la energía cinética de un cuerpo en movimiento es $m \cdot v^2 / 2$, expresión en la que v es la velocidad del cuerpo. Notamos que estas manifestaciones de la energía, son dependientes de la masa. Más adelante veremos que la energía, en todas sus manifestaciones, es una típica coordenada extensiva.

¹⁰ Ciertas propiedades intensivas, como la densidad, cuyo valor se halla dividiendo los valores de dos propiedades extensivas, en este caso la masa y el volumen, se suelen llamar también *específicas*.

¹¹ Además de las propiedades extensivas e intensivas, existen algunas que dependen de la naturaleza y extensión de la superficie, como la tensión superficial, el coeficiente de adsorción, etc. Tales propiedades se llaman *propiedades superficiales* y son objeto de estudio de una disciplina llamada Físicoquímica de las superficies.

1 - 7. Estado de un sistema termodinámico y variables de estado.

En Termodinámica, el estado de un sistema es un concepto primario. Podemos aproximarnos a este concepto si consideramos que viene representado por el conjunto completo de todas sus coordenadas que pueden cambiar durante los procesos que el sistema sufre. El número de coordenadas es siempre indeterminado ya que las propiedades que comprende este conjunto dependen de las clases de interacciones que pueden ocurrir tanto dentro del sistema como entre el sistema y su entorno. Es por ello que estado no es susceptible de definición. Si dos o más sistemas cualesquiera son sometidos al mismo grupo de operaciones y como consecuencia de las mismas, los valores de cada una de las coordenadas son iguales en todos los sistemas, los mismos son indistinguibles y podemos describirlos como estando en estados equivalentes.

Parecería necesario realizar un gran número de determinaciones experimentales para conocer el estado de un sistema. Afortunadamente, existen interdependencias entre las distintas propiedades, lo que reduce considerablemente el número de las mismas que se requiere para identificar en qué estado se encuentra el sistema. En efecto, conocidos la masa y el volumen queda definida la densidad, conocidas la naturaleza y la temperatura, quedan determinadas la resistividad eléctrica, la viscosidad, etc.

Aquellas propiedades cuyos valores permiten determinar el estado de un sistema se llaman variables de estado.

Conocidos los valores de las variables de estado quedan unívocamente determinados los correspondientes a todas las demás propiedades.

Ejemplo 1.10.

Experimentalmente se comprueba que para todo sistema hidrostático cerrado (con lo que quedan definidas su masa y composición) que está a la misma temperatura que su medio exterior, las variables de estado son tres: su presión, su volumen y su temperatura.

1 - 8. Ecuación de estado.

Supongamos que las variables de estado de un sistema de naturaleza conocida sean la masa (m), el volumen (V), la presión (p) y la temperatura (t). Dado que el volumen depende de la masa y varía con la temperatura o con la presión, se requiere encontrar las leyes que vinculan a estas propiedades. Estas leyes se pueden expresar matemáticamente mediante una ecuación del tipo

$$f(m, V, p, t) = 0$$

La expresión matemática que vincula a las variables de estado de un sistema se llama ecuación de estado.

Ejemplo 1.11.

Para un sistema cerrado de composición constante que se encuentra a la misma temperatura del medio exterior, las variables de estado son: la presión (p), el volumen (V), la temperatura (T) y la entalpía (H) — coordenada que viene medida por el calor que el sistema puede intercambiar con el medio exterior a presión constante, la ecuación de estado es

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

1 - 9. Diagramas de estado.

Cuando el número de variables de estado es reducido, suelen utilizarse representaciones gráficas apropiadas para “visualizar” el estado de un sistema y sus cambios. Cuando un sistema es tal que su estado queda determinado por los valores de dos variables, basta un sistema de coordenadas cartesianas en el que cada punto representa un estado dado. Si las variables son tres, se recurre a la representación tridimensional. Si el número de variables de estado es cuatro o más la representación gráfica es impracticable.

Aquellas representaciones gráficas que permiten definir el estado de un sistema y los cambios que experimenta se llaman diagramas de estado.

Ejemplo 1.12.

Para un sistema hidrostático cerrado, el estado suele representarse mediante un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales con el volumen en abscisas y la presión en ordenadas. Tales representaciones se llaman diagramas de Clapeyron¹².

¹² **Benoit Paul Emile Clapeyron** (1799 – 1864). Físico e ingeniero francés y Profesor de la Escuela de Caminos de París quien popularizó el uso de estos diagramas.

1 - 10. Modificaciones y transformaciones.

Si en un sistema varía el valor de, por lo menos, una de sus propiedades su estado se modifica. Al decir que se produce una modificación sólo nos referimos al cambio producido en el sistema al pasar de un estado a otro. Es decir, sólo nos interesa el estado inicial y el estado final. Ahora bien una misma modificación puede producirse de distintas maneras. La forma en que se realiza una modificación se llama transformación. En una transformación no sólo interesan los estados inicial y final sino, además, todos los estados intermedios.

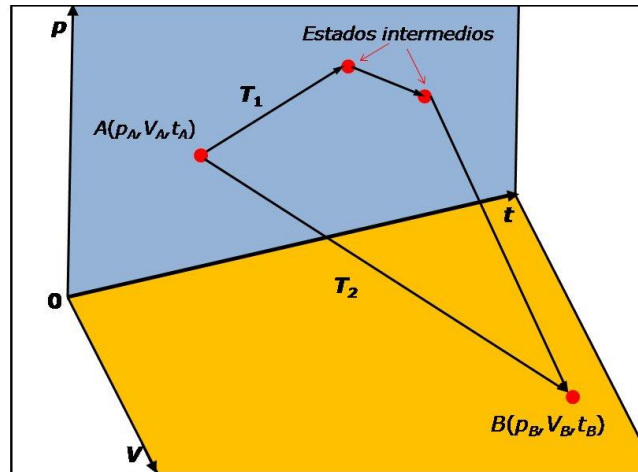


Figura 1 - 1. Las transformaciones T_1 y T_2 son equivalentes.

Una misma modificación puede hacerse por distintos “caminos”, es decir mediante transformaciones distintas. Aquellas transformaciones caracterizadas por los mismos estados inicial y final se llaman transformaciones equivalentes. En el diagrama de estado de la Figura 1 – 1 se representan dos transformaciones equivalentes. (T_1 y T_2).

Existen ciertos pares de transformaciones en las cuales el estado inicial de cada una de ellas coincide con el estado final de la otra. Tales transformaciones se llaman recíprocas. En el diagrama de estado de la Figura 1– 2 se representa un par de transformaciones recíprocas.

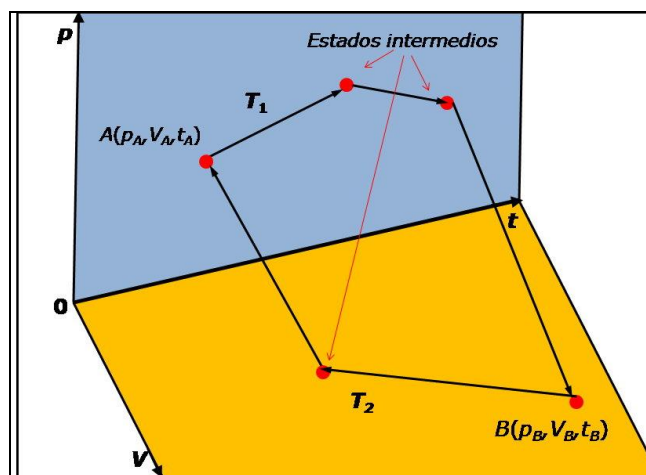


Figura 1 – 2. Las transformaciones T_1 ($A \rightarrow B$) y T_2 ($B \rightarrow A$) son recíprocas.

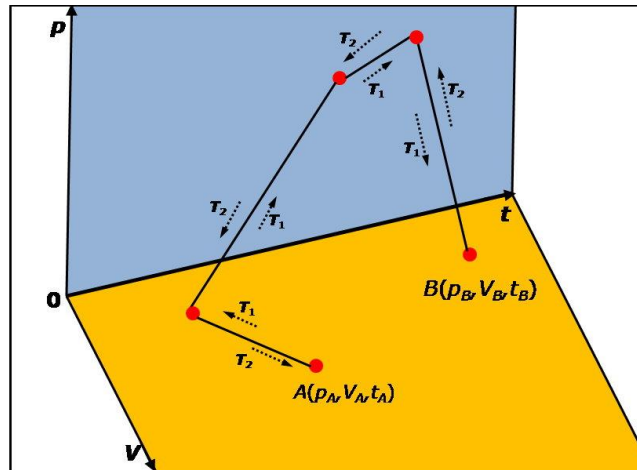


Figura 1 – 3. Las transformaciones T_1 ($A \rightarrow B$) y T_2 ($B \rightarrow A$) son inversas.

Un caso particular de transformaciones recíprocas lo constituyen las transformaciones inversas, que son aquellas recíprocas en las cuales coinciden todos los estados intermedios. En el diagrama de estado de la Figura 1 – 3 se representa un par de transformaciones inversas.

Existen transformaciones que no producen ninguna modificación en el sistema. Son las llamadas transformaciones cerradas, cíclicas o, simplemente, ciclos. En una transformación cíclica el sistema, luego de atravesar distintos estados intermedios, vuelve al estado inicial. En el diagrama de estado de la Figura 1 – 4 se representa una transformación cíclica.

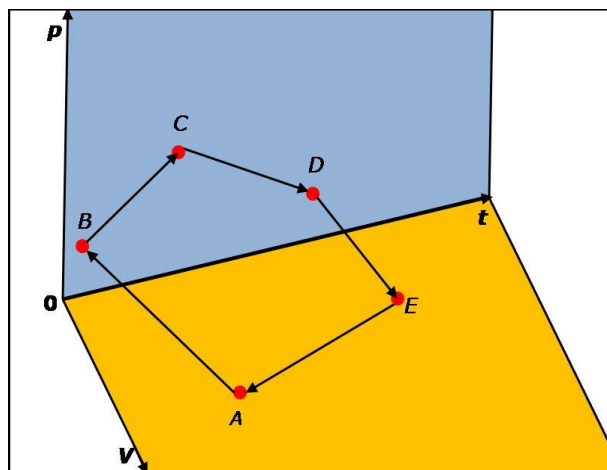


Figura 1 – 4. La transformación $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow A$ es cíclica.

Aquellas transformaciones que se realizan manteniendo constante la presión se llaman transformaciones isobáricas; las que se efectúan manteniendo constante la temperatura se denominan transformaciones isotérmicas y las que se llevan a cabo a volumen constante se llaman transformaciones isocoras o isométricas.

1.11. Termodinámica y sistemas causales.

Hemos dicho que la Termodinámica es aplicable a cambios que se producen en sistemas macroscópicos en los cuales las fluctuaciones en los valores de las coordenadas termodinámicas son despreciables. Pero hay otra condición que deben cumplir los sistemas termodinámicos: ser sistemas causales. Estos son sistemas en los cuales el comportamiento futuro puede estimarse mediante regularidades que pueden formularse a partir de las condiciones presentes y el comportamiento pasado. En estos sistemas podemos predecir el estado futuro ante el cambio de los valores de sus variables de estado. Así, si el sistema causal está constituido por una masa de sustancia pura a una determinada temperatura y presión, podemos predecir cuál será su estado a otra temperatura y otra presión.

La gran mayoría de los sistemas materiales son sistemas causales. Sin embargo, hay algunos sistemas que no lo son. Entre los sistemas no causales, podemos incluir aquellos en los que los cuerpos manifiestan histéresis. Un trozo de hierro que haya sido sometido frecuentemente a procesos de imantación y desimantación puede responder de muchas maneras al colocarlo en un campo magnético. Los valores de sus propiedades no dependerán solamente de un conjunto de parámetros actuales sino también de su historia previa. Otros ejemplos de sistemas que no son causales lo constituyen el congelamiento de líquidos sobreenfriados o la desintegración nuclear.

Cuestionario

- 1 – 1 Considere un sistema homogéneo constituido por una sustancia pura. Indique cuáles de las siguientes propiedades del mismo son extensivas y cuáles son intensivas: a) volumen específico b) coeficiente de dilatación lineal c) Resistencia eléctrica d) Coeficiente de compresibilidad isotérmica e) Energía potencial gravitatoria f) índice de refracción relativo al aire.
- 1 – 2 ¿Un sistema abierto puede ser aislado? Justifique su respuesta.
- 1 – 3 ¿El Universo es un sistema termodinámico? ¿Sí? ¿No? Justifique su respuesta.
- 1 – 4 ¿Una molécula de agua puede ser un sistema termodinámico? ¿Sí? ¿No? Justifique su respuesta.
- 1 – 5 Sobre la base de la siguiente definición: magnitud es todo conjunto de entes abstractos entre los cuales puede definirse la igualdad y la suma, mencione tres propiedades de un cuerpo que no sean magnitudes.
- 1 – 6 Se tiene un sistema cerrado de paredes de acero, rígidas e indeformables. Indique cuáles de las siguientes propiedades del medio ambiente son condiciones exteriores a) temperatura, b) presión atmosférica, c) susceptibilidad magnética d) energía potencial eléctrica.
- 1 – 7 ¿A qué se llaman variables de estado?
- 1 – 8 ¿Cuáles son las variables de estado de un sistema hidrostático?
- 1 – 9 ¿Puede existir alguna transformación en un sistema que no implique ninguna modificación en el mismo? Justifique su respuesta.
- 1 – 10 ¿Qué es una ecuación de estado?
- 1 – 11 Cuantas más formas distintas haya de resolver un problema, mayor es la probabilidad de que se llegue a resultados diferentes.

Ejercicios y problemas

1 – 1 Datos los siguientes atributos de un cuerpo indique cuáles son coordenadas extensivas, cuáles son intensivas y cuales no se consideran coordenadas: a) superficie específica b) densidad c) olor d) índice de refracción relativo al vacío e) energía potencial gravitatoria f) susceptibilidad magnética g) peso h) superficie i) resistencia eléctrica j) coeficiente de viscosidad.

1 – 2 El coeficiente de viscosidad η de un fluido viene medido por la fuerza de rozamiento viscoso entre dos capas paralelas de superficie de contacto unitaria, cuando el gradiente de velocidad en la dirección normal al desplazamiento de las capas es unitario.

$$\eta = \frac{f_r}{dA \frac{\partial v}{\partial x}}$$

Indique si la viscosidad de un fluido es una coordenada extensiva o intensiva.

1 – 3 Se suele definir tensión superficial de un líquido, como una propiedad de la superficie del mismo que viene medida por el trabajo necesario para aumentar el área de superficie en una unidad en un proceso isotérmico y reversible. La relación entre la tensión superficial del agua (en dinas/cm) y la temperatura t a presión constante es

$$\gamma = 75,796 - 0,145t - 0,00024t^2$$

Indique si la tensión superficial es una coordenada extensiva o intensiva. b) represente gráficamente la relación entre tensión superficial y temperatura c) calcule la velocidad de variación de γ con la temperatura para $t = 50^\circ\text{C}$.

1 – 4 Indique si el cilindro de un motor de automóvil en marcha puede considerarse un sistema hidrostático. Justifique su respuesta.

1 – 5 En determinadas condiciones un mol de gas real cumple con la ecuación de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

Represente en un diagrama de Clapeyron esta función para un mol de nitrógeno a 300 K sabiendo que $a = 1,39 \text{ atm}\cdot\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3,92 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II ¿Qué queremos decir cuando decimos ¡hace calor!?

2 - 1. Estados térmicos.

Mediante nuestros sentidos podemos apreciar muchas propiedades del medio que nos rodea. Nuestras sensaciones táctiles nos permiten, a menudo, decir que un cuerpo está más frío o más caliente que otro y establecer una gradación subjetiva de ciertos estados de los cuerpos asignándoles los vocablos frío, tibio, templado y caliente. Sin embargo, el tacto no nos permite apreciar pequeñas diferencias de intensidad sensitiva y tampoco nos sirve cuando la intensidad es excesiva. Esas limitaciones nos llevan a tratar de cuantificar las sensaciones de frío y de calor por un método indirecto.

Sabemos que al suministrar calor a un sistema material se modifican los valores de muchas de sus propiedades: volumen, resistencia eléctrica, densidad, etc. En algunos casos, ese suministro puede producir cambios en el modo de agregación de algunas partes del sistema o reacciones químicas. Sobre esta base, podemos utilizar las magnitudes que caracterizan a las propiedades de un sistema como indicadoras de un estado particular del mismo que llamaremos estado térmico.

Diremos que un sistema se encuentra en un estado térmico constante cuando, manteniendo constante las condiciones exteriores mantiene invariable sus coordenadas intensivas. Si alguna de estas ha modificado su valor, diremos que el estado térmico del sistema ha variado.

Para estudiar los estados térmicos de los cuerpos y sus variaciones se los suele colocar en distintos tipos de recipientes. Aquellos recipientes que no permiten el intercambio de calor con el medio exterior se llaman recipientes adiabáticos. Los recipientes que permiten mantener constante el estado térmico en su interior se llaman termostatos.

Si dentro de un recipiente adiabático se ponen en contacto dos cuerpos que no reaccionen químicamente entre sí ni con las paredes del recipiente y que no sufran cambios en el modo de agregación debido a ese contacto, podrá ocurrir que sus propiedades intensivas originales conserven sus respectivos valores o que algunos de estos valores se modifiquen. En el primer caso diremos que los cuerpos tienen estados térmicos equivalentes y en el segundo caso, que tienen estados térmicos diferentes. Caracterizamos así la equivalencia de los estados térmicos por la constancia de los valores de las propiedades intensivas de los cuerpos en contacto.

La experiencia prueba el carácter transitivo de la equivalencia de estados térmicos: si dos cuerpos tienen estados térmicos equivalentes a un tercero tienen estados térmicos equivalentes entre sí.

Si se ponen en contacto dos cuerpos con estados térmicos distintos, estos sufrirán modificaciones hasta alcanzar, en un instante dado, estados térmicos equivalentes. Diremos que ambos cuerpos han alcanzado el equilibrio térmico. Hasta lograr dicho equilibrio cada uno de esos cuerpos atraviesa una sucesión continua de estados térmicos. La diferencia entre dos estados térmicos cualesquiera se llama intervalo térmico y es tanto mayor cuanto mayor es la variación de las propiedades del cuerpo que pasa de un estado a otro.

Las consideraciones expuestas constituyen la base del concepto de temperatura.

2 – 2. Temperatura.

Podemos formalizar una serie ordenada y continua de estados térmicos sobre bases experimentales. En efecto, bastaría establecer que un estado térmico B, está comprendida entre otros dos, A y C, cuando un cuerpo que se encuentre en dicho estado B modifica en sentido contrario los valores de sus propiedades intensivas según lo llevemos al estado A o al estado C.

A cada estado térmico le hacemos corresponder un número real Θ . Este número se llama la temperatura correspondiente. De esta manera, consideramos a la temperatura de un cuerpo como un número que representa el estado térmico del mismo.

Debemos hacer notar que lo expresado en el párrafo anterior no constituye una definición de temperatura. En efecto, siendo el estado térmico de un cuerpo, o de un sistema, el resultado de computar los valores de todas las propiedades del mismo que dependen de la temperatura, el concepto antes vertido tendría como forma explícita: “la temperatura de un cuerpo es un número que representa al conjunto de los valores de todas las propiedades del mismo que dependen de la temperatura”. Es decir, incluiríamos el término a definir dentro de la definición. Siguiendo a Percy W. Bridgman¹³, consideraremos a la temperatura como concepto primario.

La temperatura, tal como la expresamos, no es una propiedad aditiva, es decir, la temperatura de un sistema de cuerpos no es igual a la suma de las temperaturas de cada uno de ellos. Sin embargo, puede aprovecharse la biyección entre estados térmicos y temperaturas para establecer una escala de temperaturas, utilizando para ello la escala de números reales. A aquellos estados térmicos a los que convencionalmente se les asignan determinadas temperaturas los llamamos puntos fijos o fundamentales. Como estos puntos fijos se establecen arbitrariamente, el número de escalas de temperaturas es infinito. Sin embargo, en la práctica se utilizan solamente tres o cuatro escalas de temperaturas.

¹³ P.W. Bridgman. *The Nature of Thermodynamics*. First Harper Torchbook edition. Gloucester Mass. 1969.

Fue Galileo Galilei¹⁴ quien en 1603¹⁵ inventó el termómetro (del griego *thermes*: calor y *metron*: medir). Para ello, utilizó un tubo de vidrio de unos 55cm en el que uno de sus extremos remataba en un bulbo del tamaño de un huevo de gallina. Calentando el aire del interior del tubo lo invirtió en una vasija con agua. Al alcanzar la temperatura ambiente, el aire en el interior se contraía permitiendo la ascensión del agua. Cuando la temperatura ambiente aumentaba, el aire encerrado se expandía provocando el descenso de la columna de agua.

El termómetro de Galileo tenía el inconveniente de estar al aire libre y al influjo de las variaciones de la presión atmosférica las que, a temperatura constante, producían alteraciones en la altura de la columna de agua. No obstante ello, una ligera modificación del mismo, el termoscopio, en el que el agua era reemplazada por vino fue ampliamente usado durante el siglo XVII.

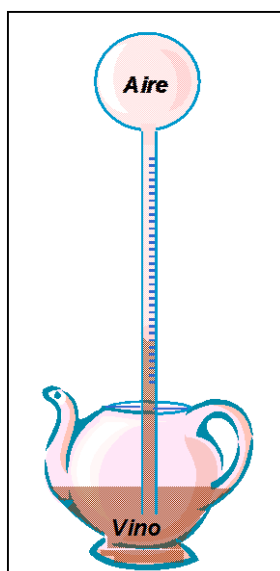


Figura 2 – 1. Termoscopio florentino.

En 1654, el Gran Duque de Toscana Fernando II ideó un termómetro, consistente en una ampolla de vidrio llena de líquido que estaba unida a un tubo de vidrio recto, que era independiente de la presión ambiental. Este dispositivo fue perfeccionado en 1714 por el físico alemán Gabriel Daniel Fahrenheit¹⁶ quien utilizó mercurio como líquido termométrico. En 1724 describía¹⁷ la forma de establecer los puntos fijos de su escala:

“... colocando el termómetro en una mezcla de sal amoníaco o sal marina, hielo y agua se encuentra un punto que denotamos como cero. Si se usa la misma mezcla pero sin sal se obtiene un

¹⁴ **Galileo Galilei**. (1564 – 1642) Nacido cerca de Pisa (Italia) se destacó por el empleo del método experimental en ciencias. Realizó aportes invaluable a la Mecánica y a la Astronomía.

¹⁵ Según lo describió Benedetto Castelli en 1638.

¹⁶ **Daniel Gabriel Fahrenheit** (1686-1736), Nacido en Danzig, (hoy Gdansk, Polonia) se instaló en los Países Bajos donde se dedicó a la fabricación de instrumentos meteorológicos. No sólo es fue el inventor del termómetro de mercurio sino también del higrómetro.

¹⁷ **D. G. Fahrenheit**, *Phil. Trans. (London)* 33, 78, 1724.

segundo punto. Denotamos esta posición con 30. Si se coloca el termómetro en la boca hasta adquirir el calor de una persona sana se obtiene un tercer punto, que denotamos como 96...”

Modificaciones en la composición de la mezcla frigorífica de equilibrio y construcciones más precisas del capilar del termómetro permitieron establecer que el punto de fusión del hielo tiene un valor de 32 °F y el punto de ebullición del agua es 212 °F.

2 – 3. Escala Celsius

La hoy llamada “escala Celsius” fue publicada por el astrónomo sueco Anders Celsius¹⁸ en 1742 en los Anales de la Real Academia Sueca de Ciencia bajo el título de “Observaciones de dos persistentes grados en un termómetro” y la llamó “escala centígrada” (del latín centum: cien y gradus: peldaños). En este trabajo le asignó valor 100 al estado de fusión del hielo y valor 0 al estado de ebullición del agua a la presión ambiental. En 1745 el naturalista Carl von Linneo propuso invertir los valores, tal como se los utiliza hoy.

Con más rigor, podemos decir que en la escala Celsius se toma como punto fijo inferior (0 °C) al estado térmico correspondiente al hielo en equilibrio con agua bajo la presión de 1013,25 hPa (1 atm) y como punto fundamental superior al estado térmico del agua en equilibrio con su valor cuando la presión ejercida por el vapor es 1013,25 hPa (1 atm).

Definida la escala, es necesario establecer la manera de comparar temperaturas. Para ello se elige una coordenada de un cuerpo, intensiva o extensiva, llamada propiedad termométrica que cumpla las siguientes condiciones:

Que sea una función creciente de la temperatura.

Que dicha función creciente sea continua en un intervalo térmico dado.

Además, es aconsejable que las variaciones de la propiedad termométrica sean fácilmente determinables y que la misma sea una función lineal de la temperatura, es decir, del tipo

$$X = a + bt$$

donde X es el valor de la propiedad termométrica, t es la temperatura Celsius y a y b son constantes. Si X_0 es el valor de la propiedad termométrica a 0 °C y X_{100} el valor de esa propiedad a 100 °C (valores que se pueden determinar por comparación con los estados térmicos de referencia), se pueden expresar a y b en función de valores conocidos. En efecto, para $t = 0$ °C es

$$X_0 = a$$

¹⁸ **Anders Celsius** (1701 – 1744). Nacido en Upsala, Suecia, fue profesor de Astronomía de la Universidad de Upsala.

Para $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$X_{100} = a + b \times 100 = X_0 + b \times 100$$

de donde

$$b = \frac{X_{100} - X_0}{100}$$

Reemplazando los valores de a y b en la ecuación original se tiene

$$X = X_0 + \frac{X_{100} - X_0}{100} t \quad (2-1)$$

y

$$t = \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0} 100 \quad (2-2)$$

Ejemplo 2.1.

La resistividad eléctrica de un conductor, por ejemplo de platino, varía aproximadamente en forma lineal con la temperatura. Si llamamos ρ_0 a la resistividad eléctrica del platino a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y ρ_{100} a la resistividad del mismo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, podremos determinar la temperatura t midiendo la resistividad ρ en ese estado y aplicando la ecuación

$$t = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_{100} - \rho_0} 100$$

Ejemplo 2. 2.

El volumen de cierta masa de mercurio es, en primera aproximación, una función lineal de la temperatura. Si se coloca mercurio en un tubo capilar de sección uniforme las variaciones volumen producirán variaciones proporcionales en la altura. Podemos determinar, entonces, temperaturas midiendo alturas de la columna de mercurio y aplicando la ecuación:

$$t = \frac{h - h_0}{h_{100} - h_0} 100$$

2 - 4. Relación entre la escala Fahrenheit y la Celsius

En los países anglosajones, aún hoy se utiliza con frecuencia la escala desarrollada por el inventor del termómetro de mercurio. En esta escala los puntos fijos de la escala Celsius son 32 °F y 212 °F.

La relación entre las temperaturas Fahrenheit y Celsius está dada por

$$\frac{t^{\circ}F - 32^{\circ}F}{t^{\circ}C} = \frac{9^{\circ}F}{5^{\circ}C} \quad (2 - 3)$$

2 - 5. La escala del gas ideal

La relación entre la presión y el volumen de una cantidad dada de aire fue descubierta y publicada por Robert Boyle¹⁹ en 1662. En 1679, Edme Mariotte²⁰, generalizó esa relación extendiéndola a un gran número de gases y especificando que sólo es válida si los cambios en esas variables se efectúan a temperatura constante. Trabajando a presiones ambientales o usando bombas de vacío para obtener presiones bajas, encontró que *manteniendo constante la temperatura, el volumen que ocupa una masa gaseosa es inversamente proporcional a la presión que soporta*. Si llamamos p a la presión y V al volumen de esa masa, el enunciado anterior se puede expresar

$$p \cdot V = k_{m,t} \quad (2 - 4)$$

Un gas que cumple con esta relación se dice que "se comporta idealmente". Si existiera un gas que cumpliera con esta relación a cualquier presión y temperatura se lo llamaría "gas ideal". En la práctica, los gases reales cumplen con la (2 - 4) cuando la presión es lo suficientemente baja.

La experiencia nos enseña que el volumen de un gas aumenta con la temperatura si la presión se mantiene constante. Esta dependencia del volumen de una masa gaseosa con la temperatura fue estudiada en 1787 por Jacques Alexandre César Charles²¹ e investigada sistemáticamente por Joseph Louis Gay-Lussac²² en 1802.

¹⁹ **Robert Boyle** (1627 – 1691) Científico irlandés que rompió con la tradición alquimista de investigar en secreto. Publicó informes detallados de sus experimentos y escribió el 1661 "*The Sceptical Chemist*" en el que sentó las bases de la Química experimental.

²⁰ **Edme Mariotte** (1620 – 1684). Monje francés que realizó cuidadosos experimentos acerca de la compresibilidad de los gases, puntualizando la influencia de la temperatura en ese proceso y dando la formulación precisa de la relación $pV = \text{cte}$.

²¹ **Jacques Alexandre César Charles** (1746 – 1823). Físico francés. Fue el primero en reemplazar el aire caliente por el hidrógeno en los globos aerostáticos. Luis XVI lo autorizó a instalar su Gabinete de Física en una parte del Museo del Louvre.

²² **Joseph Louis Gay-Lussac** (1778 – 1850). Profesor en la Universidad de Paris, descubrió, además, las leyes de la combinación en volumen (1808) y perfeccionó la técnica de obtención industrial del ácido sulfúrico.

Si se calienta isobáricamente una masa gaseosa, se registran los volúmenes y temperaturas y se representa gráficamente $V = f(t)$ se obtienen curvas como la esquematizada en la Figura 2 – 2. Esta muestra que la relación entre el volumen y la temperatura de un gas en transformaciones isobáricas es, aproximadamente, lineal. O sea del tipo

$$V = a + b \times t \quad (2 - 5)$$

donde $a = V_0$ representa el volumen que ocuparía esa masa de gas a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y b es la pendiente de la recta. Para encontrar el valor de la pendiente, basta dividir cualquier variación de volumen por la variación de temperatura correspondiente. Es decir

$$b = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (2 - 6)$$

y

$$V = V_0 + \frac{\Delta V}{\Delta t} t \quad (2 - 7)$$

Como puede apreciarse en la Figura 2 – 3, si las transformaciones isobáricas se realizan a distintas presiones, las rectas tienen distintas pendientes. Sin embargo, todas las rectas tienden por extrapolación a interceptar al eje de abscisas en el mismo punto (aproximadamente $-273,15\text{ }^\circ\text{C}$)

Se puede demostrar que si varias rectas $y_1 = a_1 + b_1 x$; $y_2 = a_2 + b_2 x$; ...; $y_n = a_n + b_n x$; tienen la misma abscisa al origen, la relación entre sus respectivas pendientes y ordenadas al origen es la misma, o sea

$$\frac{b_1}{a_1} = \frac{b_2}{a_2} = \dots = \frac{b_n}{a_n} = \text{constante}$$

Para el caso de la dilatación térmica isobárica de una masa gaseosa encontramos que

$$\frac{\frac{\Delta V}{\Delta t}}{V_0} = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \text{constante} = \alpha \quad (2 - 8)$$

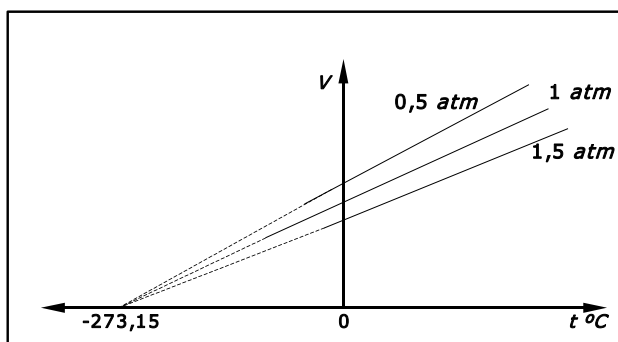


Figura 2 – 3. Representación gráfica de $V = f(t)$ para 0,1 g de oxígeno a distintas presiones.

Experimentando a bajas presiones y al eliminar el vapor de agua que acompañaba a los gases con los que trabajaba, Gay Lussac encontró que α tiene, dentro de los márgenes de errores experimentales, el mismo valor para todos los gases que él había ensayado y que es, en primera aproximación, independiente de la presión.

α recibe el nombre de coeficiente de dilatación térmica.

El coeficiente de dilatación térmica mide la variación de volumen por unidad de volumen a 0 °C y por unidad de intervalo de temperatura.

SUSTANCIA	α_0 (°C ⁻¹)	$\alpha_{0,100}$ (°C ⁻¹)
Acetileno	0,003772	0,003779
Amoníaco	0,00386	0,00380
Monóxido de carbono	0,003675	0,003672
Dióxido de carbono	0,003751	0,003723
Cloro	0,00390	0,00383
Cianógeno	0,00396	0,00387
Etano	0,00382	0,003771
Hidrógeno	0,003661	0,003662
Metano	0,00369	0,003681
Oxígeno	0,003676	0,003673
Sulfuro de Hidrógeno	0,00382	0,00377
Dióxido de azufre	0,00398	0,003881

Figura 2 – 4. Valores de α_0 y de $\alpha_{0,100}$ para algunas sustancias a 1 atm.

En la Tabla de la Figura 2 – 4 se puede apreciar, además, que los coeficientes de dilatación de gases distintos tienen valores similares.

Las mediciones de los coeficientes de dilatación realizadas por Magnus²³ y, especialmente, Regnault²⁴ han demostrado que la dilatación de los gases no es estrictamente lineal y por lo tanto los valores de α varían ligeramente con la temperatura y la presión. En la Tabla de la Figura 2 – 4 se dan algunos valores de α a 0 °C y los respectivos valores medios entre 0 y 100 °C (a 1 atm).

Para la mayoría de los gases, el coeficiente de dilatación decrece al aumentar la presión pero su dependencia con esta sólo se hace importante a presiones elevadas.

²³ **Heinrich Gustav Magnus** (1802 – 1870). Químico alemán Profesor de la Universidad de Berlin. Se destacó por sus estudios sobre el comportamiento del vapor de agua, termoelectricidad y electrólisis. A él se debe el conocimiento del “efecto Magnus” referido a la fuerza lateral de los cilindros que rotan en una corriente de aire.

²⁴ **Henri Victor Regnault** (1810 – 1878) Profesor de la Escuela de Minas de Paris y Miembro de la Academia de Ciencias de Francia. Realizó extensos estudios sobre las propiedades del vapor de agua El símbolo R adoptado para la constante universal de los gases se debe a su apellido.

Para intervalos pequeños de temperatura y a presiones moderadas o bajas, la influencia de estas variables sobre los valores de α son despreciables y suponerlo constante e independiente de la naturaleza química implica afectar de error a la cuarta cifra decimal. A bajas presiones y altas temperaturas los gases reales tienden a comportarse como ideales. En estas condiciones sus coeficientes de dilatación térmica tienden al valor $0,003660 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = 1/273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$. Por lo tanto, el coeficiente de dilatación térmica de un gas ideal es constante.

Si dividimos ambos miembros de la ecuación (2 – 7) por V_0 , encontramos que

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \alpha t$$

y

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad (2 - 9)$$

La ecuación (2 – 9) nos da la función lineal que vincula al volumen de una masa gaseosa con la temperatura Celsius en transformaciones isobáricas y constituye la expresión matemática de la llamada ley de Charles y Gay-Lussac.

Hemos visto que para un gas que se comporta idealmente

$$\alpha = \frac{1}{273,15 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

Por lo tanto, la ecuación (2 – 9) podrá escribirse

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15 \text{ } ^\circ\text{C}} \right)$$

Si llamamos V_1 y V_2 a los volúmenes de una determinada masa de gas que a presión constante evoluciona de una temperatura t_1 a una temperatura t_2 tendremos que

$$V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t_1}{273,15 \text{ } ^\circ\text{C}} \right) \quad (2 - 10)$$

y

$$V_2 = V_0 \left(1 + \frac{t_2}{273,15 \text{ } ^\circ\text{C}} \right) \quad (2 - 11)$$

dividiendo la ecuación (2 – 10) por la ecuación (2 – 11) se obtiene

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273,15+t_1}{273,15+t_2} \quad (2-12)$$

Expresión que nos independiza de V_0 . Esto permite crear una nueva escala de temperaturas en el cual el intervalo unitario de temperatura tiene el mismo valor que el Celsius pero que el cero se encuentra a 273,15 unidades por debajo de 0 °C, es decir, que el cero de esta escala se corresponde con $-273,15$ °C. Las temperaturas T de esta nueva escala se obtendrán, simplemente, sumando 273,15 unidades a las temperaturas Celsius (t). O sea

$$T \equiv t + 273,15 \quad (2-13)$$

La temperatura T se llama temperatura en la escala del gas ideal. El grado de esta escala se llama kelvin (K) en homenaje a Sir William Thomson, Lord Kelvin of Largs (1824 – 1907). Más adelante veremos que la escala de temperaturas del gas ideal coincide plenamente con otra escala llamada *escala absoluta*. Por ello resulta equivalente llamarla temperatura absoluta.

Utilizando la escala del gas ideal, o la escala absoluta de temperaturas, la ecuación (2 – 12) adopta la forma sencilla de

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

o, en forma general

$$\frac{V}{T} = k_{m,p} \quad (2-14)$$

lo que indica que

Para una transformación isobárica de una masa gaseosa ideal los volúmenes son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas.

Esto significa que cuando un *gas ideal* sufre una transformación isobárica su volumen tiende a cero cuando la temperatura tiende a 0 K. Esto último implica que 0 K ($-273,15$ °C) es la temperatura más baja concebible para un sistema gaseoso ideal, ya que para temperaturas menores los gases ideales tendrían volúmenes negativos.

En realidad la afirmación anterior no se puede comprobar experimentalmente ya que todos los gases condensan antes de alcanzar el 0 K. En ningún experimento se ha podido alcanzar un estado estable²⁵ a esa temperatura sino sólo aproximarse a ella (la temperatura más baja que se ha alcanza-

²⁵ La Universidad Tecnológica de Helsinki ha informado registrar temperaturas *negativas* del orden de -10^9 K. Estas temperaturas se verifican en sistemas *inestables*.

do es del orden de 10^{-9} K). No obstante ello, la Termodinámica suministra un método apropiado para deducir que 0 K es la temperatura más baja posible a la cual puede existir un sistema *en un estado estable*.

2 – 6. Termología.

La Termología es la parte de la Física que estudia la constitución de las escalas termométricas, la dilatación térmica de sólidos y líquidos y los fenómenos conexos con la propagación y los intercambios de calor.

Un termómetro es un instrumento destinado a establecer la temperatura de los cuerpos cualquiera sea su modo de agregación: gaseoso, líquido o sólido. Los termómetros se basan, en general, en la dilatación de los cuerpos por el calor. En los termómetros de gas o de líquido se conviene en tomar como iguales dos variaciones de temperatura cuando producen la misma variación de volumen en un mismo cuerpo. La determinación de temperatura se reduce a una medición de volumen de un cuerpo adecuado. Entre los líquidos, el más usado es el mercurio, por ser opaco (y por ello bien visible), dilatarse regularmente, mantenerse líquido en un intervalo de temperaturas bastante aceptable, conducir bien al calor y finalmente por no requerir mucho calor para variar su temperatura, no alterando, por tanto, de manera apreciable la temperatura de los cuerpos con los que el termómetro se pone en contacto.

2 - 6.a. Termómetros de mercurio.



Figura 2 - 8. Termómetro industrial.

Los termómetros de mercurio son los más conocidos por el público en general. El mercurio es particularmente apropiado debido a que tiene un coeficiente de dilatación bastante uniforme, no moja el vidrio, se purifica con facilidad y en los termómetros que usan esa sustancia, la temperatura se puede leer con rapidez. A la presión de 1 atmósfera estándar se mantiene líquido entre $-38,89$ °C y $356,95$ °C. En el comercio se dispone de una gran variedad en cuanto a rango de temperaturas y precisión. Los hay entre -20 y 350 °C graduados al grado así como entre 18 °C y 28 °C graduados al $0,01$ °C. Se fabrican termómetros para establecer altas temperaturas con vidrios especiales o cuarzo en los cuales se introduce nitrógeno o argón a alta presión lo que extiende el límite superior de registro de temperaturas hasta los 750 °C. La graduación debe extenderse un poco más allá de los límites nominales y un termómetro para trabajos de laboratorio debería incluir siempre en su rango el punto

del hielo para su calibración; requisito que no es necesario para los termómetros que determinan diferencias de temperaturas. La Figura 2 – 8 ilustra un termómetro de mercurio para uso industrial.

Un termómetro típico de esta categoría consiste en un tubo capilar de vidrio, de diámetro interior uniforme, conectado a un bulbo, que contiene mercurio, en su extremo inferior y que tiene el otro extremo soldado a la llama de manera que el tubo no contenga aire. Cuando la temperatura a determinar es superior a la ambiente, el volumen del mercurio aumenta más que la capacidad del bulbo y por tanto el mercurio asciende por el tubo. Cuando el termómetro y el material con el que está en contacto se encuentran a la misma temperatura, cesa la dilatación del mercurio, y por lo tanto su ascenso, y la temperatura de equilibrio es la que se lee en la escala termométrica en coincidencia con el nivel superior del mercurio.

En estos instrumentos la propiedad termométrica es el volumen de la masa de mercurio que asciende a través del capilar. Pero como la sección del capilar es uniforme se registran alturas en lugar de volúmenes. La utilidad de este termómetro está restringida por dos factores. En primer lugar, el mercurio es líquido en un intervalo relativamente corto de temperaturas y en segundo lugar, su dilatación no es estrictamente lineal y para intervalos grandes de temperaturas el error que se comete al suponer comportamiento lineal es apreciable.

Para temperaturas inferiores a la de solidificación del mercurio, ($-38,89^{\circ}\text{C}$) se utilizan como materiales termométricos otros líquidos como alcohol, tolueno o n-pentano. Este último permite registrar temperaturas de hasta -120°C . Para temperaturas superiores a los 360°C , se emplean termómetros que en los que se ha inyectado nitrógeno o argón en el tubo a presión ambiental. Por el doble efecto del aumento de la temperatura y la dilatación del mercurio el nitrógeno incrementa notablemente la presión que ejerce sobre el mercurio. Esa fuerte presión ejercida sobre el líquido eleva la temperatura de ebullición. El tubo debe tener paredes de cuarzo resistentes, pues el vidrio se reblandece a unos 600°C . Estos termómetros pueden utilizarse hasta unos $700 - 750^{\circ}\text{C}$.

2 - 6.b. Termómetro de máxima.

Sirve para determinar la temperatura más elevada alcanzada en un intervalo. Suele ser de mercurio y presenta un estrangulamiento cerca del bulbo; al aumentar la temperatura, el mercurio se dilata y pasa a través del estrangulamiento, pero cuando la temperatura descende y el mercurio se contrae en el bulbo, la columna de mercurio se interrumpe en el estrangulamiento, permaneciendo su nivel en el tubo en el punto que había alcanzado, sin poder volver a entrar en el bulbo por la resistencia que le opone el estrangulamiento. Así es posible leer la temperatura máxima alcanzada en la extremidad de la columna de mercurio en el tubo. De este tipo son los termómetros clínicos.

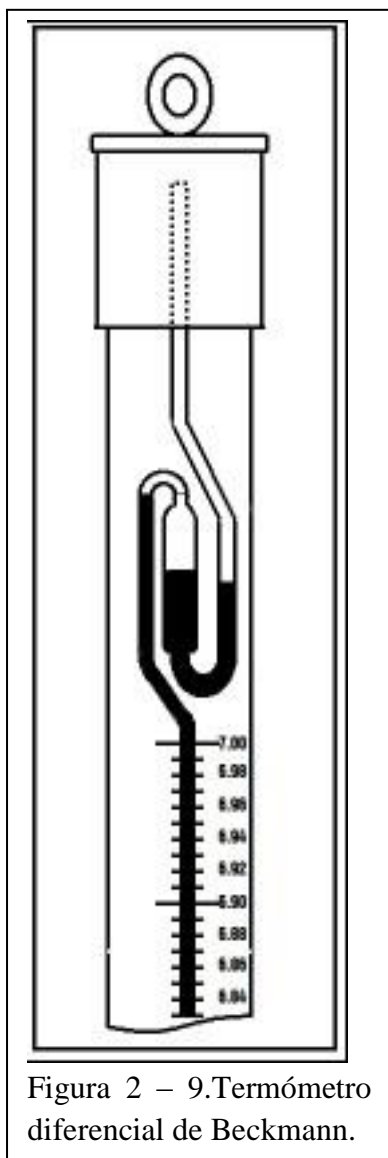


Figura 2 - 9. Termómetro diferencial de Beckmann.

2 - 6.c. Termómetro de mínima.

Este termómetro indica la mínima temperatura alcanzada en un intervalo. Suele ser de alcohol y lleva en el tubo un pequeño índice filiforme de esmalte; este termómetro debe mantenerse en posición horizontal. Cuando la temperatura aumenta, el alcohol se dilata y pasa alrededor del índice sin desplazarlo, y viceversa, cuando la temperatura disminuye, el menisco de alcohol arrastra consigo, por adherencia, al índice y lo deja en la posición correspondiente a la temperatura mínima alcanzada, que se lee en el extremo del índice más alejado del bulbo.

2 - 6.d. Termómetros diferenciales de mercurio.

Son dispositivos contruidos para determinar diferencias de temperatura – generalmente de menos de 10 °C. El más conocido es el termómetro diferencial de Beckmann (Figura 2 - 9). Este instrumento tiene un bulbo grande, similar a los termómetros comunes de mercurio, y una escala de sólo seis o siete grados que está graduada en 0,01 °C y se puede leer, con la ayuda de una lupa especial, al 0,001 °C. No indica la temperatura sino sólo diferencias de temperaturas. La característica de este dispositivo es que puede variarse la cantidad de mercurio en el bulbo para que el termómetro pueda ser usado en el intervalo de temperaturas que se desee. La regulación se efectúa transfiriendo mercurio del bulbo a un pequeño depósito que se halla en el extremo superior del capilar o viceversa. Evidentemente, cuanto menor sea la temperatura a la cual se requiere usar el termómetro, mayor debe ser la cantidad de mercurio en el bulbo.

Estos termómetros son muy frágiles (y caros) por lo que deben manejarse con especial cautela. Para “prepararlos”, es decir, para ajustar la cantidad de mercurio en el bulbo, se los coloca en un vaso con agua a la temperatura que se va a experimentar (la que se determina con un termómetro común) y se observa si el extremo de la columna del Beckmann se detiene en la escala. Si no lo hace puede deberse a dos motivos:

a) Hay poco mercurio en el bulbo y a la temperatura del experimento no alcanza a subir por el capilar. En este caso, se coloca el termómetro en un baño que tenga una temperatura suficientemente elevada para hacer que el mercurio alcance el extremo superior y forme una pequeña gota al penetrar en el depósito. En ese momento se invierte el termómetro y se golpea ligeramente de modo de juntar el mercurio del depósito en el extremo del capilar y unirlo con el mercurio que se halla allí. Cuidadosamente se vuelve el termómetro, sin sacudirlo, a la posición normal y se coloca el bulbo nuevamente en un baño regulado a la temperatura requerida. Dado que la escala del Beckmann no se extiende hasta el extremo superior del capilar, la temperatura de este baño debe ser, por lo menos, dos o tres grados mayor que la temperatura máxima que se alcance en el experimento. El mercurio en el

bulbo se contraerá arrastrando más mercurio del depósito superior. Alcanzada la temperatura del baño, se golpea ligeramente, contra la palma de la mano, la parte superior del termómetro de manera de producir el desprendimiento del exceso de mercurio del extremo del capilar.

b) Hay demasiado mercurio en el bulbo y a la temperatura del experimento sobrepasa el nivel máximo de la escala. En este caso se calienta en un baño a una temperatura uno o dos grados más que la máxima que se alcanzará en el experimento. Se retira entonces del baño y se golpea suavemente con la palma de la mano para que el exceso de mercurio caiga dentro del depósito.

Generalmente estas operaciones deben repetirse varias veces hasta lograr que la columna mercurial se mueva dentro de la escala a lo largo del experimento.

Debido a los procesos de histéresis térmica del vidrio, en los laboratorios se suelen utilizar dos termómetros Beckmann: uno para trabajar en un rango de bajas temperaturas y otro para usar a altas temperaturas.

2 - 6.e. Termómetros de resistencia

Los termómetros de resistencia usan como propiedad termométrica la resistividad de un conductor metálico. En su movimiento a través del metal los electrones retrasan su velocidad por la vibración de los átomos. Cuanto mayor es la temperatura mayor es el efecto de la vibración atómica sobre la velocidad de desplazamiento de los electrones. Esto se traduce en un aumento de la resistividad del metal. Este efecto es muy marcado en algunos metales particularmente si se encuentran en estado de alta pureza, llegando en algunos casos a permitir determinaciones de temperatura con una precisión de 0,001 °C. Usualmente, en la construcción de este tipo de termómetros se emplea alambre de platino ya que es un metal noble prácticamente inerte frente a una gran variedad de reactivos. Para algunos rangos de temperaturas, suelen emplearse cobre, níquel y aleaciones de rodio. La conversión de resistividad a temperatura se puede realizar mediante un digitalizador. El estándar industrial IEL 751 establece que, por encima de 0 °C, la relación temperatura/resistencia está dada por $R(t)/R(0) = 1 + At + Bt^2$, donde $R(t)$ y $R(0)$ son las resistencias a t y 0 °C, respectivamente. A temperaturas inferiores se deben usar funciones más complicadas.

2 - 6.f. Termómetros de deformación

Estos dispositivos se basan en el principio de que una misma variación de temperatura produce dilataciones diferentes en distintos materiales. El termómetro de deformación más corriente es el bimetalico consistente en dos laminillas de diferentes metales, como hierro y latón, sólidamente fijadas conjuntamente en toda su longitud.

Los termómetros bimetalicos son sensores de temperatura de contacto. Son muy comunes tanto en la industria como en el hogar, por ejemplo en los termostatos de las estufas eléctricas, los hornos de las cocinas a gas, etc.

2 - 6.g. Termocuplas

Las termocuplas son unos de los sensores de temperatura de uso y obtención más fácil y uno de los más ampliamente usados en la ciencia y en la industria. Su funcionamiento se basa sobre el efecto Seebeck, que se verifica en todo conductor eléctrico que experimenta un gradiente de temperatura a lo largo de su longitud.

Todo par de alambres de diferentes materiales puede ser usado para armar una termocupla si se ensamblan como se indica en la Figura 2 – 10

La conexión entre los metales A y B se denomina “juntura”. Cuando la temperatura T_2 difiere de la temperatura de referencia T_1 se verificará una débil corriente continua que establecerá una diferencia de voltaje E entre los terminales. El visor está graduado para dar directamente la temperatura equivalente a la diferencia de potencial. El valor de E depende de la naturaleza de los materiales A y B , de la temperatura de la juntura y de la temperatura de referencia.

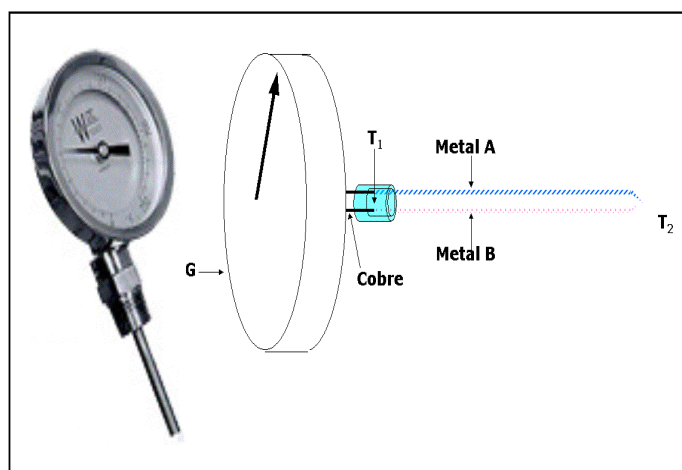


Figura 2 – 10. Termómetro a termocupla

2 - 6.h. Termógrafos

Un termógrafo es un termómetro especial cuyo índice puede trazar una gráfica de la temperatura en función del tiempo. Para el registro continuo de la temperatura de un horno industrial se utilizan termógrafos eléctricos. En meteorología se emplean termógrafos de lámina bimetálica o de tubo metálico con registro sobre tambor giratorio. El termógrafo basa su funcionamiento sobre el par bimetálico.

Los termógrafos usados en meteorología contienen dos metales diferentes soldados entre sí y enrollados. Las diferencias en los coeficientes de expansión aumentarán o contraerán el diámetro del rollo según los cambios de temperatura. Mediante una unión metálica contrabalanceada, este movimiento se transmite a través de un brazo articulado. En el extremo del brazo hay una pluma. Las oscilaciones de la pluma son registradas sobre un papel ubicado sobre un tambor giratorio. La rotación

del tambor puede ser de una vuelta cada 24 horas o cada 168 horas. El diagrama así obtenido se llama termograma.

Hay termógrafos para interiores y para exteriores. Los rangos de temperatura que detectan pueden ir de -40 a 50 °C con una precisión de hasta $0,1$ °C.



Figura 2 - 11. Termógrafo para interiores



Figura 2 - 12. Termógrafo para exteriores

2 - 6.i. Termistores

Un termistor es un resistor no lineal caracterizado por tener un coeficiente de temperatura bastante elevado, capaz de introducir notables variaciones de resistencia a consecuencia del aumento de temperatura debido al paso de la corriente. El coeficiente de temperatura del termistor es negativo, esto es, al aumentar su temperatura disminuye su resistencia; por esta razón algunos constructores designan a los termistores con la sigla NTC (*Negative Temperature Coefficient*).

Los elementos resistivos más empleados son combinaciones de sesquióxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de níquel (NiO) y dióxido de manganeso (MnO_2), fundidos a una fase única por procedimientos especiales y utilizados en forma de hilos o de bloques. Su resistencia a temperatura ambiente y su coeficiente de temperatura pueden modificarse variando sus proporciones de níquel y manganeso. Constructivamente, los termistores pueden dividirse en dos grupos 1) de calentamiento directo, en los cuales la corriente que los recorre produce su calentamiento y por tanto una variación de su resistencia; 2) de calentamiento indirecto, cuyo elemento resistivo se calienta mediante una espiral arrollada a su alrededor y que es recorrida por una corriente de control.

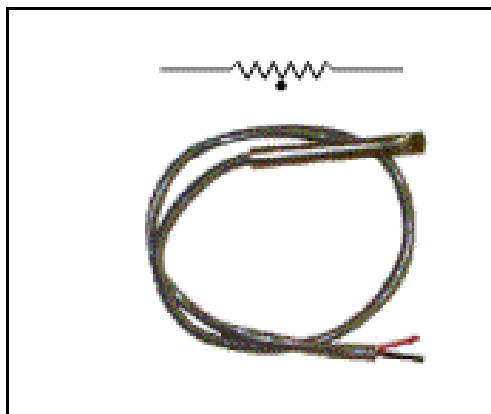


Figura 2 - 13. Termistor y su representación esquemática

En electrónica se suele representar un termistor mediante un símbolo como el que se muestra en la parte superior de la Figura 2 - 13

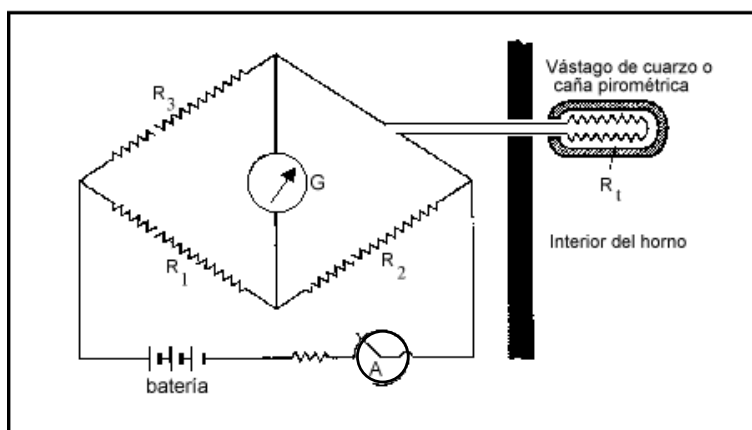


Figura 2 - 14. Esquema de un pirómetro eléctrico de resistencia. Se fundamenta en el aumento de la resistencia eléctrica de los metales con la temperatura. Consta de un puente de Wheatstone en el que una de las 4 resistencias R_t se introduce – protegida generalmente por un vástago de cuarzo – en el horno cuya temperatura se desea determinar. R_1 , R_2 , y R_3 son resistencias fijas: la intensidad que pasa por el galvanómetro G – que se gradúa para que indique directamente la temperatura – es función del valor de R_t (por lo tanto de la temperatura) y de la corriente que pasa por R_t .

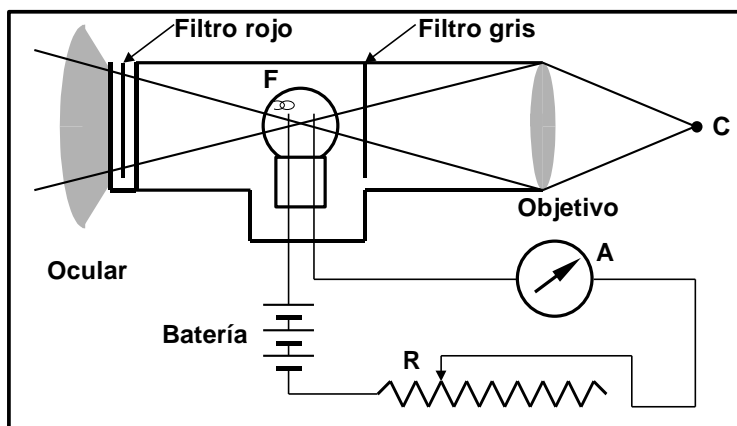


Figura 2 - 15. Esquema de un pirómetro óptico a filamento indistinguible. Se fundamenta en la comparación del brillo de un cuerpo caliente C cuya temperatura se quiere determinar con el del filamento F de una lámpara incandescente. Las imágenes del foco calorífico y del filamento (cuyo brillo es función de la intensidad de la corriente que lo alimenta) se superponen en el sistema óptico. Mediante un reóstato R se regula el brillo del filamento hasta que se iguala y confunde con el de C. En función de la intensidad de la corriente, el amperímetro A da directamente la temperatura que se desea medir.

2 - 6.j. Pirómetros

Los pirómetros son dispositivos en los que la temperatura se obtiene a partir de la resistividad de un conductor a altas temperaturas o de la radiación que emite una resistencia incandescente. Los hay de diversas clases y se emplean para determinar temperaturas elevadas, generalmente por encima de los 500 °C Son muy utilizados en la industria metalúrgica, en la fabricación del vidrio, lozas porcelanas etc.

El funcionamiento de un pirómetro eléctrico de resistencia (ver esquema en la Figura 2 – 14) se basa sobre la medición de una resistencia que varía notablemente con la temperatura. Está constituido por un hilo de platino cuya resistencia se mide a la temperatura que se quiere controlar.

El pirómetro de par termoeléctrico está constituido por dos hilos de diversos metales (p. Ej. platino - iridio), unidos mediante una soldadura en uno de sus extremos; cuando la soldadura se calienta a una temperatura mayor que el otro extremo se genera en ella una diferencia de potencial que provoca el paso de una corriente eléctrica de cuya intensidad se deduce la temperatura.

Los pirómetros ópticos (ver esquema en la Figura 2 -15) pueden usarse como sensores debido a que los cuerpos a temperatura muy alta se tornan incandescentes. En los llamados “pirómetros a filamento indistinguible” o “a desaparición de filamento” los aparatos están constituidos por un anteojo con el que se observa el cuerpo cuya temperatura se quiere medir. En el interior del anteojo hay un filamento de platino que se pone incandescente por el paso de una corriente eléctrica, cuando alcanza la temperatura del cuerpo incandescente que se examina, el filamento se torna invisible. De la intensidad de la corriente se deduce la temperatura del filamento, que será igual a la del cuerpo.

Otro tipo de pirómetro es el de *conos normales* o de Seger; se trata de una serie de conos de unos 6 cm de alto hechos con diversas pastas de arcillas que tienen la particularidad de reblandecerse a diferentes temperaturas. Los conos están numerados y el número de cono, también llamado “reloj” representa la temperatura a la cual se ablandan. Así, por ejemplo, el cono 021 se ablanda a 650 °C, el 020 lo hace a 670 °C, el 019 a 690 °C, el 018 a 710 °C, etc. Poniendo esta serie en un horno, se determina la temperatura aproximada, que será superior a la del último cono que se reblandezca e inferior a la del primer cono que no se reblandezca. Dado que los intervalos son de 20 °C (o más), los conos Seger se utilizan cuando no se requiere gran precisión de medida.

En la Figura 2 - 16 se esquematiza un pirómetro óptico de uso industrial. El horno o crisol donde se encuentra el objeto incandescente se observa a través de un sistema telescópico. Entre el ocular y la lente se inserta una lámpara eléctrica con filamento de carbono de modo que el observador ve el filamento a través del campo. Una resistencia variable permite modificar la intensidad de corriente a través de la lámpara. Cuando el filamento está a una temperatura mayor que la del objeto incandescente, se lo observa brillante sobre un fondo oscuro y cuando su temperatura es menor se lo ve oscuro sobre un campo iluminado. Cuando las dos temperaturas son exactamente iguales el filamento parece desaparecer y todo el campo se vuelve uniforme. Generalmente se usa una pantalla roja y para temperaturas muy altas, el brillo de la radiación proveniente del cuerpo incandescente se reduce con un filtro apropiado.

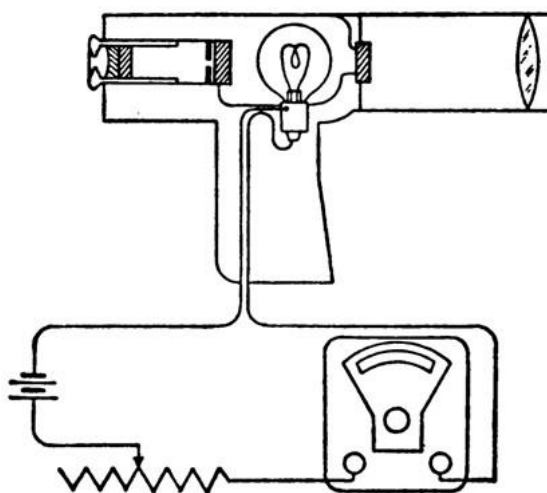


Figura 2 - 16. Esquema de pirómetro óptico de uso industrial

La intensidad de corriente apropiada para que desaparezca la imagen del filamento se registra con un miliamperímetro y la temperatura correspondiente se obtiene a partir de una tabla suministrada por el fabricante del aparato y de la lámpara en uso. Esta tabla se prepara calibrando la lámpara a temperaturas conocidas y leyendo el miliamperímetro cuando se ajusta el reóstato de modo que haga desaparecer la visión del filamento. Son suficientes unas pocas lecturas y el resto se obtiene por interpolación. Los pirómetros ópticos no deben usarse para temperaturas por debajo de los 500 - 600 °C debido a que, por debajo de esas temperaturas, la radiación no es lo suficientemente intensa.

2 - 6.k. Termómetro de gas a volumen constante

Este dispositivo utiliza como propiedad termométrica el volumen de una masa gaseosa que se comporta idealmente cuando se modifica su temperatura a volumen constante. Como resultado experimental se encuentra que para una masa gaseosa que evoluciona en esas condiciones

$$\frac{P}{T} = k_{m,v} \quad (2 - 14)$$

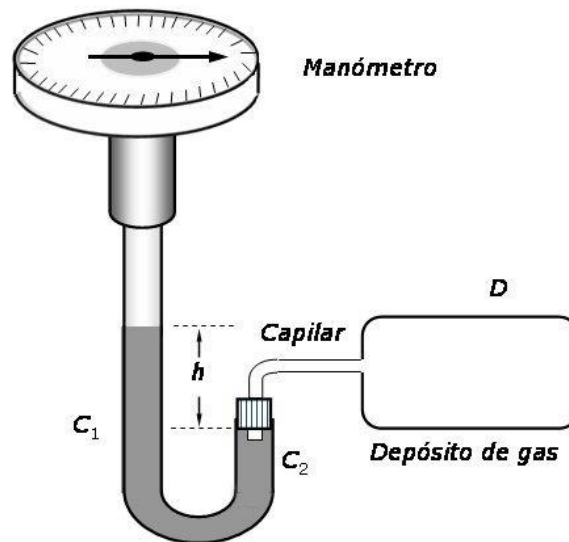


Figura 2 - 17. Termómetro de gas a volumen constante.

Un esquema de este termómetro se representa en la Figura 2 - 17. El gas está encerrado en un depósito D y está conectado a la columna C₂ mediante un tubo capilar. Subiendo o bajando la columna C₁ se logra mantener el nivel de la columna C₂ justo en el extremo del capilar lo que permite mantener constante el volumen del gas en el depósito. Se coloca el termómetro en contacto con hielo en equilibrio con agua saturada de aire bajo la presión de 1 atm y se espera que se alcance el equilibrio térmico. La presión que ejerce el gas en el punto del hielo P_{hielo} en el depósito vendrá dada por

$$P_{hielo} = P_{(1\ atm)} \pm \rho_0 h_{hielo}$$

donde ρ_0 es el peso específico del mercurio a 273,15 K.

Al colocar este termómetro en contacto con un cuerpo a temperatura T, variará la diferencia de nivel h, y la presión que ejercerá el gas en el depósito será:

$$P_T = P_{(1\ atm)} \pm \rho_T h$$

Expresión en la que ρ_T es el peso específico del mercurio a la temperatura T. Haciendo las correcciones necesarias debidas a las variaciones del peso específico del mercurio con la temperatura, los detalles constructivos del termómetro, la variación de la solubilidad del gas en el mercurio con

la temperatura, la influencia del diámetro del capilar, etc. y englobándolas en un factor ϕ puede calcularse la temperatura T mediante la expresión

$$T = 273,15^\circ \text{K} \cdot \phi \lim_{P_h \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_h} \right) = 273,15^\circ \text{K} \cdot \phi \lim_{P_h \rightarrow 0} \left(\frac{h}{h_{\text{helio}}} \right)$$

Las limitaciones de este tipo de termómetro se deben a que, aún para una presión inicial muy baja, todos los gases se apartan del comportamiento ideal cuando su temperatura desciende por debajo de un cierto valor. Esa desviación del comportamiento ideal depende de la naturaleza del gas. De entre todos los gases, es el helio el que mejor cumple con el comportamiento ideal a bajas temperaturas y por eso se lo prefiere para construir estos termómetros. Otro inconveniente lo constituye la temperatura de fusión del mercurio ($-38,89^\circ \text{C}$). Es por ello que para temperaturas más bajas se le agrega un 8.5 % de talio con lo que la amalgama solidifica a -60°C . También se utilizan líquidos orgánicos como el tolueno (*pf*: -93°C) o el pentano (*pf*: $-129,7^\circ \text{C}$) en los que el helio no se disuelve.

2 - 6.1. Sensores de temperatura a fibra óptica

Hoy en día es tal la variedad de sensores basados en la detección de temperaturas mediante el uso de fibras ópticas que la descripción de todas ellas requeriría un capítulo completo.

Básicamente, la fibra óptica está compuesta por una región cilíndrica, por la cual se efectúa la propagación, denominada núcleo por donde circula la radiación electromagnética y de una zona externa al núcleo y coaxial con él, llamada “envoltura” o revestimiento”, que tiene un índice de refracción tal que provoca la reflexión de las ondas que circulan por el núcleo obligándolas a propagarse a través del mismo.

La capacidad de transmisión de información que tiene una fibra óptica depende de tres características fundamentales:

- a) Del diseño geométrico de la fibra.
- b) De las propiedades de los materiales empleados en su elaboración, (diseño óptico)
- c) Del ancho de banda espectral de la radiación electromagnética que por ella circula. Cuanto mayor sea este ancho, menor será la capacidad de transmisión de información de esa fibra.

La mayoría de los núcleos de las fibras ópticas se hacen a partir de sílice. Un par de kilogramos sílice permiten fabricar aproximadamente 43 kilómetros de fibra óptica. También se fabrican con materiales sintéticos, generalmente, polímeros acrílicos.



Figura 2 – 18. Termómetro a fibra óptica

Muchos de estos sensores, pero no todos, son realmente ligeras variaciones de los termómetros de radiación. La gran mayoría presenta un componente sensor de temperatura colocado en el extremo libre de la fibra. El otro extremo está conectado a un sistema de medición que recoge la radiación captada — generalmente infrarroja de longitudes de onda comprendidas entre 0,7 y 2,25 micrones —, y la procesa para expresarla como temperatura. Otros sensores de fibra óptica determinan la temperatura a lo largo de

la fibra y, mediante un dispositivo adecuado, expresan la temperatura promedio o una distribución de la temperatura a lo largo de la fibra.

Existen en el mercado termómetros a fibra óptica que operan en distintos rangos de temperatura. Algunos entre 180 y 3500 °C.

2 – 7. La temperatura en el Sistema Internacional

Como acabamos de comentar, los diferentes tipos de termómetros tienen limitaciones que obedecen a dos causas principales: el rango de temperaturas dentro del cual pueden utilizarse y la dependencia de la propiedad termométrica con la temperatura.

La Escala Internacional de Temperaturas de 1990, fue adoptada por el Comité Internacional de Pesas y Medidas en su reunión de 1989 de acuerdo con el encargo efectuado en la Resolución N° 7 de la XVIII Conferencia de Pesas y Medidas de 1987. Esta escala reemplaza a la Escala Práctica Internacional de Temperaturas de 1968 (modificada en 1975) y a la Escala Provisional de Temperaturas entre 0,5 K y 30 K de 1976.

En esta escala, abreviada ITS-90, se define las relaciones entre la escala Celsius y la absoluta mediante la relación

$$t_{90}/^{\circ}\text{C} = T_{90} / \text{K} - 273,15$$

y la unidad de la cantidad física kelvin es idéntica a la unidad de la cantidad física celsius.

La ITS-90 no sólo establece una escala de temperaturas, sino un conjunto de puntos fijos adicionales a los fundamentales y la manera de determinar temperaturas en ciertos intervalos. Se extiende desde 0,65 K hasta la más alta temperatura determinable mediante la ley de radiación de Planck empleando radiación monocromática. Algunos de esos rangos o sub-rangos se superponen y cuando ello ocurre existen en el intervalo que se superpone distintas definiciones de temperaturas las que son perfectamente válidas. Cuando se establece instrumentalmente una temperatura extremadamen-

te precisa en ese intervalo de superposición, debe aclararse de acuerdo a qué definición se da el valor obtenido²⁶.

Los puntos fijos de referencia y sus respectivas temperaturas se detallan en la Tabla de la Figura 2 – 19.

En el intervalo entre 0,65 y 5 K la T₉₀ se define sobre la relación presión de vapor – temperatura del ³He y ⁴He usándose la ecuación

$$T_{90} / K = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i [(\ln(p / P_a) - B) / C] \quad (2 - 15)$$

En esta expresión, p es la presión de vapor y P_a la presión atmosférica. Los valores de las constantes A_0 , A_i , B y C se encuentran tabulados para el ³He en el intervalo 0,65 – 3,2 K y para el ⁴He en los intervalos 1,25 – 2,1768 (punto λ) y 2,1768 – 5,0 K.

En el intervalo entre 3,0 K y el punto triple del Ne, se recomienda el uso de un termómetro de gas a volumen constante conteniendo ³He y ⁴He que hayan sido calibrados a tres temperaturas: una entre 3,0 y 5,0 K constatada mediante la relación presión de vapor – temperatura dada por la (1 – 15), la segunda el punto triple del hidrógeno (13,8033 K) y la tercera el punto triple del Ne (24,5561 K)

Desde 4,2 K hasta el punto triple del neón (24,5561 K), con un termómetro de gas de ⁴He. En este rango la T₉₀ se define por la relación:

$$T_{90} = a + bp + cp^2 \quad (2 - 16)$$

donde p es la presión en el termómetro de gas u a , b y c son coeficientes cuyos valores numéricos se obtienen a partir de mediciones realizadas con el termómetro descrito en el párrafo anterior pero con la restricción que la constatación de la temperatura inferior debe hacerse en el intervalo entre 4,2 y 5,0 K.

En el intervalo entre 3,0 K y el punto triple del Ne, se recomienda el uso de un termómetro de gas a volumen constante conteniendo ³He y ⁴He que hayan sido calibrados a tres temperaturas: una entre 3,0 y 5,0 K constatada mediante la relación presión de vapor – temperatura dada por la (1 – 15), la segunda el punto triple del hidrógeno (13,8033 K) y la tercera el punto triple del Ne (24,5561 K)

Desde 4,2 K hasta el punto triple del neón (24,5561 K), con un termómetro de gas de ⁴He. En este rango la T₉₀ se define por la relación:

$$T_{90} = A + Bp + Cp^2 \quad (2 - 17)$$

²⁶ El sistema métrico legal argentino (SIMELA), adopta las mismas unidades, múltiplos y submúltiplos del SI. El SIMELA fue establecido por la ley 19.511 de 1972, como único sistema de unidades de uso autorizado en nuestro país.

donde p es la presión en el termómetro de gas y A , B y C son coeficientes cuyos valores numéricos se obtienen a partir de mediciones realizadas con el termómetro descrito en el párrafo anterior pero con la restricción que la constatación de la temperatura inferior debe hacerse en el intervalo entre 4,2 y 5,0 K

Cuando se determinan temperaturas por debajo de 4,2 K deben hacerse correcciones por no idealidad del gas. Dichas correcciones están estandarizadas.

Entre el punto triple del hidrógeno (13,8033 K) y el punto de solidificación de la plata (1294,33 K) se recomienda el uso de un termómetro de resistencia de platino. Como ninguna resistencia de platino puede asegurar precisión en un intervalo tan amplio, estos termómetros se calibran de acuerdo con determinados puntos fijos intermedios y se usan referencias específicas y funciones de interpolación apropiadas.

Las temperaturas se determinan en términos de la relación entre la resistencia $R(T_{90})$ a la temperatura T_{90} y la resistencia $R(273,16)$ a la temperatura del punto triple del agua saturada de aire. Esta relación es

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273,16)} \quad (2-18)$$

Un termómetro de resistencia de platino debe satisfacer alguna de las siguientes relaciones

$$W(-38,8344^\circ C) \geq 0,844235 \quad (2-18b)$$

Un termómetro de resistencia de platino que se emplee para temperaturas superiores a la del punto de la plata debe satisfacer la relación

$$W(961,78^\circ C) \geq 4,2844 \quad (2-18c)$$

En cada uno de los intervalos de temperatura T_{90} se obtiene a partir de $W(T_{90})$ dadas por las funciones de referencia como las dadas por las ecuaciones (2-19a) y (2-19b)

$$T_{90} / 273,16 K = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{1/6} - 0,65}{0,35} \right]^i \quad (2-19a)$$

Los valores de las constante A_0 , A_i , B_0 y B_i para 15 intervalos térmicos se encuentran tabulados.

Punto Fijos ITS-90	Temperatura (K)
Punto triple del hidrógeno ¹	13,8033
Punto triple del neón	24,5561
Punto de solidificación del oxígeno	54,3584
Punto de solidificación del argón	83,8058
Punto de solidificación del mercurio	234,3156
Punto triple del agua saturada de aire	273,1600
Punto de solidificación del galio	302,9146
Punto de solidificación del indio	429,7485
Punto de solidificación del estaño	505,078
Punto de solidificación del cinc	692,677
Punto de solidificación del aluminio	933,473
Punto de solidificación de la plata	1234,93
Punto de solidificación del oro	1337,33
Punto de solidificación del cobre	1357,77

¹Se considera la composición en el equilibrio de las formas moleculares orto y para.

Figura 2 - 19. Puntos fijos de la ITS - 90. Todas las sustancias en sus composiciones isotópicas naturales. Los termómetros se calibran a los puntos fijos definidos. A temperaturas intermedias las desviaciones entre $W(T_{90})$ y $W_r(T_{90})$ — la temperatura que indica la resistencia — se obtienen mediante funciones matemáticas apropiadas.

Para el rango entre 0 °C y 961,78 °C (punto de la plata) se define la siguiente función de referencia:

$$T_{90} / K - 273,15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[\frac{W_r(T_{90}) - 2,64}{1,64} \right]^i \quad (2 - 19b)$$

Los valores de las constantes D_0 , y D_i para 9 intervalos térmicos están tabulados.

La escala ITS-90 establece recomendaciones para temperaturas entre cada uno de los puntos fijos inferiores y el punto triple del agua y entre el punto triple del agua y cada uno de los puntos fijos superiores.

Por encima del punto de fusión de la plata, la temperatura T_{90} se define por la ecuación de Planck

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(X)]} = \frac{\exp[c_2(\lambda T_{90}(X))^{-1}] - 1}{\exp[c_2(\lambda T_{90})^{-1}] - 1} \quad (2 - 20)$$

Expresión en la que $T_{90}(X)$ se refiere al punto de fusión de la plata, el oro o el cobre y el la cual $L_{\lambda}(T_{90})$ y $L_{\lambda}[T_{90}(X)]$ son las exitancias radiantes (antiguamente llamadas poderes emisivos radiantes) por unidad de área y por unidad de longitud de onda, a la longitud de onda λ correspondiente a

un radiador integral (cuerpo negro) a la temperatura T y al punto de la plata (1234,93 K) y $c_2 = 0,014388 \text{ m.K}$

$t. \text{ eb } (^{\circ}\text{C})$	$p \text{ (torr)}$	$t. \text{ eb } (^{\circ}\text{C})$	$p \text{ (torr)}$	$t. \text{ eb } (^{\circ}\text{C})$	$p \text{ (torr)}$
99	733,24	99,7	751,89	100,4	770,93
99,1	735,88	99,8	754,58	100,5	773,68
99,2	738,53	99,9	757,29	100,6	776,44
99,3	741,18	100	760	100,7	779,22
99,4	745,85	100,1	762,72	100,8	781,09
99,5	746,52	100,2	765,45	100,9	784,78
99,6	749,20	100,3	768,19	101	787,57

Figura 2 - 20. Tabla de Regnault para las temperaturas de ebullición del agua.

Tipo	Rango de temperaturas en que se usan ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)	mV / $^{\circ}\text{C}$ a Temp. ambiente
Cu - constantan	- 190 a 300	600	0,0428
Fe - constantan	-190 a 760	1000	0,0540
Chromel - P - alumel	-190 a 1100	1350	0,0410
Pt-Pt(90%)/ Rh (10%)	0 a 1450	1700	0,0064

Constantan es el nombre genérico de aleaciones de Cu - Ni (Driver - Harris Co.)

Chromel- P y alumel son aleaciones con alto porcentaje de Ni (Hoskins Manufacturing Co.)

Figura 2 – 21. Algunos tipos de termocuplas.

2 – 8. Termómetros secundarios

2 - 8a. Termómetros de mercurio

El termómetro de mercurio es el instrumento más simple y más ampliamente usado para determinar temperaturas. Los errores más comunes que se cometen en el laboratorio provienen del paralaje, de que una parte del termómetro no está en contacto con el material del que se quiere determinar la temperatura, o de la agitación manual que puede provocar una ligera variación de la altura de la columna mercurial, o de la histéresis del vidrio del bulbo. Para trabajos de precisión se debe calibrar con frecuencia y efectuar la corrección por columna emergente. Para esto último se utiliza un termómetro adicional que se coloca adosado a la columna emergente empleándose la fórmula correctiva $S = 0,000016n (t' - t)$, donde n el número de grados de la columna mercurial que están fuera del baño, t' es la temperatura del baño y t la temperatura media de la columna emergente.

Para calibrar el termómetro en el punto del hielo, se lo coloca en un recipiente que contenga hielo en equilibrio con agua bidestilada desgasificada cuidando que se encuentre suspendido sin ser presionado por el recipiente o el hielo. Para calibrar el punto del vapor se utiliza el llamado “aparato de Regnault” que es un recipiente cilíndrico que permite que el termómetro, que no está en contacto con el agua, sea circundado por el vapor que es obligado a efectuar un recorrido tal que lo pone

en contacto con toda la columna mercurial. Dado que la temperatura de ebullición depende de la presión, el mismo Regnault construyó una Tabla que da las temperaturas de ebullición a distintas presiones. La misma se da en la Figura 2 – 20.

Para pequeños intervalos de temperaturas se utilizan los termómetros Beckmann (Figura 2 - 9)

2 - 8b. Termocuplas

Estos termómetros se basan sobre la propiedad que tienen los circuitos cerrados formados por dos metales diferentes de generar una corriente eléctrica cuando las soldaduras que las unen están a distintas temperaturas. En la Tabla de la Figura 2 – 21 se dan algunas características de las termocuplas más usadas

Las termocuplas se calibran a temperaturas fijas y pueden tener una sensibilidad de hasta 0,00001 °C.

2 – 9. Termómetros para bajas temperaturas

Si bien la ITS-90 establece ciertas recomendaciones para bajas temperaturas, en los laboratorios criogénicos, entre los 10 y los 30 K. se usan por razones prácticas termómetros de resistencia de platino cuya resistencias óhmicas se calibran especialmente en ese intervalo.

Para temperaturas por debajo del punto del helio se usa una gran variedad de termómetros. Así entre 1,6 y 4 K se recurre a la inestabilidad de cristales puros de bismuto en campos magnéticos de más de 150 kOe. Al aplicarles un campo eléctrico transversal se induce un ruido particular, que depende de la intensidad de campo y de la temperatura del cristal acompañado por una caída brusca de la magnetorresistencia del cristal (efecto Esaki)

Los laboratorios criogénicos, especialmente los de la Universidad de Colorado en Boulder y de la Universidad Tecnológica de Helsinki, han desarrollado termómetros que usan como propiedad termométrica la resistividad eléctrica de resistores de germanio y silicio. Algunas sales paramagnéticas como el sulfato de gadolinio $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ o el alumbre de titanio y cesio $Ti_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 24 H_2O$ obedecen a la ley de Curie o la de Weiss (que dan la imantación en función de la temperatura absoluta) con mucha precisión hasta 1 K y aún a temperaturas inferiores. Recientemente se ha recurrido a medir las propiedades magnéticas nucleares de átomos de plata colocados en campos de intensidades conocidas para estimar temperaturas en el entorno del cero absoluto. También se han diseñado interferómetros acústicos para medir la velocidad de las ondas longitudinales en un gas (que es función de la temperatura absoluta) con una excelente precisión.

En 1995 Claude Cohen–Tannoudji, quien recibió el Premio Nóbel de Física en 1997 por ese trabajo, desarrolló junto a su equipo de la École Normale Supérieure de París una nueva técnica llamada enfriamiento láser (laser cooling) que permite enfriar átomos de cesio a 3 nanokelvin ($3 \cdot 10^{-9}$

K). Tal temperatura se logra enfocando haces de láseres sobre una corriente de átomos de cesio que se mueven en un campo magnético. El impacto de los haces sobre los átomos ejerce la presión suficiente como para disminuir su velocidad y detenerlos fenómeno que simultáneamente disminuye su temperatura. El perfeccionamiento de estas técnicas usando átomos de rubidio ha permitido establecer temperaturas de 120 picokelvin en sistemas estables y temperaturas negativas de algunos nanokelvin en sistemas inestables.

Referencias Bibliográficas

- Adkins C. J., (1987):** *Thermal Physics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- American Institute of Physics; (1956):** *Temperature*, vol. II, Reinhold Pub. Co., New York
- Carlsaw, H. S – Jaeger, J.C., (1986):** *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, Incorporated. Oxford.
- Daniels, F., Williams, J.W., Bender, P., Alberty, Robert A., Cornwell, C.D., (1962):** *Experimental Physical Chemistry*,. 6th. Ed., McGraw - Hill Book Co. Inc., New York.
- Garrett, C.G.B., (1954):** *Magnetic Cooling*, Harvard University Press, Wiley, New York.
- Herzfeld, Charles M. Editor, (1962):** *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industr.*, Reinhold Pub. Co., New York.
- Meijer, G. C. M. – Herwaarden, A.W., (1994):** *Thermal Sensors*, IOP Publishing Ltd., London.
- Perrin, J., (1948):** Los principios de la Química Física, Espasa Calpe Argentina S. A., Bs. Aires.
- Quinn, T.J., (1990):** *Temperature*, Academic Press. New York.
- Sears, F.W., (1969):** *Termodinámica*, Ed. Reverté, Barcelona.
- Shachtman, T., (1999):** *Absolute Zero and The conquest of the cold.*, Houghton Mifflin Company, Wilmington, MA.
- Zemansky M. W., (1981):** *Temperatures Very Low and Very High*, Dover Publications, Incorporated. New York.
- Zemansky, M. W. - Dittman R.H., (1996):** *Heat and Thermodynamics* 7th. edition McGraw Hill College Division. N.Y.

Cuestionario

2 – 1; Cuándo se dice que un sistema está en un estado térmico constante?

2 – 2 Se define “coeficiente de compresibilidad isométrico” (β de un gas mediante la expresión

$$\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_V$$

donde p_0 es la presión a 0°C y t la temperatura Celsius. Demostrar que para un gas cuyo valor medio de β sea $0,003660^\circ \text{C}^{-1}$, su presión, en transformaciones isométricas, es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

2 – 3 En la llamada “Escala Réaumur” los puntos fijos de la Celsius toman valores 0 y 80°R respectivamente. Hallar la relación entre la Escala del gas ideal y la Escala Réaumur.

2 – 4; A que se llama recipiente adiabático? ¿A que se llama termostato?

2 – 5; Aún en el caso de existir, sería factible enfriar un gas ideal a temperaturas inferiores a 0K ? Justifique su respuesta.

2 – 6; Qué requisitos debería cumplir un termómetro de mercurio para ser empleado en el intervalo $400 - 500^\circ \text{C}$?

2 – 7 Los puntos de fusión y ebullición del tolueno son $-95,2$ y $110,6^\circ \text{C}$. Construya una escala en la que le asigne a estos puntos fijos valores 0 y 100 y establezca la relación de la misma con la Celsius.

2 – 8; Qué es un termistor?

2 – 9; Qué requisitos debe satisfacer un termómetro a resistencia de platino?

Si sólo hay una forma de resolver un problema, pero la solución puede comprobarse por sustitución, comprobarlo sólo puede aumentar la probabilidad de que el problema estuviera mal resuelto.

Capt. Ed Murphy

Ejercicios y problemas

- 2 – 1 En 1714, cuando Fahrenheit ideó su escala de temperaturas tomó como punto fijo superior la temperatura del cuerpo humano a la cual le asignó valor 96. Suponiendo que la temperatura corporal es $36,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calcular el error porcentual cometido por Fahrenheit
- 2 – 2 Ray Bradbury escribió un libro cuyo título es “Fahrenheit 451”. Encontrar a que temperaturas Celsius y absoluta corresponden 451°F .
- 2 – 3 En la Escala Rankine, la medida del intervalo de temperaturas es idéntica a la correspondiente a la Escala Fahrenheit - por ello se la llama Escala Fahrenheit absoluta — pero el cero de esta escala (0°R) se corresponde con $-273,15^{\circ}\text{C}$. Calcule el valor numérico del punto de fusión del hielo y de ebullición del agua en la Escala Rankine
- 2 – 4 Se diseña una escala de temperaturas en la cual los puntos fijos son los de fusión y de ebullición del benceno (5°C y 80°C). El intervalo térmico se divide en 120 grados. Calcular la temperatura de fusión del mercurio ($-38,86^{\circ}\text{C}$) en esta escala.
- 2 – 5 Cierta escala termométrica X adopta los valores 110°X y 410°X , respectivamente, para el punto fijo del hielo y el punto fijo del vapor. Determine: a) la ecuación de conversión entre la escala X y la escala Celsius; b) la ecuación de conversión entre la escala X y la escala Fahrenheit; y qué valor toma en la escala X una temperatura de 200°C .
- 2 – 6 Un termómetro de gas a volumen constante, indica una presión de 8 torr en el punto del hielo y de 12 torr en el punto del vapor. Calcular: a) la ecuación termométrica en la escala Fahrenheit y b) la presión cuando la temperatura alcanza 100°F .
- 2 – 7 En el Sistema Internacional, la constante Universal de los gases (R) vale $8,314\text{ J/K mol}$. ¿Cuál será su valor numérico si la temperatura se expresa en Rankine?

- 2 – 8 La variación de la resistividad de la plata con la temperatura entre 0°C y 100°C viene dada por $\rho = 1,47 + 3,8 \times 10^{-3} t + 3,2 \times 10^{-6} t^2$ ($\rho = \text{ohm m}^{-1}$) Si se desprecia el término en t^2 y se calibra un termómetro de resistencia eléctrica sobre la base de la dependencia lineal de ρ con la temperatura, calcular el error porcentual que se comete cuando ese termómetro indica 50°C .
- 2 – 9 La resistencia de un alambre de Pt es $11,000 \Omega$ en el punto del hielo, $15,247 \Omega$ en el punto del vapor y $28,887 \Omega$ en el punto del azufre. Calcular los valores de las constantes A y B de la ecuación $R_T = R_0 (1 + At + B t^2)$
- 2 – 10 La temperatura de ebullición de un líquido varía con la presión que soporta. Para calcularla se suele usar una ecuación empírica del tipo $t = t^0 + k(p - 760)$ donde t es la temperatura de ebullición a la presión p (en torr), t^0 es el punto de ebullición y k una constante característica de la sustancia en cuestión. Los puntos de ebullición de algunas sustancias y de los respectivos valores de k se dan en la siguiente Tabla

Sustancia	t^0 ($^{\circ}\text{C}$)	k ($^{\circ}\text{C/torr}$)
Hidrógeno	-252,6	200
Nitrógeno	-195,6	89
Oxígeno	-182,9	77
Dióxido de carbono	-78,2	55
Alcohol etílico	78,25	29,7
Anilina	184,1	19,6
Naftaleno	218	17,1
Mercurio	358	13,3
Azufre	444,4	12,12
Cinc	916	12,2

Usando los valores de esta Tabla calcular que presión debe ejercerse sobre el mercurio de un capilar de un termómetro para que hierva a 650°C .

- 2 – 11 En el punto triple del agua, la resistencia de un termistor es $33,8 \text{ k}\Omega$, cuando la temperatura alcanza los 330 K , su resistencia es $326 \text{ k}\Omega$ y en el punto del vapor es $995 \text{ k}\Omega$. a) Demostrar que la relación entre la resistencia de ese termistor y la temperatura es una expresión del tipo $R = A e^{B/T}$; b) Si se arma un circuito que permita medir variaciones relativas de la resistencia de ese termistor del orden de 10^{-4} ¿Cuál será la variación de temperaturas más pequeña que se pueda medir con ese dispositivo?

III ¿Qué es esa cosa llamada calor?

3 – 1. El concepto de Energía

En los cursos elementales de Mecánica, a menudo se define la energía como “la capacidad para producir trabajo”.²⁷ Enunciada en forma descriptiva, la idea expresada es correcta, pero cuantitativamente esta definición sólo es aplicable a sistemas mecánicos conservativos. En un sistema mecánico no conservativo, — por ejemplo, donde se disipe calor por fricción — el calor liberado no puede convertirse cuantitativamente en trabajo.

Para la Termodinámica, que debe ser aplicada cuantitativamente, esta definición tampoco es buena tanto por la imposibilidad de convertir totalmente en trabajo el calor intercambiado en cualquier proceso, como a que el término “trabajo” requiere una definición que sea más precisa que la idea general que ordinariamente transmite²⁸.

Desde el punto de vista de la Termodinámica, sería mejor describir cualitativamente a la energía como “la factibilidad de inducir un cambio en aquello que intrínsecamente se resiste al cambio”²⁹. Esta capacidad representa una combinación de un esfuerzo empleado para vencer la resistencia a un tipo de cambio y la magnitud del cambio producido. Esa combinación describe cualitativamente todas las formas de energía conocidas.

El esfuerzo involucrado se mide cuantitativamente por lo que, en Termodinámica, se ha definido como fuerza impulsora o variable impulsora. Una variable impulsora es una coordenada que tanto causa como controla la dirección del cambio de otra coordenada³⁰. El valor cuantitativo de este cambio se llama desplazamiento. El producto de una variable impulsora y el desplazamiento asociado representa siempre una cantidad de energía, pero en Termodinámica esta cantidad sólo tiene sentido con relación a un sistema específicamente definido.

²⁷ Esta definición fue dada por Rankine en 1855 en su *Outlines of the Science of Energetics* quien la consideraba una medida de lo que, en 1825, Gaspard Coriolis llamó *trabajo mecánico*.

²⁸ En Termodinámica, hay una coordenada que se mide por la “capacidad para producir trabajo”, se llama *exergía*.

²⁹ En esta manera de presentar cualitativamente la energía coincidimos con Thomas W. Leland Jr. expuestos en su *Basic Principles of Classical and Statistical Thermodynamics* aunque disintimos en algunos aspectos de su descripción cuantitativa.

³⁰ La expresión “fuerza impulsora” está muy arraigada en el vocabulario termodinámico. Pero su empleo puede transmitir la idea que lo que provoca un cambio es siempre una fuerza newtoniana. Como en muchos casos lo que induce el cambio en alguna coordenada de un sistema es una coordenada de otro tipo, es más adecuado el empleo de la expresión “variable impulsora”.

En un sistema dado suelen haber dos maneras de situar una variable impulsora y el desplazamiento que ella produce. En una de las formas tanto la variable impulsora como el desplazamiento son coordenadas del sistema y están localizados totalmente dentro de él, de manera que la energía calculada a partir de su producto representa un cambio en la energía interna del sistema. Si tanto la variable impulsora como el desplazamiento están situados totalmente en el entorno, la energía calculada es entonces un cambio en la energía total del entorno.

En algunos casos puede ocurrir que el desplazamiento se produzca dentro del sistema pero la variable impulsora sea una variable del entorno aplicada externamente sobre el límite del sistema. Como por definición, el límite del sistema es una región de espesor cero, que no contiene materia, la energía calculada de esta manera no será ni una propiedad del sistema ni del entorno. Por ello, se puede considerar que representa una cantidad de energía en tránsito entre ambos.

En toda aplicación cuantitativa de la Termodinámica es de suma importancia hacer una distinción cuidadosa entre cambios de energía dentro de un sistema, cambios en el entorno o la energía en tránsito entre ellos. Esto resalta la necesidad de definir con precisión los límites de todo sistema termodinámico.

3 – 2. Variables impulsoras termodinámicas y no termodinámicas

A fin de explicar la naturaleza de las variables impulsoras, se podría considerar un sistema definido por una única partícula de un fluido simple, ya sea un gas o un líquido. El estado de una partícula única (o de un número reducido de partículas) se suele indicar como microestado. Como ya se hemos aclarado, los sistemas formados por una o varias partículas últimas son sistemas no termodinámicos.

En el caso de una partícula única, podría suponerse que la misma es una masa esférica rígida, cuyas variables son todas mecánicas, que no tiene posibilidad de ningún cambio interno y que obedece a la mecánica newtoniana. En el entorno de este sistema monopartícula se encuentran partículas similares de este fluido. Desde el punto de vista newtoniano, la masa de este sistema resiste cualquier cambio en su condición de movimiento. Sólo puede ocurrir un cambio específico si se aplica una fuerza externa que venza la resistencia interna inherente de su masa. Si bien existe atracción y repulsión mutua entre el sistema y las partículas vecinas la condición de equilibrio mecánico permite considerar que el sistema resiste cualquier desplazamiento de una posición en la cual esta atracción y repulsión están balanceadas. Para producir un cambio en esta situación, se debe aplicar, durante un determinado lapso, un vector fuerza dirigida hacia el centro de masa del sistema. Esta fuerza debe ser producida por el entorno de la partícula elegida como sistema. El mecanismo de su generación está dado por la acción de las partículas circundantes en el ejercicio de su atracción o repulsión o mediante la colisión con el sistema. El producto escalar del vector fuerza generado de esta manera y el vector que representa el desplazamiento resultante de la posición del sistema, determina la energía adicionada al sistema. Esa energía resulta en un incremento de la velocidad del sistema y en una variación de la posición del mismo respecto de las partículas circundantes.

Como los desplazamientos que acabamos de mencionar representan cambios en las coordenadas de microestado, definimos al vector fuerza que los produce como fuerza impulsora del microestado. De acuerdo con la mecánica newtoniana a esta fuerza aplicada se le opone siempre una fuerza de sentido contrario que representa la resistencia al cambio del sistema. Si bien desde el punto de vista mecánico se pueden ubicar esas dos fuerzas en cualquier punto a lo largo de su recta de acción común, para describir que hay energía en tránsito conviene pensar en ellas como oponiéndose mutuamente en la frontera del sistema. En cambio, si se las quiere describir como la variación de energía del sistema, conviene ubicarlas como oponiéndose en el interior del sistema. Una característica importante de las fuerzas impulsoras de microestado es que ellas son verdaderos vectores fuerza en el sentido newtoniano. Este no ocurre con las llamadas fuerzas impulsoras termodinámicas que son los agentes del cambio de las variables termodinámicas en sistemas multipartículas.

3 – 3. Fuerzas (variables) impulsoras termodinámicas

En contraste con los sistemas monopartículas que comentamos en la Sección anterior, para sistemas termodinámicos — que, como ya se ha mencionado, contienen un número elevado de partículas — usualmente interesan tanto las variaciones de la energía interna como los cambios en la posición y movimiento de todo el sistema. Las variaciones de la energía interna del sistema se deben definir en términos de variables macroscópicas, cada una de las cuales es el resultado colectivo de un enorme número de microestados de todas las partículas de ese sistema.

La suma vectorial de todas las fuerzas impulsoras de microestado podrá tener un valor igual o distinto de cero. Cuando es cero significa que las partículas individuales están orientadas de manera aleatoria en todas las direcciones posibles. En este caso, puede considerarse que el resultado es de naturaleza completamente escalar.

El efecto acumulativo de todos los cambios inducidos de microestado, produce un cambio completamente escalar en alguna variable del sistema total, como puede ser la presión, la temperatura o el volumen del mismo. Este cambio total es el desplazamiento inducido por la variable impulsora termodinámica.

Debido a que esas variables impulsoras termodinámicas no son necesariamente vectores fuerza verdaderos, en el sentido newtoniano, sino que pueden ser también magnitudes escalares, no siempre estarán balanceadas por otras fuerzas impulsoras que se oponen al cambio. La dirección o el sentido de los desplazamientos producidos por esas variables impulsoras, se realiza estableciendo una diferencia entre el valor de una variable termodinámica en el lado exterior de su frontera y el valor de esa misma variable en algún lugar dentro del sistema. Esa diferencia puede ser de cualquier magnitud, finita o infinitesimal. Cuando esa diferencia es nula no hay cambio neto inducido y no se transfiere energía.

En la Sección anterior, al analizar las fuerzas impulsoras de microestado, se hizo evidente que la fuerza que se debe aplicar o vencer, para provocar un cambio en la posición o en el movimiento de cada una de las partículas de un sistema depende tanto de la naturaleza de las partículas como de su

entorno. Si los estados de un sistema formado por una o varias partículas y su entorno permanecen constantes, esto significa que la fuerza necesaria para inducir un cambio es también constante e igual, en módulo, a la resistencia al cambio que ofrece el sistema, sin importar cuántas partículas individuales están presentes en el sistema.

Debido a que cualquier variable impulsora termodinámica en un sistema es el resultado de componer todas las fuerzas impulsoras de microestado, ella debería ser independiente del número de partículas presentes, siempre y cuando todas ellas tengan el mismo ambiente y las mismas características individuales. Las variables de un sistema que tienen este tipo de independencia del número de partículas presentes son las que hemos llamado coordenadas intensivas. Todas las variables impulsoras termodinámicas son coordenadas de este tipo.

El desplazamiento inducido en un sistema por una variable impulsora termodinámica, es la sumatoria de todos cambios en los movimientos y posiciones de todas las partículas de ese sistema. Consecuentemente, si se altera el número de partículas, — esto es cambia solamente el tamaño del sistema — se altera exactamente en la misma proporción el desplazamiento del conjunto. Esto significa que todo el conjunto al que llamamos “desplazamiento” debe ser un cambio en una coordenada termodinámica extensiva del sistema.

Si la magnitud de un desplazamiento varía directamente con el tamaño del sistema en el cual ocurre, mientras que la fuerza impulsora no es afectada, el producto de la fuerza impulsora por el desplazamiento debe cambiar directamente con el tamaño del sistema, de manera que la energía en sí misma es una coordenada extensiva.

3 – 4. Variables termodinámicas y diferenciales exactas

Una característica importante de las variables termodinámicas de un sistema es que su cambio en cualquier proceso depende de los valores iniciales y finales y no de la manera en que dicho cambio se produjo. Por eso se puede afirmar: Una coordenada de un sistema se dice función de estado si su variación depende de las modificaciones que sufre y no de sus transformaciones. Así, por ejemplo, el volumen de un sistema es función de estado, ya que su variación entre dos estados dados es independiente de la transformación realizada.

La variación de una función de estado al cabo de una transformación cíclica vale cero ya que el sistema no se modifica.

En cambio, aquellos efectos sobre un sistema cuyas variaciones dependen de la transformación se llaman funciones de trayectoria.

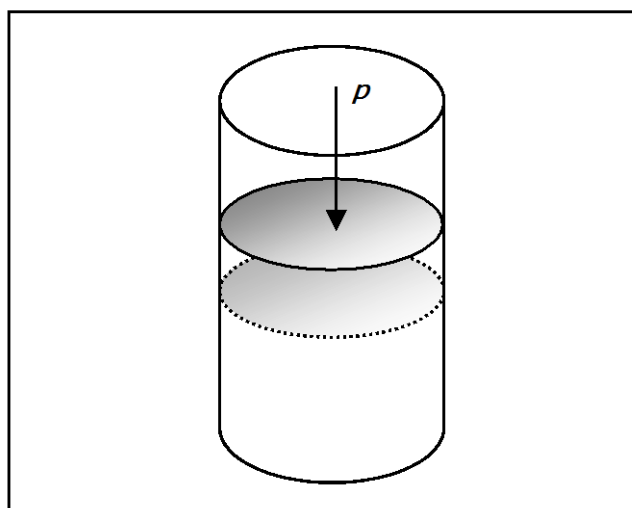
Desde el punto de vista matemático, si una coordenada X es función de estado, su variación dX en un proceso infinitesimal es una diferencial exacta. Esto no ocurre con las funciones de trayectoria. Si Y es función de trayectoria su variación en un proceso infinitesimal no es una diferencial exacta y para distinguirla utilizaremos la notación δY .

3 – 5. Cómo pueden identificarse las variables impulsoras termodinámicas y los desplazamientos

Para poder identificar empíricamente a una variable impulsora termodinámica basta observar el efecto que produce la diferencia de los valores de una coordenada intensiva a cada lado de una región de la superficie geométrica que separa a un sistema de su entorno. Si esa diferencia de valores controla tanto la dirección como la velocidad del desplazamiento de una coordenada extensiva del sistema a través de ese lugar, la variable intensiva en cuestión es una variable impulsora termodinámica.

El ejemplo más difundido de cómo identificar a una variable termodinámica y el desplazamiento que ocasiona sobre una coordenada extensiva, es el de un sistema consistente en una masa gaseosa encerrada en un cilindro provisto de un émbolo móvil como se esquematiza la Figura 3 – 1. Supongamos que la masa del émbolo es despreciable y que p es la presión externa que actúa sobre el sistema. Supongamos que la frontera original del sistema, representada por la línea continua, se desplace hacia adentro hasta alcanzar la posición indicada en la línea de puntos.

Observamos que al producirse el movimiento del émbolo la magnitud del incremento de volumen del entorno es exactamente igual a la disminución del volumen del gas encerrado en el cilindro, es decir, al volumen del sistema. Por lo tanto, podemos decir que la coordenada extensiva que se transfiere a través de esa frontera es el volumen. Cuando la única variable extensiva cuyo cambio se transfiere es el volumen, encontramos, experimentalmente, que la coordenada intensiva que controla tanto la dirección como la velocidad de cambio del volumen a través de esa frontera es la diferencia de presión. Esto nos permite definir a la presión como la variable impulsora termodinámica de esa transformación³¹.



³¹ Es importante que en el experimento se transfiera una sola variable extensiva a través de la frontera. Si, por ejemplo, hay una rajadura en el pistón que permite una fuga del fluido a través del mismo puede haber tanto transferencia de volumen como de masa a través de la misma frontera y en este caso observaremos que la disminución de la presión fuera del pistón no necesariamente causará que el volumen del sistema se incremente. Para identificar propiamente una fuerza impulsora debemos siempre examinar la evolución de un solo desplazamiento y un solo tipo de energía característica.

Figura 3 – 1. Compresión de una masa de gas encerrada en un pistón cuyo émbolo tiene masa despreciable.

Una vez que se ha identificado un tipo particular de energía atravesando una frontera, la manera en que se la dividirá entre una variable impulsora y un desplazamiento es completamente arbitraria, siempre que la variable impulsora sea una coordenada intensiva y el desplazamiento sea una coordenada extensiva. Por ejemplo, en la ilustración sobre la transferencia de un trabajo mediante la variación de volumen por efecto de una presión, bien podríamos haber llamado desplazamiento a la distancia recorrida por el émbolo y haber considerado como variable impulsora al producto de la presión por el área del émbolo. El producto de la presión por el área de superficie del émbolo es numéricamente igual a la fuerza ejercida sobre el émbolo. De esta manera podríamos haber cambiado las dimensiones de la variable impulsora — en este caso sería una fuerza — y del desplazamiento — que sería una longitud —, pero esto no afectaría ningún cálculo termodinámico.

Esto nos permite enunciar la siguiente generalización:

Si bien la naturaleza física y dimensional de cada variable impulsora termodinámica definida de esta manera es diferente, el producto de cada una de ellas por el desplazamiento a ella asociado siempre mide un tipo característico de energía y debe tener las típicas dimensiones de energía, es decir, de fuerza multiplicada por longitud.

En la Tabla de la figura 3 – 2 se muestran algunas de las diversas combinaciones “variable impulsora – desplazamiento” y sus dimensiones. Ellas corresponden a varios tipos de energía que tienen aplicaciones termodinámicas importantes. Cada par representa un cambio en la energía en una región en la que se modifican tanto la variable impulsora como el desplazamiento. El producto también da la energía transportada entre un sistema y su entorno cuando la variable impulsora está localizada en la parte externa de su límite y el desplazamiento se produce dentro del sistema.

3 – 6. Calor

Cuando el hombre primitivo descubrió que podía reproducir el fuego por fricción de ramas secas o mediante las chispas producidas por el choque de dos trozos de pedernal, dio uno de los pasos más importantes en el desarrollo de la civilización. Aprender a hacer fuego le sirvió para protegerse del frío, para la cocción de sus alimentos, tanto para espantar animales peligrosos como para iluminarse de noche. De modo que puede decirse, sin exagerar, que el manejo del fuego elevó al hombre sobre su primitivo status de animal.

Todos los textos religiosos de la Antigüedad, le confieren al fuego un carácter sagrado o divino. Según la mitología griega, el fuego fue robado a los dioses por Prometeo. Como castigo, Zeus lo mandó encadenar desnudo a un pilar en las montañas del Cáucaso donde un ávido buitre le iba arrancando trozos de hígado durante el día, provocándole un dolor que no tenía fin ya que cada no-

che el hígado le volvía a crecer hasta su tamaño normal. Aún Aristóteles, despojado de toda connotación mítica o religiosa lo consideró uno de los cuatro elementos constituyentes de toda la materia.

Transcurrieron muchos siglos sin que el hombre supiera a ciencia cierta qué es el fuego. Sin embargo, aprendió a controlarlo y utilizarlo como fuente de calor.

Variable impulsora	Dimensiones	Símbolo	Cambio en el desplazamiento	Dimensiones Símbolos
Fuerza		F	longitud	longitud dl
Presión	(fuerza / área)	P	volumen	(longitud) ³ dV
Temperatura	(K o R)	T	entropía	energía / grado dS
Tensión Superficial	(fuerza / longitud)	γ	área de superficie	(longitud) ² dA
Potenciales Varios:				
gravitacional	(energía/unidad masa)	(h g/g _c)	masa	lbs, kg, etc. dm
eléctrico	(volts)	V	cargas positivas	$v^- Fdn^- + v^+ Fdn^+$
químico	(energía/mol de especie i)	μ_i	número de moles de la especie i	dn_i
electrocínético	(densidad de carga eléctrica x distancia entre cargas)	ζ	potencial x longitud	Vdl

\mathcal{F} = Constante de Faraday

v^- = Valencia de un ion negativo (un número negativo)

v^+ = Valencia de un ion positivo (un número positivo)

n^- = número de moles de un ion negativo

n^+ = número de moles de un ion positivo

h = elevación sobre el nivel del mar

g = aceleración gravitacional a la distancia h

g_c = constante gravitacional

Figura 3 - 2. Variables impulsoras termodinámicas comunes y los desplazamientos de sus coordenadas extensivas asociadas

El primer trabajo científico que estableció una distinción entre calor y temperatura fue realizado por Joseph Black³² en 1760. Utilizando una fuente constante de calor comprobó que varias sustancias expuestas durante el mismo tiempo a la acción del calor alcanzaban temperaturas diferentes. Así, por ejemplo, para elevar en 1 grado Celsius la temperatura de 1g de hierro se necesitaba tres veces más calor que para aumentar en 1 grado Celsius la temperatura de 1 g de plomo. Demostró,

³² **Joseph Black** (1722 – 1799) Médico y Profesor de Química de la Universidad de Edimburgh. Se especializó en el estudio de la influencia del calor sobre los metales.

además, que al calentar un trozo de hielo, mientras el mismo funde su temperatura no varía y que lo mismo ocurre cuando el agua hierve.

En 1782, James Watt³³ perfeccionó, en la Universidad de Glasgow, la máquina de vapor de Thomas Newcomen, lo que movió a muchos investigadores a intensificar los estudios para determinar la naturaleza del calor. Para esa época existían dos teorías: Una de ellas consideraba que el calor es una sustancia fluida muy tenue, pero indestructible, que se transmitía de una sustancia material a otra. Esa sustancia fue llamada: calórico. Se suponía que cuando se calentaba un recipiente con agua, al quemar carbón, su calórico pasaba a la llama, de la llama pasaba al recipiente y del recipiente al agua. Cuando el agua se llenaba de calórico, hervía transformándose en vapor. La otra teoría suponía que el calor era una forma de vibración. Esta idea fue desarrollada primero por Benjamin Thompson, Conde de Rumford, en 1798. Thompson observó que en el taladrado de los cañones en Baviera se producía mucho calor³⁴. Al inspeccionar la limpieza de los mismos encontró experimentalmente que el calor generado por la fricción continua de la baqueta durante tres horas permitía hervir dieciocho libras de agua. Dado que no se quemaba ningún combustible, estimó que el calor debería ser una vibración producida e intensificada por la fricción mecánica. Al año siguiente Sir Humphrey Davy³⁵ ideó un dispositivo que permitía la fricción de dos trozos de hielo que no estaban directamente en contacto de modo que el supuesto calórico no pudiese transmitirse. No obstante ello, parte del hielo fundió, lo que lo llevó a enunciar que el calor no era algo material sino una vibración.

Entre 1820 y 1840 científicos como Jean-Baptiste Joseph Fourier³⁶ y Nicholas-Léonard Sadi Carnot³⁷ estudiaron el comportamiento del calor en las máquinas de vapor dando el fundamento teórico al funcionamiento de las mismas. Hoy en día Sadi Carnot es considerado el precursor de la Termodinámica. Sin embargo, los trabajos más importantes en la dilucidación de la naturaleza del calor fueron realizados por James Prescott Joule³⁸.

Durante más de treinta y cinco años, Joule realizó cuidadosos experimentos. Calentó agua y mercurio por agitación de un sistema de paletas vinculadas a un sistema que permitía medir el trabajo mecánico de esa agitación, midió el calor producido por acción de una corriente eléctrica, calentó

³³ **James Watt** (1736 – 1839) Mecánico de la Universidad de Glasgow y discípulo de Joseph Black perfeccionó la rudimentaria máquina a vapor de Newcomen haciéndola rentable.

³⁴ **Benjamin Thompson**, Count Rumford (1753 – 1814) “Heat is a Form of Motion: An Experiment in Boring Cannon”. *Philosophical Transactions* (vol. **88**), 1798

³⁵ **Humphrey Davy** (1778 – 1829). Uno de los químicos más hábiles de Inglaterra de esa época. Descubrió el efecto hilarante y anestésico del óxido nitroso. Mediante procesos de electrólisis descubrió el sodio, el potasio, el calcio y el estroncio. Inventó la lámpara que usan hasta el día de hoy los mineros. Fue presidente de la Royal Society.

³⁶ **Jean-Baptiste Joseph Fourier** (1768 – 1830) Notable matemático y físico francés entre cuyas contribuciones pueden mencionarse las ecuaciones que permiten transformar series discontinuas en funciones continuas y la ecuación que establece el flujo de una magnitud a través de una superficie bajo condiciones estacionarias.

³⁷ **Nicholas-Léonard Sadi Carnot** (1796 – 1832), formado en la prestigiosa Ecole Polytechnique entre 1812 y 1814, siguió sus estudios de ingeniería militar en la Ecole du Génie in Metz de donde egresó a fines de 1816. Continuó sus estudios e investigaciones en París cuya culminación y síntesis publicó en 1824 bajo el título *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*.

³⁸ **James Prescott Joule** (1818 – 1891) Proprietario de una cervecería de Salford (Escocia), fue alumno de Dalton. Dedicó la mayor parte de su actividad científica a encontrar la relación entre las unidades de calor y las de trabajo.

aire ejerciendo un trabajo de compresión y otros ensayos. En todos ellos calculó cuánto trabajo se había realizado con el sistema y cuánto calor se había producido. Como resultado experimental encontró que una cantidad determinada de trabajo, cualquiera sea su naturaleza, produce siempre un equivalente en calor. La relación entre el trabajo realizado y el calor producido se llama equivalente mecánico del calor. Como el trabajo se podía convertir en calor, consideró a este último como una forma de energía puesto que en griego *enérgeia* significa “que contiene trabajo”. Dado que la electricidad, el magnetismo y el movimiento pueden generar trabajo, se los consideró también formas de energía. Esto llevaría a Julius Robert Mayer³⁹, en 1842, a establecer la equivalencia entre calor y trabajo propiciando que ambos son manifestaciones diferentes de la energía (llamada fuerza en esa época). Cinco años más tarde Hermann von Helmholtz⁴⁰ enunciaría la llamada Ley de la conservación de la energía en los siguientes términos: “Es posible cambiar la forma de la energía pero no se la puede crear ni destruir”

Obviamente, en esta concepción el calor tiene las dimensiones de una energía y la consideraremos como tal, aunque haciendo la salvedad de que no puede almacenarse en los cuerpos como calor sino como otras formas de energía (energía interna, energía potencial gravitatoria, energía eléctrica, etc.). Se suele decir que trabajo y calor son “energías de transferencia”. El trabajo es energía que se transfiere en función de un vínculo mecánico y el calor es energía que se transfiere en función de una diferencia de temperaturas.

3 – 7. El calor como energía en transformación.

Para explicar el proceso mediante el cual se logra espontáneamente el equilibrio térmico entre dos cuerpos, decimos que se transfiere calor del cuerpo que está a mayor temperatura al que se encuentra a la temperatura menor. Además, de los experimentos de Joule y otros científicos y de lo expuesto en la parte final de la sección anterior, consideraremos que el calor es una forma de energía.

El calor se puede transmitir de tres formas:

a) Por conducción. Si en un material homogéneo se establece un gradiente de temperaturas puede ocurrir que el calor se transfiera sin que se produzca un desplazamiento observable de materia. Esta forma de transmisión se denomina “conducción molecular” o, simplemente, conducción. Este mecanismo de transmisión se verifica fundamentalmente en sustancias puras isótropas que se encuentran como única forma cristalina en el estado sólido⁴¹.

³⁹ **Julius Robert Mayer** (1814 – 1878) *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur* Annalen der Chemie und Pharmacie, **43**, 233 (1842)

⁴⁰ **Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz** (1821 – 1894). Médico alemán considerado uno de los padres de la Termodinámica.

⁴¹ En muchos textos se dice que la conducción, como transmisión de calor sin movimiento de materia, se verifica en materiales “sólidos”. Si se establece un gradiente de temperaturas constante en una aleación – por ejemplo en una vari-

b) Por convección. Esta forma de transmisión se caracteriza por el hecho de que la transferencia de calor debido al gradiente de temperaturas va acompañada de un movimiento de materia en el mismo sentido de la transferencia calórica. Se verifica tanto en soluciones como en sistemas heterogéneos en los que, al menos, una fase es fluida.

c) Por radiación. En este caso, la energía que se propaga está asociada a las ondas electromagnéticas. En tanto la radiación se propaga en el vacío, la energía no se transforma en calor. Sólo lo hace al ser absorbida por algún cuerpo. Únicamente en este caso ocurre la transformación y es cuantitativa. Ni la radiación reflejada ni la transmitida por los cuerpos se manifiestan como calor.

Los tres mecanismos mencionados son independientes entre sí y muy a menudo actúan en paralelo. La conducción, convección y la radiación se pueden estudiar separadamente y sumar sus efectos cuando son importantes. En términos muy generales, la radiación se vuelve importante a temperaturas elevadas y es independiente de las circunstancias en las que se produce la conducción o la convección.

Imaginemos un sistema formado por 1 kg de hielo a 0 °C y 1 atm. Si la temperatura del medio ambiente es mayor, se produce una transferencia de calor desde el medio exterior hacia el sistema a través de la superficie que lo separa. Mientras se transfiere calor a través de esa superficie, en el sistema se produce la fusión del hielo. Notemos que el calor transferido sólo aparece en la frontera del sistema y durante la transformación. La transferencia de calor puede evidenciarse por una disminución en la temperatura del medio ambiente (un efecto en el medio exterior). Supongamos que producida la fusión, la temperatura del medio ambiente alcance el 0 °C, el sistema consistirá entonces en 1 kg de agua a 0 °C y 1 atm en equilibrio con su medio ambiente y en ese estado de equilibrio no se evidencia ninguna transferencia de calor. Ahora bien, ¿podríamos afirmar que 1 kg de agua a 0 °C y 1 atm tiene mayor cantidad de calor que 1 kg de hielo en las mismas condiciones? Intuitivamente, nuestra respuesta es: no. Se puede demostrar mediante razonamientos teóricos que es incorrecto hablar de cantidad de calor de un sistema o de contenido calórico de un sistema. Al decir que un sistema absorbe calor o cede calor, no nos referimos a que la cantidad de calor del mismo aumenta o disminuye sino, simplemente, que a través de la frontera que lo separa del medio exterior se transfiere energía en forma de calor en un sentido u otro.

Las consideraciones expuestas nos llevan a la siguiente definición:

Calor es aquella forma de energía que se transfiere a través de la superficie de un sistema, durante una transformación, en virtud de una diferencia de temperaturas entre el sistema y su medio exterior en el sentido de las temperaturas decrecientes.

Siendo el calor una forma particular de energía, las cantidades de calor que un sistema intercambia con su entorno, tendrán las dimensiones de la energía. Por lo tanto, en el Sistema Internacional la unidad de calor es el joule (J).

3 – 8. El calor como método de transferencia de energía

Muchos autores contemporáneos consideran que existen dos únicas formas de energía: energía cinética (ya sea de traslación, rotación o vibración) y energía potencial (eléctrica, magnética, gravitacional, superficial, etc.). La energía potencial que un sistema posee se debe a factores externos, por ejemplo, su ubicación en un campo eléctrico, magnético, gravitacional, etc. Pero existe una forma de energía que depende exclusivamente de la constitución del sistema y es la que puede intercambiar calor con su medio exterior a través de un reordenamiento interno de sus átomos moléculas o iones. Este tipo de energía es energía química y no parece tener mucho que ver con las formas tradicionales de energía potencial.

Mientras que las distintas formas de energía potencial se suponen “acumuladas” en el sistema, el calor (y, como veremos más adelante, las distintas formas de trabajo) no está “contenido” en el sistema. Es por ello, que muchos autores se refieren al calor no como una “energía en tránsito” sino como un “método de transferencia de energía”.

3 – 9. Calor y temperatura

La dependencia entre la energía que intercambia un sistema en forma de calor y la variación de temperaturas que sufre, se encuentra experimentalmente. Si un sistema formado por m kg de sustancia pura que se encuentra a una temperatura t absorbe la cantidad infinitesimal de δQ joules y si, como resultado de ese proceso, no sufre cambios en el modo de agregación, de su estructura cristalina o alguna reacción química, elevará su temperatura hasta un cierto valor $t + dt$. Podemos decir entonces que el calor que se transfiere desde el medio ambiente es utilizado totalmente por el sistema para incrementar su temperatura. Este tipo de calor se llama usualmente calor sensible ya que se detecta por una variación de la temperatura del sistema.

En una transformación infinitesimal, la dependencia entre el calor sensible intercambiado, δQ , y la variación de temperaturas, dt , del sistema está dada por

$$\delta Q = c m dt$$

donde c es un coeficiente de proporcionalidad. Para un intervalo finito de temperaturas, el calor Q intercambiado vendrá dado por

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c m dt$$

En muchos casos, si la variación de temperaturas no es demasiado grande, la expresión anterior se puede reemplazar por

$$Q = \bar{c}m(t_2 - t_1) \quad (3 - 1)$$

El coeficiente \bar{c} se llama calor específico medio entre las temperaturas t_1 y t_2 y su valor depende de la naturaleza de la sustancia, de su estructura cristalina o modo de agregación, del intervalo de temperaturas y del tipo de transformación.

De la ecuación (3 - 1) se deduce que

$$\bar{c} = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)} \quad (3 - 2)$$

como $t_2 - t_1 = T_2 - T_1$, la ecuación (3 - 2) puede escribirse

$$\bar{c} = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \quad (3 - 3)$$

De las ecuaciones (3 - 2) o (3 - 3) se deduce que el calor específico medio de una sustancia, en un intervalo de temperaturas y para una transformación dada, coincide numéricamente con el calor que se le debe suministrar a la unidad de masa para que incremente su temperatura en 1 grado. En el Sistema Internacional Q se expresa en joules, la masa en kg y la variación de temperatura en K. Por lo tanto, el calor específico medio se expresa en $joule \times kg^{-1} \times K^{-1}$.

Para una sustancia en un modo de agregación dado, a una presión dada, y para un determinado tipo de transformación, \bar{c} es sólo función de la temperatura.

La dependencia de \bar{c} con la temperatura puede hallarse planteando una ecuación empírica del tipo

$$\bar{c} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots \quad (3 - 4)$$

Determinando experimentalmente los valores de \bar{c} a varias temperaturas se encuentran los valores de los coeficientes α , β , γ , δ , ... en el intervalo térmico ensayado. A partir de la ecuación (3 - 4) puede calcularse el calor específico a cualquier temperatura T en ese intervalo y a la presión considerada.

Ejemplo 3.1.

El calor específico del CaCO_3 entre 0°C y 800°C viene dado por

$$c = 0,8234 + 4,975 \times 10^{-2}T + 1,287 \times 10^{-8}T^2 \quad (\text{en } \text{J K}^{-1}\text{g}^{-1})$$

Calcular cuántos kilojoules absorben 100g de CaCO_3 cuando incrementan su temperatura desde 350 K hasta 550 K

Solución:

A partir de

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c m dt$$

es

$$Q = \int_{350K}^{550K} (0,8234 + 4,975 \times 10^{-2} T + 1,287 \times 10^{-8} T^{-2}) \times 100 dT$$

$$= 13835,4 kJ$$

3 – 10. La caloría

Siendo el calor una manifestación de la energía, o una forma de transferir energía, es lógico que se lo exprese en *joule*, *erg* o *kgm*. Sin embargo, durante el siglo XIX, el desconocimiento de la naturaleza del calor llevó a definir una unidad empírica que aún hoy se utiliza: la caloría⁴². La caloría (*cal*) se define como el calor que requiere absorber 1 g de agua para incrementar su temperatura en 1 grado (de 14,5 °C a 15,5 °C) y bajo una presión constante de 1 atm. Un múltiplo muy usado de la caloría es la kilocaloría (*kcal*)⁴³. Por definición

$$1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal} \quad (3 - 5)$$

Resulta evidente que la kilocaloría es el calor que requiere 1 kg de agua para incrementar su temperatura de 14,5 °C a 15,5 °C.

De las definiciones de caloría y kilocaloría se deduce que el calor específico medio del agua entre 14,5 °C y 15,5 °C es

$$\bar{c}_{H_2O} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} = 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \quad (3 - 6)$$

⁴² Unidad inventada por el físico francés Nicholas Clement publicada en *Le Producteur, journal philosophique de l'industrie, des sciences et des beaux-arts* (1824).

⁴³ En nutrición se suele emplear el símbolo *Cal* para identificar a la kilocaloría lo que suele provocar alguna confusión al leer el valor calórico de los alimentos o la composición de las dietas

De la Tabla de la Figura 3 - 3 se desprende que la variación del calor específico del agua entre 0 °C y 100 °C a la presión de 1 atm no es muy grande y suponerlo constante en ese intervalo es una aproximación que afecta de error a la tercera cifra decimal.

t °C	c (cal / g°C)	t °C	c (cal / g°C)
0	1,00934	50	0,99778
10	1,00187	60	0,99872
15	1,00000	70	1,00003
20	0,99855	80	1,00165
30	0,99756	90	1,00357
40	0,99734	100	1,00574

Figura 3 – 3. Valores del calor específico del agua entre 0 y 100 °C a 1 atm.

En la Tabla de la Figura 3 – 4 se dan los valores de los calores específicos medios, entre 15 °C y 25°C y a 1 atm de presión, de algunas sustancias (simples y compuestas)

Ejemplo 3.2.

En 1819 Pierre Louis Dulong⁴⁴ y Alexis Thérèse Petit⁴⁵ encontraron una relación conocida como Regla de Dulong y Petit según la cual el producto del calor específico de cada sustancia simple sólida y su masa atómica relativa tiene aproximadamente el mismo valor (alrededor de 6). Sabiendo que las masas atómicas relativas del Bi, Cd y Fe son respectivamente 209,0; 112,4 y 55,9 y utilizando los calores específicos dados en la Tabla de la Figura 3 – 2, constatar la Regla de Dulong y Petit

Solución

Para el bismuto es $209,0 \times 0,0294 = 6,14$

Para el cadmio es $112,4 \times 0,055 = 6,18$

Para el hierro es $55,9 \times 0,108 = 6,04$

La Regla de Dulong y Petit sirvió, durante el siglo XIX para dilucidar las masas atómicas relativas de algunos elementos.

⁴⁴ **Pierre Louis Dulong** (1785 – 1838) Químico y físico francés. Fue director de la École Polytechnique de Francia. Sus trabajos en el campo de la Física versaron sobre dilatación y medida de las temperaturas, transferencia del calor y calor específico de los gases

⁴⁵ **Alexis Thérèse Petit** (1791 – 1820) Físico francés. Profesor en la École Polytechnique de Francia, trabajó con Dulong en la determinación de los calores específicos de los sólidos. Ambos enunciaron conjuntamente la regla que lleva sus nombres.

Sustancia	\bar{c} (cal/g °C)	Sustancia	\bar{c} (cal/°C)
Bi	0,0294	Ni	0,105
Au	0,031	Mn	0,107
Os	0,0311	Fe	0,108
Ir	0,0323	Cr	0,11
Pb	0,0324	V	0,115
Hg	0,033	Cl ₂	0,116
W	0,034	Ar	0,125
Ce	0,042	F ₂	0,182
Sb	0,050	K	0,192
Sn(b)	0,052	CO ₂ (g)	0,210
Br ₂	0,052	Al	0,217
Cd	0,055	O ₂	0,218
Ca	0,055	NO(g)	0,232
Ag	0,0558	Mg	0,246
Pd	0,059	CO (g)	0,246
Sn(g)	0,059	N ₂	0,247
Mo	0,065	Na	0,295
Ba	0,068	Be	0,397
Zr	0,068	H ₂ O (s)	0,505
Ge	0,074	NH ₃ (g)	0,520
Ga	0,079	CH ₄ (g)	0,717
Cu	0,0921	Li	0,837
Zn	0,0925	He	1,25
Co	0,100	H ₂	3,34

Figura 3 – 4. Valores del calor específico medio entre 15 y 25°C de algunas sustancias a 1 atm.

3 – 11. Capacidad calorífica y calor específico

Se define la capacidad calorífica (C) de un cuerpo formado por una sustancia pura como el producto de su masa por su calor específico.

$$C = cm \quad (3 - 7)$$

Si el cuerpo es un sistema heterogéneo formado por masas m_A, m_B, \dots, m_i de sustancias A, B, ... i que no reaccionan químicamente entre sí. La capacidad calorífica de ese sistema es

$$C = c_A m_A + c_B m_B + \dots + c_i m_i \quad (3 - 8)$$

Nótese que, en el caso de en que no hay interacción química, la capacidad calorífica de un sistema es una coordenada aditiva.

3 – 12. Calor de transición

En algunos casos, el calor que intercambia una sustancia puede provocar un cambio en su estructura cristalina o en su modo de agregación. Experimentalmente se comprueba que, si la presión se mantiene constante, las transiciones antes mencionadas ocurren sin que la temperatura varíe, es decir, a temperatura constante.

Para fundir una masa de hielo, debemos suministrarle calor. La energía entregada de esa manera no modifica la temperatura del sistema sino que provoca un cambio en el modo de agregación. Recíprocamente, cuando una masa de agua solidifica a presión constante, cede calor a su medio ambiente sin modificar su temperatura. Si bien en ambos casos se evidencian variaciones de temperaturas en el medio ambiente, no ocurre lo mismo con el sistema. La energía puesta en juego por la unidad de masa de una sustancia durante una transición se llama usualmente calor latente de la transición considerada. La expresión “calor latente” fue empleada para diferenciarla del “calor sensible”, es decir, del calor que se evidencia por una variación de temperaturas del sistema. Esta denominación no es muy apropiada y resultaría, más apropiado llamarlo calor específico de transición.

En nuestra exposición identificaremos los modos de agregación sólido, líquido y gaseoso de una sustancia mediante los números 1, 2 y 3. De este modo, para indicar que una sustancia sufre, por ejemplo, una transición sólido a líquido escribiremos 1,2 como subíndices de las magnitudes que varían durante la misma.

Transición sólido - líquido. Para que una sustancia funda a presión y temperatura constantes debe absorber calor. Se encuentra experimentalmente que el calor absorbido es proporcional a la masa.

$$Q_{1,2} = L_{1,2} m \quad (3 - 9)$$

$L_{1,2}$ se llama usualmente calor latente de fusión a la presión y temperatura consideradas. De la expresión (3 – 9) resulta

$$L_{1,2} = \frac{Q_{1,2}}{m} \quad (3 - 10)$$

Es decir, el calor latente de fusión de una sustancia, mide el calor que debe absorber la unidad de masa de esa sustancia para fundir isobárica e isotérmicamente. Si $Q_{1,2}$ se expresa en calorías y m en gramos, $L_{1,2}$ se expresará en *cal/g*.

El calor latente de fusión de una sustancia depende de su naturaleza, de la presión y de la temperatura. Sin embargo, para un rango de presiones moderado, la dependencia del calor latente de fusión con la temperatura es despreciable y puede considerárselo, en primera aproximación, constante.

Transición líquido - vapor. Para que una cierta masa m de sustancia líquida se vaporice a presión y temperatura constantes debe absorber calor. Se encuentra experimentalmente que

$$Q_{2,3} = L_{2,3}m \quad (3 - 11)$$

donde $L_{2,3}$ es el llamado calor latente de vaporización. De la ecuación (3 - 11) resulta que

$$L_{2,3} = \frac{Q_{2,3}}{m} \quad (3 - 12)$$

De modo que el calor latente de vaporización mide el calor que debe absorber la unidad de masa de una sustancia líquida para vaporizarse isobárica e isotérmicamente. El calor latente de vaporización de una sustancia también depende de su naturaleza de la presión y la temperatura.

Ejemplo 3.3.

Para el agua $L_{2,3}$ a 20 °C y 1 atm es 549 cal/g a 100 °C y 1 atm es 537 cal/g y disminuye al aumentar la temperatura y la presión hasta hacerse cero a 374,2 °C y 218,4 atm.

Transición sólido - vapor. De la misma manera que hemos definido los calores latentes de fusión y vaporización se define el calor latente de volatilización

$$L_{1,3} = \frac{Q_{1,3}}{m} \quad (3 - 13)$$

Es decir, el calor latente de volatilización mide el calor que debe absorber la unidad de masa de un sólido para volatilizarse a presión y temperatura constantes.

De la misma manera que hemos definido los calores latentes de transición podemos definir los calores molares de transición ($\Delta H_{i,j}$) mediante la expresión general

$$\Delta H_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{n} \quad (3 - 14)$$

donde n es el número de moles que sufren la transición. $\Delta H_{i,j}$, que también se denomina entalpía molar de transición, mide el calor que intercambia 1 mol de sustancia al producirse la transición considerada a presión y temperatura constantes. La relación entre $\Delta H_{i,j}$ y $L_{i,j}$ está dada por

$$\Delta H_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{m / M} = L_{i,j} M \quad (3 - 15)$$

Si $L_{i,j}$ se expresa en cal/g y M en g/mol $\Delta H_{i,j}$ se expresará en cal/mol.

3 – 13. Convención de signos

Cuando un sistema absorbe calor “sensible” incrementa su temperatura. De la ecuación (3 – 1) deducimos que ese calor es positivo. En cambio, cuando un sistema cede calor “sensible”, su temperatura disminuye. En este caso t_2 es menor que t_1 y Q resulta negativo. Para mantener la coherencia, convenimos en adjudicarle signo positivo al calor absorbido por el sistema en cualquier transformación y signo negativo al calor cedido por el mismo en cualquier transformación (física, química o nuclear).

3 – 14. Leyes de la Calorimetría

Recibe el nombre de Calorimetría, el conjunto de todas aquellas técnicas destinadas a medir el calor intercambiado por un sistema en cualquier transformación.

Como resultado de la experimentación se encuentra que:

Cuando existe intercambio de calor entre dos cuerpos (o dos sistemas) la suma de los calores recibidos por uno es igual a la suma de los calores cedidos por el otro, siempre que el conjunto permanezca aislado. Dicho de otra manera, si en un sistema térmicamente aislado se produce un intercambio de calor entre los cuerpos que lo forman, la suma algebraica de los calores intercambiados es nula

Este enunciado se puede sintetizar

$$\sum Q_i = 0 \quad (3 - 16)$$

La ecuación (3 – 16) constituye la expresión matemática del llamado Principio de la conservación del calor y en algunos textos se lo expresa como otro enunciado del Principio Cero de la Termodinámica.

Como una consecuencia del Principio de la conservación del calor puede enunciarse la siguiente ley:

El calor involucrado en una transformación tiene el mismo valor absoluto pero signo contrario al intercambiado en la transformación inversa.

Esta ley fue encontrada experimentalmente por Lavoisier y Laplace en 1786 y es aplicable a cualquier transformación.

Ejemplo 3.4.

Para vaporizar 1g de agua a 100 °C y 1 atm, esa masa requiere absorber 537,0 cal y en la condensación de 1 g de vapor de agua en las mismas condiciones de presión y temperatura se liberan 537,0 cal.

3 – 15. Determinaciones calorimétricas. Calorímetro de las mezclas

Uno de los dispositivos usados habitualmente en el laboratorio y en el aula es el llamado calorímetro de las mezclas, (Figura 3 – 5).

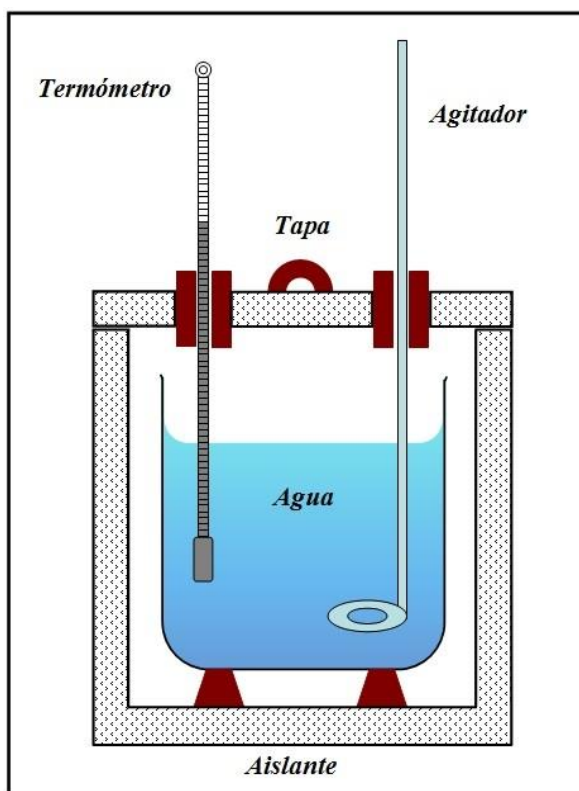


Figura 3 - 5. Esquema de un calorímetro de las mezclas.

Este dispositivo consta de un vaso de masa pequeña, que puede ser de vidrio con caras internas espejadas o de hojalata pulida, colocado dentro de un recipiente adiabático — usualmente de espuma de poliuretano — de tal manera que entre ambos recipientes quede una cámara de aire que es un buen aislante térmico. En el interior del vaso se agrega una masa líquida, generalmente de agua, y el sistema tiene una abertura que permite la introducción de un termómetro y de un agitador. Si la diferencia de temperaturas entre el interior del vaso y el ambiente no es muy grande, el sistema se puede considerar adiabático. Si se introduce dentro del calorímetro un cuerpo de capacidad calorífica C que se encuentre a la temperatura t_c distinta a la temperatura del interior t , se cierra rápidamente la tapa aislando térmicamente el sistema habrá un intercambio de calor entre el cuerpo introducido y los constituyentes del calorímetro (el vaso, el agua, el agitador, el termómetro, etc.). Como consecuencia de ese intercambio de calor, la temperatura del sistema se irá modificando hasta alcanzar el equilibrio térmico a una cierta temperatura t_f que se registra con el termómetro. Para acelerar este proceso de alcanzar el equilibrio térmico se utiliza el agitador.

Al considerar que el sistema es aislado, es válido aplicar el principio de la conservación del calor

$$\sum Q_i = 0$$

Para simplificar, supongamos que los materiales que intercambian calor son: el cuerpo, el agua, el vaso, el termómetro y el agitador. Podemos escribir

$$Q_{\text{cuerpo}} + Q_{\text{agua}} + Q_{\text{vaso}} + Q_{\text{termómetro}} + Q_{\text{agitador}} = 0$$

Que expresada en términos de las respectivas capacidades caloríficas conduce a

$$C_{\text{cuerpo}}(t_f - t_c) + C_{\text{agua}}(t_f - t) + C_{\text{vaso}}(t_f - t) + C_{\text{termómetro}}(t_f - t) + C_{\text{agitador}}(t_f - t) = 0$$

que puede escribirse

$$C_{\text{cuerpo}}(t_f - t_c) + C_{\text{agua}}(t_f - t) + [C_{\text{vaso}} + C_{\text{termómetro}} + C_{\text{agitador}}](t_f - t) = 0 \quad (3 - 17)$$

Como el vaso, el termómetro y el agitador son los que se utilizan siempre, la suma de las capacidades de estos materiales es constante y su valor se puede expresar en función de la masa (π) de agua que tiene la misma capacidad calorífica

$$C_{\text{vaso}} + C_{\text{termómetro}} + C_{\text{agitador}} = \pi c_{\text{agua}}$$

donde c_{agua} es el calor específico del agua. π se denomina equivalente en agua del calorímetro y su valor se determina experimentalmente mediante un ensayo con un cuerpo de capacidad calorífica conocida y se rotula en el calorímetro.

Escrita en función del equivalente en agua del calorímetro la ecuación (3 - 17) se reduce a

$$C_{\text{cuerpo}} (t_f - t_c) + (m_{\text{agua}} + \pi) c_{\text{agua}} (t_f - t) = 0$$

lo que permite calcular la capacidad calorífica del cuerpo

$$C_{\text{cuerpo}} = \frac{(m_{\text{agua}} + \pi) c_{\text{agua}} (t - t_f)}{(t_f - t_c)} \quad (3 - 18)$$

Si el cuerpo es de una sustancia pura o, al menos, un sistema homogéneo de masa m y calor específico c , su capacidad calorífica $C = cm$ y

$$c_{\text{cuerpo}} = \frac{(m_{\text{agua}} + \pi) c_{\text{agua}} (t - t_f)}{m(t_f - t_c)} \quad (3 - 19)$$

Ejemplo 3.5.

Si se colocan 50g de rodio a 80 °C en un calorímetro que contiene 100 g de agua a 20 °C y cuyo equivalente en agua es 25g se alcanza el equilibrio térmico a 21,38 °C. Calcular el calor específico del rodio.

Solución:

A partir de

$$c_{\text{cuerpo}} = \frac{(m_{\text{agua}} + \pi) c_{\text{agua}} (t - t_f)}{m(t_f - t_c)}$$

Resulta

$$c_{\text{Rh}} = \frac{(100 + 25) \times 1 \times (20 - 21,38)}{50 \times (21,38 - 80)} = 0,0589 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$$

3 – 16. El calor y los organismos vivos. Homotermos y poiquilotermos. La generación de calor en los procesos biológicos. Importancia

La mayoría de los procesos biológicos dependen de la temperatura del organismo en el que se producen, La temperatura condiciona, no solamente la ocurrencia de los procesos biológicos sino también su cinética. Muchas especies animales tienen sus organismos acondicionados para

mantener la temperatura corporal dentro de límites bastante estrechos. Se los llama vulgarmente, “animales de sangre caliente” aunque, en rigor, el nombre correcto es homotermos. Las temperaturas corporales de otros animales, en cambio, son muy sensibles a la temperatura del ambiente. Estas especies se dicen de “sangre fría” aunque científicamente se los llama poiquilotermos. Los animales homotermos tales como las aves o los mamíferos controlan su propia temperatura regulando la pérdida de calor de sus cuerpos. Por el contrario, los poiquilotermos dependen del ambiente para el mantenimiento de su temperatura. Por ejemplo, las serpientes se hallan a menudo tomando el sol sobre rocas soleadas. Muchos insectos han de batir sus alas antes de tomar el vuelo para subir la temperatura de sus músculos motrices.

En los animales homotermos, el objetivo principal de la regulación de la temperatura es el mantenimiento de los órganos vitales y de los músculos a una temperatura aproximada a la ideal. Como las pérdidas de calor se producen tanto a través de la superficie del cuerpo como a través de la evaporación de agua en los pulmones, el objetivo es ajustar la transferencia de calor desde los órganos y los músculos a los pulmones y la superficie del cuerpo. En este proceso la sangre juega un papel importante, pues “transporta” calor desde los órganos internos hacia la periferia. El termostato del cuerpo, está en el hipotálamo, que se halla en el cerebro. Mediante un sistema de nervios sensores capta la temperatura de la piel y regula el flujo de sangre hacia ella. El hipotálamo es el único termostato corporal y si bien logra mantenerse a sí mismo a temperatura aproximadamente constante permite que los otros órganos internos varíen mucho más ampliamente sus temperaturas. Esto es análogo a lo que ocurre en una casa con un solo termostato. La temperatura en la habitación donde se encuentra se mantendrá aproximadamente uniforme, mientras que la temperatura en otras habitaciones puede fluctuar considerablemente.

La fuente de calor del cuerpo es el metabolismo químico de los alimentos. Una persona de 70 kg en reposo genera unas $70 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1}$. Si realiza ejercicios violentos, este ritmo puede aumentar unas 20 veces. Según la temperatura del aire que lo rodea y la vestimenta que use, el calor que produce puede necesitarse para contrarrestar las pérdidas convectivas y de radiación, o puede ser un producto de desecho del cuerpo.

Los animales homotermos controlan su temperatura mediante distintos mecanismos. Si necesitan elevar su temperatura interna, reducen el flujo sanguíneo en los capilares periféricos. La carne es un mal conductor del calor, por lo cual este mecanismo resulta muy efectivo en la reducción de las pérdidas caloríficas. Además, el pelo del cuerpo tiende a esponjarse para aumentar el aislamiento. (Incluso los seres humanos presentan un vestigio de este mecanismo, cuando se pone la piel de gallina; el cuerpo intenta esponjar pelos casi inexistentes.) Finalmente, si estos mecanismos no alcanzan, el cuerpo se pone a temblar para aumentar la producción de calor.

Cuando la temperatura corporal es superior a la del ambiente, el cuerpo se enfría por convección y radiación desde la piel, por evaporación del sudor en la piel y del agua en los pulmones. Si por algún motivo la temperatura interior empieza a subir, el cuerpo comienza a aumentar el flujo de sangre hacia la superficie mediante la dilatación de los vasos sanguíneos periféricos incrementando así las pérdidas convectivas y radiactivas. Si es necesario, utiliza los mecanismos de evaporación. En otros casos la temperatura corporal es inferior a la del ambiente con lo que el cuerpo recibe calor de su medio ambiente por radiación y por convección. En estos casos

los homotermos ponen en juego los mecanismos de evaporación. La evaporación se produce tanto en los pulmones como a través de la piel. La vaporización a través de la piel se realiza de dos maneras: la transpiración y la perspiración. Esta última, también llamada “transpiración insensible” es un proceso mediante el cual el material de la sudoración se elimina a través de la piel directamente como vapor. Los hombres y los caballos, entre otros animales, sudan mediante glándulas repartidas por la mayor parte de la superficie del cuerpo, lo que favorece la evaporación sobre una gran superficie. El cuerpo humano puede llegar a evaporar un kilo y medio de sudor por hora. El calor latente de vaporización del sudor a 37°C es aproximadamente igual a la del agua a dicha temperatura, 580 kcal kg⁻¹. Obsérvese que este valor es mayor que las 537 kcal kg⁻¹ necesarias para vaporizar agua a 100 °C. Otros animales con pelaje, tales como los perros, sudan muy poco, pero utilizan más el enfriamiento por evaporación en los pulmones. Así, exhalan una gran cantidad de aire húmedo al jadear. Si bien el jadeo produce calor, afortunadamente este es mucho menor que el que se pierde por evaporación.

Las diversas contribuciones a los ritmos de producción y pérdida de calor en un adulto típico son aproximadamente las siguientes. Sea A el área corporal en metros cuadrados, T_p la temperatura de la piel y T_a la temperatura del aire, en grados Celsius, y r la producción de exudación en kilogramos de sudor equivalente en agua por hora, entonces

$$H_m = \text{calor producido por el metabolismo: } 70 \text{ a } 1400 \text{ kcal h}^{-1}$$

$$H_c = \text{calor perdido por convección (aire en calma): } 6,1 A(T_p - T_a) \text{ kcal h}^{-1}$$

$$H_r = \text{calor perdido por radiación: } 5,6 A(T_p - T_a) \text{ kcal h}^{-1}$$

$$H_s = \text{calor perdido por evaporación del sudor: } 580 r \text{ kcal h}^{-1}$$

$$H_p = \text{calor perdido por evaporación en los pulmones: } 9 \text{ kcal h}^{-1}$$

El valor de H_p viene dado para ritmos de respiración normales. Aumenta proporcionalmente al ritmo de la respiración. En general, H_p es sólo una pequeña parte de la pérdida de calor y puede despreciarse su variación.

Si la temperatura del cuerpo se mantiene constante, las pérdidas de calor cumplen la relación

$$H_m = H_c + H_r + H_p + H_s \quad (3 - 20)$$

3 – 17. El calor en la industria química

En ciertas industrias de proceso químico, el calor, en lo que hace a su generación, transmisión y disipación suele ser más importante que las materias primas que intervienen en el proceso. El calor suele generarse en la industria a partir de dos fuentes: los combustibles y los procesos químicos en sí mismos. Algunas reacciones químicas van acompañadas por una liberación apreciable de calor, otras requieren calor para producirse. Además, la velocidad (no siempre el rendimiento) de la gran

mayoría de las transformaciones químicas se incrementa con la temperatura. Esto hace que el estudio de cómo interviene esta forma de energía sea de considerable importancia. El tratamiento cuantitativo de estos problemas se fundamenta en los balances de energía y en los estudios sobre la velocidad de transmisión de calor. Las velocidades de transmisión de calor se estudiarán someramente en los capítulos IV y V y dado que la mayor parte de los aparatos de transmisión de calor operan en condiciones de estado estacionario, este tipo de operación será el único que se considerará. En cuanto a los balances de energía, serán analizados con algún detalle al tratar el tema de Termoquímica.

Referencias Bibliográficas

- Adkins C. J.**, (1987) :*Thermal Physics*, Cambridge University Press. Cambridge.
- Alberty, R. A., Daniels, F.**, (1984): Fisicoquímica Versión SI, C.E.C.S.A, México D.F.
- Atkins P.W.**, (1997): Physical Chemistry, 6th. edition, W.H. Freeman Company, San Francisco.
- Atkins, P.W.**, (1994): *The Second Law*, Scientific American Books, New York.
- Benedek, G.B. Villars, F.M.H.**, (1973): Physics: With Illustrations from Medicine and Biology. Vol. I, Addison – Wesley Publishing Co, Reading. Mass. p. 5 – 115, Metabolismo humano
- Carslaw, H. S – Jaeger, J.C.**, (1986): *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, Incorporated, Oxford.
- Isnardi, T.** (1972): Termodinámica, EUDEBA, Bs. Aires.
- Partington, J. R.** (1945): *Historia de la Química*, Espasa – Calpe Argentina S. A, Buenos Aires.
- Zemansky, M. W. - Dittman R.H.**, (1996): *Heat and Thermodynamics* 7th. edition, McGraw Hill College Division, N.Y.

Cuestionario

- 3 – 1** Explique por qué carece de sentido hablar de calor de un sistema
- 3 – 2** Explique que hay de incorrecto en el enunciado “El calor fluye espontáneamente en el sentido de las temperaturas decrecientes”
- 3 – 3** Indique si el calor específico de una sustancia es una coordenada intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.
- 3 – 4** Indique si la capacidad calorífica de un cuerpo es una coordenada intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.
- 3 – 5** Utilizando como ejemplo la definición de calor como forma de energía desarrolle una definición operacional de calor como método de transferencia de energía.
- 3 – 6** Explique por qué es incorrecto el uso de “calor latente” para referirse a la energía asociada al cambio en el modo de agregación o de estructura cristalina de un sistema.

La probabilidad de que un problema esté bien resuelto queda empañada por la certeza de que puede comprobarse que está mal resuelto.

Murphy

Ejercicios y problemas

3 – 1 El calor específico medio del grafito entre 0 y 1000 °C puede calcularse mediante la ecuación empírica

$$c_{\text{grafito}} = 2,2275 + 2,19 \cdot 10^{-3}T + 9,74 \times 10^{-8}T^2 \text{ (en cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

con un error máximo del 2 %. Calcule el calor que absorben 150 gramos de grafito al incrementar su temperatura de 100 °F a 200 °F.

3 – 2 En la Tabla de la Figura 3 – 6 se observa que el calor específico medio del cinc entre 15 y 25 °C, es unas tres veces mayor que el del oro. Si se tienen masas iguales de ambas sustancias simples a 15 °C, cual de ellas absorberá más calor para llegar a los 25 °C.

3 – 3 La dependencia de la capacidad calorífica molar del n-butano (C_4H_{10}) con la temperatura absoluta es $C_p = 19,41 + 0,233 T$, donde C_p está dado en $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcular el calor necesario para elevar la temperatura de 1 mol de n-butano desde 100 °F hasta 500 °F.

3 – 4 Entre 0 y 1000 °C, la capacidad calorífica molar a presión constante (en $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) del dióxido de carbono viene dada por la ecuación

$$C_p^M = 4,7280 + 1,754 \cdot 10^{-2}T - 1,338 \cdot 10^{-5}T^2 + 4,09 \cdot 10^{-9}T^3$$

Calcular: a) la capacidad calorífica molar media del CO_2 en ese intervalo. b) cuántos joules liberan 0,2 moles de ese gas al enfriarse de 600 °F hasta 200 °F.

3 – 5 Sabiendo que el calor específico del rubidio a 20 °C es $0,080 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ estimar la masa atómica relativa del elemento usando la Regla de Dulong y Petit

3 – 6 El calor molar a presión constante (C_p) de varias sustancias en condiciones ambientales viene dada por una expresión del tipo

$$C_p = \alpha + 2 \beta T - \gamma T^{-2}$$

donde α , β y γ son constantes y T es la temperatura absoluta.

- Deducir la ecuación general que exprese el calor requerido para elevar la temperatura de n moles de esa sustancia en una transformación isobárica desde una temperatura T_1 hasta una temperatura T_2 .
- Para el Mg ($A = 24,32$), cuando C_p se expresa en $\text{J K}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$; $\alpha = 25,7 \times 10^3$; $\beta = 3,13$ y $\gamma = 3,27 \times 10^8$. Calcular el calor específico del Mg a 300 K y el valor medio del calor específico entre 300 K y 600 K.

3 – 7 Se tienen 40.0 g de mercurio en el punto de fusión ($-38,89$ °C) y se lo calienta a presión constante hasta su vaporización a 1 atm ($356,95$ °C). Calcular el calor involucrado en el proceso sa-

biendo que los "calores latentes" de fusión y vaporización son 2.8 y 25.6 cal/g y que el calor específico en el intervalo en que es líquido viene dado por

$$c_p = 0,03145 + 1,23 \times 10^{-4} t + 1,71 \times 10^{-8} t^2$$

3 – 8 En un recipiente adiabático en el que se encuentran 200 g de agua a 15 °C se agrega un trozo de 10 g de aluminio a 100 °C. Calcular la temperatura final de equilibrio suponiendo que el calor específico medio del aluminio es constante e igual a 0,217 cal g⁻¹ °C⁻¹.

3 – 9 Cuántos gramos de constantán (75 % de Cu y 25 % de Ni) que se encuentran a 15 °C se requieren para transformar isobáricamente 100 g de vapor de agua a 100 °C en líquido a 25 °C. Suponer rendimiento del 100 % y que el constantán cumple con la regla de las mezclas. El calor latente de vaporización del agua es 537,0 cal/g y los calores específicos de los constituyentes del constantán se dan en la Tabla de la Figura 3 – 4.

3 – 10 En un recipiente adiabático cuyo equivalente en agua es 40 g encuentran 160 g de agua a 15 °C se agrega un trozo de 200 g de aluminio a 100 °C y 50 g de hielo a 0°C. Calcular la temperatura final de equilibrio suponiendo que el calor específico medio del aluminio es constante e igual a 0,217 cal g⁻¹ °C⁻¹ y que el calor latente de fusión del hielo es 80,0 cal/g

3 – 11 Una persona desnuda de 1,7 m² de área corporal cuya piel se encuentra a 38 °C se halla en una sauna a 65 °C. (a) Despreciando el calor que puede absorber el aire del recinto ¿Cuánto calor absorbe la persona por radiación de las paredes? (b) ¿Qué masa de agua como sudor ha de evaporar por hora suponiendo que no se pierde calor por convección? (Despréciase la producción metabólica del calor)

IV. ¿Cómo se transfiere lo que no existe?

4 – 1. Introducción

En este capítulo nos ocuparemos de las distintas maneras en que se transfiere el calor a través de materiales sólidos. En el Capítulo anterior dijimos que la transferencia de calor sólo se evidencia en la superficie de contacto de un sistema con su medio exterior. La pregunta que surge es la siguiente: Si el calor no está “contenido” en los cuerpos, ¿cómo se transfiere a través de los mismos? Supongamos que calentamos una cara de una lámina metálica, al cabo de un cierto tiempo se evidenciará transferencia de calor en la superficie de la cara opuesta. ¿Cómo explicar ese fenómeno sobre la base de la afirmación que la lámina no contiene calor?

Una manera de abordar la cuestión, que evita hacer referencia a la estructura submicroscópica de la materia, consiste en considerar que las distintas temperaturas en el interior de un cuerpo se deben a una variación de una forma de energía que se llama genéricamente *energía térmica*. Esta energía térmica tiene como característica principal el manifestarse mediante una variación de temperaturas en el interior de los cuerpos. Si bien la variación de energía térmica en el interior de un sistema puede deberse al intercambio de calor con el medio ambiente, la misma puede lograrse aún en sistemas adiabáticos, por ejemplo, mediante agitación, por el paso de una corriente eléctrica, por una reacción química, etc.

A continuación, haremos una breve reseña de los efectos del aumento de la temperatura sobre los cuerpos que no van acompañados por cambios químicos, transiciones de fase o cambios en la estructura cristalina. Esos efectos son o una variación en el volumen de esos cuerpos o una variación en la presión que ejercen.

4 – 2. Dilatación de sólidos

4 – 2.a. Dilatación lineal

Todo cuerpo que soporta una presión exterior constante sufre variaciones de volumen al experimentar variaciones de temperaturas. La mayoría de los cuerpos incrementan su volumen con el aumento de temperaturas, unos pocos se contraen durante cierto intervalo térmico.

Diremos que

Un cuerpo es isótropo respecto de la dilatación cuando la variación de sus dimensiones debidas a una variación de temperatura es independiente de la dirección y el sentido en el que esa variación de temperatura se ha establecido.

Ejemplo 4.1.

Entre los sólidos homogéneos e isótropos se encuentran todos los que cristalizan en el sistema cúbico: oro, plata, cobre, platino, aluminio, germanio, el hierro y la mayoría de los aceros, plomo, molibdeno, níquel, silicio, tungsteno, argentita (Ag_2S), galena (PbS), magnetita (Fe_3O_4), cromita (FeCr_3O_4), halita (NaCl) fluorita (CaF_2), etc. Existen otros materiales de consistencia sólida - como los vidrios, el ópalo, el ágata, el jaspe, el ónix, etc. - que si bien carecen de estructura cristalina también son isótropos para la dilatación.

Indudablemente, cuando por un cambio térmico se modifica el volumen de un cuerpo varían también sus dimensiones lineales. En la mayoría de los sólidos homogéneos, la variación de la longitud es, en primera aproximación, una función lineal de la temperatura.

Para hacer más sencillo el análisis, consideremos una barra de un metal homogéneo de sección uniforme. Si llamamos l a la longitud de la barra a la temperatura t , podremos escribir

$$l = a + bt$$

si llamamos l_0 a la longitud de la barra a 0°C y haciendo

$$\beta_{0,t} = \frac{l_t - l_0}{l_0 t}$$

resulta

$$l_t = l_0 (1 + \beta_{0,t} t) \quad (4 - 1)$$

El coeficiente $\beta_{0,t}$ recibe el nombre de coeficiente medio de dilatación lineal entre 0 y t . Su valor depende fundamentalmente de la naturaleza del material y de la temperatura. En muchos casos, también depende de la historia previa del material y, en el caso de cuerpos anisótropos, de la dirección en que se mide.

Para una variación infinitesimal de la temperatura, el coeficiente β vendrá dado por

$$\beta = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt}$$

Notemos que, en un proceso isobárico, el coeficiente de dilatación mide la variación de longitud por unidad de longitud y por unidad de intervalo de temperaturas.

Para cálculos de dilatación lineal muy precisos se plantea una ecuación empírica del tipo

$$l_t = l_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots) \quad (4 - 2)$$

Los valores de los coeficientes a , b , c , ... se encuentran experimentalmente midiendo las longitudes a distintas temperaturas entre 0 y t , y el valor de β a una cierta temperatura se obtiene mediante la expresión

$$\beta_t = a + 2bt + 3ct^2 + \dots \quad (4 - 3)$$

4 – 2.b. Dilatación superficial y cúbica

Conociendo el coeficiente de dilatación lineal de un medio isótropo pueden calcularse fácilmente sus coeficientes de dilatación superficial y cúbica.

Al igual que en el caso de la dilatación lineal, la dilatación superficial de un sólido homogéneo es, en primera aproximación, una función lineal de la temperatura. Para una variación entre 0 y t °C, el área de la superficie de tales materiales puede expresarse

$$s_t = s_0 (1 + \lambda_{0,t} t) \quad (4 - 4)$$

donde s_0 es el área a 0 °C y s_t es el área a la temperatura t . El coeficiente $\lambda_{0,t}$ se llama coeficiente medio de dilatación superficial en ese intervalo térmico.

Para simplificar el desarrollo consideremos una superficie cuadrada de 1 cm de arista de un material homogéneo e isótropo a 0 °C y convengamos que β es constante. Supongamos que el material se calienta hasta 1 °C. Considerando aplicable la (4 – 4) resulta que la longitud de la arista será

$$l = (1 + \beta)$$

y la superficie

$$l^2 = (1 + \beta)^2 = 1 + 2\beta + \beta^2$$

siendo $\beta \ll 1$, $\beta^2 \ll \beta$ y podemos escribir

$$s = l^2 \cong 1 + 2\beta$$

Resulta evidente que

$$\lambda = 2\beta \quad (4 - 5)$$

Ejemplo 4.2.

Una chapa de acero tiene una abertura circular de 10 cm de radio a 0 °C. Calcular el porcentaje de incremento de la abertura cuando la temperatura de la chapa es de 200 °C ($\beta_{0,200} = 1,174 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)

Solución:

Llamando s al área de superficie a 200 °C, s_0 al área a 0°C y $\lambda_{0,200}$ al coeficiente medio de dilatación superficial en el intervalo considerado se tiene, de la ecuación (4 – 4)

$$s_{200} = s_0 (1 + \lambda_{0,200} t)$$

$$\frac{s}{s_0} = 1 + \lambda_{0,200} t$$

Siendo $s_0 = \pi r_0^2$ y $\lambda_{0,200} = 2\beta_{0,200}$

$$\frac{s}{s_0} = 1 + 2 \times \beta_{0,200} t$$

$$\frac{s}{s_0} = 1 + 2 \times 1,174 \times 10^{-5} \times 200$$

$$= 1,004696$$

El porcentaje de incremento de la abertura será

$$\left(\frac{s - s_0}{s_0} \right) \times 100 = \left(\frac{s}{s_0} - 1 \right) \times 100 = 0,4696\%$$

Dado que para un medio homogéneo e isótropo la dilatación lineal es independiente de la dirección, podemos considerar que la dilatación de volumen cumple con una relación similar a la de la lineal, es decir, sigue una expresión del tipo

$$V_t = V_0 (1 + \alpha_{0,t} t) \quad (4 - 6)$$

donde V_t es el volumen a la temperatura t , V_0 es el volumen a 0 °C y $\alpha_{0,t}$ se llama coeficiente medio de dilatación cúbica entre esas temperaturas.

Al igual que en el caso anterior consideremos un cubo de un material homogéneo e isótropo cuya arista a 0 °C mide 1 cm y que se calienta hasta que su temperatura alcanza 1 °C. En este caso

$$V = (1 + \beta)^3 = 1 + 3\beta + 3\beta^2 + \beta^3$$

y siendo $\beta \ll 1$, β^2 y β^3 son despreciables frente a $1 + 3\beta$, de modo que podemos escribir

$$V \cong 1 + 3\beta$$

que comparada con la (4 - 6) nos da

$$\alpha = 3\beta \quad (4 - 7)$$

Los resultados experimentales muestran una buena concordancia entre los valores de los coeficientes medios de dilatación cúbica y los que se obtienen multiplicando por 3 sus coeficientes medios de dilatación lineal en los mismos intervalos de temperaturas.

Se comprueba experimentalmente que la variación de volumen de un cuerpo hueco es la misma que si el cuerpo fuera macizo. Esto es particularmente útil, pues permite establecer que el coeficiente de dilatación cúbica de un recipiente es igual al del material de que está formado.

Todos aquellos sólidos homogéneos, como el cuarzo, la mica, la calcita, el azufre, el cinc, el antimonio, el cadmio, el grafito, el cobalto, el magnesio, etc. que no cristalizan en el sistema cúbico son anisótropos. En ellos no es aplicable que el coeficiente de dilatación cúbico sea el triple que el lineal y su valor numérico debe determinarse experimentalmente.

4 - 3. Variación de la densidad de un sólido homogéneo con la temperatura

Siendo la densidad una magnitud definida por

$$\delta = \frac{m}{V}$$

se puede conocer la densidad de un sólido a una temperatura conociendo la densidad a 0°C , δ_0 y el coeficiente de dilatación cúbica. En efecto, como a 0°C : $\delta_0 = m/V_0$

$$\delta = \frac{\delta_0}{1 + \alpha t} \quad (4 - 8)$$

Recíprocamente si se determinan las densidades a dos temperaturas t_1 y t_2 se puede calcular el valor medio del coeficiente de dilatación cúbica mediante la expresión

$$\alpha = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_2 t_2 - \delta_1 t_1} \quad (4 - 9)$$

Ejemplo 4.3.

La densidad del níquel a 25 °C es 8,902 g cm⁻³ y a 500 °C es 8,728 g cm⁻³. Calcular el valor del coeficiente medio de dilatación lineal entre esas dos temperaturas.

Solución:

Utilizando la ecuación (4 – 9) y aceptando que $\alpha_{25,500} = 3\beta_{25,500}$

$$3\beta_{25,500} = \frac{\delta_{25} - \delta_{500}}{\delta_{500} \cdot 500 - \delta_{25} \cdot 25}$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \beta_{25,500} &= \frac{1}{3} \frac{8,902 - 8,728}{8,728 \times 500 - 8,902 \times 25} = \\ &= 1,400 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

El valor experimental es $1,398 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Lo que muestra la validez de la aproximación.

4 – 4. Transmisión por conducción

Si sostenemos con la mano una barra metálica (por ejemplo, de acero o de cobre) por un extremo y colocamos el otro extremo sobre la llama de un mechero, en cuestión de segundos notaremos que el calor se ha propagado a lo largo de la barra al punto que nos es imposible seguir sosteniéndola. Si reemplazamos la barra metálica por una de yeso de iguales dimensiones, podremos sostenerla sobre la llama durante un tiempo mucho mayor. En el primer caso, decimos que los metales son buenos conductores del calor, en el segundo, que el yeso es mal conductor del calor. De manera que establecemos el carácter de buen o mal conductor del calor sobre la base de la velocidad con la que el calor se propaga modificando la temperatura a lo largo de una dirección.

Al referirnos al calor, dijimos que se propaga espontáneamente a través de la superficie de un sistema en virtud de una diferencia de temperaturas. El rol que cumple el calor es, en la medida de lo posible, nivelar las temperaturas de los cuerpos con los que interactúa. De modo que la transferencia espontánea de calor en el sentido de las temperaturas decreciente irá modificando las mismas a medida que esa transferencia se produce.

Para analizar lo que ocurre en el *interior* de los cuerpos cuando hay diferencias de temperaturas entre sus superficies, diremos que lo que se propaga es *energía térmica*.

Para hacer un estudio sencillo de la manera en que se transmite la energía térmica por conducción y consideraremos sólo aquellos casos en los que el material a través del cual se propaga es una sustancia pura, sólida, en una única forma cristalina, isótropa, no traslúcida a las radiaciones elec-

tromagnéticas y que las temperaturas en esos sistemas no producen fenómenos luminosos visibles. En estos casos no se produce transmisión por convección y la propagación por radiación es despreciable.

Si la diferencia de temperaturas entre dos puntos cualesquiera de un sistema permanece constante con el transcurso del tiempo diremos que la transmisión ocurre en régimen estacionario, en caso contrario, el régimen es no estacionario o variable.

En la transmisión en régimen variable, la temperatura de cada punto del sistema es función de sus coordenadas relativas y del tiempo. Si llamamos x , y , y z a las coordenadas de cualquier punto del sistema material respecto de un sistema arbitrario de coordenadas cartesianas y τ a un instante dado, la temperatura t será una función del tipo

$$t = f(x, y, z, \tau) \quad (4 - 10)$$

En cambio, si la transmisión ocurre en régimen estacionario, la temperatura será sólo función de las coordenadas

$$t = f(x, y, z) \quad (4 - 11)$$

En un cuerpo en el que ocurre una transmisión en régimen estacionario, consideraremos un elemento de volumen dV y llamaremos $\delta Q_i / d\tau$ a la cantidad de energía térmica que por unidad de tiempo ingresa al elemento a través de la superficie que lo separa del resto del cuerpo y $\delta Q_e / d\tau$ a la cantidad de energía térmica que por unidad de tiempo egresa de elemento. Si estas cantidades fuesen distintas, en dicho elemento habría o una acumulación de energía térmica o una disminución de esa energía, lo que haría que su temperatura variase con el tiempo. Pero como la transmisión ocurre en régimen estacionario, la temperatura de cada punto debe permanecer constante a lo largo del tiempo. En consecuencia

$$\frac{\delta Q_i}{d\tau} = - \frac{\delta Q_e}{d\tau}$$

En régimen estacionario, la velocidad de entrada de energía térmica a un determinado volumen de materia es igual a su velocidad de salida.

4 – 5. Régimen estacionario. Ley de Fourier

En 1822 Jean Baptiste Joseph Fourier y su ayudante Siméon Denis Poisson⁴⁶ establecieron las bases teóricas de la transmisión del calor por conducción en régimen estacionario, precisando el

⁴⁶ **Siméon Denis Poisson** (1741 – 1840). Astrónomo y matemático francés. Fue Profesor en la Sorbona. Desarrolló la distribución estadística binomial y realizó trabajos importantes en electricidad y magnetismo.

concepto de gradiente de temperatura en una determinada dirección y estableciendo una relación entre el calor (o la energía térmica, según el caso) que atraviesa una superficie de manera estacionaria y el gradiente de temperaturas en un punto de esta superficie.

Si la temperatura varía de un punto a otro de un sistema, conviene establecer un sistema de coordenadas cartesianas arbitrario que ayude a cuantificar la manera que varía la temperatura en una dirección considerada. Es de práctica fijar el origen de ese sistema de coordenadas de manera tal que las mismas estén orientadas en sentido de temperaturas decrecientes, que es el sentido en el cual se propaga el calor (o la energía térmica). Sobre esta base, se define gradiente de temperaturas en una dirección como la velocidad de caída de la temperatura con la dirección considerada. En términos matemáticos el gradiente de temperaturas en una cierta dirección x viene dado por $-\frac{dt}{dx}$

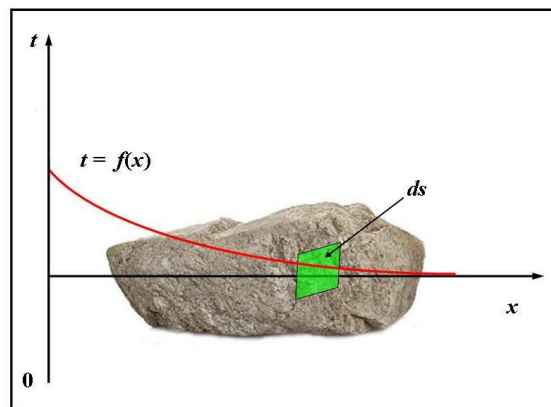


Figura 4 – 2. Representación gráfica de la variación de temperaturas en una cierta dirección perpendicular a un elemento de superficie de un cuerpo

Sea un sistema formado por una sustancia sólida, homogénea, no traslúcida a las radiaciones electromagnéticas, a través de la cual se propaga energía térmica por conducción en régimen estacionario. Ubiquemos un sistema de ejes cartesianos arbitrario como el esquematizado en la Figura 4 – 2. Se encuentra que la velocidad de transmisión del calor en la dirección perpendicular a una superficie elemental dA es proporcional al gradiente de temperaturas en esa dirección⁴⁷. En términos matemáticos.

$$\frac{1}{dA} \frac{\partial Q}{\partial \tau} = -\lambda \frac{dt}{dx} \quad (4 - 12)$$

El primer término de esta ecuación tiene la misma forma que el flujo de una magnitud, por ejemplo del vector intensidad de campo eléctrico, del vector inducción, de la concentración de sustancia, etc., es por ello que en la jerga científica se lo denomina flujo de calor — pero esto no debe llevar a la confusión de considerar que el calor es un fluido.

⁴⁷ Si la superficie se encuentra en el interior del cuerpo

λ recibe el nombre de *coeficiente de conductibilidad térmica* o de *conductividad térmica*. De la expresión (4 – 12) se deduce que

$$\lambda = \frac{\delta Q}{dA d\tau \left(-\frac{\partial t}{\partial x} \right)} \quad (4 - 13)$$

A partir de la expresión (4 – 13) se deduce que

El coeficiente de conductibilidad térmica de una sustancia viene medido por el calor que por unidad de tiempo pasa perpendicularmente a través de la unidad de superficie cuando el gradiente de temperaturas en la dirección considerada es unitario y la transmisión ocurre en régimen estacionario.

Sustancia	λ	Sustancia	λ	Sustancia	λ
Al	237	Ir	147	Si	148
Be	200	Mg	156	Ta	57,5
Bi	7,86	Mo	138	Ti	21,9
B	27,0	Ni	90,7	Th	54,0
Cd	96,8	Nb	53,7	W	174
Zn	116	Au	317	U	276
Zr	22,7	Pd	71,8	V	30,7
Cr	93,7	Ag	429	S	0,206
Co	26,6	Pt	71,6	C(grafito)	1950
Cu	117	Pb	35,3	Fe	80,1
Sn	66,6	Re	47,9	P	0,235
Ge	59,9	Rh	150	Se	0,52
Na	141	K	102,4	I	0,449

Tabla 4.1. Coeficientes de conductibilidad térmica (en W/mK) de algunas sustancias simples a 300 K. Valores adaptados de **Touloukian Y.S – C.Y. Ho**. Eds. (1972): *Thermophysical Properties of Matter*, Vols. 1 – 9, Plenum Press, New York.

Esto no significa que no pueda aplicarse el concepto de coeficiente a sistemas de cualquier naturaleza y en cualquier tipo de régimen, sino que sólo para este tipo de sólidos y en régimen estacionario el coeficiente viene medido de esta manera.

En unidades del Sistema Internacional el coeficiente de conductibilidad se expresa en joule por metro, por segundo y por grado kelvin o en watt por metro y por grado kelvin. Sin embargo, es de práctica expresarlo en calorías por centímetro, por segundo y por grado o en kilocalorías por metro, por hora y por grado.

Si el material es isótropo, el coeficiente de conductibilidad térmica tiene el mismo valor en cualquier dirección.

Cuanto más bajo sea el valor del coeficiente de conductibilidad térmica de un material tanto mejor aislante es y cuanto más alto sea, tanto mejor conductor es. Los metales tienen valores muy altos de λ . El de la plata tiene un valor de aproximadamente $429 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ mientras que la del polietileno de alta densidad es de unos $5 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y la del corcho es del orden de $0,431 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. En la Tabla 4.1 se dan los valores de los coeficientes de conductibilidad térmica de algunas sustancias simples en sus formas alotrópicas más estables a 300 K.

La ley de Fourier establece que λ es independiente del gradiente de temperaturas y así lo prueba la experiencia para la mayoría de las sustancias sólidas en un intervalo térmico bastante amplio⁴⁸. Sin embargo, λ es función de la temperatura. Para intervalos pequeños y en una misma forma cristalina la variación de λ con la temperatura es tan pequeña que puede despreciarse. En cambio, para intervalos térmicos grandes dicha variación debe tomarse en cuenta. La dependencia de λ con la temperatura, sigue a una ecuación del tipo

$$\lambda = a + bT + cT^2 + \dots \quad (4 - 14)$$

siendo a, b, c, \dots constantes empíricas.

En la Figura 4 – 3 se representan las distribuciones de temperaturas durante el calentamiento de la pared de un horno. La curva I corresponde al instante en que la pared se expone a una temperatura elevada, la curva II representa la temperatura en el interior de la pared al cabo de unos instantes y la curva III nos da la temperatura en el interior de la pared cuando se alcanza el régimen estacionario. En este último caso, suponemos que el coeficiente b de la ecuación (4 – 14) es cero y λ es constante. Si λ varía con la temperatura la línea III presenta una cierta curvatura.

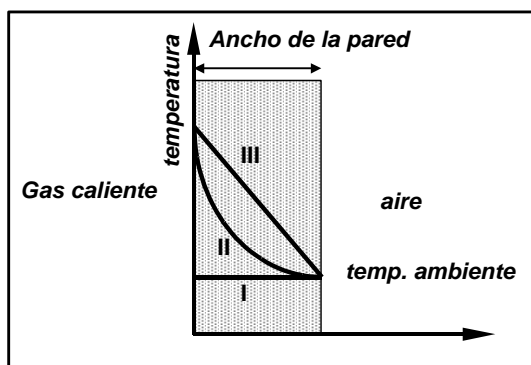


Figura 4 – 3. Distribución de temperaturas a través de la pared de un horno.

En forma general, la dirección del flujo de calor siempre será normal a una superficie, si esa superficie mantiene una temperatura constante se la denomina superficie isotérmica. Suele ocurrir que, aunque el calor se propague en una dirección determinada, la superficie sobre la cual incide no sea plana. En ese caso la ley de Fourier toma una forma más general

⁴⁸ Excepto para sólidos porosos o pulverulentos donde la radiación entre partículas – que no tiene una dependencia lineal con la temperatura – es una parte importante del flujo de calor.

$$\frac{1}{dA} \frac{\delta Q}{d\tau} = -\lambda \left(\tilde{i} \frac{\partial T}{\partial x} + \tilde{j} \frac{\partial T}{\partial y} + \tilde{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

en la que \tilde{i} , \tilde{j} y \tilde{k} son los versores según los ejes x , y , y z . La expresión entre paréntesis se suele abreviar mediante el operador nabla tridimensional (∇), reduciéndose a

$$\frac{1}{dA} \frac{\delta Q}{d\tau} = -\lambda \nabla T \quad (4 - 15)$$

Al utilizar esta expresión estamos aceptando implícitamente no sólo que el flujo de calor es una magnitud vectorial sino que el medio en el que se produce la conducción es isotrópo.

4 – 6. Conducción en estado estacionario. Distintos casos

4 – 6. a. La pared plana

El caso más sencillo de conducción en régimen estacionario lo constituye la transferencia de energía térmica en ese régimen a través de una pared plana. Consideremos una pared plana de material homogéneo para el cual λ es constante.

En primer lugar supondremos que la transferencia de calor que se evidencia en las caras externas de la pared mediante diferencias de temperaturas entre las mismas y el medio en contacto se propaga como energía térmica en el interior de la pared. Designaremos también con δQ a cualquier intercambio de energía térmica infinitesimal en el interior de la pared.

En segundo lugar supondremos que el área de la pared es muy grande respecto de su espesor de modo que las pérdidas de calor por los bordes puedan despreciarse.

En tercer lugar supondremos que las superficies exteriores de la pared son isotérmicas y el perfil de temperaturas se puede representar mediante un diagrama como el de la Figura 4 – 3.

En cuarto lugar supondremos que en el interior de la pared no ocurre ninguna transformación química ni modificación en la estructura cristalina de los materiales que la forman.

Por último aceptaremos el principio de la conservación de la energía.

Por las condiciones impuestas no hay acumulación ni vaciamiento de energía en el interior de la pared y δQ permanece constante a lo largo de la trayectoria en que se produce la transferencia de energía térmica.

En un punto cualquiera situado a la distancia x de la pared que está a mayor temperatura, la energía térmica δQ que atraviesa el área A de la pared cumple con la relación

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{d\tau} = -\lambda \frac{dt}{dx}$$

Como en cada punto de la pared la energía térmica que circula por unidad de tiempo es constante, el primer miembro de esta ecuación es constante. Separando variables tenemos que

$$dt = -\frac{1}{A\lambda} \frac{\delta Q}{d\tau} dx$$

y la integración de esta ecuación entre dos puntos de la pared situados a las distancias x_1 y x_2 para los cuales las temperaturas son t_1 y t_2 nos permite escribir

$$\int_{t_1}^{t_2} dt = -\frac{1}{A\lambda} \frac{\delta Q}{d\tau} \int_{x_1}^{x_2} dx$$

cuya resolución da

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{d\tau} = -\lambda \frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} = \lambda \frac{t_1 - t_2}{x_2 - x_1}$$

Esta expresión nos permite calcular la transmisión de calor en régimen estacionario si se conoce la diferencia de temperaturas entre dos puntos en el interior de la pared. Si llamamos L al espesor de la pared la expresión anterior toma la forma

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{d\tau} = \lambda \frac{\Delta t}{L} \quad (4-16)$$

siendo Δt la diferencia de temperaturas entre las dos caras de la pared.

Si determinamos la diferencia de temperaturas entre las dos caras de una pared plana podemos calcular el calor transmitido en régimen estacionario a través de la misma y eso nos permite, al menos en teoría, calcular la temperatura en cualquier punto interior de esa pared.

Encontramos así que en la transmisión de calor en régimen estacionario a través de una pared plana que cumple con las suposiciones asumidas más arriba, la velocidad de transmisión de calor es constante, el flujo de calor es también constante y la temperatura es una función lineal de la dirección de propagación.

Cuando la dependencia lineal del coeficiente de conductibilidad térmica con la temperatura es importante, en lugar de utilizar λ se debe emplear la media aritmética de los valores individuales de los coeficientes correspondientes a las temperaturas de ambas caras.

Para una pared determinada se suele escribir la ecuación anterior de la forma

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \frac{\Delta t}{R}$$

En esta expresión $R = L/\lambda A$ es la *resistencia térmica* de la pared. Escrita de esta manera se evidencia que la velocidad de transmisión de calor es un caso particular de la ecuación general de velocidad de procesos según la cual, la velocidad con que se produce una transformación cualquiera obedece siempre a una fuerza impulsora y es “frenada” por una resistencia. En la conducción de calor la fuerza impulsora que gobierna la velocidad de la transmisión es una diferencia de temperaturas y la resistencia es $L/\lambda A$. La inversa de la resistencia se llama *conductancia*.

Una manera más general de expresar la resistencia térmica de una pared, se obtiene de la expresión anterior y es

$$R = \frac{\Delta t}{\frac{\delta Q}{d\tau}}$$

esto es, la resistencia térmica de una pared viene dada por la relación entre la diferencia de temperaturas entre sus caras y la velocidad de transmisión del calor entre ellas. Esta forma de R se suele emplear en aquellos casos en que la pared no tiene una forma geométrica fácil de calcular.

Ejemplo 4.4.

Comparemos la ecuación (4 – 16) con la ecuación de la ley de Ohm. Esta nos dice que la velocidad de circulación de la carga eléctrica a través de un conductor, es decir, la intensidad de corriente, es proporcional a la diferencia de potencial e inversamente proporcional a la resistencia eléctrica. De ella encontramos que

$$R = \frac{\Delta V}{Q_{eléc.} / \Delta\tau} = \frac{1}{\kappa} \frac{L}{A}$$

En el caso de la pared plana, su resistencia térmica estará dada por

$$R = \frac{\Delta t}{Q_{eléc.} / \Delta\tau} = \frac{1}{\lambda} \frac{L}{A}$$

Esto justifica el nombre de resistencia térmica que recibe R

4 – 6. b. La pared plana compuesta

En el caso de una pared plana formada por una serie de capas de distintos materiales como se esquematiza en la Figura 4 – 4, al asumir las mismas suposiciones que en el caso anterior, el tratamiento es similar. Sean L_A , L_B y L_C los espesores de las paredes A , B y C y λ_A , λ_B y λ_C los respectivos coeficientes medios de conductibilidad térmica de los materiales que forman la pared. Llamaremos A al área de la pared normal al plano que ilustra la Figura 4 – 4 y Δt_A , Δt_B , Δt_C las caídas de temperatura a través de las capas A , B y C , respectivamente. Sobre estas bases, si representamos por Δt la caída total de temperatura a través de toda la pared, resulta

$$\Delta t = \Delta t_A + \Delta t_B + \Delta t_C$$

En el caso de la pared compuesta la velocidad de propagación de calor estará dada por

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \frac{\Delta t}{\sum R} \quad (4 - 17)$$

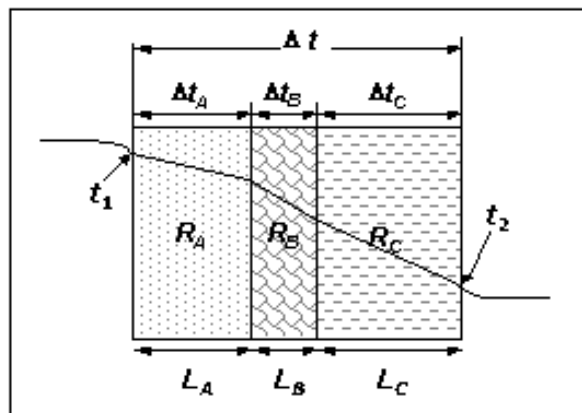


Figura 4 – 4. Transmisión de calor a través de una pared compuesta.

Cuando están adosadas varias paredes formando paredes compuestas suele haber una caída de temperaturas entre las superficies interiores en contacto. Esta se debe a la rugosidad de estas superficies que muchas veces ocluyen aire en sus huecos. Todo ocurre como si hubiera una pared intermedia de espesor muy delgado que presenta una resistencia adicional. Tal resistencia se llama resistencia de contacto.

4 – 6. c. Conducción a través de sistemas radiales

Los sistemas cilíndricos y esféricos suelen experimentar gradientes de temperatura sólo en la dirección radial. Esto permite tratar el flujo de calor como si fuera unidimensional.

Un ejemplo lo constituye la transmisión de calor en régimen estacionario a través de un cilindro hueco cuyas superficies interna y externa están en contacto con fluidos a distinta temperatura.

Consideremos un tramo de una cañería, que puede asimilarse a un cilindro hueco, de longitud L cuyo radio interior es r_i y cuyo radio exterior es r_e . Sea λ el coeficiente de conductibilidad térmica y T_I y T_E las temperaturas interior y exterior del cilindro, respectivamente. El calor que atraviesa el cilindro en la dirección de los radios se calcula de la siguiente manera:

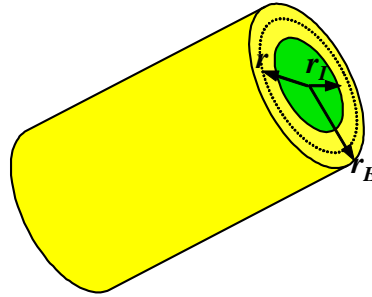


Figura 4 - 5. Transmisión de calor en régimen estacionario a través de un cilindro

Escogemos arbitrariamente un cilindro de espesor infinitesimal dr concéntrico con el cilindro del problema y comprendido entre los radios r_i y r_e (Figura 4 – 5). Siendo el espesor tan delgado, las direcciones según las cuales el calor evoluciona pueden considerarse paralelas. De este modo puede aplicarse la misma ecuación que para una pared plana. El área perpendicular a la dirección de propagación del calor es $2\pi rL$, en la que r es el radio interior del cilindro de espesor infinitesimal, y en este caso $dx = dr$. De aquí que podamos escribir

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = -\lambda 2\pi r L \frac{\partial T}{\partial r}$$

Separando variables y recordando que en la transmisión en régimen estacionario $\delta Q/d\tau$ es constante

$$\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr}{r} = -\frac{2\pi L \lambda}{\frac{\delta Q}{d\tau}} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

y

$$\ln \frac{r_e}{r_i} = \frac{2\pi L \lambda}{\frac{\delta Q}{d\tau}} (T_I - T_E)$$

Encontramos así que, en las condiciones supuestas, la distribución de temperaturas asociada con la conducción radial a través de una pared cilíndrica no es lineal sino logarítmica.

Como el régimen es análogo al de la pared plana, es viable aplicar una ecuación integrada similar. Por tanto, podríamos escribir

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \lambda A_L \frac{(T_I - T_E)}{r_E - r_I}$$

donde A_L es el área de un cilindro de longitud L y radio r_L . Dicho radio recibe el nombre de radio medio logarítmico.

Otro ejemplo de conducción radial lo constituye la transmisión de calor en régimen estacionario a través de una esfera hueca de paredes delgadas provista de un orificio de ventilación pequeño, cuyas superficies interna y externa están en contacto con fluidos a distinta temperatura.

Supuesta la conducción radial en las condiciones estacionarias, la aplicación de la ley de Fourier nos lleva a

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = -\lambda A \frac{dT}{dr} = -\lambda(4\pi r^2) \frac{dT}{dr}$$

Aquí $A = 4\pi r^2$ es el área normal a la dirección en que se produce la transferencia de calor.

Aceptando que $\delta Q/d\tau$ es constante e independiente de r , la ecuación anterior se integra

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\delta Q}{d\tau} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = - \int_{T_1}^{T_2} \lambda dT$$

Si suponemos que λ es constante

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \frac{4\pi\lambda(T_1 - T_2)}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}$$

Como la resistencia térmica viene dada por el cociente entre la diferencia de temperaturas y la velocidad de transferencia de calor, obtenemos

$$R = \frac{1}{4\pi\lambda} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

4 – 7. Conducción de calor en estado no estacionario

El tratamiento completo de la transmisión de calor por conducción en régimen no estacionario, escapa por completo del objetivo de estas notas. Analizaremos aquí solamente la transferencia unidimensional en régimen no estacionario, para llegar a plantear una ecuación diferencial cuya integración puede efectuarse con facilidad para algunas superficies geométricas sencillas. Para facilitar el estudio, supondremos que, en todos los casos, λ es independiente de la temperatura.

Consideremos una pared homogénea e isotrópica como la esquematizada en la Figura 4 – 6 y en ella una delgada lámina de espesor dx paralela a las caras de la pared y situada a una distancia x de la cara que está a mayor temperatura.

En un instante determinado, el gradiente de temperaturas a la distancia x es $\partial T/\partial x$ y la energía térmica que ingresa a esa lámina infinitesimal en un intervalo de tiempo $\partial\tau$ es $-\lambda A(\partial T/\partial x)d\tau$, expresión en la que A es el área de superficie de la lámina de espesor infinitesimal dx y que está ubicada perpendicularmente a la dirección de propagación del calor. A la distancia $x + dx$ de la pared a mayor temperatura, el gradiente de temperaturas tendrá un valor distinto al correspondiente a la distancia x . Ese gradiente puede representarse mediante

$$\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} dx$$

Por lo tanto, la energía que sale de la lámina a la distancia $x + dx$ en ese mismo intervalo de tiempo es

$$-\lambda A \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) d\tau$$

La energía térmica “acumulada” en la capa de espesor dx será la diferencia entre la que entra y la que sale por sus paredes en ese lapso de tiempo, esto es

$$\begin{aligned} -\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} d\tau + \lambda A \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx \right) d\tau = \\ = \lambda A \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx d\tau \end{aligned}$$

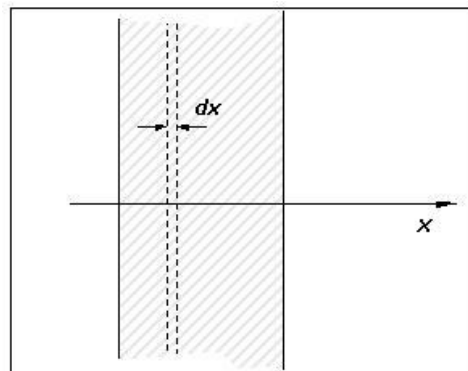


Figura 4 – 6. Transmisión de calor en régimen variable a través de una pared plana

Esta “acumulación” de energía térmica en la lámina provoca un aumento de temperatura en la misma. Si llamamos c_p al calor específico del material que forma la pared y δ_p a su densidad, esa energía provocará un incremento de temperaturas y podrá expresarse

$$c_p \delta_p A dx \frac{\partial T}{\partial \tau} d\tau$$

de manera que

$$\lambda A \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx d\tau = c_p \delta_p A dx \frac{\partial T}{\partial \tau} d\tau$$

Por lo tanto, la velocidad de variación de la temperatura será

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{c_p \delta_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4 - 16)$$

El factor α de la ecuación (4 – 16) recibe el nombre de *difusividad térmica* del sólido y es una propiedad característica del material. El producto $c_p \delta_p$ recibe el nombre de *capacidad térmica*. En el Sistema Internacional α se expresa en m^2/s . La difusividad térmica nos da una indicación de la capacidad de un material para conducir energía térmica en relación con su capacidad para “almacenar” energía térmica. Cuando un material con un valor grande de α es expuesto a un cambio brusco de temperatura modifica rápidamente su temperatura a fin de restablecer el equilibrio térmico con su ambiente. En cambio, los materiales con valores bajos de α demoran más en alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

Para conducción en régimen no estacionario a través de sólidos de ciertas formas geométricas sencillas – como una lámina de caras paralelas y área infinita, o cilindro de longitud infinita – la ecuación (4 – 16) se puede integrar. En otros casos la resolución de la ecuación diferencial es muy problemática.

4 – 8. Intercambiadores de calor en la industria. Distintos tipos

En la industria se requiere efectuar transmisión de calor a través de distintos medios, por ejemplo, a través de paredes. El calor que se transmite puede deberse a una transición de fase, o bien, a calor sensible debido a una diferencia de temperaturas. Entre los aparatos más comunes para intercambiar calor entre dos medios — de los cuales uno, al menos, es fluido — se encuentran los condensadores tubulares de paso simple. Un esquema de tal aparato se visualiza en la Figura 4 – 7.

Un intercambiador consta de un haz de tubos paralelos A , cuyos extremos se encuentran insertados en placas perforadas B_1 y B_2 . Este haz de tubos se encuentra en una carcasa cilíndrica C que comunica con dos cámaras D_1 y D_2 , situadas una a cada extremo, que se cierran mediante las tapaderas E_1 y E_2 . El vapor de agua, o de otro líquido, se introduce en el espacio comprendido entre la carcasa y los tubos a través de la conducción F , el líquido condensado se extrae a través de una tubería G , mientras que cualquier material gaseoso no condensable se elimina mediante el purgador K . El tubo G se comunica con un purgador de líquido — dispositivo que permite la extracción de líquido del sistema pero retiene el vapor —. El fluido que se calienta se bombea a la cámara D_2 a

través de la conducción H , circula por el interior de los tubos hacia la cámara D_1 y finalmente descarga por el tubo J . Los dos fluidos están físicamente separados pero se mantienen en contacto térmico a través de las delgadas paredes de los tubos. La transmisión de calor se produce desde el vapor que circula a través de las superficies exteriores de los tubos – y que se enfría y condensa – y el líquido que circula por el interior de los tubos que incrementa su temperatura.

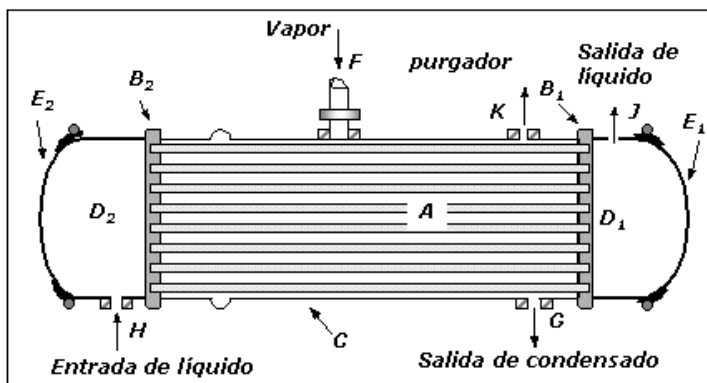


Figura 4 – 7. Intercambiador de calor tubular de paso simple. A. Tubos. B_1 , B_2 , Placas tubulares. C. Carcasa. D_1 , D_2 . Cámaras. E_1 , E_2 . Tapaderas. F. Entrada de vapor. G. Salida de condensado. H. Entrada de líquido frío. J. Salida de líquido caliente. K. Purgador de gases no condensables.

De acuerdo con las necesidades, los intercambiadores de calor se diseñan de manera tal que los flujos de los dos fluidos tenga el mismo sentido o sentido contrario. En el primer caso, los aparatos se dicen de “flujo en corrientes paralelas” mientras que los otros se llaman de “flujo en contracorriente”.

Referencias Bibliográficas

Carlsaw, H. S. – Jaeger, J.C., (1959): *Conduction of Heat in Solids*. 2nd. edition. Oxford University Press. London.

Incropera F. P. – Dewitt, D., (2000) : *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley and Sons. New York.

Poulikakos, D., (1994) : *Conduction Heat Transfer*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, N.J.

Zemansky, M. W. - Dittman R.H., (1996) : *Heat and Thermodynamics* 7th. Edition. McGraw Hill College Division. N.Y.

McCabe, W.L. - Smith, J.C., (1967) : *Operaciones Básicas de Ingeniería Química*. Ed. Reverté. Barcelona.

La probabilidad de que las unidades de las magnitudes físicas utilizadas en la resolución de un problema sean correctas es inversamente proporcional al número de veces que ha intentado resolverse dicho problema.

Cuestionario

4 – 1 Explique por qué al utilizar la ecuación (4 – 15) se acepta implícitamente que el medio en el cual se propaga el calor es isotrópico.

4 – 2 Los valores del coeficiente de conductibilidad térmica del cobre a distintas temperaturas son

$T (K):$	400	600	800	1000
$\lambda (W m^{-1}K^{-1})$	393	379	366	352

Represente gráficamente $\lambda = \lambda(T)$ Calcule la ordenada al origen y la pendiente de la curva para distintos valores de T y establezca la ecuación de la curva.

4 – 3 Explicite la función lineal de la temperatura con la dirección del flujo de calor en régimen estacionario en el caso de una pared plana.

4 – 4 El desplazamiento de un componente en una solución por la acción de una diferencia de concentraciones, se llama *corriente de difusión* de ese componente. Ella se mide cuantitativamente por la cantidad de componente difundida, que pasa en la unidad de tiempo a través de la unidad de superficie, perpendicular a la dirección de difusión, es decir, en dirección del decrecimiento de las concentraciones. Cuando la difusión ocurre en régimen estacionario cumple con la Ley de Fourier. Encuentre la expresión matemática para este proceso.

4 – 5 Deduzca la expresión de la resistencia térmica de una pared cilíndrica a través de la cual se verifica una conducción radial en las condiciones supuestas en la sección 4 – 6. c.

4 – 6 Encuentre una expresión que vincule los tiempos necesarios para el establecimiento del régimen estacionario en dos muros de la misma naturaleza pero de espesores diferentes.

4 – 7 Demuestre que los tiempos necesarios para establecer el régimen estacionario de dos muros del mismo espesor pero de naturaleza diferente, son inversamente proporcionales a los respectivos coeficientes de conductibilidad y directamente proporcionales a los respectivos calores específicos y densidades.

4 – 8 Deduzca la expresión para la velocidad de propagación de calor en régimen variable para a un muro indefinido homogéneo e isotrópico en el cual el calor se propaga en todas direcciones

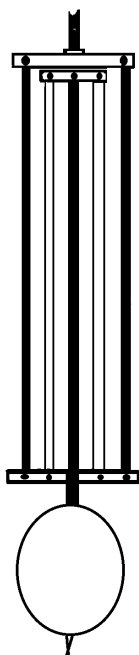
Ejercicios y problemas

4 – 1 Para la dilatación del constantan (60 % de Cu 40% de Ni) se cumple

$$l = l_0 (1 + at + bt^2 + ct^3)$$

Los valores empíricos de las constantes a , b y c entre 0 y 500 °C son $1,481 \times 10^{-5}$, $4,02 \times 10^{-9}$ y $1,23 \times 10^{-12}$. Calcular la longitud de una barra de constantan de esa composición a 450 °F sabiendo que su longitud a 0 °C es de 1,25 m.

4 – 2 Dado que el tiempo de oscilación de un péndulo depende de su longitud, los relojes que funcionan con ellos tienen un mecanismo llamado “de compensación”. Este mecanismo consiste en 3 barras de acero (25 % de Cr y 12% de Ni) - las laterales y la central - y dos barras de cinc (las intermedias). Mientras las barras de acero se dilatan hacia abajo, las de cinc lo hacen hacia arriba de manera que la dilatación del conjunto es nula. Calcular la relación entre las longitudes de estos dos metales que provocan dilatación global nula sabiendo que sus coeficientes medios de dilatación lineal son $2,9 \times 10^{-5} \text{ cm/cm } ^\circ\text{C}$ y $1,32 \times 10^{-5} \text{ cm/cm } ^\circ\text{C}$.



4 – 3 Calcular el coeficiente medio de dilatación cúbica de una aleación de latón sabiendo que su densidad a 30 °C es $5,423 \text{ g.cm}^{-3}$ y su densidad a 400 °C es $5,387 \text{ g.cm}^{-3}$.

4 – 4 Calcular la velocidad de transmisión de calor en régimen estacionario a través de una chapa de aluminio de 4 m^2 de superficie y de 1 cm de espesor cuando la diferencia de temperaturas entre sus caras es de 30 °C sabiendo que $\lambda_{\text{Al}} = 175,6 \text{ kcal.m}^{-1}.\text{hr}^{-1}.\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

4 – 5 Calcular el valor del coeficiente de conductibilidad media del estaño sabiendo que cuando circula calor en régimen estacionario a través de una lámina de 1 m^2 de superficie y 5 cm de espesor con una velocidad de 2000 kcal/hr la caída de temperatura es $1,96^\circ \text{C}$.

4 – 6 A través de una pared plana de hormigón cuyo espesor de 0,05 m es despreciable frente a su ancho y su alto se transfiere calor en régimen estacionario de modo que la diferencia de temperaturas entre sus caras se mantiene constante e igual a 10 K. Calcular el flujo de calor a través de la misma sabiendo que el coeficiente de conductibilidad térmica del hormigón es $1,1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$.

4 – 7 A través de una pared plana de ladrillo de 15 cm de espesor se transfieren 70 W m^{-2} de calor en régimen estacionario. Calcular la diferencia de temperaturas entre las superficies de la pared y el gradiente de temperaturas sabiendo que $\lambda = 0,7 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ y suponiendo despreciable el espesor de la pared respecto de sus demás dimensiones.

4 – 8 Calcular la velocidad de transmisión de calor a través de una pared de ladrillos huecos de 5 m de longitud, 4 m de altura y 10 cm de espesor cuando las temperaturas en las superficies de la misma se mantienen constantes e iguales a 35° C y 18° C . El coeficiente de conductibilidad térmica del ladrillo hueco es $\lambda = 0,25\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

4 – 9 Los valores del coeficiente de conductibilidad térmica de un acero con $0,4\%$ de carbono a distintas temperaturas son:

T (K)	300	400	500	600	800	1000	1200
λ (W/mK)	80,1	69,4	60,8	54,6	43,1	32,6	28,0

Obtenga la ecuación de la curva y calcule el valor de λ a 700 K .

4 – 10 Cuando se alcanza el régimen estacionario e una pared plana de ladrillo de chamota de 250 mm de espesor, las temperaturas de sus superficies externas son 1350 y 50° C . Sabiendo que el coeficiente de conductibilidad térmica del ladrillo de chamota depende de la temperatura según $\lambda = 0,837(1 + 7,3 \times 10^{-4}t)$, calcular las temperaturas a 50 , 100 , 150 y 200 mm de la superficie más caliente.

4 – 11 La difusividad térmica del aluminio en condiciones estándar (25° C y 1 bar) es $97,1\text{ m}^2/\text{s}$. En esas condiciones $\lambda = 237\text{ W/mK}$. Calcular su capacidad térmica.

4 – 12 Una pared de granito de 9 m^2 y $0,61\text{ m}$ de espesor tiene una conductividad térmica de $2,1\text{ W m}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. La temperatura sobre una cara de la pared es $3,2^\circ\text{ C}$ y la de la cara opuesta es de $20,0^\circ\text{ C}$ ¿Cuánto calor se transmite por hora a través de la misma?

4 – 13 Se necesita aislar con sovelita una superficie plana metálica de manera que el flujo de calor a través de la misma no exceda los 450 W/m^2 . Calcular el espesor de la capa aislante sabiendo que la temperatura de la superficie de contacto con el metal es de 450° C y la temperatura de la superficie exterior del aislante no debe exceder los 50° C . El coeficiente de conductibilidad térmica de la sovelita es $\lambda = 0,09 + 8,74 \times 10^{-5}t\text{ W.m}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

4 – 14 A través de una cañería de teflón de 34 mm de diámetro externo, 4 mm de espesor y 2250 mm de longitud circula vapor de agua en régimen estacionario a 380 K . Calcular la velocidad de disipación del calor sabiendo que la temperatura exterior es de 300 K y que el coeficiente de conductibilidad térmica del teflón es $0,35\text{ W m}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

4 – 15 Por el interior de un intercambiador de calor de cobre ($\lambda = 382\text{ W m}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) circula vapor de agua sobrecalentado a 400 K . El dispositivo está sumergido en etilenglicol que circula a contracorriente en régimen estacionario a 370 K . Calcular la velocidad de transferencia de calor sabiendo que el diámetro interior de la cañería es de 1 pulgada ($2,54\text{ cm}$) su espesor es 3 mm y su longitud 8 m .

4 – 16 Calcular la resistencia térmica del intercambiador de calor del problema 4 – 15.

V. ¿En cuánto tiempo calentamos el ambiente?

5 – 1. Enfriamiento de los cuerpos

Hasta ahora nos hemos referido a las variaciones de temperaturas en las superficies de los cuerpos sólidos y hemos hecho algunas suposiciones acerca de las variaciones de temperatura en el interior de los mismos tratando de explicar cómo se transfiere el calor en cuerpos consistentes. En nuestros análisis anteriores hemos supuesto que los fluidos en contacto con los cuerpos a distinta temperatura mantienen constantes las suyas. Nos referiremos ahora a la interacción entre sólidos y fluidos en contacto que se encuentran a temperaturas diferentes.

El estudio de la transferencia de calor desde un cuerpo de volumen y forma definidos a un fluido con el que está en contacto, o viceversa, presenta ciertas dificultades experimentales. Debemos hacer notar que, en muchos casos, dicha transferencia de calor está asociada a la transferencia de materia entre las fases en contacto, por ejemplo cuando un sólido funde o se volatiliza. Además, las partículas que constituyen un fluido tienen un movimiento desordenado, llamado movimiento browniano. Si el fluido está en equilibrio térmico con su ambiente, se comporta de manera tal que la temperatura tiene el mismo valor en todos sus puntos. Pero cuando un fluido está sujeto a la acción de cuerpos que se encuentran a temperaturas diferentes el movimiento de las partículas se hace más intenso al punto que, cuando la diferencia de temperaturas con los cuerpos que interactúa supera un determinado valor, los movimientos se tornan tan caóticos que imposibilitan la determinación de un valor único de temperatura aún en una región muy pequeña del fluido.

También se presentan problemas experimentales debido a que parte de la energía que disipa un cuerpo de forma definida en contacto con un fluido a temperatura menor es energía radiante.

El desarrollo exhaustivo de los temas referidos a la transferencia de calor por convección escapa a los contenidos del presente capítulo y puede verse en los textos de “Transferencia de calor y materia”. En las secciones siguientes sólo haremos un análisis somero del concepto de rozamiento viscoso, de los tipos de movimientos que experimentan los fluidos por convección y algunos casos de transferencia que se pueden resolver en forma sencilla.

5 – 2. La fuerza de rozamiento viscoso

Cuando un fluido se halla en contacto con un sólido, presenta siempre una capa que permanece como adherida a la superficie del sólido. Esta capa se suele llamar capa límite. El espesor de esta capa depende de las naturalezas del fluido y del sólido, de las temperaturas de ambos en la superfi-

cie de contacto, de la presión que ejerce el fluido y, si este último está en movimiento, del tipo de régimen – laminar o turbulento – con el que se desplace.

La existencia de esta capa se debe a que todo fluido tiene una cierta “viscosidad”. Esta viscosidad provoca rozamiento entre las distintas capas del fluido (y en la superficie de contacto entre el fluido y un sólido). La fuerza debida al rozamiento viscoso es tangencial a la dirección en que se desplaza el fluido pero tiene sentido contrario.

La fuerza de rozamiento viscoso tiende a deformar al fluido en movimiento. La relación entre la fuerza deformante y la superficie sobre la que actúa tangencialmente se denomina “*esfuerzo cortante*” o “*fuerza de cizalladura*”.

Si observamos el movimiento de un fluido viscoso — por ejemplo aceite — a través de un tubo transparente de sección uniforme, notaremos que el frente del fluido tiene forma curva que parece parabólica. Esto es, en cada sección el fluido que se desplaza por el centro del tubo tiene una velocidad máxima y esta velocidad va disminuyendo hacia las paredes. Cuando el fluido “moja” la pared queda como adherido a la misma. De esta manera, la velocidad de la capa fluida en contacto con la pared interior del tubo es nula.

Ya Newton había propuesto una fórmula matemática que permite calcular la fuerza de rozamiento viscoso f_r entre dos capas de fluido que se desplazan en forma paralela siendo la superficie de contacto una superficie elemental dA . Esa fuerza de rozamiento depende del área de esa superficie y del gradiente de velocidad del fluido en la dirección normal al desplazamiento. Si llamamos x a la dirección perpendicular a que cual se desplaza el fluido y v a la velocidad de desplazamiento, el gradiente de velocidad estará dado por $\partial v/\partial x$. De aquí que la fuerza de rozamiento viscoso se escriba

$$f_r = \eta dA \frac{\partial v}{\partial x} \quad (5 - 1)$$

η recibe el nombre de *coeficiente de viscosidad absoluta* (o, simplemente, *coeficiente de viscosidad*) del fluido considerado. Depende fundamentalmente de la naturaleza del mismo, de la temperatura y, en mucha menor medida, de la presión. De la expresión anterior resulta

$$\eta = \frac{f_r}{dA \frac{\partial v}{\partial x}} \quad (5 - 2)$$

Por tanto,

El coeficiente de viscosidad viene medido por la fuerza de rozamiento viscoso entre dos capas paralelas de superficie de contacto unitaria, cuando el gradiente de velocidad en la dirección normal al desplazamiento de las capas es unitario.

En el S.I. el coeficiente de viscosidad se expresa en $kg.m^{-1}.s^{-1}$. Sin embargo, es de práctica expresarlo en $g.cm^{-1}.s^{-1}$. Esta unidad se llama *poise* en homenaje al médico francés Jean Louis Marie Poiseuille⁴⁹, quien en 1844 publicó un trabajo describiendo el flujo viscoso de la sangre a través de los capilares sanguíneos.

Ejemplo 5.1

La viscosidad de un fluido decrece con la temperatura. Para el caso del tetracloroetileno la dependencia del coeficiente de viscosidad con la temperatura a 1 atm en el intervalo en que es líquido (251,0 – 394,3 K) viene dada por

$$\ln \eta = 902,8 \times \left(\frac{1}{T} - 3,548 \times 10^{-3} \right)$$

con η en centipoise. Calcular la variación de la viscosidad del tetracloroetileno cuando la temperatura aumenta de 25 a 35 °C.

Resolución

Para $T = 298,15$ K es

$$\ln \eta = 902,8 \times \left(\frac{1}{298,15} - 3,548 \times 10^{-3} \right) = 0,839 \text{ cpoise}$$

Para $T = 308,15$ K

$$\ln \eta = 902,8 \times \left(\frac{1}{308,15} - 3,548 \times 10^{-3} \right) = 0,761 \text{ cpoise}$$

Notamos que un aumento de temperatura de apenas 10 K disminuye la viscosidad de este fluido en un 9,3 %. En general, la disminución de la viscosidad de un fluido con la temperatura es bastante importante

Un fluido que cumpla con la ecuación (5 – 2) se llama fluido newtoniano.

El gradiente de velocidad en la dirección del desplazamiento del fluido se corresponde con el grado con que varía la deformación a lo largo de esa dirección. Teniendo en cuenta el concepto de esfuerzo cortante dado más arriba, la ley de Newton se suele expresar: *El esfuerzo cortante que actúa sobre un fluido es proporcional a la velocidad de deformación.*

⁴⁹ Jean Louis Marie Poiseuille (1799 – 1869) Médico y filósofo francés

$$\frac{\text{esfuerzo cor tante}}{\text{velocidad de deformación}} = \text{cte} = \eta$$

Por supuesto, hoy sabemos que η no es estrictamente una constante sino un coeficiente que depende de los factores mencionados anteriormente.

Ejemplo 5.2.

Son ejemplos de fluidos newtonianos los gases, los líquidos tanto si son sustancias puras o soluciones líquidas verdaderas. En cambio, las dispersiones coloidales, los lodos, geles y, en general, los sistemas fluidos que resultan ser heterogéneos al observarlos con el ultramicroscopio son fluidos no newtonianos. En estos fluidos la representación gráfica del cociente entre la fuerza de rozamiento viscoso y el área de superficie en función del gradiente de velocidad no es una recta.

La velocidad de circulación de un fluido viene medida por el volumen de fluido que atraviesa normalmente la unidad de superficie en la unidad de tiempo. En símbolos

$$v = \frac{1}{dA} \frac{dV}{d\tau}$$

Es decir, la velocidad de circulación viene dada por el flujo de volumen, o por el caudal ($dV/d\tau$) que atraviesa la unidad de superficie.

Una característica distintiva de los movimientos en régimen laminar de los fluidos es que su velocidad de circulación a través de cualquier superficie elemental, depende de las coordenadas de la superficie pero es independiente del tiempo.

Estudiaremos el caso sencillo en el que un fluido se desplaza a través de un tubo de sección uniforme de diámetro D .

Se encuentra experimentalmente que cuando un fluido se mueve en régimen laminar a través de un tubo de sección uniforme, la presión es sólo función de la longitud recorrida por el fluido. Dicho de otra manera, la diferencia de presión entre dos secciones del tubo es siempre la misma. Además, se observa que la velocidad es cero para un radio $r = D/2$.

Consideremos un volumen cilíndrico de un fluido newtoniano, — tal como el representado en la Figura 5 – 1 — de radio r y de longitud L . Para que el fluido se desplace debe existir una diferencia de presión entre sus extremos. Además, para que ese desplazamiento ocurra en régimen laminar esa diferencia de presión debe ser constante, sólo en esas condiciones la velocidad de circulación del fluido es constante.

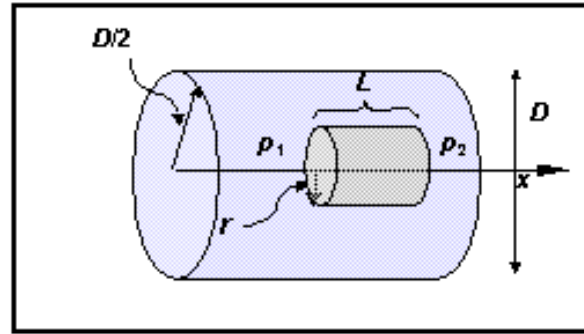


Figura 5 – 1. Flujo laminar de un fluido viscoso en un tubo cilíndrico. La velocidad depende sólo de r , mientras que la presión depende sólo de x .

El área exterior de ese volumen cilíndrico es $2\pi rL$, y sobre esta superficie, el resto del fluido ejerce una fuerza de rozamiento viscoso proporcional al gradiente de velocidad $\partial v/\partial r$. Por lo tanto, la fuerza de rozamiento viscoso vendrá dada por

$$f_r = \eta 2\pi r L \frac{\partial v}{\partial r}$$

Esta fuerza de rozamiento tiene la misma dirección pero sentido opuesto a la fuerza debida a la diferencia de presión $(p_2 - p_1)\pi r^2$. Como en el régimen laminar, la cantidad de fluido que por unidad de tiempo entra por una cara es igual a la que sale por la otra, la superficie cilíndrica permanece estacionaria, lo que indica que ambas fuerzas se anulan. Esto nos permite escribir

$$\eta 2\pi r L \frac{\partial v}{\partial r} = (p_2 - p_1)\pi r^2$$

$$(p_1 - p_2)\pi r^2 + \eta 2\pi r L \frac{\partial v}{\partial r} = 0$$

Separando variables

$$-dv = \frac{p_1 - p_2}{L} \frac{1}{2\eta} r dr$$

Para integrar esta ecuación diferencial debemos tener presente que en régimen laminar cuando el radio del cilindro en cuestión se hace igual a la mitad del diámetro del tubo por el cual circula el fluido, este se encuentra como adherido a la pared del tubo y, por lo tanto, la velocidad v para $r = D/2$ es cero.

$$-\int_v^0 dv = \frac{p_1 - p_2}{L} \frac{1}{2\eta} \int_r^{D/2} r dr$$

de aquí deducimos que

$$v = \frac{p_1 - p_2}{L} \frac{1}{4\eta} \left(\frac{D^2}{4} - r^2 \right) \quad (5 - 3)$$

Esta ecuación nos muestra que las velocidades de un fluido viscoso que se mueve en régimen laminar a través de un cilindro tienen una distribución parabólica, con una velocidad máxima en el centro y nula en las paredes.

En régimen laminar la diferencia de presiones entre dos secciones del tubo es constante, de modo que el volumen de fluido que circula por el tubo entre dos secciones es constante. En otras palabras, en régimen laminar el caudal de fluido es constante.

En régimen laminar el caudal, $dV/d\tau$, que circula a través de toda una sección del tubo se puede expresar

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta V}{\Delta\tau}$$

y, a partir de

$$v = \frac{1}{dA} \frac{dV}{d\tau}$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta\tau} = \int v dA = \int_0^{D/2} v 2\pi r dr$$

cuya resolución da

$$\frac{\Delta V}{\Delta\tau} = \frac{\pi D^4}{128\eta} \frac{p_1 - p_2}{L} \quad (5 - 4)$$

La (5 - 4) se conoce como ecuación de Poiseuille deducida por él mismo en 1844.

Midiendo el gradiente de presión $(p_1 - p_2)/L$, el diámetro D y el caudal que fluye a través del tubo en régimen laminar, se puede obtener el coeficiente de viscosidad.

Como

$$v = \frac{p_1 - p_2}{L} \frac{1}{4\eta} \left(\frac{D^2}{4} - r^2 \right)$$

La velocidad máxima $v_{MÁX}$ es el valor que toma la velocidad cuando $r = 0$; es decir

$$v_{MAX} = \frac{p_1 - p_2}{L} \frac{D^2}{16\eta}$$

Esto nos permite escribir la ecuación de Poiseuille

$$\frac{\Delta V}{\Delta \tau} = \frac{\pi D^2}{4} \frac{v_{MAX}}{2}$$

Se define velocidad media v_M como el volumen total de fluido que circula por unidad de tiempo, $dV/d\tau$ dividido por la sección del tubo $\pi D^2/4$

$$v_M = \frac{v_{MAX}}{2}$$

El flujo laminar de un fluido viscoso en un tubo cilíndrico se caracteriza por el hecho de que la velocidad media es la mitad de la velocidad máxima.

La experiencia indica que hay una combinación de cuatro factores que permite determinar si la circulación de un fluido a través de un tubo es laminar o no. Esa combinación se llama Número de Reynolds, (N_{Re}) que se define mediante

$$N_{Re} = \frac{\delta v_M D}{\eta} \quad (5 - 5)$$

En esta expresión δ es la densidad del fluido, v_M es la velocidad media, D el diámetro del tubo y η el coeficiente de viscosidad. Se encuentra que para valores por debajo de 2000, el régimen es laminar, mientras que por encima de los 3000 el régimen es decididamente turbulento.

Ejemplo 5.3.

Se llama viscosidad cinemática a la relación entre el coeficiente de viscosidad de un fluido y su densidad. Cuando el coeficiente de viscosidad se expresa en poise y la densidad en $g.cm^{-3}$, la viscosidad cinemática se expresa en *stokes*. ¿En qué unidades se expresará la viscosidad cinemática en el SI?

Solución:

En el SI la viscosidad se expresa en $kg.m^{-1}.s^{-1}$ y la densidad en $kg m^{-3}$, en consecuencia, la viscosidad cinemática se expresa en $m^2.s^{-1}$

Ejemplo 5.4.

Por un tubo de 48 mm de diámetro fluye aceite de ricino a 20 °C con una velocidad media de 10 m/s. Calcular el Número de Reynolds sabiendo que la viscosidad y la densidad del aceite de ricino a 20 °C son 9,86 poise y 0,894 g/cm³, respectivamente.

Solución:

El número de Reynolds viene dado por

$$N_{Re} = \frac{\delta v_M D}{\eta}$$

Por lo tanto

$$N_{Re} = \frac{0,894 \times 10^3 \times 4,8}{9,86} = 435,2$$

5 – 3. Convección del calor

Llamamos corriente convectiva a una corriente de fluido que al absorber calor en un lugar se desplaza hacia otro donde se mezcla con una porción más fría a la que le transfiere calor. Si el movimiento del fluido es producido por la diferencia de densidad que ocasiona la diferencia de temperaturas se habla de convección natural. Si el movimiento se debe a la acción de algún dispositivo mecánico, se habla de convección forzada.

Ya hemos comentado que siempre que un fluido está en contacto con una superficie sólida, plana o curva, y aunque el fluido esté en movimiento, hay una capa delgada del mismo adherida a dicha superficie por causa de su viscosidad. También dijimos que el espesor de esta capa varía con la naturaleza de los medios en contacto, con la diferencia de temperaturas entre ambas y con el tipo de régimen, laminar o turbulento, que impere en el fluido.

Consideremos un cuerpo inmerso en un fluido que se encuentra a temperatura menor. Sean, A el área de la superficie del cuerpo en contacto con el fluido, t la temperatura del cuerpo y θ la temperatura de la capa fluida adherida al cuerpo.

Alcanzado un estado estacionario ambas temperaturas permanecen constantes a pesar de que en virtud de la diferencia entre ellas hay una transferencia constante de calor.

La velocidad de transferencia de calor a través de una superficie elemental dA será proporcional a la diferencia de temperaturas. Esto se puede expresar

$$\frac{1}{dA} \frac{\delta Q}{d\tau} \propto t - \theta$$

o, introduciendo un coeficiente apropiado

$$\frac{1}{dA} \frac{\delta Q}{d\tau} = h(t - \theta) \quad (5 - 6)$$

h recibe el nombre de *coeficiente laminar de convección* o *coeficiente de convección local*. Aún para los mismos medios en contacto y las mismas temperaturas de cada uno, las condiciones de flujo varían con las dimensiones y la forma de la superficie, de modo que h no se puede considerar constante. La velocidad de transferencia de calor del cuerpo se obtiene integrando, sobre toda la superficie, el flujo a través de una superficie elemental.

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = (t - \theta) \int_{\text{Superficie}} h dA$$

que suele escribirse

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \bar{h} A (t - \theta) \quad (5 - 7)$$

La ecuación (5 - 7) es la expresión matemática de la ley de enfriamiento de Newton. \bar{h} recibe el nombre de coeficiente medio de convección, aunque en algunos textos se lo indica como coeficiente de conductibilidad exterior. A partir de la ecuación (5 - 7) se encuentra que

\bar{h} viene medido por el calor que por unidad de tiempo atraviesa la unidad de superficie de separación entre el sólido y el fluido a él adherido cuando la diferencia de temperatura entre ambas es unitaria. Su valor numérico depende de los mismos factores que el espesor de la capa inmóvil de fluido y se lo determina experimentalmente.

En el Sistema Internacional, las unidades de \bar{h} son $Wm^{-2}K^{-1}$.

Ejemplo 5.5.

Una pared plana de $0,4 \text{ m}^2$ de área cuya superficie se encuentra a $38 \text{ }^\circ\text{C}$ y le transfiere calor al ambiente por convección natural. Experimentalmente se encuentra que cuando la temperatura del aire en contacto con la pared es de $18 \text{ }^\circ\text{C}$, la velocidad de transferencia de calor es de 36 W . Calcular el valor del coeficiente medio de convección

Solución

De acuerdo con la ecuación

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \bar{h}A(t - \theta)$$

resulta

$$\bar{h} = \frac{1}{A(t - \theta)} \frac{\delta Q}{d\tau}$$

$$\bar{h} = \frac{36}{0,4(38 - 18)} = 4,5 \frac{W}{m^2 \cdot C}$$

Ejemplo 5.6.

Se calienta agua en una pava colocada sobre una hornalla cerámica que suministra 5600 cal/s. Cuando la superficie de la pava alcanza los 85°C, la temperatura del aire en contacto es 38 °C. Calcular el valor del coeficiente medio de convección sabiendo que el área de la pava en contacto con el aire es de 0,125 m².

Solución

De acuerdo con la definición

$$\bar{h} = \frac{1}{A(t - \theta)} \frac{\delta Q}{d\tau}$$

Por lo tanto

$$\bar{h} = \frac{5600 \times 4,184}{0,125(85 - 38)} = 3988,2 \frac{W}{m^2 \cdot C}$$

La comparación con el resultado del ejemplo anterior muestra la amplia gama de valores que puede tomar \bar{h}

En la mayoría de los casos se requiere conocer la variación de la temperatura de un cuerpo sólido en contacto con un fluido a temperatura menor a medida que se llega a un estado estacionario de transferencia de calor. Esa variación de temperatura se calcula de la siguiente manera:

Sea A el área de superficie de un sólido cualquiera que está a la temperatura t mayor que la temperatura θ del fluido con el que está en contacto. Si la diferencia de temperaturas no es muy elevada y la masa de fluido que rodea al sólido es lo suficientemente grande, podemos suponer que el sólido

se enfría sin que varíe apreciablemente la temperatura del fluido. El calor que atraviesa la superficie de separación por unidad de tiempo estará dado por

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \bar{h}A(t - \theta)$$

y como el cuerpo cede calor sensible, la velocidad de esa transferencia se puede expresar

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = -cm \frac{dt}{d\tau}$$

donde c es el calor específico y m la masa del sólido. Igualando estas dos expresiones resulta

$$-cm \frac{dt}{d\tau} = \bar{h}A(t - \theta)$$

Separando variables

$$\frac{dt}{(t - \theta)} = -\frac{\bar{h}A}{cm} d\tau$$

Si la variación de temperaturas no es demasiado grande, podemos suponer que la superficie del cuerpo, el calor específico y el coeficiente laminar de convección son constantes, con lo que resulta sencillo integrar esta ecuación. Para un intervalo de tiempo $\Delta\tau$ la temperatura variará de t_1 a t_2 y

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{t - \theta} = -\frac{\bar{h}A}{cm} \int_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau$$

cuya resolución da

$$\ln \frac{t_2 - \theta}{t_1 - \theta} = -\frac{\bar{h}A}{cm} \Delta\tau$$

o

$$\frac{t_2 - \theta}{t_1 - \theta} = \exp \left[-\frac{\bar{h}A}{cm} \Delta\tau \right]$$

Por lo tanto, la temperatura t_2 que alcanza al cabo de un cierto intervalo de tiempo $\Delta\tau$ es

$$t_2 = \theta + (t_1 - \theta)e^{-\frac{\bar{h}A}{cm} \Delta\tau} \quad (5 - 8)$$

5 - 4. Transmisión a través de una pared plana que separa dos fluidos

Consideremos una pared plana, — como la representada en la Figura 5 - 2 — extensa, de espesor Δx constante que separa dos fluidos cuyas temperaturas son θ_1 y θ_2 , con $\theta_1 > \theta_2$. Sean T_1 y T_2 , las temperaturas en las caras exteriores de la pared, \bar{h}_1 y \bar{h}_2 los respectivos coeficientes medios de convección y λ el coeficiente de conductibilidad térmica de la pared. Supongamos que las masas fluidas son lo suficientemente grandes como para que sus temperaturas no sean afectadas por los intercambios de calor con la pared.

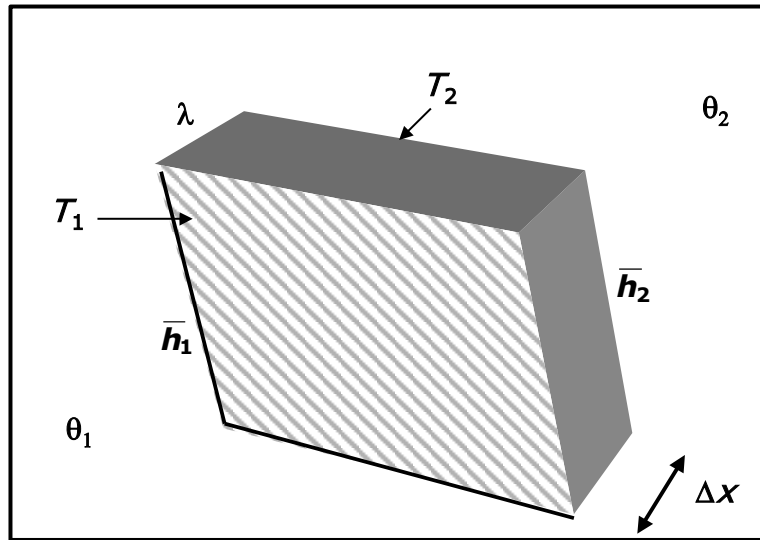


Figura 5 - 2. Pared plana que separa dos fluidos

Establecido el régimen estacionario, la velocidad de transferencia de calor en cualquier superficie de este sistema es constante. De aquí que para el calor que atraviesa por unidad de tiempo las superficies de ambas caras de la pared podemos escribir

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_{Cara 1} = \bar{h}_1 A (\theta_1 - T_1) \quad (5 - 9)$$

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_{Espesor} = \lambda A (T_1 - T_2) / \Delta x \quad (5 - 10)$$

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_{Cara 2} = \bar{h}_2 A (T_2 - \theta_2) \quad (5 - 11)$$

Como el régimen es estacionario, podemos imaginar que en ese sistema se produce una transferencia de calor análoga a la que ocurriría entre los dos fluidos que contactan a la pared y escribir una ecuación del tipo

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right) = k A (\theta_1 - \theta_2) \quad (5 - 12)$$

con un coeficiente k a determinar. k recibe el nombre de *coeficiente de transmisión total de la pared*.

$$k(\theta_1 - \theta_2) = \bar{h}_1(\theta_1 - T_1) \Rightarrow \frac{k}{\bar{h}_1} = \frac{\theta_1 - T_1}{\theta_1 - \theta_2}$$

$$k(\theta_1 - \theta_2) = \lambda \frac{(T_1 - T_2)}{\Delta x} \Rightarrow \frac{k \Delta x}{\lambda} = \frac{(T_1 - T_2)}{(\theta_1 - \theta_2)}$$

$$k(\theta_1 - \theta_2) = \bar{h}_2(T_2 - \theta_2) \Rightarrow -\frac{k}{\bar{h}_2} = \frac{(T_2 - \theta_2)}{(\theta_1 - \theta_2)}$$

De aquí encontramos que

$$k \left(\frac{1}{\bar{h}_1} + \frac{\Delta x}{\lambda} + \frac{1}{\bar{h}_2} \right) = 1$$

Si en lugar de existir una sola pared, el sistema estuviera formado por varias paredes paralelas de distintos materiales, es fácilmente demostrable que el coeficiente de transmisión total estará dado por una expresión del tipo

$$\frac{1}{k} = \sum \frac{1}{\bar{h}_i} + \sum \frac{\Delta x_i}{\lambda_i} \quad (5 - 13)$$

5 – 5. Transmisión de calor a través de una barra sumergida en un fluido

Consideremos una barra de material homogéneo e isótropo en la que se establece una diferencia de temperaturas entre sus extremos como se esquematiza en la Figura 5 – 3.

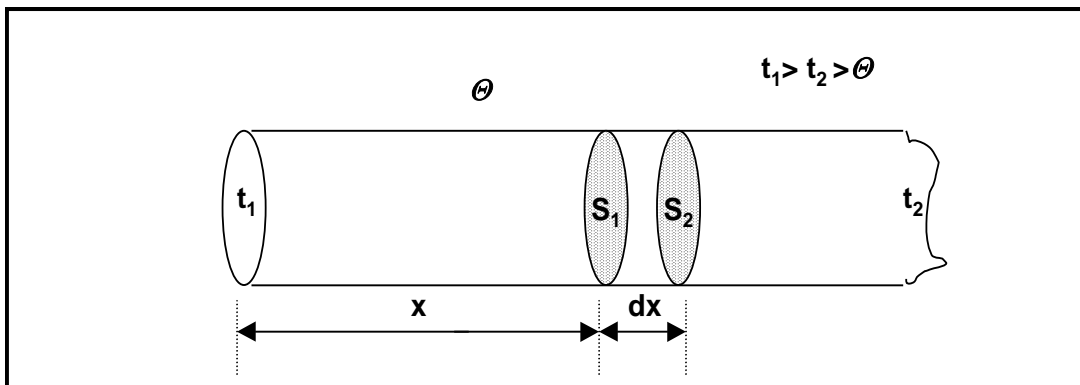


Figura 5 – 3. Barra sumergida en un fluido a menor temperatura

Si la barra está sumergida en un fluido a menor temperatura, no sólo habrá un flujo de energía térmica en la dirección del eje de la barra y en el sentido de las temperaturas decrecientes sino que, además, habrá transmisión en la dirección perpendicular a ese eje hacia el fluido que la rodea. A los efectos de simplificar el estudio consideremos que la sección de la barra es lo suficientemente pequeña de modo que, dada una sección transversal cualquiera, la temperatura en todos sus puntos es la misma. Supongamos, además, que la transmisión de calor hacia el fluido se efectúa en régimen estacionario

La energía térmica que atraviesa la sección S_1 , ubicada a la distancia x del extremo a mayor temperatura estará dado por

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_x = -\lambda A \frac{dt}{dx} \quad (5 - 14)$$

La que atraviesa la sección S_2 a la distancia dx de S_1 , tal que podamos considerar que su temperatura t es constante, está dado por

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_{x+dx} = -\lambda A \left[\frac{dt}{dx} + \frac{d^2t}{dx^2} dx \right] \quad (5 - 15)$$

Como el sistema está en régimen estacionario, la temperatura θ del fluido en la superficie de contacto es constante. Llamando ϖ al perímetro de la sección normal⁵⁰ El calor que cede la barra a través de la superficie en ese tramo dx , a través de toda su superficie lateral es

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_{SUP. LATERAL} = \bar{h} \varpi dx (t - \theta) \quad (5 - 16)$$

Analícemos ahora que ocurre con la energía térmica que atraviesa el cilindro elemental de espesor dx . Dado que el régimen es estacionario, la energía que por unidad de tiempo incide sobre una cara es el mismo que se transfiere por la cara opuesta, por lo tanto la suma algebraica de las energías que se transfieren a través de su superficie exterior debe ser nula. Computando negativas las que salen y positivas las que ingresan se tiene

$$-\lambda A \frac{dt}{dx} + \lambda A \left[\frac{dt}{dx} + \frac{d^2t}{dx^2} dx \right] - \bar{h} \varpi dx (t - \theta) = 0$$

o, simplificando

⁵⁰ En la figura se ha dibujado una barra de sección circular, pero podría ser de cualquier otra forma geométrica, siempre que sea uniforme.

$$\lambda A \frac{d^2 t}{dx^2} - \bar{h} \omega (t - \theta) = 0 \quad (5 - 17)$$

Notemos que esta ecuación vincula la diferencia de temperaturas entre cada punto de la barra y la del fluido con la distancia que media al extremo de la barra que está a mayor temperatura. Reordenándola se obtiene

$$\frac{d^2 t}{dx^2} - \frac{\bar{h} \omega}{\lambda A} (t - \theta) = 0 \quad (5 - 18)$$

El coeficiente de $(t - \theta)$ es una constante que podemos indicar con a^2 .

$$\frac{d^2 t}{dx^2} - a^2 (t - \theta) = 0$$

Esta ecuación diferencial tiene una solución general del tipo

$$t - \theta = Ae^{ax} + Be^{-ax} \quad (5 - 19)$$

A y B son dos constantes a determinar en función de las condiciones iniciales.

La ecuación (5 – 19) representa la distribución de la diferencia de temperaturas $(t - \theta)$ entre la barra y el fluido que la rodea.

Para poder establecer los valores de A y B , analicemos que ocurre en el extremo más frío de la barra que está a la temperatura t_f . Para calcular la diferencia de temperaturas $(t_f - \theta)$ procedemos de la siguiente manera:

El calor que sale por unidad de tiempo por la superficie extrema S_f que está a una distancia $x = f$, viene dado por la ecuación (5 – 14) cuando $x = f$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau} \right)_f = -\lambda A \left(\frac{dt}{dx} \right)_f \quad (5 - 20)$$

Además, como ese calor se cede a través de la sección terminal de la barra, la ecuación (5 – 16) toma la forma

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau} \right)_{SUP.LAT.TERM} = \bar{h} A (t_f - \theta) \quad (5 - 21)$$

Igualando la (5 – 20) con la (5 – 21) se obtiene

$$\left(\frac{dt}{dx} \right)_f = -\frac{\bar{h}}{\lambda} (t_f - \theta) \quad (5 - 22)$$

Derivando la (5 – 19) respecto de x en $x = f$ y recordando que θ es constante

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_f = \left[\frac{d}{dx}(t - \theta)\right]_f = aAe^{af} - aBe^{-af} \quad (5 - 23)$$

Por lo tanto, despejando $(t - \theta)$ de la (5 – 22) y efectuando los reemplazos se llega a

$$(t_f - \theta) = \frac{1}{hA} \left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_f = -\frac{\lambda}{h} a [Ae^{af} - Be^{-af}] \quad (5 - 24)$$

A medida que la distancia desde el extremo caliente aumenta, la diferencia $(t - \theta)$ disminuye y, si la barra es lo suficientemente larga, esa diferencia tiende a cero, es ese caso e^{ax} tiende a infinito, lo que implica que A debe ser forzosamente cero. Además, para $x = 0$, es decir en el extremo caliente $t_1 - \theta = B$. De aquí extraemos la siguiente conclusión: Para una barra lo suficientemente larga sumergida en un fluido a temperatura menor en la cual hay un gradiente de temperaturas, la diferencia de temperaturas entre cualquier punto de la superficie de la barra y el fluido en contacto está dada por

$$t - \theta = (t_1 - \theta)e^{-ax} = (t_1 - \theta) \exp\left[-x \sqrt{\frac{h\omega}{\lambda A}}\right] \quad (5 - 25)$$

En la (5 – 25) t_1 representa la temperatura del extremo caliente.

La expresión (5 – 25) nos indica que la diferencia de temperaturas entre la barra y el fluido disminuye en forma exponencial con la distancia al extremo caliente.

Referencias Bibliográficas

Incropera F. P. – Dewitt, D., (2000): *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley and Sons. New York.

Krasnoschiokov, E.A. – Sukomiel, A.S., (1977): *Problemas de termotransferencia*. Editorial Mir. Moscú.

Poulikakos, D., (1994): *Conduction Heat Transfer*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, N.J.

Zemansky, M. W. - Dittman R.H., (1996): *Heat and Thermodynamics* 7th. Edition. McGraw Hill College Division. N.Y.

Holman, J.P., (1998): *Transferencia de calor*, 8ª. Edición, McGraw- Hill Interamericana de España. SAU. Barcelona.

Cuestionario

5 – 1 Dado un fluido en contacto con una superficie sólida. ¿A qué se llama capa límite? ¿A qué obedece su comportamiento.

5 – 2 ¿Que entiende por “esfuerzo cortante”?

5 – 3 ¿A qué se llama “coeficiente de viscosidad? ¿Cómo viene medido? ¿En qué unidades se expresa en el SI?

5 – 4 ¿A qué se llama fluido newtoniano?

5 – 5 ¿Qué tipo de curva obtendría al representar el esfuerzo cortante de un fluido newtoniano en función de la velocidad de transformación?

5 – 6 ¿Cuál es la expresión matemática de la ley de Poiseuille? ¿En que casos se aplica?

5 – 7 ¿A qué se llama viscosidad cinemática?

5 – 8 ¿Qué entiende por coeficiente laminar de convección?

5 – 9 ¿A qué se llama coeficiente de transmisión total de una pared?

El mejor método para resolver un problema no garantiza que el resultado sea el correcto.

Ejercicios y problemas

5 – 1 El llamado “Número de Biot” (B_i) de una pared proporciona una medida de la caída de temperatura en la pared en relación con la diferencia de temperaturas entre la superficie de la pared y el fluido con que contacta. Sea T_1 la temperatura de la pared en contacto con un fluido a la temperatura θ y T_2 la temperatura de la cara opuesta de la pared es $B_i = (T_1 - T_2)/(T_1 - \theta)$ Demostrar que $B_i = hL/\lambda$ siendo h el coeficiente laminar de convección, L el espesor de la pared y λ el coeficiente de conductibilidad térmica de la pared. Usando las unidades S.I. compruebe que B_i es adimensional.

5 – 2 Los llamados “plásticos de Bingham” se caracterizan por que su fuerza de rozamiento viscoso responde a la fórmula general:

$$f_r = f_c + \eta dA \frac{\partial v}{\partial x}$$

donde f_c es un coeficiente conocido como “*esfuerzo de ruptura*”. Indique si los plásticos de Bingham son fluidos newtonianos.

5 – 3 Una diferencia de presión de 0,05 atm provoca el flujo laminar de un aceite a través una tubería de acero de 0,10 m de diámetro y 3 m de largo. La viscosidad media de ese aceite es de 85 poise. Calcular el volumen que circula al cabo de 10 minutos.

5 – 4 El flujo de calor a través de la superficie de un calentador eléctrico es 6000 Wm^{-2} . Cuando el calentador se enfría por aire a 70°C , su temperatura es de 130°C . Calcular el valor del coeficiente medio de convección. ¿Cuál será la temperatura del calentador si su potencia se reduce hasta producir un flujo de 3000 Wm^{-2} ?

5 – 5 Si expresa la densidad de un fluido en g/cm^3 ¿En que unidades expresará las demás propiedades para establecer el Número de Reynolds?

5 – 6 Por una cañería de cobre de una pulgada de diámetro interior circula glicerina en régimen laminar a 15°C . La diferencia de presión entre dos puntos de esa cañería situados a 1 m de distancia es de 1500 hPa. Calcular: (a) la velocidad máxima del fluido; (b) la velocidad media; (c) el número de Reynolds y (d) el caudal. La viscosidad de la glicerina a esa temperatura es de 15 poise y su densidad es $1,267 \text{ g.cm}^{-3}$

5 – 7 Por un tubo de 5 cm de diámetro y 1 m de largo circula etilenglicol en régimen laminar. Calcular:

a) La velocidad máxima del líquido sabiendo que la diferencia de presiones entre los extremos es de $2 \times 10^{-4} \text{ atm}$ y que $\eta = 0,16$ poise.

b) La velocidad media

c) El Número de Reynolds, sabiendo que su densidad es $1,40 \text{ g.cm}^{-3}$ ¿Confirma que el fluido circula en régimen laminar?

5 – 8 La sensación de frío que provoca el viento cuando la temperatura ambiente es baja se relaciona con el incremento de la transferencia de calor de la piel al ambiente que la rodea. Suponga que la piel tiene un espesor de $3,2 \text{ mm}$ y que se mantiene a una temperatura media constante de $36 \text{ }^\circ\text{C}$ gracias al flujo sanguíneo. Cuando la temperatura ambiente es de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ y no hay brisa el coeficiente medio laminar de convección es $20 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, pero con vientos de 30 km/h alcanza los $60 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Calcular la pérdida de calor por unidad de área de la piel en un día cuando la temperatura ambiente es de 5°C y (a) no hay viento y (b) el viento sopla a 30 km/h .

5 – 9 La pared de un horno de arcilla refractaria cocida tiene un espesor de $0,50 \text{ m}$ y $\lambda = 1,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La temperatura interior del horno es de 680 K y la del exterior es 305 K . Calcular el coeficiente de transmisión total de la pared sabiendo que las temperaturas en las caras interior y exterior de la pared son 670 y 330 K y que los respectivos coeficientes de convección son 25 y $12 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

5 – 10 Se hace ingresar agua líquida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por una cañería de aluminio de $0,8 \text{ m}$ de longitud y $1,6 \text{ cm}$ de diámetro exterior. Alcanzado el régimen estacionario la temperatura del agua en el otro extremo de la cañería es $70,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Suponiendo que la temperatura ambiente se mantiene constante en $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, calcular el coeficiente laminar de convección sabiendo que la conductividad térmica media del aluminio en ese rango de temperaturas es $209,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

VI. Cuando la radiación se siente caliente.

6 – 1. Radiación electromagnética

Todo cuerpo, por el solo hecho de estar a una temperatura superior a 0 K emite radiaciones electromagnéticas. Las radiaciones electromagnéticas se pueden considerar como perturbaciones ondulatorias transversales que se propagan en el vacío a $2,998 \times 10^8\text{ m/s}$, velocidad que se indica con c_0 . Las radiaciones electromagnéticas se suelen agrupar por nombres comunes: luz visible, rayos ultravioleta, rayos infrarrojos, microondas, rayos X, etc. En un medio dado, toda radiación electromagnética puede caracterizarse por su velocidad, su longitud de onda y su amplitud. La velocidad con que se propaga una radiación electromagnética en un medio dado depende de la naturaleza del medio. Así, en el agua la velocidad de dichas ondas es un 75 % de la velocidad que tienen en el vacío. La longitud de onda, parámetro que se indica con la letra griega λ , es la distancia que media entre dos crestas consecutivas de la onda. La amplitud es la elongación máxima de la onda en la dirección perpendicular a su propagación.

La frecuencia de una onda, que se indica con la letra griega ν , es la relación entre la velocidad de propagación de la onda y su longitud de onda. Las unidades SI son $\text{Hz} \equiv \text{s}^{-1}$.

Si una onda de longitud de onda λ y frecuencia ν se propaga en un medio homogéneo con velocidad c , la relación entre estas magnitudes está dada por

$$\lambda\nu = c \quad (6 - 1)$$

El conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas ordenadas en función creciente de sus longitudes de onda constituye el llamado espectro electromagnético. En la Figura 6 - 1, se esquematiza el espectro electromagnético.

En un medio homogéneo e isótropo las radiaciones se desplazan en forma rectilínea. Esas líneas de propagación se denominan usualmente “rayos”. Un conjunto de rayos comprendidos en un intervalo estrecho de longitudes de onda se llama “haz de radiación”.

Los cuerpos no sólo emiten radiaciones electromagnéticas sino que también las absorben. Si bien en Física se recurre a la abstracción de “fuentes puntuales” de radiación, tales fuentes no exis-

ten en la naturaleza. Tampoco existen “haces monocromáticos”, es decir haces de radiación de una única longitud de onda, aunque se consideran como tales haces en los cuales las longitudes de onda varían en un rango relativamente estrecho. Los haces de radiación tampoco son exactamente paralelos, aunque para cortos desplazamientos entre colimadores apropiados se los puede considerar como tales.

6 – 2. La energía de la radiación electromagnética.

Una de las propiedades más importantes de la radiación electromagnética es la de transportar energía. Desde principios del siglo XX se acepta que la energía asociada a estas radiaciones está “cuantizada” de modo que una onda electromagnética se comporta como un haz de pequeñísimos “paquetes” de energía llamados cuantos de energía o fotones, siendo la energía de cada uno de ellos

$$E = h\nu \quad (6 - 2)$$

donde ν es la frecuencia de la radiación y h una constante, llamada *constante de Planck* cuyo valor es $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

La combinación de las ecuaciones (6 – 1) y (6 – 2), permite expresar la relación entre la energía de un fotón y su longitud de onda

$$E = h.c/\lambda \quad (6 - 3)$$

Ejemplo 6.1.

Una radio de frecuencia modulada emite un haz de radiación electromagnética cuya frecuencia media es de 103,6 MHz. Calcular la longitud de onda y la energía de un fotón de esa radiación.

Solución

A partir de la expresión

$$\lambda\nu = c$$

y sabiendo que la velocidad de la luz en el vacío es

$$c_0 = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Encontramos que

$$\lambda = c_0/\nu = 2,998 \times 10^8 / 103,6 \times 10^6 = 2,894 \text{ m}$$

La energía de un fotón de esa radiación será

$$E = h\nu = 6,626 \times 10^{-34} \times 103,6 \times 10^6 =$$

$$= 6,865 \times 10^{-26} \text{ J.}$$

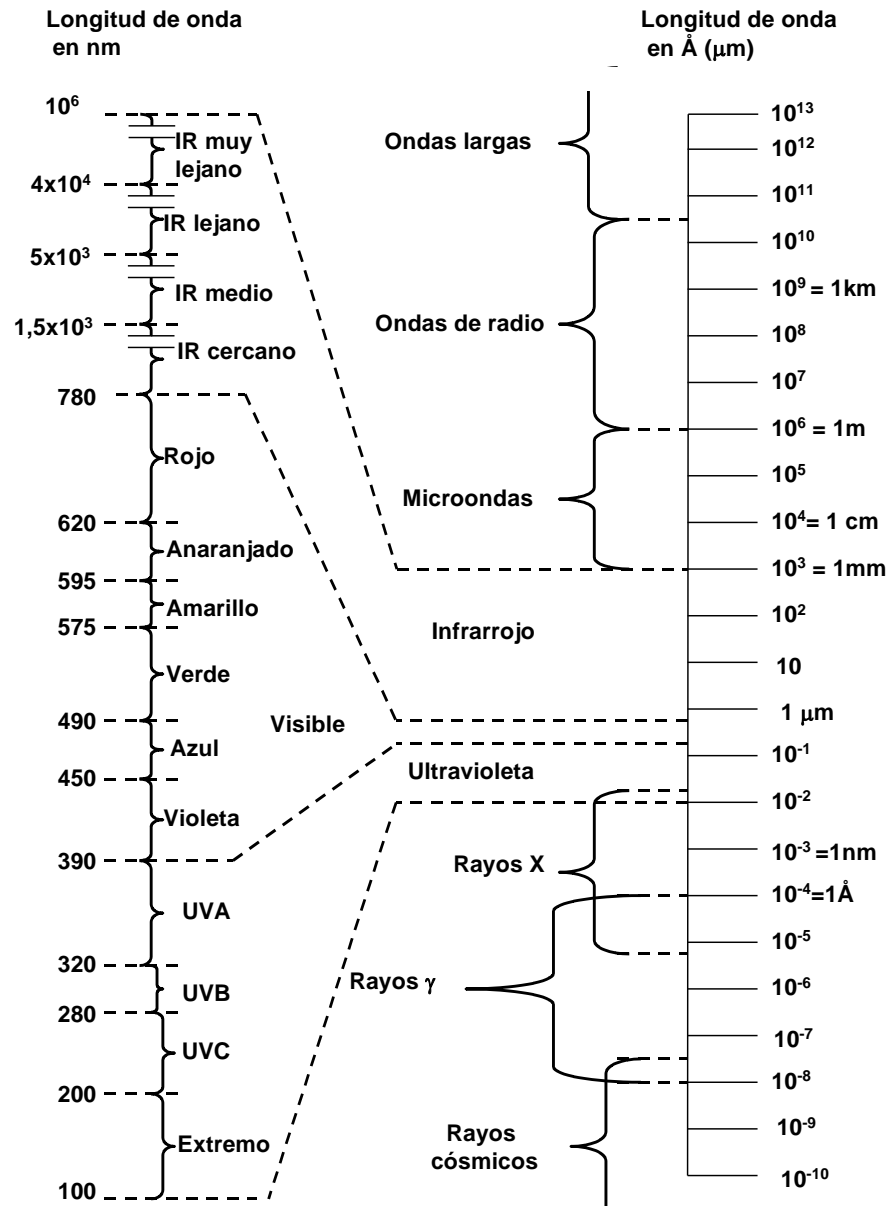


Figura 6 – 1. Espectro electromagnético

Ejemplo 6.2

Los llamados hornos a microondas poseen un dispositivo, llamado magnetrón, que emite un haz de radiación electromagnética de frecuencia media 2450 MHz. La radiación de esta frecuencia provoca la vibración de las moléculas de agua presentes en los alimentos que se desean calentar. La energía de vibración se transforma en energía térmica lo que hace elevar la temperatura del alimento. Obviamente, una pequeña parte de la energía absorbida es transferida — por conducción y/o convección — por el alimento al recipiente que lo contiene.

En un horno de esta clase se introduce un recipiente que contiene 80 mL de agua y que se encuentra a 15,0 °C. Calcular la temperatura que alcanza el agua cuando absorbe 2×10^3 moles de fotones de 2450 MHz suponiendo que la energía transferida al recipiente por conducción hacen que éste tenga un equivalente en agua de 10g.

Solución

La energía asociada a un mol de fotones de esa frecuencia es

$$\begin{aligned} E &= N h \nu = 20 N_A h \nu \\ &= 2000 \times 6,022 \times 10^{23} \times 6,626 \times 10^{-34} \times 2,450 \times 10^9 \\ &= 1955,2 \text{ J} \end{aligned}$$

Como el equivalente en agua del recipiente es 10g, todo ocurre como si esa energía hubiese sido absorbida por 90g de agua. Siendo el calor específico del agua igual a $4,184 \text{ Jg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, resulta que la variación de temperatura será

$$\begin{aligned} \Delta T &= E/m c_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 1955,2 / (90 \times 4,184) = 5,2 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la temperatura máxima que alcanza el recipiente con el agua será $15,0 + 5,2 = 20,2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Cuando sobre un cuerpo incide radiación electromagnética puede ocurrir que parte se refleje sobre su superficie, parte se refracte y lo atraviese o que parte sea absorbida. El término absorción se refiere a la transferencia de energía de un campo electromagnético a una entidad molecular o iónica.

La energía total emitida, transferida o recibida como radiación de todas las longitudes de onda en un período definido de tiempo se llama *energía radiante*. La energía radiante que es absorbida por un cuerpo, al ser transferida a éste, puede producir un cambio químico (por ejemplo la activación de la fotosíntesis por la radiación ultravioleta) una transición física (fusión, vaporización, cam-

bio de estructura molecular, etc.), la emisión de una corriente eléctrica (por ejemplo en las células fotoeléctricas) o, simplemente, incrementar la temperatura del cuerpo.

Cuando la energía radiante penetra en un cuerpo pueden darse dos fenómenos: la absorción o la transmisión de la radiación. El término transmisión se refiere a que la radiación atraviesa todo el cuerpo y sale del mismo manteniendo el mismo rango de longitudes de onda.

Aquellos cuerpos que transmiten radiación electromagnética de un determinado intervalo de longitudes de onda se dicen *transparentes* para dicha radiación.

Existen cuerpos en los cuales la transmisión va acompañada por la absorción de una fracción de la radiación. Tales cuerpos se dicen *semitransparentes* para la radiación incidente.

Otros cuerpos absorben la totalidad de la radiación que ingresa a través de su superficie exterior. Tales cuerpos se dicen *opacos* para la radiación incidente.

Además de recibir energía radiante del medio que los circunda los cuerpos también emiten energía radiante. Si por efecto de la absorción de esa energía no se producen cambios químicos, eléctricos o transiciones físicas, al cabo de un tiempo se alcanzará un equilibrio dinámico caracterizado por una constancia de la temperatura de todos los cuerpos que intercambian energía radiante. Cuando se alcanza dicho estado debemos admitir que la cantidad de energía absorbida es igual a la cantidad de energía emitida. Esta es la razón por la cual todos los cuerpos que se encuentren dentro de un recinto adiabático alcanzan la misma temperatura aunque se haya hecho el vacío y no estén en contacto.

Hay dos factores importantes en el proceso de absorción de energía radiante:

a) La longitud de onda de la radiación incidente. Así por ejemplo, hay vidrios que absorben la radiación ultravioleta pero dejan pasar la visible o la infrarroja.

b) La forma de la superficie del cuerpo absorbente. Un trozo de plata perfectamente pulida reflejará gran parte de la energía luminosa que sobre él incida. Pero la misma masa, reducida a polvo absorbe buena parte de la radiación del mismo intervalo de longitudes de onda.

En rigor, no existen cuerpos absolutamente permeables a la energía radiante. Tales cuerpos se llamarían *diatermanos*, como tampoco existen cuerpos que absorban la totalidad de la radiación incidente cualquiera sea la longitud de onda o la temperatura. Tales cuerpos se llamarían *cuerpos negros*. Sin embargo, en el laboratorio se puede fabricar un dispositivo que absorba la casi totalidad que la radiación que recibe. Básicamente, se trata de un cuerpo hueco de material refractario recubierto interiormente de negro de humo. Este cuerpo se mantiene termostatzado a temperatura constante y tiene un pequeño orificio de superficie ΔS . La radiación que absorbe o emite es equivalente a la de un cuerpo negro de superficie ΔS que esté a la misma temperatura (Figura 6 – 2)

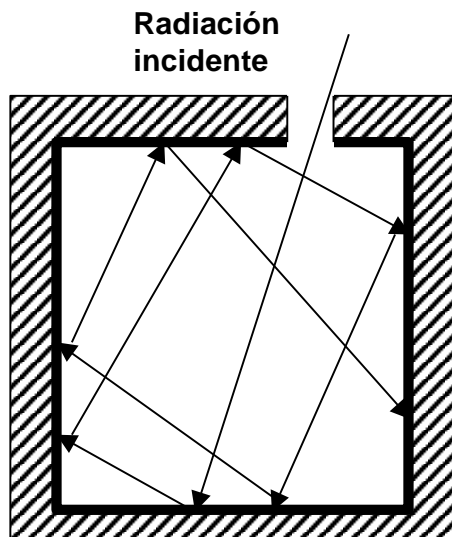


Figura 6 – 2. Esquema de la absorción de radiación electromagnética por un cuerpo negro

La radiación que penetra en el dispositivo a través del orificio de superficie ΔS incide sobre la capa de negro de humo. Buena parte de esta radiación es absorbida y una pequeña fracción es reflejada hacia otro punto de la pared interior donde se vuelve a producir el mismo proceso. Al cabo de un cierto número de absorciones y reflexiones, la energía radiante encerrada en el recinto es completamente absorbida. Para compensar la pequeña fracción de energía que atraviesa la pared del dispositivo (ya que no existe aislante perfecto) se coloca el dispositivo en un recinto termostático a la misma temperatura que el interior de modo que la radiación que emite a través de las paredes exteriores se compensa con la que absorbe del entorno.

6 – 3. Potencia radiante

Se designa con el término potencia radiante (P) a la potencia emitida, transferida o recibida como radiación. Las unidades SI son $J s^{-1} = W$.

Como la energía de un haz de radiación electromagnética depende de las frecuencias de las radiaciones que lo integran se suele utilizar el término potencia radiante espectral (P_λ) para identificar a la potencia radiante emitida o transferida por una radiación de una determinada longitud de onda λ .

Ejemplo 6.3.

Se dispone de un horno a microondas de 900 W de potencia máxima. Calcular cuanto tiempo se demora en calentar 100 g de agua de 18,0 a 90,0 °C a potencia máxima suponiendo que sólo el 82% de la radiación emitida a 2450 MHz se transforma en calor.

Solución

Considerando que el calor específico del agua líquida es constante e igual a $4,184 \text{ Jg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, la energía que requiere absorber esa masa de agua para incrementar su temperatura en $72 \text{ }^\circ\text{C}$ es

$$\begin{aligned} E &= c_{\text{H}_2\text{O}} m \Delta t \\ &= 4,184 \times 100 \times 72 = 30124,8 \text{ J} \end{aligned}$$

Pero como sólo se utiliza el 82% de la energía para incrementar la temperatura del agua, la energía total que debe producir el horno es

$$E_{\text{total}} = E/0,82 = 36737,6 \text{ J}$$

Como a potencia máxima el horno suministra 900 J por segundo, el tiempo requerido será

$$\Delta\tau = 36737,6 / 900 = 40,8 \text{ s}$$

6 – 4. Emisión de energía radiante por una superficie.

Para cuantificar los efectos de la radiación que emiten los cuerpos, se suelen utilizar varias magnitudes. Entre ellas podemos mencionar:

6 – 4.a. Radiancia

Cuando una superficie emite radiación electromagnética lo hace en cierto rango de frecuencias y en todas direcciones (Figura 6 – 3).

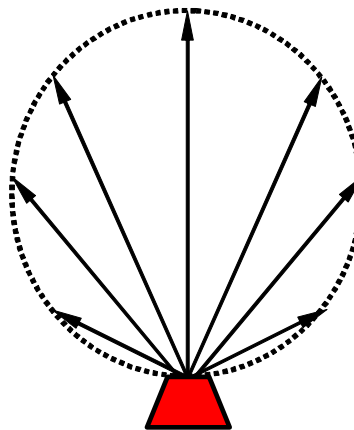


Figura 6 – 3. Distribución direccional de la radiación

Supongamos que a través de una superficie se emite un haz de radiaciones electromagnéticas. Si el área de la superficie es lo suficientemente pequeña y sólo tomamos en cuenta una trayectoria relativamente pequeña de ese haz, podríamos considerar, con bastante buena aproximación, que en esa trayectoria las radiaciones electromagnéticas son paralelas

Se llama radiancia (L) de una superficie a una magnitud que resulta del cociente entre la potencia radiante, P , que sale de, o pasa a través de, un elemento infinitesimal de superficie en una dirección dada desde la fuente y el área del elemento proyectada ortogonalmente en un plano normal a la dirección del haz

Si indicamos con θ al ángulo que forman el haz supuesto paralelo de radiación emitida y la normal al plano de la superficie dS a través de la cual se emite la radiancia L vendrá dada por

$$L = \frac{dP}{dS \cos \theta} \quad (6-4)$$

Las unidades de L en el SI son Wm^{-2} . La radiancia de una superficie depende de su naturaleza, de su forma o estado de subdivisión, de la temperatura y de las longitudes de onda de la radiación.

Dado que la radiancia depende de la potencia radiante y ésta, a su vez, depende de la longitud de onda de la radiación, habrá que especificar a qué longitud de onda se produce la radiancia emitida a través de cada superficie. La radiancia para una determinada longitud de onda λ se suele indicar con L_λ . Resulta evidente que la radiancia L para todo el intervalo de longitudes de onda que atraviesan la superficie emisora será

$$L = \int L_\lambda d\lambda \quad (6-5)$$

A L_λ se la suele llamar también *radiancia espectral en la longitud de onda λ* .

Debemos hacer notar que no existen en la naturaleza fuentes puntuales de radiación electromagnética y que es prácticamente imposible lograr que un haz de radiación sea exactamente paralelo. Aún en los mejores láseres se verifica una ligera divergencia del haz de radiación.

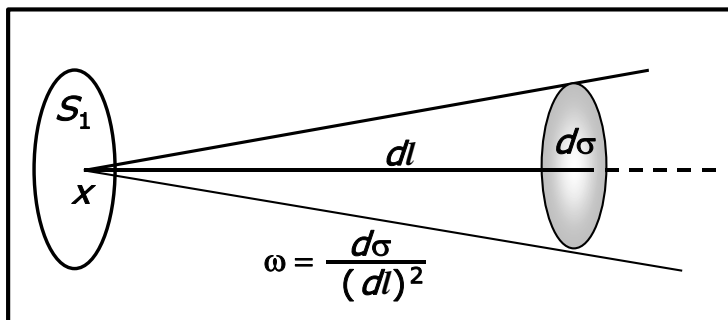


Figura 6 – 4. Haz divergente

Consideremos ahora un haz de radiación divergente, que luego de atravesar una superficie de área S_1 por un punto x recorre una cierta longitud dl (Figura 6 – 4). El frente del haz no es una superficie plana sino una porción de una superficie esférica $d\sigma$. La relación entre el área de superficie $d\sigma$ y el cuadrado de la longitud dl nos da el valor del ángulo sólido ω ocupado por el haz

Recordemos que si bien los ángulos se expresan en radianes (*rad*), los ángulos sólidos se expresan en esterradianes (*sr*). Como la superficie de una esfera de radio r es $4\pi r^2$ el ángulo sólido de una esfera es

$$\Omega = \frac{4\pi r^2}{r^2} = 4\pi$$

Para un haz divergente propagándose en un cono elemental de ángulo sólido $d\omega$ que contiene a la dirección de propagación del haz (Figura 6 – 5), la radiancia es

$$L = \frac{d^2P}{d\omega dS \cos \theta} \quad (6 - 6)$$

En este caso, las unidades de L en el SI son $Wm^{-2}sr^{-1}$.

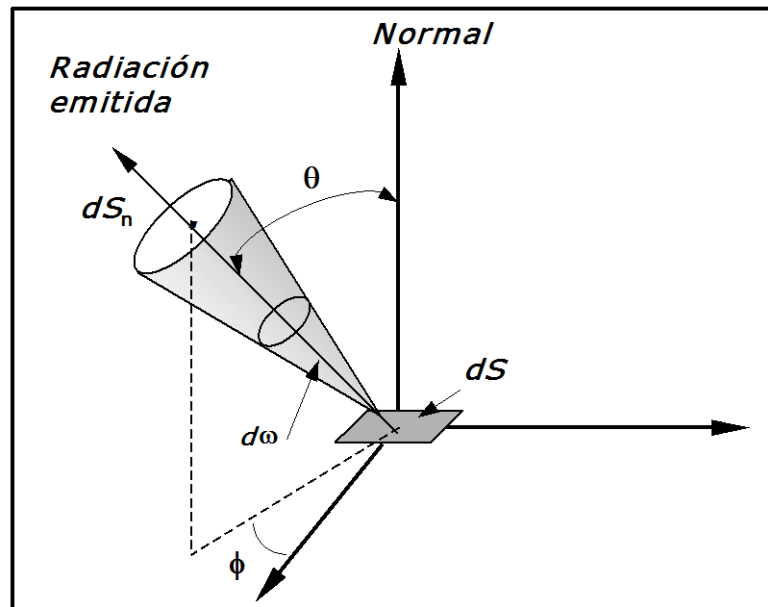


Figura 6 – 5. Emisión de energía radiante desde un área elemental dS en un ángulo sólido $d\omega$ subtendido por dS_n en un punto sobre dS

6 – 4.b. Exitancia radiante

Los efectos direccionales de la radiación se pueden explicitar introduciendo el concepto de exitancia radiante, antiguamente llamado emitancia radiante.

Se le da el nombre de exitancia radiante (M) (antes llamada emitancia radiante) de una superficie a una magnitud escalar cuyo módulo viene dado por el cociente entre la potencia radiante, P , emitida por un elemento de superficie que contiene al punto de la fuente bajo consideración y el área (S) de dicho elemento: (dP/dS)

En otras palabras, la exitancia radiante es una magnitud que viene medida por la energía radiante emitida por todo el intervalo de longitudes de onda, perpendicularmente, a través de la unidad de superficie emisora, en la unidad de tiempo.

La exitancia radiante depende de los mismos factores que la radiancia. En el S.I. se expresa en watt.m^{-2} .

Si observamos las ecuaciones (6 – 5) y (6 – 6) resulta evidente que

$$M = \int L_{\lambda} \cos \theta d\omega d\lambda \quad (6 - 7)$$

Es decir, la exitancia radiante se obtiene integrando la radiancia espectral sobre el ángulo sólido y el intervalo completo de longitudes de onda que emite la superficie.

La exitancia es un verdadero “flujo” de energía, ya que “flujo” se utiliza generalmente en el sentido de la velocidad de transferencia de fluido, partículas o energía a través de una superficie dada”. No obstante ello, el término “flujo de energía radiante” (Φ) ha sido adoptado por la IUPAC y por la IUPAP como equivalente de potencia radiante. Para evitar confusiones, preferiremos utilizar este último término cada vez que corresponda.

Al tratar de especificar cierta dirección de propagación de la radiación emitida por una superficie, conviene utilizar coordenadas esféricas en lugar de coordenadas cartesianas. Esto es, se especifican la distancia al foco emisor (r) y los ángulos cenital (θ) y azimutal (ϕ) (Figura 6 – 6)

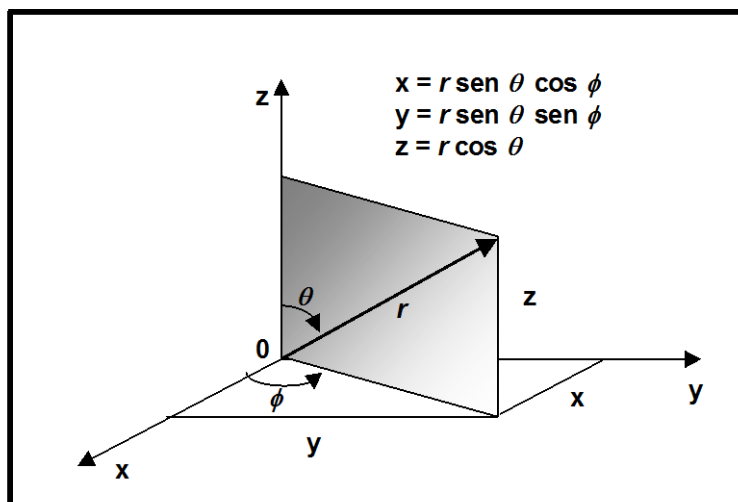


Figura 6 – 6. Sistema de coordenadas polares esféricas

Si se hace coincidir el sistema de coordenadas polares esféricas con un punto del foco emisor se encuentra que a una cierta distancia r del foco existe una relación entre el ángulo sólido ω que abarca todas las direcciones radiales que interesa estudiar y el área del casquete esférico dS delimitado por dicho ángulo. Esa relación es

$$d\omega = \frac{dS}{r^2} \quad (6-8)$$

En general interesa comparar la emisión de energía radiante a través de una superficie determinada con la de un cuerpo negro ideal en las mismas condiciones. Para ello se define el llamado *coeficiente de emisividad* (e), aunque sería más apropiado llamarlo exitancia relativa. El coeficiente de emisividad de la superficie del cuerpo en cuestión viene dado por la relación

$$e = \frac{M}{M_N} \quad (6-9)$$

En esta expresión, M es la exitancia radiante de la superficie considerada y M_N a la exitancia radiante del cuerpo negro en las mismas condiciones.

Obviamente, e es un número y por lo tanto independiente de las unidades en que se midan las exitancias radiantes. En la tabla de la Figura 6 – 7 se dan los valores de coeficientes de emisividad de algunos materiales entre 20 y 200 °C con λ 555 – 560 nm.

Material	coeficiente de emisividad
Agua	0,96
aluminio altamente pulido	0,02 – 0,03
aluminio, hoja brillante	0,06 – 0,07
cinc recién esmerilado	0,20 – 0,24
cobre empañado	0,05 – 0,06
cobre pulido	0,026 – 0,028
cromo, pulido	0,05 – 0,07
hierro galvanizado	0,23 – 0,28
hierro oxidado	0,8 – 0,9
madera cepillada	0,8 – 0,9
negro de humo	0,98
oro, altamente pulido	0,01 – 0,02
plata pulida	0,020 – 0,022
Teflón	0,85
vidrio común liso	0,90 – 0,95

Figura 6 – 7. Coeficientes de emisividad de algunos materiales

6 – 4.c. Intensidad radiante

Otra de las magnitudes que se refiere a la energía radiante emitida por una superficie es la *intensidad radiante* (I)

Se llama intensidad radiante a la relación entre la potencia radiante emitida en una dirección determinada por una fuente o un elemento de la fuente en un cono infinitesimal que contiene la dirección dada y el ángulo sólido del cono ($dP/d\omega$)

En otras palabras, la intensidad radiante mide la potencia radiante, P , por unidad de ángulo sólido, ω .

Las unidades en el SI de la intensidad radiante son $W\ sr^{-1}$.

Cuando se especifica la intensidad radiante que corresponde a una longitud de onda determinada λ , se habla de intensidad radiante espectral de la longitud de onda λ . Esta expresión se indica con I_λ

Para todo el intervalo de longitudes de onda en que la superficie emite energía radiante es

$$I = \int I_\lambda d\lambda$$

6 – 5. Recepción de energía radiante por una superficie

Hemos visto algunas de las magnitudes que se refieren a la energía radiante que una superficie emite. Existen varias magnitudes que cuantifican la energía radiante que incide sobre una superficie.

6 – 5.a. Irradiancia

Entre las magnitudes referidas a la radiación que incide sobre una superficie debemos destacar la *irradiancia*, antiguamente llamada *poder absorbente*.

Se llama irradiancia a la relación entre la potencia radiante, P , de todas las longitudes de ondas *incidentes* sobre un elemento infinitesimal de superficie que contiene el punto considerado; y el área del elemento (dP/dS)

Las unidades en el SI son $W\ m^{-2}$. La irradiancia depende de los mismos factores que la radiancia.

De manera análoga a la que hemos usado en la definición de radiancia espectral en la longitud de onda λ , se define *irradiancia espectral en la longitud de onda λ* (E_λ) como la irradiancia para una determinada longitud de onda λ . Resulta evidente que la irradiancia E para todo el intervalo de longitudes de onda que atraviesan la superficie emisora será

$$E = \int E_{\lambda} d\lambda \quad (6-10)$$

Si llamamos θ , al ángulo que forman el haz de radiación incidente, que se puede considerar paralelo, y el plano de la superficie S sobre la que la radiación incide, la irradiancia E vendrá dada por

$$E = \frac{dP}{dS \cos \theta} \quad (6-11)$$

Es conveniente comparar la irradiancia E sobre la superficie de un cuerpo con la de un cuerpo negro E_N en las mismas condiciones. A la relación

$$a = \frac{E}{E_N} \quad (6-12)$$

se la suele llamar coeficiente de absorción (a). Es preferible llamar a esa relación *irradiancia relativa* ya que no toda la radiación que incide sobre una superficie es absorbida, reservando el uso de “coeficiente de absorción” para el logaritmo del cociente entre la potencia radiante emitida y la absorbida dividida por el camino óptico que recorre la radiación en el interior de un cuerpo.

6 – 5.b. Densidad de energía radiante

Las radiaciones electromagnéticas tienen una velocidad finita que depende de la naturaleza del medio a través del cual se propagan. La relación entre la energía transportada por un haz de radiación y el volumen que ocupa dicho haz al atravesar un medio en un cierto intervalo de tiempo nos da la densidad de energía radiante en ese lapso.

Consideremos un haz de radiación que se propaga en forma paralela a través de un medio isótropo con velocidad c . En un intervalo $d\tau$ el haz recorre una longitud dl dado por la relación

$$dl = c d\tau$$

Sea dS el área de superficie que atraviesa el haz. En consecuencia, en el intervalo $d\tau$ el haz ocupa un volumen $dSdl$. Si llamamos dU a la energía transportada por el haz durante ese intervalo, la potencia radiante dP será

$$dP = \frac{dU}{d\tau}$$

Si llamamos U_n a la densidad de energía

$$U_n = \frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dSdl}$$

$$= \frac{dU}{dS c d\tau}$$

Siendo $dU/d\tau$ la potencia radiante y dP/dS la radiancia (L)

$$U_n = \frac{L}{c}$$

(densidad de energía radiante de un haz paralelo)

Para un haz divergente, la densidad de energía radiante se obtiene a partir de la ecuación (6 – 6)

$$\frac{dP}{dS} = L \cos \theta d\omega$$

o

$$\frac{dU}{d\tau dS} = L \cos \theta d\omega$$

En esta expresión θ es el ángulo que forma la dirección central del haz con la normal a la superficie de la cual el haz surge y $d\omega$ es el ángulo sólido subtendido por la superficie a la que el haz llega al cabo de un tiempo $d\tau$ y el punto en que se origina el haz y como $d\tau = c dl$ resulta

$$\frac{dU}{dl dS} = \frac{L}{c} \cos \theta d\omega$$

Siendo $dl dS = dV$ y $dU/dV = U_n$

$$U_n = \frac{L}{c} \cos \theta d\omega$$

6 – 6. Reflectividad (ρ)

Suele ocurrir que cuando un haz de radiación incide sobre una superficie, se transmite sólo una fracción de la misma y otra se refleja. La fracción de la radiación incidente reflejada por una superficie se llama *reflectividad*. Esta propiedad depende tanto de la dirección de la radiación incidente como de la reflejada. Las superficies se pueden idealizar como difusas o especulares. Cuando incide una radiación sobre una superficie difusa la intensidad de la radiación reflejada es la misma en todas las direcciones. En cambio en las superficies especulares el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia.

6 – 7. Absorbancia (A)

Se designa con el nombre *absorbancia* (A) al logaritmo decimal del cociente entre la potencia radiante espectral de la radiación monocromática incidente ($P = \int_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda$) y la potencia radiante de la radiación transmitida (P_{λ}):

$$A = \log (P_{\lambda\text{incidente}} / P_{\lambda\text{transmitida}}) = \log T$$

En disolución, la absorbancia es el logaritmo decimal del cociente entre la potencia radiante espectral de la luz transmitida a través del medio de referencia y la de la luz transmitida a través de la muestra, ambas observadas en cubetas idénticas. T es la *transmitancia* (interna). Esta definición supone que toda la luz incidente es transmitida o absorbida, siendo despreciables la reflejada y la difundida⁵¹

Tradicionalmente se ha utilizado la intensidad radiante (espectral), I , en lugar de la potencia radiante, P_{λ} , que es la forma aceptada actualmente. (Los términos: *extinción*, *densidad óptica* y la voz inglesa “*absorbancy*” ya no deben usarse).

6 – 8. Transmisividad y radiosidad

Se llama *transmisividad* a la fracción de la radiación que atraviesa un cuerpo semitransparente y es transmitida por el mismo y *radiosidad* a la relación entre la radiación que incide sobre un cuerpo y la suma de la radiación reflejada y emitida por el mismo.

6 – 9. Ley de Kirchhoff

La experiencia demuestra que entre la exitancia radiante M de una superficie y la irradiancia E de la misma existe cierta relación. Supongamos que varios cuerpos pequeños, A_1, A_2, A_3 (Figura 6 – 8) se encuentran dentro de la cavidad de un cuerpo negro C , que se mantiene a una temperatura determinada T , y que en el interior del cuerpo negro se ha hecho el vacío, es decir, que los cuerpos antedichos solamente pueden intercambiar energía entre sí o con las paredes de C mediante emisión y absorción de radiación electromagnética. La experiencia demuestra que, al cabo de un cierto tiempo, en tal sistema de cuerpos se establece el equilibrio térmico, es decir, que todos los cuerpos alcanzan la misma temperatura T , igual a la de las paredes de C . Siendo cuerpos diferentes tendrán exitancias radiantes diferentes. La única explicación posible para que un cuerpo alcance el equilibrio térmico teniendo una exitancia radiante mayor que otro (u otros) es que tenga una irradiancia

⁵¹ Nota. El término inglés ‘scattering’ se traduce como *difusión* y no como *dispersión*, porque este último ha sido ya utilizado para definir un fenómeno óptico diferente.

mayor que el resto. De manera que, de la posibilidad del establecimiento del equilibrio térmico entre cuerpos que sólo pueden intercambiar energía por medio de la emisión y de la absorción de radiación se deduce la necesidad de que exista proporcionalidad entre las exitancias radiantes y las irradiancias de los cuerpos. Gustav Robert Kirchhoff⁵² demostró que esta proporcionalidad debe cumplirse separadamente para cada intervalo de longitudes de onda.

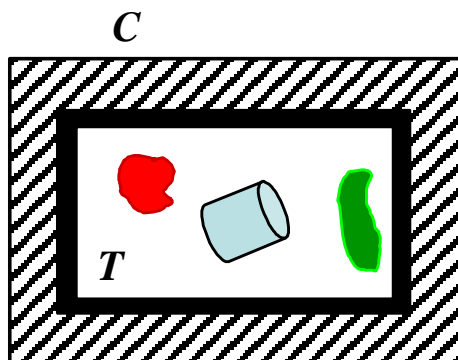


Fig. 6 – 8. Cuerpos dentro de una envoltura a temperatura constante T.

Si los cuerpos A_1, A_2, A_3, \dots , se caracterizan respectivamente por las exitancias radiantes M_1, M_2, M_3, \dots , y las irradiancias relativas al cuerpo negro a_1, a_2, a_3, \dots , a la misma temperatura y longitud de onda se cumple

$$\frac{M_1}{a_1} = \frac{M_2}{a_2} = \frac{M_3}{a_3} = \dots = cte$$

Esto es:

Para toda superficie, la relación entre la exitancia radiante y la irradiancia relativa al cuerpo negro (antes coeficiente de absorción), medidos a una misma temperatura y para la misma longitud de onda, es una constante

Para el cuerpo negro en las mismas condiciones

$$\frac{M_1}{a_1} = \frac{M_2}{a_2} = \frac{M_3}{a_3} = \dots = \frac{M_N}{a_N} \quad (6-13)$$

Como por definición $a_N = 1$, se deduce que la constante a que hace referencia el enunciado es la exitancia radiante del cuerpo negro (M_N). Por lo tanto para cualquier superficie

$$a = \frac{M}{M_N} \quad (6-14)$$

⁵² **Gustav Robert Kirchhoff** (1824 – 1887) Físico y químico alemán. Profesor de las Universidades de Heidelberg y de Berlín. Se destacó por sus teorías sobre electricidad y Termodinámica.

Si comparamos la (6 – 14) con la (6 – 9) encontramos que, para los mismos valores de λ y T

$$e = a \quad (6 - 15)$$

Esto implica que cualquier superficie emite radiación en relación a su capacidad para absorberla. Este fenómeno se conoce como *inversión del espectro*. El cuerpo negro, por ser el mejor absorbente es el mejor emisor, de allí que en los textos se lo denomine también radiador integral.

De la ley de Kirchhoff se deducen algunas conclusiones interesantes:

Ningún cuerpo podría alcanzar por radiación una temperatura infinita ya que ello implicaría la absorción sin emisión.

Ningún cuerpo puede llegar al 0 K por emisión de radiación ya que sería imposible evitar la absorción.

El calor transmitido por radiación y por unidad de tiempo depende no solo de la temperatura, área y naturaleza de la superficie del cuerpo sino también de la temperatura naturaleza y superficie de los cuerpos circundantes.

6 – 10. Superficies grises

El problema de analizar el intercambio de energía radiante entre superficies se simplifica notablemente si podemos suponer que la energía radiante que emite un cuerpo a través de su superficie tiene el mismo valor cualquiera sea la dirección en que se emite y cualquiera sea la longitud de onda de las mismas.

Se llama *superficie gris* a la superficie de un cuerpo cuya exitancia radiante es la misma para todas las longitudes de ondas y todas las temperaturas. De acuerdo con la (6 – 15), esta constancia de e implica también la constancia de a . El valor práctico de un cuerpo gris radica en que puede aplicársele todas las propiedades que se encuentren para el cuerpo negro con sólo multiplicar su valor por e (o por a)

6 – 11. Ley de Stefan – Boltzmann

En 1878, Josef Stefan⁵³ midió la *intensidad espectral de energía radiante* $J_{\lambda T}$ (a veces llamada *poder emisivo total*) de varios cuerpos a distintas temperaturas. A diferencia de la exitancia, intensidad espectral de energía radiante $J_{\lambda T}$ viene dada por la energía radiante total emitida por un cuerpo, por segundo y por metro cuadrado *en todas direcciones*. Stefan halló que esta energía crece con la

⁵³ **Josef Stefan** (1835 – 1893). Físico austriaco. Profesor de Física Teórica de la Universidad de Viena.

temperatura y es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta. Algunos años después, su discípulo Ludwig Boltzmann estableció que ese resultado es sólo válido para el cuerpo negro y lo dedujo teóricamente, por lo que esa generalización se denomina ley de Stefan – Boltzmann

En símbolos esta ley se expresa

$$J_{\lambda,T(N)} = \frac{\Delta E}{\Delta S \Delta \tau} = \sigma_N T^4 \quad (6-16)$$

donde σ_n es el coeficiente de radiación total del cuerpo negro cuyo valor es

$$\begin{aligned} \sigma_N &= 4,879 \times 10^{-8} \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \text{h K}^4} = \\ &= 5,670 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \end{aligned} \quad (6-17)$$

Debe hacerse una distinción entre M_N y σ_n ya que la exitancia radiante del cuerpo negro da la energía emitida por unidad de tiempo y por unidad de superficie en una dirección dada y para un intervalo de longitudes de onda mientras que el coeficiente de radiación total se refiere a la energía emitida por unidad de tiempo y por unidad de superficie en todas las direcciones y para *todas* las longitudes de onda.

Sobre la base de lo dicho anteriormente, para los cuerpos grises se acepta

$$\sigma = e \sigma_N \quad (6-18)$$

Por lo tanto, se considera que la radiación integral de un cuerpo gris vale

$$J_{\lambda,T} = \frac{\Delta E}{\Delta S \Delta \tau} = e \sigma_N T^4 \quad (6-19)$$

Sobre esta relación se basa el funcionamiento de los pirómetros comentados en el Capítulo 2.

6 – 12. Distribución espectral de la radiación. Ley de Wien

La radiación que emite un cuerpo negro no está distribuida uniformemente en el espectro. A una determinada temperatura, el cuerpo negro emite radiaciones en un intervalo muy amplio de longitudes de onda. Si bien ese cuerpo puede absorber radiaciones de todas las longitudes de onda que sobre él incidan, cuando emite, las radiaciones tienen distintas intensidades según sus longitudes de

onda. En 1893, Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien⁵⁴ (Willy, para los amigos) propuso, sobre la base de consideraciones termodinámicas, que cuando un cuerpo caliente emite energía radiante a una determinada temperatura, la longitud de onda a la cual la intensidad de la energía es máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) y la temperatura absoluta a la cual se emite, son inversamente proporcionales. Es decir

$$\lambda_{\text{máx}} T = b \quad (6 - 13)$$

Expresión que se conoce como ley de desplazamiento de Wien:

La longitud de onda a la cual corresponde el máximo de intensidad espectral de energía es inversamente proporcional a la temperatura absoluta a la cual dicha radiación se emite.

El valor numérico de la constante b es

$$b = 2,8978 \times 10^{-3} \text{ mK}$$

La deducción de Wien fue corroborada por Otto R. Lummer⁵⁵ y Ernst Pringsheim⁵⁶ quienes, en 1900, realizaron experimentos muy cuidadosos para estudiar la distribución espectral de la radiación del cuerpo negro.

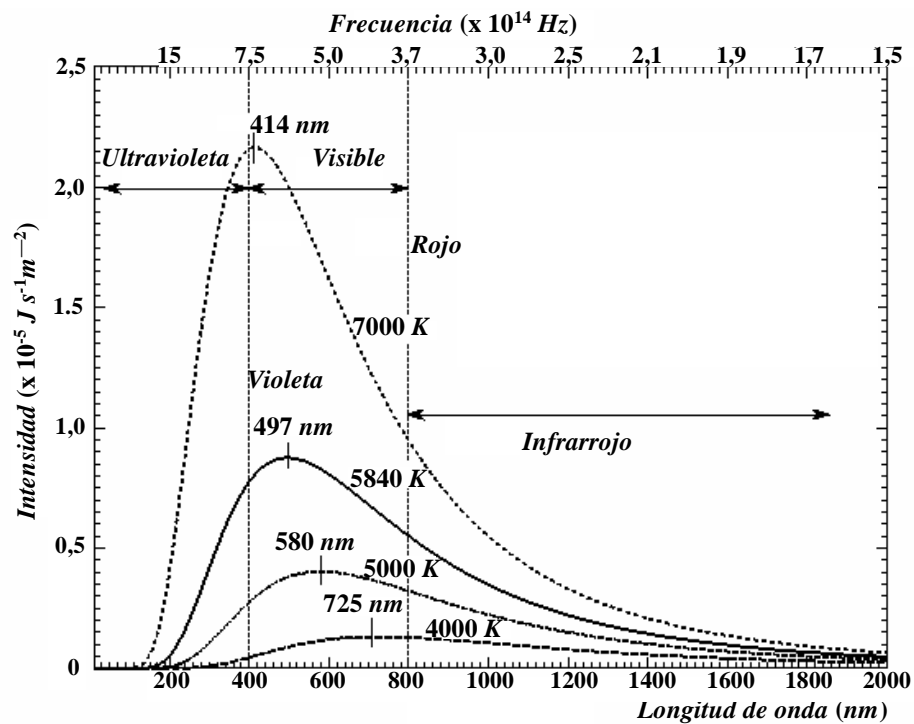


Figura 6 – 9. Distribución de la intensidad espectral de energía radiante en función de las longitudes de onda a distintas temperaturas

⁵⁴ **Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien** (1864 – 1932). Físico alemán. Profesor de la Universidad de Würtzburg. Premio Nobel de Física 1911.

⁵⁵ **Otto Richard Lummer** (1860 – 1925) Físico alemán nacido en Jena. Profesor en el Physikalische Technische Reichsanstalt de Berlín Se especializó en Óptica y Termodinámica.

⁵⁶ **Ernst Pringsheim** (1859 – 1917) Físico alemán nacido en Breslau. Fue profesor en la Universidad de Berlín. Sus trabajos sobre radiación condujeron al desarrollo de la Mecánica Cuántica.

Lummer y Pringsheim utilizaron un horno de paredes interiores recubiertas de negro de humo que tenía un pequeño orificio por el cual salía la radiación a estudiar. Representando gráficamente la intensidad espectral de la radiación en función de las longitudes de onda emitidas se obtienen curvas características para cada temperatura como las que se representa en la Figura 6 – 9.

Al observar el gráfico de la Figura 6 – 9., encontramos que para cada isoterma hay un valor de longitud de onda para la cual la intensidad espectral de la energía radiante tiene un valor máximo y que esos máximos se desplazan hacia el ultravioleta a medida que aumenta la temperatura, cumpliendo con la relación propuesta por Wien.

Ejemplo 6.4.

El espectro del Sol muestra una intensidad máxima a una longitud de onda de 501,5 nm. Suponiendo que el Sol radia como un cuerpo negro, calcular la temperatura media de la superficie solar y la intensidad espectral de energía radiante (poder emisivo total).

Solución:

Empleando la expresión matemática de la ley de Wien tenemos que

$$T = \frac{b}{\lambda_{\text{máx}}} = \frac{2,8978 \times 10^{-3} \text{ m.K}}{501,5 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5,778 \times 10^3 \text{ K}$$

La intensidad espectral de energía radiante, o poder emisivo total, será

$$\begin{aligned} J_{\lambda,T(N)} &= \sigma_N T^4 \\ &= 5,670 \times 10^{-8} \times (5,778 \times 10^3)^4 = 6,32 \times 10^7 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

En 1900, Max Karl Ernst Ludwig Planck⁵⁷, basándose en la suposición que los átomos constituyentes de un cuerpo negro actúan como dipolos oscilantes cuya frecuencia de oscilación solo puede tomar valores discretos, realizó un desarrollo teórico para deducir la energía promedio de un oscilador ($\bar{\epsilon}$) de esas características encontrando que la misma es

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu / k_B T) - 1} \quad (6 - 20)$$

⁵⁷ **Max Karl Ernst Ludwig Planck** (1858 – 1947). Físico alemán que postuló la existencia de una constante natural que hoy lleva su nombre. Fue profesor de Física en la Universidad de Kiel. Premio Nobel de Física en 1918.

h se conoce hoy en día como constante de Planck ($6,6256 \times 10^{-34} J.s$) y k_B es la constante de Boltzmann ($1,3805 \times 10^{-23} J K^{-1}$)

A partir de la energía del oscilador, Planck dedujo que la energía emitida por unidad de tiempo y por unidad de superficie en todas las direcciones y para todas las longitudes de onda, representada por el poder emisor total ($J_{\lambda,T}$), debería cumplir con la ecuación

$$J_{\lambda,T} = \frac{2\pi\nu}{\lambda^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (6-21)$$

La relación entre la energía radiante encerrada en la cavidad y el volumen de la misma da la llamada densidad de energía [$U(\lambda,T)$].

Para la densidad de la energía radiante de un cuerpo negro en función de la longitud de onda y de la temperatura, Planck obtuvo la expresión

$$U(\lambda,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c_0^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (6-22)$$

Expresión en la c_0 es la velocidad de la luz en el vacío ($2,998 \times 10^8 m.s^{-1}$).

Siendo $\nu\lambda = c_0$, la (6-21) puede escribirse de la forma

$$J_{\lambda,T} = \frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc_0/\lambda k_B T) - 1} \quad (6-23)$$

O haciendo

$$2\pi hc_0^2 = K'$$

y

$$\frac{1}{\exp(hc_0/\lambda k_B T) - 1} = f(\lambda,T)$$

En la que el valor de K' es $3,7417 \times 10^{-16} W m^2$, la (6-23) puede escribirse

$$J_{\lambda,T} = \frac{K'}{\lambda^5} f(\lambda,T)$$

De acuerdo con la ley de desplazamiento de Wien, la intensidad espectral de energía radiante para la longitud de onda máxima a cada temperatura será

$$J_{\lambda, T \text{ máx}} = \frac{K'}{\lambda_{\text{máx}}^5} f(\lambda_{\text{máx}}, T)$$

En estas condiciones

$$\begin{aligned} f(\lambda_{\text{máx}}, T) &= \frac{1}{\exp(hc_0^2 / \lambda_{\text{máx}} k_B T) - 1} \\ &= \frac{1}{\exp(hc_0^2 / b k_B) - 1} = K'' \end{aligned}$$

El valor numérico de K'' es $7,0243 \times 10^{-3}$.

Reemplazando $\lambda_{\text{máx}}$ por b/T

$$J_{\lambda, T \text{ máx}} = \frac{T^5 K'}{b^5} K''$$

O, haciendo $K' K'' / b^5 = B$

$$J_{\lambda, T \text{ máx}} = B T^5 \quad (6 - 24)$$

Siendo $B = 1,2862 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-5}$

La (6 – 24) fue predicha por Wien en 1896 y puede enunciarse:

El valor máximo de la intensidad de energía en el espectro de radiación térmica del cuerpo negro es proporcional a la quinta potencia de la temperatura absoluta.

Ejemplo 6.5.

El espectro de la radiación que emerge de la cavidad de un cuerpo negro muestra una longitud de onda máxima de 820 nm . Si el poder emisor total de ese cuerpo negro fuese el doble ¿Cuál sería su temperatura y cuál su longitud de onda máxima?

Solución:

De acuerdo con la ley de Wien

$$\lambda_{\text{máx}} T = b$$

Por lo tanto

$$T_1 = \frac{b}{\lambda_{max1}} = \frac{2,8978 \times 10^{-3}}{820 \times 10^{-9}} = 3533,9 \text{ K}$$

Aplicando la ley de Stefan-Boltzmann

$$\sigma_N T_2^4 = 2\sigma_N T_1^4$$

$$T_2 = T_1 \sqrt[4]{2} = 3533,9 \times \sqrt[4]{2} = 4202,5 \text{ K}$$

A partir del valor de T_2 se obtiene

$$\lambda_{max2} = \frac{b}{T_2} = \frac{2,8978 \times 10^{-3}}{4202,5} = 689,5 \text{ nm}$$

6 – 13. Ley del cuadrado inverso

El producto del poder emisor total de un cuerpo negro por el área de su superficie, define una propiedad del mismo llamada luminosidad (L)

$$L = A\sigma_N T^4$$

La luminosidad de un cuerpo decrece con la distancia. Por lo tanto, la irradiancia que provoca un cuerpo negro sobre una superficie también decrece con la distancia. La relación entre la irradiancia E sobre una superficie y la luminosidad depende de distancia d entre el cuerpo negro emisor y la superficie sobre la cual la radiación incide. Esta relación viene dado por la ley del cuadrado inverso:

$$E = \frac{L}{4\pi d^2}$$

En particular, si el cuerpo negro es esférico $A = 4\pi r^2$ y la irradiancia viene dada por

$$E = \sigma_N T^4 \frac{r^2}{d^2}$$

Ejemplo 6.5.

El Sol puede considerarse un cuerpo negro esférico de 696000 km de radio que se encuentra a una distancia promedio de $149,6 \times 10^6 \text{ km}$ de la Tierra. Sobre la base de la temperatura promedio de su superficie (Ejemplo 6.4) calcular la irradiancia sobre la superficie terrestre.

Solución:

$$E = 5,670 \times 10^{-8} \times (5,778 \times 10^3)^4 \left(\frac{6,96 \times 10^8}{1,496 \times 10^{11}} \right)^2 = 1368 \text{ W / m}^2$$

Esta relación se denomina constante solar y corresponde a la radiación solar que se recibe en la capa superior de la atmósfera terrestre sobre una superficie perpendicular a los rayos del Sol y a la distancia media entre el Sol y la Tierra. El valor hallado es precisamente el valor promedio anual determinado mediante satélites.

6 – 14. Transmisión de calor por radiación

Analicemos el caso de dos cuerpos a distintas temperaturas y con distintas superficies que intercambian calor por radiación suponiendo que el medio en el que se encuentran no es absorbente. El caso más sencillo es suponer que el cuerpo 1 es gris y que está rodeado por un cuerpo 2 negro.

En un intervalo de tiempo $\Delta\tau$ el cuerpo 1 emite $\sigma_N e S_1 T_1^4$. El cuerpo 2 por ser negro, no refleja la radiación que recibe del cuerpo 1. El cuerpo 1 absorbe del cuerpo negro $\sigma_N e S_1 T_2^4$.

Por lo tanto, la velocidad de transmisión de calor será

$$\frac{Q}{\Delta\tau} = \sigma_N e S_1 (T_2^4 - T_1^4) \quad (6 - 25)$$

Para superficies geométricas concéntricas, como podrían ser cañerías coaxiales cilíndricas, etc., se puede generalizar

$$\frac{Q}{\Delta\tau} = \sigma_N e_{1,2} S_1 (T_2^4 - T_1^4) \quad (6 - 26)$$

En la práctica, la (6 – 26) se escribe

$$\frac{\Delta Q}{\Delta\tau} = \alpha_R S_1 (t_2 - t_1) \quad (6 - 27)$$

en la que α_R viene dado por

$$\alpha_R = \sigma_N e_{1,2} \frac{T_2^4 - T_1^4}{t_2 - t_1}$$

Los valores del cociente de las diferencias de temperaturas se encuentran tabulados.

La ventaja de emplear la (6 – 27) radica en que es una expresión del mismo tipo que la correspondiente a la transmisión por convección. Siendo t_1 la temperatura del cuerpo que irradia y t_2 la de los cuerpos que lo rodean. En la mayoría de los casos t_2 es la temperatura ambiente. Si bien la atmósfera es diatermana, su temperatura puede considerarse como la media de las temperaturas de los cuerpos que rodean al que emite.

6 – 15. Transmisión por radiación y convección

Si un cuerpo de superficie S_1 está a la temperatura t_1 y se encuentra en un ambiente a la temperatura t_2 tal que $t_1 > t_2$, transmitirá calor por conducción a través de los soportes o apoyos, por convección y por radiación. El calor total transmitido por estas dos últimas maneras será

$$\frac{Q}{\Delta\tau} = \bar{h}S_1(t_1 - t_2) + \alpha_R S_1(t_1 - t_2)$$

$$\frac{Q}{\Delta\tau} = (\bar{h} + \alpha_R)S_1(t_1 - t_2) \quad (6 - 28)$$

donde \bar{h} es el coeficiente medio de convección y α_R el de radiación.

Referencias Bibliográficas

Incropera F. P. – Dewitt, D., (2000): *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley and Sons. New York .

Krasnoschiokov, E.A. – Sukomiel, A.S., (1977): *Problemas de termotransferencia*. Editorial Mir. Moscú.

McCabe, W.L. - Smith, J.C., (1967): *Operaciones Básicas de Ingeniería Química*. Ed. Reverté. Barcelona.

Poulikakos, D., (1994): *Conduction Heat Transfer*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, N.J.

Siegel, R. – Howell, J. R., (1981): *Thermal Radiation Heat Transfer*, 2ª edición, McGraw-Hill, New York.

Zemansky, M. W. - Dittman R.H., (1996): *Heat and Thermodynamics*, 7th. edition, McGraw Hill College Division, N.Y.

Cuestionario

- 6 – 1 A qué se llama “espectro electromagnético”
- 6 – 2 ¿Qué relación existe entre la energía de un fotón y la frecuencia con que se emite?
- 6 – 3 Explique porqué no existen verdaderas fuentes puntuales
- 6 – 4 Explique porqué no existen verdaderos haces monocromáticos.
- 6 – 5 ¿Qué es un cuerpo negro? ¿Cómo puede obtenerse un cuerpo que se asemeje a un cuerpo negro?
- 6 – 6 ¿Cómo se define “potencia radiante”? ¿De qué depende?
- 6 – 7 ¿Qué entiende por radiancia espectral en la longitud de onda λ ?
- 6 – 8 ¿A qué se llama exitancia radiante?
- 6 – 9 ¿Cómo define irradiancia?
- 6 – 10 ¿Cuál es la expresión de la densidad de energía radiante para un haz paralelo?
- 6 – 11 Defina los siguientes términos: reflectividad, absorbancia, trasmisividad y radiosidad.
- 6 – 12 ¿Qué establece la ley de Kirchhoff?
- 6 – 13 ¿A qué se llama “superficie gris”?
- 6 – 14 ¿Qué establece la ley de Stefan – Boltzmann para la radiación del cuerpo negro?
- 6 – 15 ¿Qué establece la ley de Wien?
- 6 – 16 En 1905, John William Strutt, 3er. Barón Rayleigh, y James Jean propusieron la siguiente expresión para la densidad de la energía radiante de un cuerpo negro en función de la longitud de onda y de la temperatura

$$U(\lambda, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c_0^3}$$

Represente $U(\lambda, T)$ en función de la frecuencia. Compare ese gráfico con el de la Figura 6 – 9. ¿Qué conclusiones extrae de la comparación?

-
- 6 – 17** ¿A qué se llama luminosidad?
- 6 – 18** ¿Qué establece la “ley del cuadrado inverso”? ¿En qué casos se aplica?
- 6 – 19** ¿Cuál es la expresión general para la transmisión de calor por radiación entre superficies geométricas concéntricas?

Es tarea fácil hacer que las cosas se vuelvan complejas, pero es tarea compleja el volverlas sencillas.

Ejercicios y problemas

- 6 – 1** El índice de refracción del cuarzo es 1,48 ¿Cuál es la velocidad de la luz en el interior de un cristal de cuarzo?
- 6 – 2** Mediante un sistema colimador apropiado se logra emitir un haz de luz paralelo de manera constante a través de una superficie de 30 mm^2 formando un ángulo de 45° con la misma. Calcular la radiancia de esa superficie sabiendo que la potencia radiante que emite es $6,63 \text{ W}$.
- 6 – 3** Un haz de radiación electromagnética divergente se propaga de modo constante con un ángulo sólido de $\frac{1}{5} \pi \text{ sr}$ a partir de una placa cuyo área de superficie es 16 mm^2 y emite una potencia de $2,2 \text{ W}$. Calcular la variación de la radiancia cuando la dirección de propagación del haz cambia de 30° a 60° .
- 6 – 4** Para un intervalo pequeño de longitudes de onda el valor de L_λ es prácticamente constante y la radiancia en ese intervalo se puede tomar como $L_\lambda \Delta\lambda$. Calcular la exitancia radiante de la superficie del ejercicio anterior cuando la dirección de propagación del haz es constante e igual a 45° .
- 6 – 5** Una barra de grafito es calentada mediante una resistencia eléctrica hasta alcanzar una temperatura de 840 K . A esa temperatura se comporta como un cuerpo negro siendo su exitancia radiante de $2,87 \times 10^5 \text{ W m}^{-2}$. Envolviendo a la barra hay un cilindro de cobre pulido cuyo coeficiente de emisión es 0,27. Calcular la exitancia radiante del cilindro de cobre cuando se alcanza el equilibrio térmico.
- 6 – 6** A través de un cilindro de 1 mm de radio se emite un haz paralelo de radiación electromagnética cuya potencia radiante es de 12 W . Calcular la densidad de energía radiante en ese cilindro.
- 6 – 7** Calcular la intensidad espectral de energía radiante de un cuerpo gris cuyo coeficiente de emisión es 0,55.
- 6 – 8** Explique por qué habiendo estrellas de distintos colores, no se observan estrellas verdes.
- 6 – 9** Las medidas de los máximos de la distribución de la intensidad espectral de un cuerpo negro a distintas temperaturas muestran máximos a $9,92 \mu\text{m}$; $3,59 \mu\text{m}$; $1,97 \mu\text{m}$; $1,42 \mu\text{m}$ y 949 nm a las respectivas temperaturas de 300 , 800 , 1500 , 2000 y 3000 K . Usando estos datos calcule el valor experimental de la constante de Wien y su indeterminación.
- 6 – 10** Una persona sale de la ducha y se seca. La emisividad de la piel de esa persona es 0,70, el área de su superficie corporal es $1,68 \text{ m}^2$ y la temperatura media de la piel es de $35,8^\circ \text{C}$ ¿Cuál es la

velocidad neta de la energía radiante cedida por la persona desnuda a la habitación, si la temperatura del ambiente es de $24\text{ }^{\circ}\text{C}$?

6 – 11 La temperatura media de la piel de una persona sana es $35,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero cuando tiene fiebre, la temperatura de su piel puede alcanzar un valor promedio de $38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Suponiendo que la piel es una superficie gris de $e = 0,85$ ¿qué exceso de energía radia por hora estando con fiebre?

6 – 12 Los dispositivos para la detección automática aun en la oscuridad de personas captan la radiación infrarroja que emite el cuerpo humano. Si la temperatura corporal oscila entre los 34 y los $38\text{ }^{\circ}\text{C}$, ¿Cuál es el intervalo de frecuencias que capta el dispositivo?

6 – 13 En 1965, Arno Penzias y Robert Wilson descubrieron la llamada “radiación del fondo cósmico” resultante de la explosión que se cree que originó el Universo (en 1978 recibieron el Premio Nobel de Física por ese descubrimiento) La radiación de fondo cósmico corresponde a una temperatura de $(2,73 \pm 0,06)\text{ K}$. Calcular el valor de la longitud de onda para cual la intensidad espectral de la energía radiante tiene un valor máximo a esa temperatura.

6 – 14 La temperatura media de la superficie terrestre está en el orden de los $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¿cual sería la temperatura si en el momento de formarse el sistema solar la constante solar fuese un 10% menor que la que realmente es (1368 W/m^2)?

6 – 15 La intensidad espectral de Sirio es 8,8 veces la del Sol. Sabiendo que la temperatura de la superficie solar es 5778 K , calcule a) la temperatura en la superficie de Sirio; b) Encuentre la longitud de onda a la cual la emisión de luz de esa estrella es máxima; c) ¿De que color se verá esa estrella?

6 – 16 Una sonda espacial destinada a estudiar la corona solar está provista de placas fotovoltaicas que funden a $1737\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calcular la distancia mínima (R_0) a la que se podrá acercar la sonda al Sol. Datos: constante de Stefan-Boltzmann $\sigma = 5,670 \times 10^{-8}\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$; temperatura de la superficie solar $T_{\text{Sol}} = 5778\text{ K}$; radio del Sol $r_{\text{Sol}} = 7 \times 10^8\text{ m}$ (Considerar que tanto el Sol como las placas de la sonda se comportan como cuerpos negros).

6 – 17 El filamento de una lámpara es de carbono y su temperatura es de $2980\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Emitirá luz blanca? Justifique su respuesta.

VII. ¿Cómo se portan los gases?

7 – 1. Introducción

En las secciones 2 - 5 y 2 – 6.k. del capítulo II hemos hecho referencias al comportamiento de los gases en transformaciones que se realizan a presión constante y a volumen constante. En el presente capítulo haremos un análisis un poco más detallado del comportamiento de los gases.

Los alquimistas usaban la palabra espíritu para designar a los cuerpos gaseosos. A fines del siglo XVI comenzó a llamárseles aires, así René Descartes⁵⁸ escribía: ... Todo cuerpo invisible e impalpable se llama aire”. Fue Johann Baptiste van Helmont⁵⁹ quien propuso el término gas, derivado del griego *chaos* (caos) para caracterizar a los cuerpos en estado aeriforme, justificando el nombre ya que “ ...No pueden ser contenidos en vaso abierto, ni reducirse a cuerpos visibles, ni dominarse...”.

A pesar de su apariencia caótica el comportamiento de los gases es, en primera aproximación, bastante sencillo. A lo largo de este capítulo trataremos de encontrar relaciones entre las variables de estado de los sistemas gaseosos.

Si encerramos una cierta cantidad de gas en un recipiente, podemos medir su masa, el volumen que ocupa, la presión que ejerce sobre las paredes y su temperatura. La experiencia muestra que estas son las variables que definen el estado del sistema.

Antes de estudiar las relaciones empíricas que vinculan a las variables de estado de los sistemas gaseosos, conviene precisar algunos conceptos.

7 – 2. Presión. Unidades

La presión es una magnitud escalar cuyo valor se obtiene dividiendo la fuerza ejercida normalmente a una superficie por el área de dicha superficie. Si indicamos con F a esa fuerza y con s al área de la superficie, la presión p estará dada por

$$p = \frac{F}{s} \quad (7 - 1)$$

⁵⁸ **René Descartes** (1596 – 1650) Filósofo que utilizó la ciencia y las matemáticas para explicar y pronosticar acontecimientos en el mundo físico.

⁵⁹ **Johann Baptiste van Helmont** (1577 – 1644) Médico belga quien siguiendo, durante cinco años, el crecimiento de un sauce refutó la concepción aristotélica que el fuego y la tierra son elementos.

De la definición surge que el valor numérico de la presión coincide con el de la fuerza ejercida sobre una superficie de área unitaria.

En el Sistema Internacional de Unidades (S.I.) la unidad de presión es el pascal (Pa)

$$1 Pa = 1 N/m^2$$

En el sistema c.g.s. la unidad de presión es la baria

$$1 baria = 1 dina / cm^2$$

De las relaciones entre las unidades de fuerza y de longitud en ambos sistemas surge que

$$1 Pa = 1 N/m^2 = 10 dina/cm^2 = 10 baria$$

En el Sistema Técnico, la unidad de presión es $1 kgr/m^2$. Recordando que $1 kgr \cong 9.8 N$, se tiene

$$1 kgr/m^2 = 9.8 N/m^2 = 98 baria$$

Para los sistemas fluidos, el Principio general de la Hidrostática y la clásica experiencia de Evangelista Torricelli⁶⁰, permiten utilizar otras unidades de presión. Entre ellas podemos mencionar la *atmósfera estándar* (atm) definida como la presión equivalente a la ejercida por una columna de mercurio de $76 cm$ a $0^\circ C$, 45° de latitud y a nivel del mar.

La densidad del mercurio a $0^\circ C$ es $13,595 g/cm^3$ y la aceleración debida a la fuerza de gravedad a 45° de latitud y a nivel del mar es $980,665 cm/s^2$. Por lo tanto, de acuerdo con el principio general de la Hidrostática:

$$\begin{aligned} 1 atm &= 13,595 \times 980,665 \times 76 cm \\ &= 1,01325 \times 10^6 baria = 1,01325 \times 10^5 Pa \end{aligned}$$

En Meteorología se utiliza un múltiplo del pascal para medir la presión atmosférica: el *hectopascal* (hPa)

$$1 hPa = 100Pa$$

por lo tanto

$$1 atm = 1013,25 hPa$$

Cuando la presión atmosférica en un lugar geográfico dado es superior a $1013,25 hPa$ la calificamos como alta; cuando es inferior a ese valor decimos que la presión atmosférica es baja.

⁶⁰ **Evangelista Torricelli** (1608 – 1647). Físico y matemático italiano. Inventor del barómetro, fue ayudante de Galileo a quien sucedió como Profesor de Filosofía y Matemática en la Academia de Florencia.

En muchos textos aún se suele utilizar otra unidad de presión, especialmente cuando se refieren a presiones bajas. Esa unidad es el *torricelli* (*torr*), antiguamente llamado “milímetro de mercurio” (*mm* de Hg). Por definición

$$1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 1,33322 \text{ hPa}$$

De la definición surge que 1 *torr* es la presión equivalente a la ejercida por una columna de mercurio de 1 *mm* de altura en las condiciones estándar antes mencionadas.

Otra unidad de presión que se suele utilizar es el bar. Por definición

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Ejemplo 7.1.

En los países anglosajones se suele expresar la presión en unidades de *libras/pulgada*² (*lb/in*²). Sabiendo que 1 *atm* = 14,6960 *libras/pulgada*² Calcular a cuántos *hPa* equivale 1 *libra/pulgada*²

Solución:

Sabiendo que 1 *atm* = 1013,25 *hPa*, resulta

$$1013,25 \frac{\text{hPa}}{\text{atm}} \times \frac{1}{14,6960} \frac{\text{atm}}{\text{lb} / \text{in}^2} = 68,947 \frac{\text{hPa}}{\text{lb} / \text{in}^2}$$

Ejemplo 7.2.

En 1865 John Clerk Maxwell dedujo una expresión que da la presión de un gas ideal en función de su ubicación en un campo de fuerzas. En particular, para el campo gravitatorio terrestre esa ecuación es

$$p = p_0 \exp(-Mgh/RT)$$

En esta expresión *p* es la presión a una altura *h*, *p*₀ es la presión en condiciones estándar (1013,25 *hPa* a 45° de latitud y nivel del mar) *M* la masa molar, *g* la aceleración de la gravedad, *T* la temperatura absoluta y *R* es la constante universal de los gases (8,3145 *JK*⁻¹*mol*⁻¹)

Suponiendo que el aire tiene una masa molar promedio de 28,8 *g/mol*, calcular la presión atmosférica media en Cerro Cumbre (Provincia de Santa Cruz) que está situada a 2120 *m* de altura cuando la temperatura media es de 7 °C.

Solución

$$p = 101325 \exp\left(\frac{0,0288 \times 9,80665 \times 2120}{8,31451 \times 280,15}\right) = 783767 \text{ Pa}$$

$$\equiv 587,7 \text{ torr}$$

7 – 3. Ley de la compresibilidad (Boyle – Mariotte)

La relación entre la presión y el volumen de una cantidad dada de gas fue descubierta independientemente por Robert Boyle en 1662 y Edme Mariotte en 1776. Al proyectar bombas de vacío para evacuar aire de los recipientes, Boyle notó que la resistencia del aire a la compresión aumenta con la misma. Para medir lo que él llamaba “el rebote del aire” utilizó un dispositivo sencillo como el que ilustra la Figura 7 – 1.

Introduciendo mercurio por la rama abierta del tubo se logra confinar una cierta cantidad de aire. La presión ejercida por el aire es igual a la presión atmosférica más la presión ejercida por la columna de mercurio de altura h . Agregando más mercurio se incrementa la presión sobre el gas y puede registrarse la disminución de volumen. Dado que el volumen de gas confinado puede variar con la temperatura se requiere que la misma permanezca constante durante el experimento. En la Tabla 7 – 2 se dan algunos datos que correlacionan la presión y el volumen de 0,1g de aire a 25 °C.

El científico que encuentra resultados experimentales como los dados en la Tabla 7 – 2 intenta descubrir una relación matemática que vincule a las magnitudes medidas. Una forma de lograrlo es representar gráficamente los valores de una de ellas en función de los correspondientes a la otra. En la Figura 7 – 3 se representa gráficamente la presión en función del volumen utilizando los datos de la Tabla 7 – 2.

La curva parece, a primera vista, un arco de hipérbola. Sin embargo, debido a la forma de la curva y a la indeterminación resultante de los errores experimentales es bastante difícil establecer que, efectivamente, lo es. En general, es conveniente representar los valores de una magnitud en función de varias potencias de la otra hasta obtener una recta. Dicho de otra manera, se grafica $y = f(x)^n$ para varios valores de n hasta que la representación sea una recta.

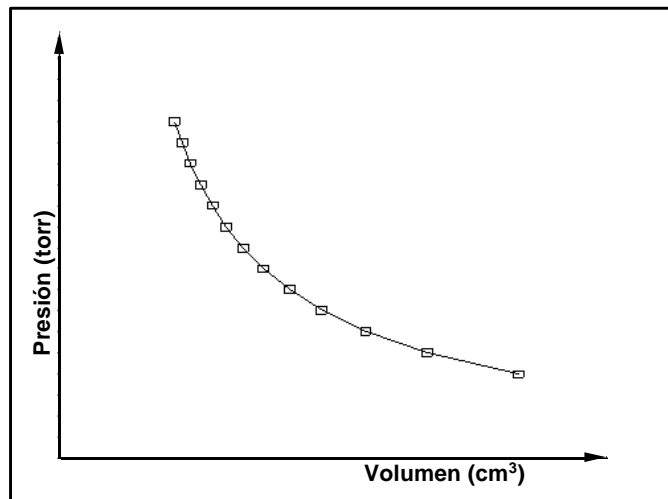
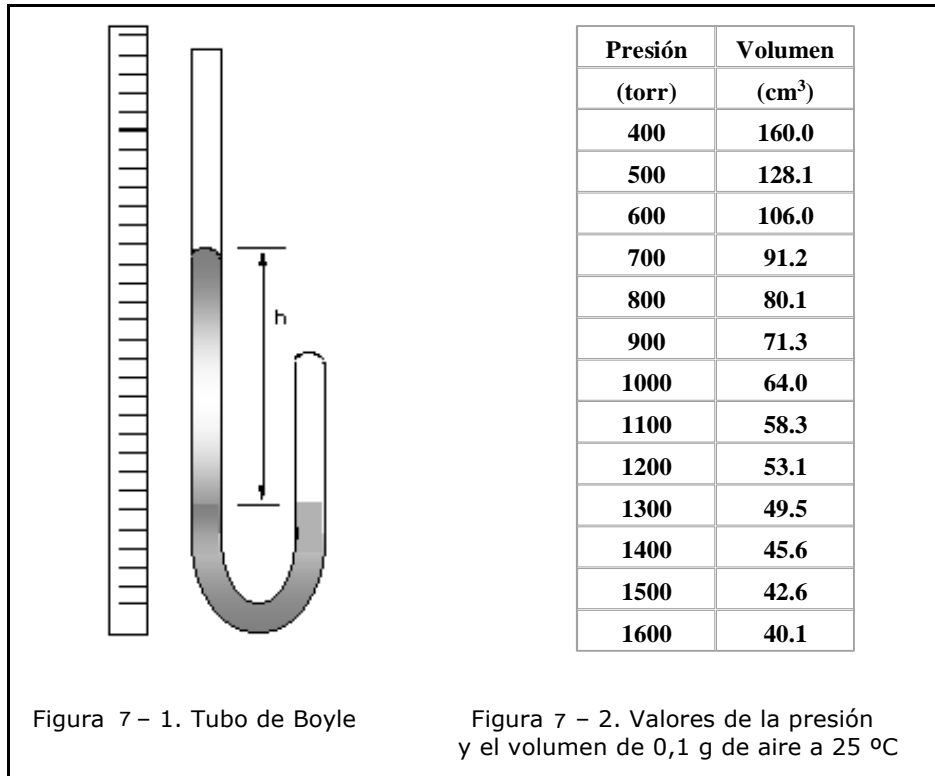


Figura 7 - 3. Representación gráfica de presiones en función de volumen.

Para nuestro caso, al representar $p = f(V^{-1})$ se obtiene una recta que, por extrapolación, pasa por el origen de coordenadas (Figura 7 - 4). De donde

$$p = cte. V^{-1}$$

$$= \frac{cte}{V}$$

o, lo que es equivalente

$$p \cdot V = cte \tag{7 - 2}$$

lo que indica que, en las condiciones experimentales, la presión y el volumen son inversamente proporcionales.

Si se realiza el experimento con la misma masa de aire, pero a otras temperaturas se obtienen otros conjuntos de valores que conducen a la misma conclusión. En los gráficos de las Figuras 7 – 5 y 7 – 6 se representan los valores de la presión en función de los correspondientes al volumen y a la inversa del volumen para 0,1g de aire, a distintas temperaturas. Como los puntos de cada curva corresponden a estados que tienen la misma temperatura, dichas curvas se llaman isotermas.

La constancia del producto de la presión y el volumen se cumple también si se utilizan otras masas de aire.

Si se extienden estos experimentos a otros gases, se obtienen idénticas conclusiones. Por lo tanto, podemos llegar a la siguiente generalización:

Para una dada masa de gas, que sufre transformaciones isotérmicas, el producto de la presión y el volumen es constante.

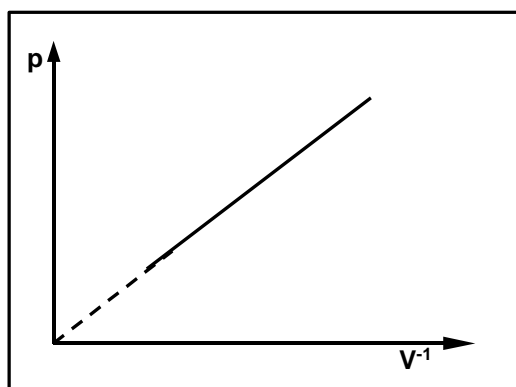


Figura 7 – 4. Representación gráfica de $p = f(V^{-1})$

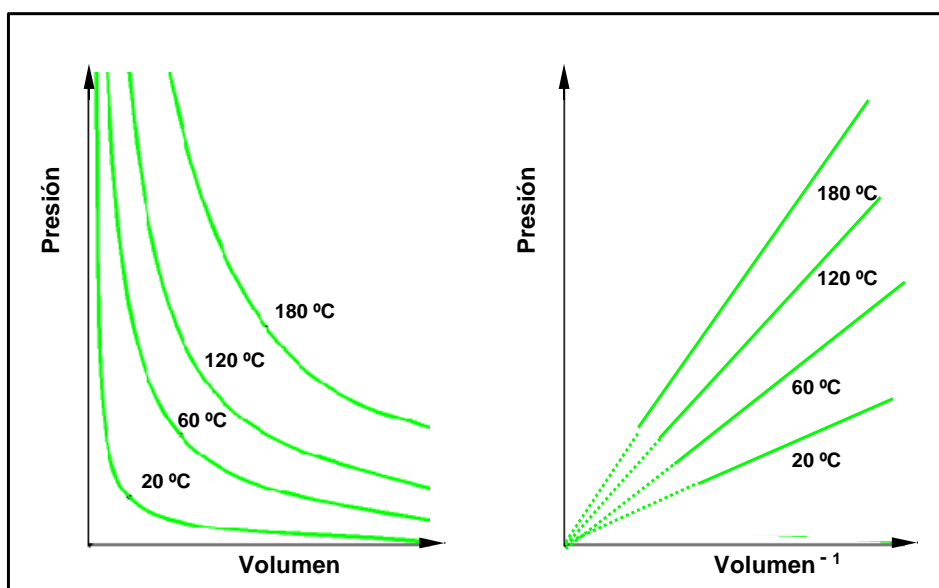


Figura 7 – 5

Figura 7 – 6

Si indicamos con p la presión que ejerce la masa m de gas y con V su volumen, la relación matemática que expresa el enunciado anterior es:

$$p \cdot V = k_{m,t} \quad (7-3)$$

La constante $k_{m,t}$ depende de la masa, de la temperatura y de la naturaleza del gas. Esta ley se conoce como *ley de la compresibilidad* o *ley de Boyle - Mariotte*.

La mayoría de los gases cumple con la ley de Boyle – Mariotte sólo en un cierto intervalo de presión y temperatura. Para un mismo gas las desviaciones son tanto más pronunciadas cuanto mayor es la presión y menor es la temperatura.

Se suele llamar *gas ideal* aquel que, en toda transformación isotérmica, su volumen es siempre inversamente proporcional a la presión que soporta. Es decir, aquel que cumple con la ley de la compresibilidad a cualquier temperatura y presión. Todo gas condensa a una temperatura que depende de la presión y además puede licuarse por compresión isotérmica por debajo de una temperatura llamada crítica. Estas posibilidades hacen de por sí, que los gases ideales no existan⁶¹. Por ello, es más adecuado decir que cuando un gas real cumple con la ley de Boyle – Mariotte *se comporta idealmente*. Pero la expresión *gas ideal* está tan enraizada que, a veces, también nosotros la usamos. En la práctica, un gas tiende a comportarse idealmente a medida que su presión tiende a cero.⁶²

Ejemplo 7.3.

Se tiene una masa de He encerrada en un recipiente cilíndrico rígido cuya tapa es un émbolo móvil que permite variar el volumen a voluntad. El recipiente se encuentra en un sistema termostático que sirve para mantener constante la temperatura en su interior. El gas se encuentra inicialmente a 740 °F ejerciendo una presión de 10 *hPa*. Calcular cuantas libras fuerza por pulgada cuadrada ejercerá el gas cuando se lo comprima a la cuarta parte de su volumen inicial, suponiendo comportamiento ideal. (Datos: 1 *lbf* = 4,44822 *N*; 1 in = 2,54 10⁻² *m*; p.eb. del helio – 268,9 °C)

Solución:

La información que nos suministra el enunciado es que el recipiente se encuentra en un sistema termostático que sirve para mantener constante la temperatura en su interior. Por lo tanto la compresión que sufre el gas se puede considerar isotérmica. Para transformaciones isotérmicas de una masa gaseosa que se comporta idealmente es aplicable la ley de Boyle – Mariotte

⁶¹ Más adelante daremos algunas causas más.

⁶² En muchos textos se afirma que un gas real se comporta como ideal a bajas presiones y altas temperaturas. Esto no siempre es correcto. Una de las características esenciales de los gases que se comportan idealmente es que sus partículas constituyente no interactúan entre sí. En la superficie del Sol hay gases, helio e hidrógeno, y su temperatura media es de 5778 K. La interacción entre sus partículas es tan intensa que se llegan a fusionar y fisiónar y en esos procesos, su comportamiento no tiene nada que ver con el que establece la ley de Boyle – Mariotte.

$$p_i V_i = p_f V_f$$

y, de acuerdo con el enunciado $V_f = V_i/4$

Por lo tanto

$$p_i V_i = p_f V_i/4 = p_f/4$$

y

$$p_f = 4 p_i$$

$$= 4 \times 10 \text{ hPa} = 40 \text{ hPa}$$

Reemplazando las unidades

$$\begin{aligned} p_f &= 40 \times 10^2 \frac{N}{m^2} = \\ &= 40 \times 10^2 \frac{1 \text{ lb}}{4,44822} \times \frac{(2,54 \times 10^{-2})^2}{in^2} = 0,0058 \frac{lb}{in^2} \end{aligned}$$

7 – 4. Ley de Charles y Gay-Lussac

Si se calienta isobáricamente una masa gaseosa, en el rango de presiones y temperaturas en la que se comporta idealmente, se registran los volúmenes y temperaturas y se representa gráficamente $V = f(t)$ se obtienen curvas como la esquematizada en la Figura 2 – 3. Esta muestra que la relación entre el volumen y la temperatura de un gas de comportamiento ideal en transformaciones isobáricas es del tipo

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad (2 - 9)$$

que hemos visto en el Capítulo II. α es el coeficiente característico del gas que se comporta idealmente y que se llama *coeficiente de dilatación térmica*.

La experiencia prueba que cuando la presión tiende a cero, todos los gases se comportan idealmente y las determinaciones experimentales muestran que para todos los gases

$$\lim_{p \rightarrow 0} \alpha = \frac{1}{273,15^\circ C} \quad (7 - 4)$$

Esto ha permitido definir la temperatura en la llamada *escala del gas ideal*, — que tal como hemos comentado, coincide con la llamada *escala absoluta* — y cuyo valor, para un estado dado, se obtiene sumando 273,15 grados a la temperatura Celsius respectiva.

Expresando la relación (2 – 9) en función de la temperatura absoluta, es fácilmente demostrable que

Para una transformación isobárica de una masa gaseosa ideal los volúmenes son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas.

Este es el enunciado más conciso de la ley de Charles y Gay Lussac para transformaciones isobáricas de un gas en las condiciones en que se comporta idealmente.

En términos matemáticos podemos escribir

$$\frac{V}{T} = k_{m,p} \quad (7 - 5)$$

Esto significa que cuando un gas que se comporta idealmente sufre una transformación isobárica su volumen tiende a cero cuando la temperatura tiende a 0 K. Esto último implica que 0 K (273,15 °C) es la temperatura más baja concebible, ya que para temperaturas menores los gases, aún comportándose idealmente (si existieran) tendrían volúmenes negativos.

La afirmación anterior no se puede comprobar experimentalmente ya que todos los gases condensan por enfriamiento antes de alcanzar el 0 K. En ningún experimento se ha podido lograr que un sistema *estable* alcance esa temperatura sino sólo aproximarse a ella (la temperatura más baja que se ha alcanzado es del orden de 10^{-10} K). No obstante ello, la Termodinámica suministra un método apropiado para deducir que 0 K es la temperatura más baja posible para un sistema estable.⁶³

7 – 5. Relación entre la presión y la temperatura en transformaciones isocoras

La experiencia nos enseña que al calentar una masa gaseosa a volumen constante, su presión crece. La dependencia entre la presión y la temperatura de una masa gaseosa, se obtiene experimentalmente de manera similar a la comentada en la sección anterior para transformaciones isobáricas.

Si se realizan mediciones de las presiones y temperaturas correspondientes, en un rango de presiones bajas, y los resultados se vuelcan en un gráfico $p = f(t)$, se obtienen curvas como las que se muestran en la Figura 7 – 7. Se encuentra así que, en primera aproximación, para transformaciones isocoras la presión es una función lineal de la temperatura

⁶³ Desde fines del siglo XX, en varios laboratorios criogénicos, se han obtenido sistemas con temperaturas absolutas negativas, pero esos sistemas no se encuentran en estados estables.

$$p = a + bt \quad (7 - 6)$$

donde $a = p_0$ es la presión que ejerce esa masa gaseosa a 0°C y b es la pendiente de la recta. Es decir,

$$b = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

La ecuación (7 - 6) puede, entonces, escribirse

$$p = p_0 + \frac{\Delta p}{\Delta t} t \quad (7 - 7)$$

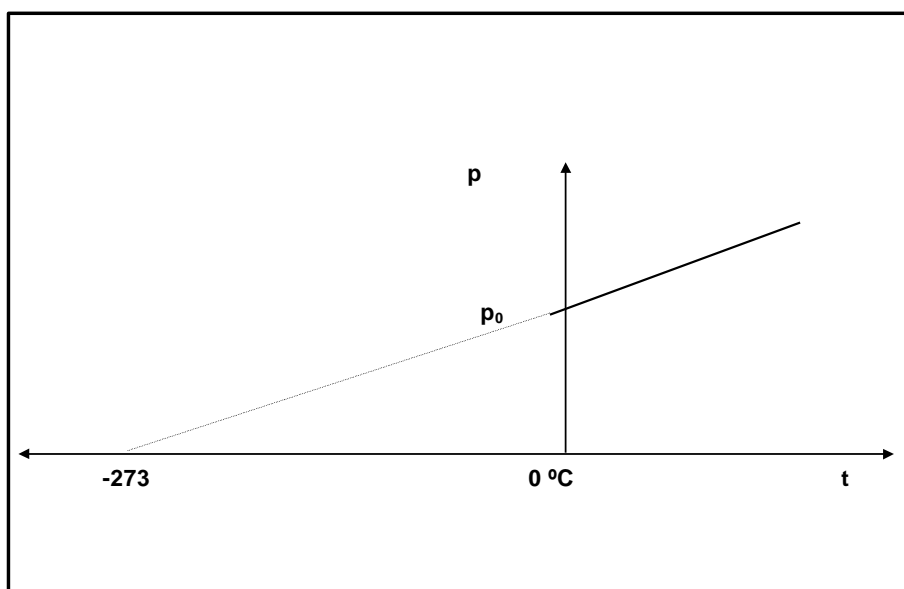


Figura 7 - 7. Representación gráfica de $p = f(t)$ para 0,1g de hidrógeno ($V = 1000 \text{ cm}^3$)

Como puede apreciarse en la Figura 7 - 8, si los volúmenes son distintos, las pendientes también lo son, aunque todas las rectas tienden por extrapolación a la misma abscisa al origen (aproximadamente -273°C)

Para independizarnos del volumen basta dividir la pendiente por p_0

$$\frac{\frac{\Delta p}{\Delta t}}{p_0} = \frac{1}{p_0} \frac{\Delta p}{\Delta t} \cong \text{constante} = \beta \quad (7 - 8)$$

β recibe el nombre de *coeficiente de tensión a volumen constante* (en rigor es un valor medio) y mide la variación de presión por unidad de presión a 0°C y por unidad de intervalo de temperaturas. En la Tabla 7 - 9 se dan algunos valores experimentales de β a 0°C y los respectivos valores medios entre 0 y 100°C

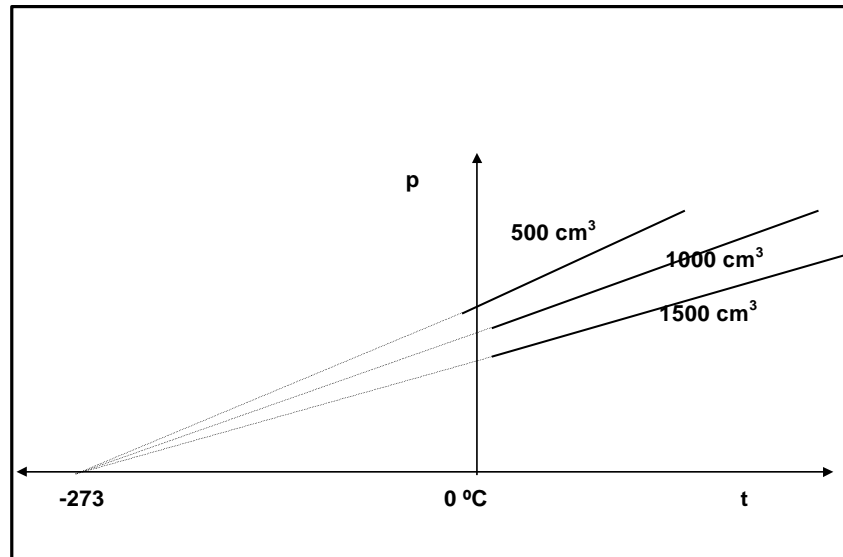


Figura 7 – 8. Representación gráfica de $p = f(t)$ para 0,1 g de hidrógeno para distintos volúmenes

SUSTANCIA	β_0 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$\beta_{0,100}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Acetileno	0,003741	0,003726
Amoníaco	0,00380	0,00370
Monóxido de carbono	0,003672	0,003673
Dióxido de carbono	0,003724	0,003712
Cloro	0,003830	0,00380
Cianógeno	0,003870	0,003831
Etano	0,00378	0,00375
Hidrógeno	0,003663	0,003664
Metano	0,00368	0,003678
Oxígeno	0,003673	0,003672
Sulfuro de Hidrógeno	0,00378	0,00376
Dióxido de azufre	0,00397	0,00384

Figura 7 – 9. Valores de β_0 y de $\beta_{0,100}$ para algunas sustancias a 1 atm.

Si se comparan los valores de la tabla de la Figura 7 – 9 entre sí y con los dados en la Tabla 2 – 4 se encuentra que el coeficiente de tensión varía ligeramente con la temperatura y con la naturaleza del gas y que, salvo para el hidrógeno, sus valores son ligeramente menores que los correspondientes al coeficiente de dilatación. Sin embargo, como las variaciones son pequeñas, puede suponerse en primera aproximación que β es constante e independiente de la naturaleza del gas.

Si dividimos ambos miembros de la ecuación (7 – 7) por p_0 encontramos que

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \beta t$$

o

$$p = p_0(1 + \beta t) \quad (7 - 9)$$

La ecuación (7 – 9) nos da la función que vincula la presión de una masa gaseosa, a bajas presiones, con la temperatura Celsius en transformaciones isocoras.

Las determinaciones experimentales muestran que para todos los gases

$$\lim_{p \rightarrow 0} \beta = \frac{1}{273,15^\circ C} \quad (7 - 10)$$

Cuando la presión tiende a cero, todos los gases cumplen con la ley de Boyle –Mariotte, es decir, se comportan idealmente. Esto permite afirmar que para un gas de comportamiento ideal

$$\beta = 0,003661 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Notemos que si bien el valor numérico de β es el mismo que el de α las propiedades que representan son propiedades diferentes.

Expresando la relación (7 – 8) en función de la temperatura absoluta, es fácilmente demostrable que

Para una transformación isométrica de una masa gaseosa que se comporta idealmente las presiones son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas.

Este es el enunciado más conciso de la ley de Charles y Gay Lussac para transformaciones isométricas de un gas ideal.

Utilizando temperaturas absolutas la ecuación (7 – 9) adopta también una forma sencilla

$$\frac{P}{T} = k_{m,v} \quad (7 - 11)$$

lo que significa que para toda transformación isocora la presión que ejercería un gas comportándose idealment disminuiría al disminuir la temperatura absoluta y se anularía en el 0 K. El 0 K representaría entonces, la temperatura a la cual una masa gaseosa, aún comportándose idealmente, no ejercería presión. Los gases reales dejan de cumplir la ley (7 – 11) mucho antes de alcanzar el cero absoluto. Además, licuan y solidifican por enfriamiento y la ecuación (7 – 11) no es aplicable a líquidos ni a sólidos.

7 – 6. Ecuación de estado del gas ideal

Las leyes experimentales que hemos encontrado en las secciones anteriores pueden reunirse en una expresión que resume el comportamiento físico similar de todos los gases cuando se comportan idealmente.

Consideremos una cierta masa de gas de comportamiento ideal que se halla en un cierto estado cualquiera que podemos llamar E_1 , para el cual las variables tienen los valores p_1 , V_1 y T_1 , tal como se indica en la Figura 7 – 10

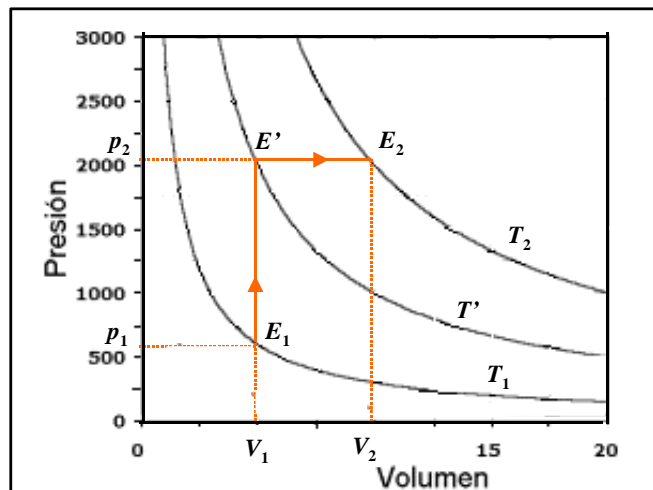


Figura 7 - 10. Diagrama $p - V$ para la evolución de una masa gaseosa de comportamiento ideal

Supongamos que queremos llevarla a otro estado cualquiera E_2 para el cual las variables de estado sean p_2 , V_2 y T_2 . Esa modificación la podemos efectuar de distintas maneras. De todas las transformaciones posibles, conviene elegir aquellas para las cuales conozcamos las leyes que rigen su comportamiento.

Supongamos que comprimimos isocóricamente esa masa gaseosa hasta alcanzar un cierto estado E' para el cual las variables son p_2 , V_1 y T' . De acuerdo con la ecuación (7 – 11):

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T'} \quad (7 - 12)$$

Si expandimos isobáricamente el gas del estado E' al estado E_2 , tendremos

$$\frac{V_1}{T'} = \frac{V_2}{T_2} \quad (7 - 13)$$

Despejando T' de la (7 – 12), reemplazando su valor en la (7 – 13) y reordenando, tendremos

$$\frac{p_1 \times V_1}{T_1} = \frac{p_2 \times V_2}{T_2} \quad (7 - 14)$$

Notemos que en la expresión (7 – 14) no hay ninguna referencia al estado intermedio E' sino que sólo figuran los valores de las variables en los estados inicial y final E_1 y E_2 . A la misma conclusión se llega si se eligen otras transformaciones equivalentes⁶⁴.

En nuestra consideración, los estados E_1 y E_2 son dos estados cualesquiera de una masa gaseosa que se comporta idealmente. Por ello la conclusión encontrada y expresada mediante la ecuación (7 – 14) puede generalizarse afirmando:

Para cualquier estado de una masa gaseosa que se comporta idealmente el producto de la presión por el volumen dividido por la temperatura absoluta tiene el mismo valor, es decir, es constante.

La ecuación de estado de esta masa gaseosa de comportamiento ideal será

$$\frac{p \times V}{T} = k_m \quad (7 - 15)$$

La ecuación de estado (7 – 15) engloba a las leyes de Boyle - Mariotte y de Charles y Gay-Lussac. En efecto, si la masa gaseosa ideal sufre una transformación isotérmica

$$k_m \cdot T = \text{constante} = k_{m,T}$$

y la ecuación (7 – 15) se convierte en

$$P \times V = k_{m,T} \quad (7 - 3)$$

Si la masa gaseosa ideal sufre una transformación isobárica

$$k_m / p = \text{constante} = k_{m,p}$$

y la ecuación (7 – 15) se convierte en

$$\frac{V}{T} = k_{m,p} \quad (7 - 15)$$

Para transformaciones isocoras:

$$k_m / V = \text{constante} = k_{m,V}$$

y la ecuación (7 - 15) se convierte en

⁶⁴ Toda propiedad de un sistema cuya variación depende de la modificación sufrida y no de la transformación se llama *función de estado*. De la ecuación (7 – 14) se desprende que las variables de estado p , V y T son funciones de estado ya que las variaciones entre dos estados del sistema no dependen del camino seguido para lograrlas.

$$\frac{P}{T} = k_{m,V} \quad (7-11)$$

La ecuación de estado (7 – 15) es aplicable a cualquier sistema gaseoso que se comporte como ideal, sea una sustancia o una solución. Todos los gases cuando se comportan idealmente tienen en iguales condiciones el mismo comportamiento físico.

Dado que el volumen de una masa gaseosa depende de la presión y de la temperatura, su especificación solo tendrá sentido si se indica a qué presión y temperatura se lo ha determinado.

Se ha convenido en llamar condiciones normales de presión y temperatura (CNPT) a la presión $p_0 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa}$ y a la temperatura $t_0 = 0 \text{ °C}$ ($T_0 = 273,15 \text{ K}$).

En nuestra exposición le agregaremos el subíndice 0 a los símbolos de cada magnitud (V_0 , p_0 , etc.) cuando las condiciones a las que se las refiere son las normales.

7 – 7. La ecuación general de estado del gas ideal ⁶⁵

La unidad química de cantidad de partículas es el mol, definido como la cantidad de unidades físicas (átomos, moléculas, iones, fotones; etc..) que coincide numéricamente con los átomos presentes en 12,00000 g del isótopo 12 del carbono. El volumen V_0^M que ocupa un mol de gas ideal en condiciones normales de presión y temperatura es

$$V_0^M = 22,4140 \frac{\text{litro}}{\text{mol}} \quad (7-16)$$

A partir de este dato se puede calcular el valor de la constante de la ecuación (7 – 15) la que se conoce como constante universal de los gases y se designa con la letra R en homenaje a Henri Victor Regnault.

$$\begin{aligned} \frac{p_0 V_0^M}{T_0} &= \frac{1 \text{ atm} \times 22,414 \text{ litro}}{273,15 \text{ K} \text{ mol}} = R \\ &= 0,08206 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \end{aligned} \quad (7-17)$$

⁶⁵ Si bien el término "gas ideal" es incorrecto, ya que no existe gas que cumpla con la ley de Boyle- Mariotte a cualquier presión y temperatura, es tal la práctica corriente que a veces lo usaremos, aunque entendiéndolo como gas de comportamiento ideal.

Incorporando a la (7 – 15) el valor de la constante dada por la (17 – 17) se tiene que para cualquier estado de un mol de gas ideal

$$\frac{pV^M}{T} = R \quad (7 - 18)$$

Si en lugar de tener un mol se tuviesen n moles, su volumen V será n veces el volumen molar. Entonces puede escribirse

$$\frac{pV}{T} = nR$$

o

$$pV = nRT \quad (7 - 19)$$

Ejemplo 7. 4.

Se calentaron 200,2 g de CaCO_3 a 700 °C hasta su descomposición completa. La operación se llevó a cabo en un recipiente cerrado por un pistón que descansaba inicialmente sobre la muestra y que fue contenido por la atmósfera durante toda la prueba. Calcular el volumen de CO_2 generado por la descomposición de esa masa considerando que, en esas condiciones, se comporta como ideal y sabiendo que la presión atmosférica es la normal.

Solución

La descomposición del carbonato de calcio ocurre según



La masa fórmula gramo del CaCO_3 es 100,1 g/mol y la de CO_2 es 44,0 g/mol. Por lo tanto, a partir de 200,0 g se obtienen 88,0 g de CO_2 por descomposición completa. Si el CO_2 se comporta como ideal a 700 °C y 1 atm. El volumen final del gas será

$$\begin{aligned} V &= \frac{m}{M} \frac{RT}{p} = \\ &= \frac{88,0}{44,0} \frac{0,08205 \times 973,15}{1} = 159,71 \text{ L} \end{aligned}$$

Ejemplo 7.5.

Se tienen 4,998 g de Ar ($A = 39,948$; p. eb. – 185,87 °C) a 25 °C en un recipiente metálico provisto de un émbolo que permite variar a voluntad su volumen. En las condiciones iniciales el volumen que ocupa el gas es de 10 L. Suministrando calor y regulando el volumen del recipiente a 12 L

se lo lleva a un segundo estado en el que la temperatura es de 100 °C. Se le sigue suministrando calor, esta vez a volumen constante, hasta que, en un tercer estado, la temperatura alcanza los 150 °C. Finalmente se lo comprime isotérmicamente hasta llevar su volumen a 10 L. Calcular la presión final del sistema, suponiendo comportamiento ideal.

Solución:

A primera vista parecería que hay que calcular la variación de la presión en cada una de las etapas. Sin embargo, debe recordarse que la presión (al igual que el volumen y la temperatura) es una función de estado del sistema. Por lo tanto, su variación, cabo de todo el proceso, es independiente de cómo se ha efectuado. Observamos que tanto en el estado inicial como en el final el volumen que ocupa el gas es el mismo. De aquí que podemos imaginar una transformación equivalente que lleva el sistema del estado inicial al final en forma isométrica. Dado que el gas se comporta idealmente, es aplicable la ley de Charles - Gay Lussac

$$\frac{P_{inicial}}{T_{inicial}} = \frac{P_{final}}{T_{final}}$$

La presión inicial se obtiene de la ecuación de estado

$$P_{inicial} = \frac{mRT}{MV} = \frac{4,998 \times 0,0825 \times 298,16}{39,948 \times 10} \\ = 0,3058 atm$$

y la presión final

$$P_{final} = \frac{P_{inicial} \times T_{final}}{T_{inicial}} = \frac{0,3058 \times 423,16}{298,16} \\ = 0,4340 atm$$

7 - 8. Mezcla de gases ideales

En 1804, John Dalton⁶⁶ postuló que en una mezcla de gases que no reaccionan químicamente cada uno de ellos se comporta como si los demás no existiesen. En rigor esto es estrictamente válido si todos los gases de la mezcla se comportan como ideales.

⁶⁶ **John Dalton** (1766 – 1844). Maestro de escuela escocés, aficionado a la meteorología descubrió el comportamiento independiente de los gases del aire, a partir del cual postuló una teoría atómica que permitió un desarrollo enor-

En una mezcla de gases ideales que no interactúan químicamente, cada gas contribuye de manera definida a la presión total de la mezcla. Sobre esta base se define una coordenada de cada gas llamada presión parcial.

La presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa es la presión que ejercería dicho gas si él solo ocupase todo el volumen de la mezcla a la temperatura de la misma.

El mismo Dalton postuló que debido a la falta de interacción las presiones parciales serían aditivas. En efecto, si se tiene una mezcla de n_A moles del gas A, n_B moles del gas B, ... , n_L moles del gas L ocupando un volumen V a la temperatura T y ejerciendo una presión total p y si la mezcla se comporta idealmente, de la definición de presión parcial dada anteriormente se tiene

$$p_A V = n_A RT$$

$$p_B V = n_B RT \quad (7 - 20)$$

...

$$p_L V = n_L RT$$

donde p_A, p_B, \dots, p_L son las respectivas presiones parciales. Si la mezcla se comporta idealmente puede escribirse

$$pV = nRT \quad (7 - 19)$$

Con lo que resulta evidente que siendo $n_A + n_B + \dots + n_L = n$ es

$$p_A + p_B + \dots + p_L = p \quad (7 - 21)$$

Esto es

La suma de las presiones parciales de una mezcla gaseosa ideal es igual a la presión total de la mezcla

Enunciado que se conoce como Ley de Dalton de las presiones parciales.

Otra manera de enunciar esta ley utiliza el concepto de fracción molar.

La fracción molar de un constituyente en una solución (sólida o fluida) es la relación entre el número de moles de ese constituyente y el número total de moles

Si llamamos n_i al número de moles del componente i y n al número total de moles, la fracción molar será

$$\chi_i = \frac{n_i}{n} \quad (7 - 22)$$

Si dividimos cualquiera de las ecuaciones (7 – 20) por la (7 –19) tendremos

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = \chi_i$$

que se suele expresar

$$p_i = \chi_i p \quad (7 - 23)$$

La presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa ideal es igual al producto de la presión total por su fracción molar

7 – 9. Ecuaciones de estado de gases reales

Los gases reales se comportan idealmente a presiones muy bajas. A lo largo de los años se han planteado casi un centenar de ecuaciones de estado que tratan de representar el comportamiento de los gases más allá de las condiciones de idealidad. Algunas son experimentales mientras que otras son teóricas. En los cursos de Química y de Física, se dan algunas de estas ecuaciones que tratan de representar el comportamiento de los gases reales. Entre las teóricas, la más conocida es la propuesta en 1873 por Johann Diderik van der Waals⁶⁷. Retomando una idea que expuso Daniel Bernoulli en 1734, van der Waals consideró que cuando las distancias medias entre las moléculas son relativamente pequeñas deberían tomarse en consideración las fuerzas atractivas entre las mismas, responsables — bajo ciertas condiciones— de la licuación de los gases por compresión. Suponiendo que esas interacciones son gravitatorias, introdujo un factor de corrección a la presión medida externamente. En su concepción, la presión efectiva, p^* , debida a la interacción molecular sería una expresión del tipo

$$p^* = p + \frac{a}{V M^2}$$

La otra consideración que tomó en cuenta van der Waals fue el volumen propio de las moléculas, que cobra importancia cuando el volumen en el que está encerrado el gas es relativamente pe-

⁶⁷ **Johann Diderik van der Waals** (1837 – 1923). Físico holandés. Profesor de Física Teórica de la Universidad de Ámsterdam. Premio Nobel de Física en 1910.

queño. De esta manera el volumen efectivo dentro del cual se pueden desplazar las moléculas vendría dado por la expresión

$$V^{M*} = V^M - b$$

Por lo tanto, introduciendo estas correcciones en la ecuación general de estado para un mol de gas, esta ecuación toma la forma

$$\left(p + \frac{a}{V^{M2}}\right) (V^M - b) = RT \quad (7 - 24)$$

donde a y b son dos constantes características de cada gas. El factor de corrección a la presión (a/V^{M2}) recibe el nombre de *presión interna* y suele interpretarse como el factor que debe introducirse debido a que las moléculas de gas interactúan entre sí. El coeficiente b recibe el nombre de *co-volumen* y se interpreta como la corrección debido a que las moléculas de gas tienen volumen propio.

La ecuación de van der Waals es de tercer grado en V^M y por lo tanto habrá tres valores del volumen molar para cada presión a una temperatura dada. Esos valores podrán ser reales y distintos o un valor real y dos imaginarios. Para una determinada temperatura, habrá un cierto valor de la presión para el cual las tres raíces son reales e iguales. Esa temperatura se llama *temperatura crítica* (T_c). El estado correspondiente a las tres raíces reales e idénticas se llama *punto crítico* y las variables presión y volumen molar se llaman *presión crítica* (p_c) y *volumen molar crítico* (V_c^M). En el diagrama $p - V$ se corresponden con el punto de inflexión de la respectiva isoterma crítica. (Figura 7 - 11)

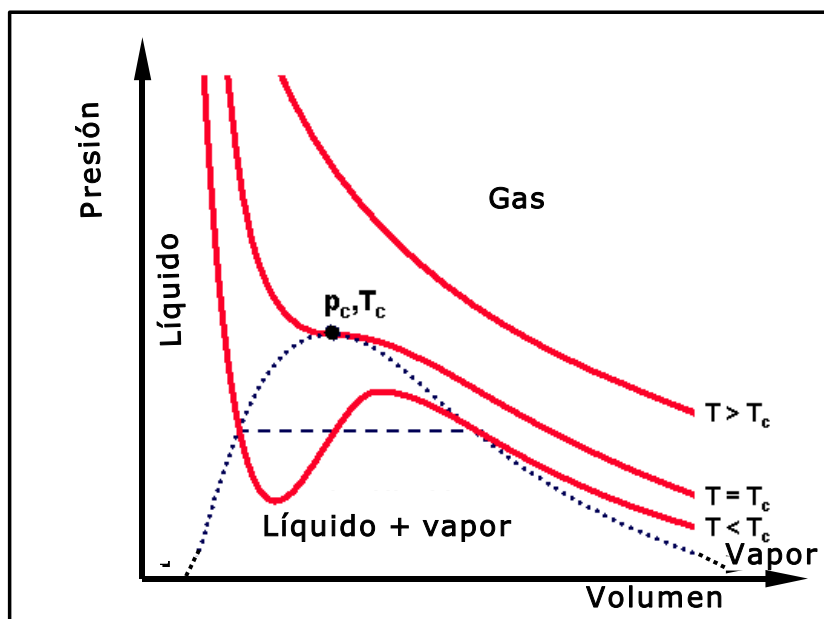


Figura 7 - 11. Isotermas de van der Waals

Por encima del punto crítico la ecuación representa bastante bien el comportamiento de un gas real. En cambio, en la zona de coexistencia de fases líquido-vapor (encerrada por la curva punteada del gráfico de la Figura 7 – 11) las isothermas, que deberían ser perfectamente horizontales, tienen una curvatura que no representa la realidad. Esta curvatura es típica de todas las ecuaciones cúbicas, pero resulta mas leve en otras. Por lo tanto la ecuación de Van der Waals no representa fielmente el comportamiento del estado líquido.

En el punto crítico la primera y la segunda derivada de la presión respecto del volumen molar son nulas y a partir de allí se puede demostrar que en ese punto

$$V_c^M = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (7-25)$$

A partir de la segunda y tercera ecuación de la (7 – 25) encontramos que

$$\frac{RT_c}{8} = p_c b$$

de donde

$$b = \frac{RT_c}{8 p_c} \quad \text{y} \quad a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad (7-26)$$

No conviene expresar a o b en función del volumen molar crítico debido a que las mediciones mas precisas de V_c^M tienen un error igual o mayor al 1%, muy superior a los errores de las otras constantes críticas

Si la presión el volumen molar y la temperatura de un gas se expresan en función de los respectivos valores críticos, es decir si se escribe

$$p = \pi p_c, \quad V^M = \phi V_c^M, \quad T = \theta T_c \quad (7-27)$$

y se introducen en la ecuación de van der Waals, resulta que para un mol de gas

$$\left(\pi p_c + \frac{a}{\phi^2 V_c^M{}^2} \right) (\phi V_c^M - b) = R \theta T_c \quad (7-28)$$

Reemplazando las magnitudes críticas por los valores de la (7 – 25) se tiene

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = 8\theta \quad (7-29)$$

que se conoce como *ecuación de estado reducida*. Su principal ventaja radica en que al no incluir los coeficientes a y b , se vuelve completamente general ya que no contiene ninguna referencia a ninguna sustancia específica. Esto significa que

Cantidades equimoleculares de gases diferentes que cumplan con la ecuación de van der Waals y que estén a la misma presión reducida y temperatura reducida ocupan el mismo volumen reducido.

Se dice entonces que ambos gases se encuentran en estados correspondientes y la ecuación (7 – 29) recibe el nombre de *ecuación de los estados correspondientes*.

En la Tabla de la Figura 7 – 12 se dan los valores de las constantes críticas de algunas sustancias recopiladas de International Critical Tables (1977) y de *The Properties of Gases and Liquids*. Reid R.C., Prausnitz, J.M. Poling, B. E. McGraw-Hill (1987)

Gas	T_c (K)	V_c (cm^3/mol)	p_c (atm)	z_c	ω	Gas	T_c (K)	V_c (cm^3/mol)	p_c (atm)	z_c	ω
He	5,2	60,0	2,26	0,301	-0,387	NH ₃	405,6	72,5	111,3	0,242	0,250
Ne	44,4	41,7	27,2	0,311	0,000	NO	180,0	58,0	64,0	0,250	0,607
Ar	150,8	74,9	48,1	0,291	-0,004	NO ₂	431,4	170,0	100,0	0,480	0,860
Kr	209,4	91,2	54,3	0,288	-0,002	H ₂ S	373,4	127,0	89,0	0,284	0,100
Xe	289,7	118,0	57,6	0,286	0,002	SO ₂	430,3	125,0	77,6	0,268	0,251
H ₂	33,2	68,0	12,8	0,305	-0,220	SO ₃	491,0	130,0	81,0	0,260	0,410
D ₂	38,4	60,3	16,4	0,314	-0,138	CH ₄	190,6	99,0	45,4	0,288	0,008
N ₂	126,0	89,5	33,5	0,290	0,040	C ₂ H ₆	305,4	148,0	48,2	0,285	0,098
O ₂	154,6	73,4	49,7	0,288	0,021	C ₃ H ₈	369,8	203,0	41,9	0,281	0,152
O ₃	261,0	88,9	55,0	0,288	0,215	n-C ₄ H ₁₀	425,2	255,0	37,5	0,274	0,193
F ₂	144,3	66,2	51,5	0,288	0,048	C ₂ H ₂	308,3	113,0	60,6	0,271	0,184
Cl ₂	417,1	124,0	76,1	0,275	0,073	C ₂ H ₄	282,4	129,0	49,7	0,276	0,085
Br ₂	584,0	127,0	102,0	0,270	0,132	C ₆ H ₆	561,6	259,0	48,3	0,271	0,212
I ₂	819,0	155,0	115,0	0,265	0,299	C ₆ H ₅ CH ₃	591,7	316,0	40,6	0,264	0,257
HF	461,0	69,0	64,0	0,220	0,372	CH ₃ OH	512,6	118,0	79,9	0,224	0,559
HCl	324,1	89,0	81,5	0,249	0,120	CH ₃ CH ₂ OH	516,2	167,0	63,0	0,248	0,635
HBr	363,2	100,0	84,4	0,283	0,063	CH ₃ CH ₂ O	461,0	154,0	55,0	0,220	0,303
HI	424,0	131,0	82,0	0,309	0,050	CH ₃ COCH ₃	508,0	209,0	46,4	0,232	0,309
H ₂ O	647,3	57,0	217,7	0,229	0,344	H ₃ CCl	416,3	139,0	65,9	0,268	0,156
D ₂ O	644,0	55,6	213,18	0,225	0,000	H ₂ CCl ₂	510,0	193,0	60,0	0,277	0,193
CO	133,6	90,0	35,5	0,295	0,049	HCCl ₃	536,4	229,0	54,0	0,293	0,216
CO ₂	304,2	94,0	72,8	0,274	0,225	HCCl ₄	556,4	276,0	45,0	0,272	0,194

Figura 7 – 12. Constantes críticas de algunas sustancias

Si se comparan las isotermas que surgen de representar las presiones en función de los volúmenes deducidas de la ecuación de van der Waals con las obtenidas experimentalmente por Thomas Andrews⁶⁸ en 1869, se encuentra una semejanza notable. En el gráfico de la Figura 7 – 13 se representan los valores reales para el isopentano. En la zona encerrada por la línea de trazo grueso coexisten en equilibrio las fases líquida y vapor. Los valores de la ecuación de van de Waals dan una curva sinuosa en esta zona (la línea sinuosa punteada). Esto correspondería con una transición continua de la fase gaseosa a la fase líquida, los valores reales son líneas rectas paralelas al eje de abscisas debido a que la transición es abrupta y discontinua. La línea punteada DWCZB no se corresponde con el comportamiento usual. Obsérvese que en C la pendiente de la curva es positiva (esto es anormal ya que un aumento de presión se correspondería con un aumento de volumen).

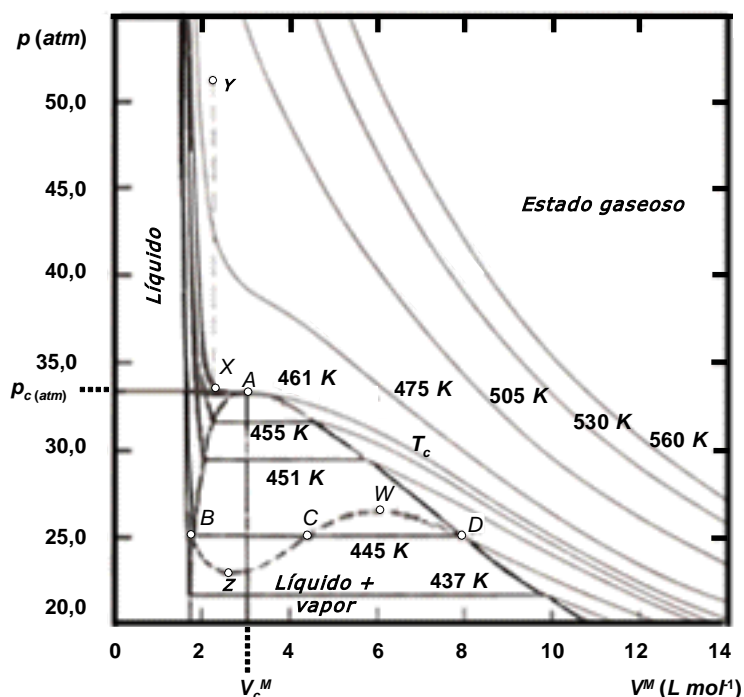


Figura 7 – 13. Isotermas para el isopentano.

La ecuación de Van der Waals se adapta bastante bien para gases en condiciones algo más alejadas de las normales que la ecuación del gas ideal. Su zona de validez es la de presiones alejadas de la crítica y funciona mejor para temperaturas tales que:

$$1 \leq \theta \leq 1,25$$

La ecuación de Van der Waals no se debe usar en el estado líquido. Tampoco es válida para sustancias gaseosas cuyas moléculas sean polares o estén asociadas.

⁶⁸ **Thomas Andrews** (1813 – 1885) Médico irlandés Fue Profesor de Química en Belfast. Sus experimentos con el CO₂ lo condujeron a establecer el concepto de temperatura crítica al encontrar que por encima de los 31,1 °C era imposible licuarlo por compresión.

7 – 10. Factor acéntrico

En el modelo clásico de los gases ideales, estos se comportan como esferas rígidas que al no interactuar hacen que sus choques sean perfectamente elásticos. En realidad, la mayoría de los gases tienen moléculas cuya simetría no es esférica, muchas de ellas son polares, lo que provoca que se atraigan cuando la distancia que las separa es relativamente pequeña. En 1955 Pitzer⁶⁹ propuso la utilización de un factor, llamado *factor acéntrico* que tome en cuenta tanto la falta de esa simetría en las moléculas de los gases reales como su carácter más o menos polar. El factor acéntrico es una medida del grado de desviación de la condición de fluido normal o simple. Se considera como fluidos normales a los compuestos por moléculas esféricas pequeñas sin momento dipolar, que cumplen mejor la ley del gas ideal. Se observó que los fluidos simples, tales como A, He, Kr, Xe, CH₄, etc. tienen a $\theta = 0,7$ una presión de vapor reducida que es casi exactamente 0,1. Se define entonces el factor acéntrico como:

$$\omega = -1 - \log_{10}(\pi)_{\theta=0,7} \quad (7 - 30)$$

donde $\pi = \frac{p}{p_c}$

El factor acéntrico vale cero para fluidos normales, y se aleja de cero a medida que aumenta la no idealidad del fluido en cuestión. Moléculas de simetría lineal o alto peso molecular o alto momento dipolar tienen valores muy alejados de cero, mientras que moléculas de simetría esférica apolares livianas tienen factor acéntrico cerca de cero.

7 – 11. Factor de compresibilidad

Para un gas ideal

$$\frac{pV^M}{RT} = 1$$

a cualquier presión y temperatura. Pero para los gases reales el cociente suele ser mayor o menor que la unidad. Esto se puede representar

$$\frac{pV^M}{RT} = z \quad (7 - 31)$$

⁶⁹ Pitzer, K. S., et al., J.A.C.S., 77: 3433 (1955).

z recibe el nombre de *factor de compresibilidad* y dado que, para cada gas, su valor depende de la presión y la temperatura, se requerirían innumerables diagramas en los que se representen los factores de compresibilidad en función de la presión a distintas temperaturas. Sin embargo, la ley de los estados correspondientes (7 – 29) permite desarrollar un diagrama de compresibilidad generalizado que, exceptuando a los gases fácilmente licuables, tiene buena concordancia con los datos experimentales.

Escribiendo la ecuación (7 – 31) en función de las magnitudes críticas se tiene el factor de compresibilidad crítico (z_c)

$$z_c = \frac{p_c V_c^M \pi \phi}{RT_c \theta} \quad (7 - 32)$$

Reemplazando en la ecuación (7 – 32) los valores dados en la (7 – 25), se encuentra que

$$\frac{p_c V_c^M}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (7 - 33)$$

En la Tabla de la Figura 7 – 12 se dan los valores del factor de compresibilidad crítico para algunas sustancias. Como puede observarse estos valores distan bastante del valor $3/8 = 0,375$ que resulta de la ecuación de van der Waals, lo que ratifica que la esta ecuación no debe aplicarse en las proximidades del punto crítico. Es por ello que se han propuesto una gran variedad de ecuaciones de estado que intentaron mejorar a la de van der Waals. Todas las ecuaciones propuestas que son cúbicas en V^M se clasifican como una familia que incluye las ecuaciones de Van der Waals, Clausius, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Dieterici, Gouq-Jen-Su, Berthelot y Peng-Robinson.

7 – 12. Curvas de compresibilidad generalizadas

Se comprueba experimentalmente que la dependencia del factor de compresibilidad con la presión reducida a una temperatura reducida dada es aproximadamente la misma para la gran mayoría de los gases. Exceptuando al hidrógeno, el helio y el neón, cuando estos gases se encuentran por debajo de los 50 K, la desviación promedio de la ley de los estados correspondientes es menor al 5%. En el gráfico de la Figura 7 – 14 se representan los factores de compresibilidad de varios gases en función de la presión reducida a distintas temperaturas reducidas.

En lo gráficos de las Figuras 7 – 14 y 7 – 15 se observan los tipos de curvas que resultan de representar el factor de compresibilidad en función de las presiones reducidas, bajas, medias y altas a distintas temperaturas. Estas curvas se llaman curvas de compresibilidad generalizadas y son de utilidad para estimar, con bastante buena aproximación, volúmenes molares de la mayoría de los gases en condiciones alejadas de la idealidad si se conocen las respectivas presiones y temperaturas.

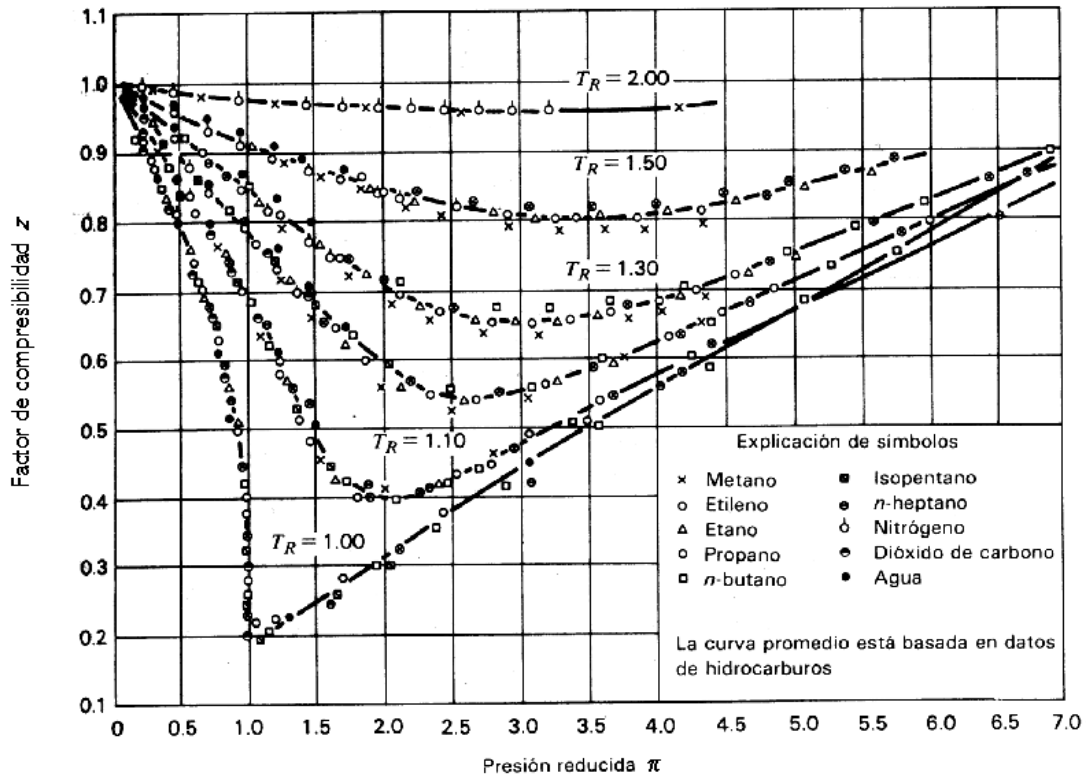


Figura 7 – 14. Curvas de compresibilidad para un grupo de diez gases a presiones reducidas bajas y moderadas. Tomado de Gour-Jen Su. Modified Law of Corresponding States. Ind. Eng. Chem (Int. Ed) 38:803 (1946)

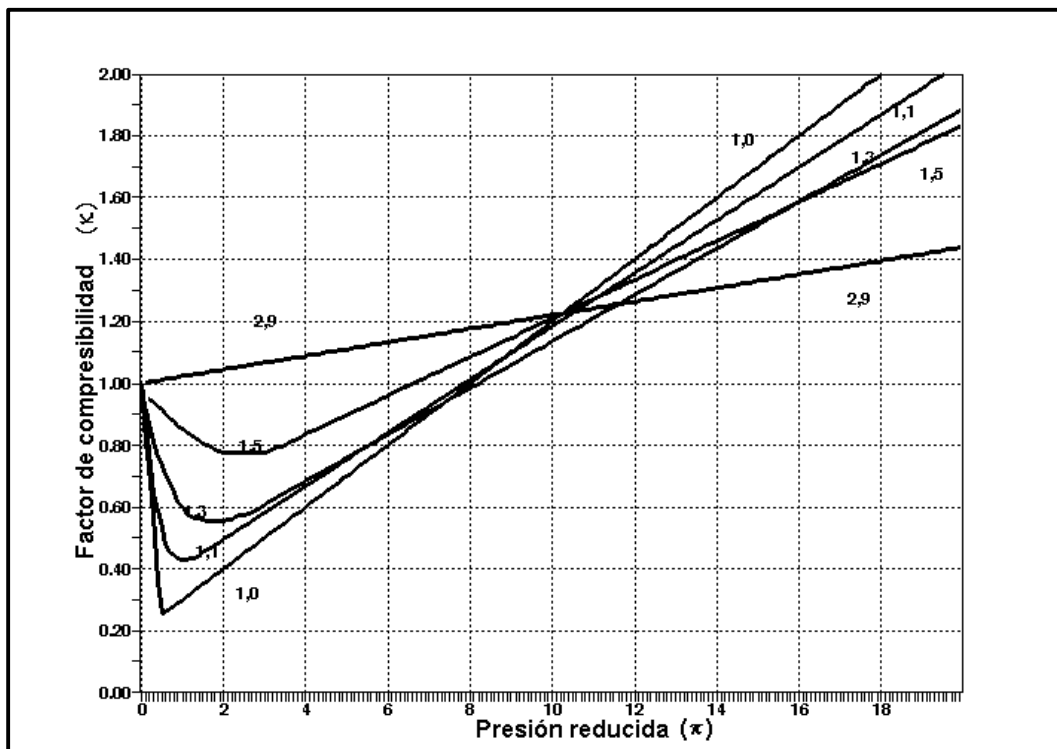


Figura 7 – 15. Curvas de compresibilidad generalizadas

Ejemplo 7.2.

Se tiene un mol de nitrógeno a 185 atm y -109 °C y se desea calcular su volumen en esas condiciones sabiendo que la presión crítica es 33,5 atm y la temperatura crítica es 126 K.

Solución:

La presión reducida es

$$\pi = \frac{185}{33,5} = 5,52$$

y la temperatura reducida es

$$\theta = \frac{164}{126} = 1,30$$

Del gráfico de la Figura 7 – 14 se encuentra que el factor de compresibilidad es de aproximadamente 0,79. Por lo tanto, el volumen que resulta de este valor de z es

$$\begin{aligned} V^M &= z \frac{RT}{P} \\ &= 0,79 \times \frac{0,0820 \times 164}{185} = 0,0574 \frac{\text{litro}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

(El valor experimental es 0,0571 litro mol⁻¹)

7 – 13. Ecuaciones cúbicas en V^M

Entre las primeras ecuaciones cúbicas en V^M se encuentra la de Berthelot⁷⁰. Esta ecuación fue un intento para superar las limitaciones de la ecuación de van der Waals de la cual deriva, tomando en cuenta la influencia de la temperatura en el segundo término. Básicamente es casi igual a la ecuación de Van der Waals, con la diferencia del término de atracción, que incluye T en el denominador. La ecuación así modificada es:

⁷⁰ **P.A. Daniel Berthelot** (1865- 1927). Físico francés, Profesor de la Sorbona. Se destacó en el estudio de las propiedades termodinámicas de los gases.

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{TV^{M^2}} \quad (7-34)$$

Los coeficientes a y b se pueden evaluar de manera similar a la que hemos visto para la ecuación de van der Waals obteniéndose las siguientes expresiones:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (7-35)$$

Haciendo un análisis similar al que hiciéramos en la ecuación de Van der Waals con referencia al coeficiente de compresibilidad crítico encontramos:

$$V_c^M = 3b$$

y como

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

Resulta

$$Z_c = \frac{p_c V_c^M}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375$$

El hecho de que el valor de z_c para la ecuación de Berthelot sea el mismo calculado para la ecuación de Van der Waals permite inducir que su exactitud no es muy diferente. En efecto, la validez y precisión de esta ecuación son similares a los de la ecuación de Van der Waals. En condiciones moderadas la ecuación de Berthelot representa bastante bien las propiedades p - V - T de gases poco polares y no asociados.

La ecuación de Redlich - Kwong⁷¹ es otra modificación de las ecuaciones de Van der Waals y de Berthelot y fue publicada en 1949. En su trabajo, Otto Redlich y Joseph N. S. Kwong propusieron modificar el término de atracción. Este término también incluye a la temperatura, pero en vez de estar elevada a la potencia 1 como en la ecuación de Berthelot, esta aparece como raíz cuadrada. Además en el término de atracción se suma el covolumen. La forma que resulta es la siguiente:

$$\left(p + \frac{a}{(V^M + b)V^M T^{1/2}} \right) (V^M - b) = RT \quad (7-36)$$

Como vemos, se trata de una ecuación cúbica en V . El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de las siguientes relaciones, basadas en el mismo razonamiento que se empleara en el caso de la ecuación de Van der Waals:

⁷¹ Redlich, O. Kwong, J.N.S. *The Thermodynamics of solutions V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous solutions.* Chem. Rev. **44** 233 – 244 (1949)

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c} \quad b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (7 - 37)$$

En la ecuación de Redlich-Kwong es costumbre usar una forma abreviada como sigue. Despejando p de la ecuación (7 - 35), multiplicando por $V^M/(R.T)$ y reordenando se obtiene:

$$\frac{pV^M}{RT} = z = \frac{V^M}{V^M - b} - \frac{a}{(V^M + b)RT^{3/2}}$$

que podemos escribir como

$$z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V^M}} - \frac{a}{bRT^{3/2}} \frac{b}{V^M} \frac{1}{\left(1 + \frac{b}{V^M}\right)}$$

haciendo

$$\frac{b}{V^M} = h \quad \text{y} \quad \frac{a}{bRT^{3/2}} = \frac{A^2}{B} \quad \text{donde} \quad A^2 = \frac{a}{R^2 T^{5/2}} \quad \text{y} \quad B = \frac{b}{RT}$$

$$z = \frac{1}{1 - h} - \frac{A^2}{B} \left(\frac{h}{1 + h} \right) \quad (7 - 38)$$

Introduciendo el valor de b de la (7 - 37) en la definición de B se obtiene:

$$B = \frac{0,08664 T_c}{T p_c} = \frac{0,08664}{\theta p_c} = \frac{0,08664 \pi}{\theta p}$$

De igual modo, reemplazando a y b en A^2/B se obtiene:

$$\frac{A^2}{B} = \frac{0,42748 T_c^{3/2}}{0,08664 T^{3/2}} = \frac{4,934}{\theta^{3/2}}$$

De este modo, la expresión abreviada se puede escribir:

$$z = \frac{1}{1 - h} - \frac{4,934}{\theta^{3/2}} \left(\frac{h}{1 + h} \right) \quad (7 - 39)$$

La ecuación de Redlich-Kwong describe mejor las propiedades de los gases reales que la de Van der Waals pero su exactitud deja algo que desear, ya que el valor de coeficiente de compresibilidad crítico que suministra es:

$$z_c = \frac{p_c V_c^M}{RT_c} = \frac{1}{3} = 0,333 \quad (7-40)$$

Como la mayor parte de los valores experimentales de z_c están comprendidos entre 0,21 y 0,30, este valor resulta algo excesivo aunque no totalmente disparatado. Concluimos que la ecuación Redlich-Kwong representa sólo aproximadamente el comportamiento de gases reales en el estado crítico. En realidad, su comportamiento es excelente para gases no polares en las zonas subcrítica, crítica e hipercrítica. La ecuación de Redlich-Kwong es válida para todos los gases en condiciones alejadas de las normales. Es también válida para un rango de presiones muy amplio. Ha sido aplicada con éxito a gases y líquidos, aunque los volúmenes calculados de líquido saturado no son demasiado exactos. Es moderadamente eficaz en la predicción de propiedades de mezclas. En cambio, no da resultados satisfactorios para sustancias con alto momento dipolar o cuyas moléculas estén asociadas. Desde el punto de vista histórico, se puede decir que esta ecuación es uno de los últimos intentos de desarrollar una ecuación cúbica basada en solo dos de los parámetros p , V^M y T . Todos los intentos subsiguientes estuvieron basados en el enfoque de tres parámetros, empleando ω como tercer parámetro, siguiendo recomendaciones de Pitzer y colaboradores.

En 1972 Soave⁷² introdujo una modificación en la ecuación (7-34) al reemplazar a en el término de atracción por una función dependiente de T y ω . Por lo tanto, si bien la ecuación de Soave-Redlich-Kwong tiene estructura similar a la ecuación de Redlich-Kwong, en esta ecuación está implícito un tercer parámetro para el cálculo de a .

$$\left(p + \frac{a(T)}{(V^M + b)V^M} \right) (V^M - b) = RT \quad (7-41)$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de las siguientes relaciones, basadas en el mismo razonamiento que se empleara en el caso de la ecuación de Van der Waals:

$$a(T) = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha_\theta \quad b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (7-42)$$

α_θ es una función de la temperatura reducida (θ) dada por

$$\alpha_\theta = \left[1 + m(1 - \sqrt{\theta}) \right]^2 \quad (7-43)$$

y m es función del factor acéntrico ω

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (7-44)$$

⁷² Soave, G. *Direct Calculation of Pure-component vapour pressures through cubic equations of State. Fluid Phase Equilibria* Amsterdam. **31** (2) 203 – 207 (1986)

El valor de z_c que suministra la ecuación de Soave-Redlich-Kwong es igual al que proporciona la ecuación de Redlich-Kwong: 0,333. No obstante, para la mayoría de los gases, es aplicable en un intervalo más amplio de presiones, exceptuando la crítica. También se ha aplicado al estado líquido aunque la estimación de las densidades de los líquidos suelen dar errores bastante importantes.

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong es moderadamente eficaz en la estimación de propiedades de mezclas pero sus predicciones se alejan de los valores experimentales para sustancias polares o cuyas moléculas gaseosas están asociadas.

Fue la primera ecuación cúbica que empleó el enfoque de tres parámetros basado en T_c , p_c y ω .

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong fue modificada por diversos investigadores —Peneloux, Rauzy y Freze⁷³ (1982), Chou y Prausnitz⁷⁴ (1989), Ji y Lempe⁷⁵ (1997), entre otros — Las diferencias entre las distintas modificaciones estriban en el la forma que adquiere la función α_0 según que la temperatura reducida sea mayor o menor que la unidad.

La ecuación de Peng-Robinson,⁷⁶ propuesta en 1977, constituye un intento de mejorar la calidad predictiva de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, especialmente en la exactitud de los cálculos de equilibrio líquido-vapor. El enfoque de Peng y Robinson consiste en escribir el término atractivo de la ecuación de Van der Waals de la siguiente manera:

$$\left(p + \frac{a(T)}{V^M - 2bV^M - b^2} \right) (V^M - b) = RT \quad (7-45)$$

donde $a(T)$ es una función de la temperatura crítica θ y del factor acéntrico ω :

$$a(T) = a(T_c) \times a(\theta, \omega) \quad (7-46)$$

La función $a(\theta, \omega)$ es similar a la de Soave – Redlich – Kwong

$$a(\theta, \omega) = \left[1 + \kappa(1 - \sqrt{\theta}) \right]^2 \quad (7-47)$$

con

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (7-48)$$

⁷³ Peneloux A., Rauzy, E., Freze, R. A Consistent Correction for Redlich – Kwong – Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria* 8 7 (1982)

⁷⁴ Chou, G. F., Prausnitz, J. M. A Phenomenological Correction to an Equations of State for the Critical Region. *AIChEJ* 35 (9) 1487 (1989)

⁷⁵ Ji, W.R., Lempe, D.A. Density Improvement of the SRK equation of state *Fluid Phase Equilibria* 130 49 (1997)

⁷⁶ Peng, D. Y., Robinson, D. B. A new Two-constant Equation of State *Industrial and Engineer Chemistry Fundamentals* 15 (I) 59 (1976)

Los valores de $a(T_c)$ y b en función de las magnitudes críticas son:

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad \text{y} \quad b = 0,0778 \frac{RT_c}{p_c} \quad (7-49)$$

El valor de z_c que suministra la ecuación de Peng-Robinson es: $z_c = 0,30738$

Considerando que el rango de valores habituales es de 0,21 a 0,30, este valor no está muy alejado de la realidad. El éxito principal de Peng y Robinson es haber diseñado una ecuación cúbica capaz de describir con precisión el estado líquido. En fase gaseosa su comportamiento es muy similar al de otras ecuaciones cúbicas, con una exactitud algo mayor debido a la influencia del tercer parámetro.

La ecuación de Peng-Robinson es aplicable para todos los gases en condiciones alejadas de la idealidad y para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido aplicada con éxito también a líquidos, y es eficaz en la predicción de propiedades de mezclas, pero las mismas difieren de los resultados experimentales cuando se trata de sustancias polares o de gases cuyas moléculas están asociadas.

La ecuación de Peng-Robinson ha sido modificada por muchos investigadores — Peneloux, Rauzy y Freze (1982), Mathias⁷⁷(1983), Stryjek y Vera⁷⁸ (1986), Melhem, Saini y Goodwin⁷⁹ (1989), Chou y Prausnitz (1989), Thorwart y Daubert (1993) a fin de adecuarla más a los casos de moléculas polares a presiones próximas a la crítica o para obtener valores de z_c más próximos a los reales.

La ecuación de Beattie - Bridgeman^{80 81} es otra corrección a la de van der Waals que representa con una mejor precisión el comportamiento de los gases reales, pero tiene el inconveniente de presentar 5 parámetros modificables. Estos parámetros son el resultado de observaciones reales lo que le confiere a la ecuación un carácter teórico sólo parcial

$$p = \frac{RT(1-\epsilon)}{V^{M^2}} (V^M + B) - \frac{A}{V^{M^2}} \quad (7-50)$$

donde

⁷⁷ Mathias, P. M. *A versatile Phase Equilibrium Equation of State* *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **22** 385 (1976)

⁷⁸ Stryjek, R, Vera, J. H. *PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapour – Liquid Equilibria Calculations.* *Can. J. Chem. Eng.* **64** 820 (1986b)

⁷⁹ Melhem, G.A., Saini, R, Goodwin, B.M. *A Modified Peng-Robinson Equation of State* *Fluid Phase Equilibria* **47** 189 (1989)

⁸⁰ Beattie, J.A. – Bridgeman, O.C. *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1665 (1927); **50**, 3133, 3131 (1928).

⁸¹ Beattie, J.A. – Bridgeman, O.C. *Proc. Am. Ac. Arts. Sci.* **63** 229 (1928)

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V^M} \right); \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V^M} \right); \quad \varepsilon = \frac{c}{V^M T^3} \quad (7-51)$$

A_0 , B_0 , a , b y c son constantes arbitrarias características para cada gas en un intervalo dado, lo que permite una aproximación tal que las diferencias entre los valores calculados y los experimentales, excepto en el punto crítico, son menores que el 0.5%. Sin embargo, los cálculos de volúmenes son tan engorrosos que desalientan su uso.

Ejemplo 7.6.

Las ecuaciones cúbicas de estado son expresiones en las que la presión es una función del volumen molar al cubo. Su forma general es:

$$p = \frac{RT(V^{M^2} + aV^M + b)}{V^{M^3} + cV^{M^2} + dV^M + e}$$

Esta ecuación puede ser transformada en:

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{\mathfrak{A}(V^M - \eta)}{(V^M - b)(V^{M^2} + \delta V^M + \varepsilon)}$$

Complete la siguiente tabla:

Ecuación de estado	\mathfrak{A}	b	η	δ	ε
van der Waals					
Redlich-Kwong					
Soave-Redlich-Kwong					
Peng-Robinson					

Solución:

Ecuación de van der Waals

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}}$$

Comparando con la ecuación cúbica general $\mathfrak{A}=a$, $\eta = b$ y $\delta = \varepsilon = 0$

La ecuación de Redlich-Kwong es:

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{T^{1/2}V^M(V^M - b)}$$

Comparando con la ecuación cúbica general encontramos $\mathfrak{A} = a/T^{1/2}$, $\eta = b$, $\delta = b$ y $\varepsilon = 0$

La ecuación de Soave

$$\left(p + \frac{a(T)}{(V^M + b)V^M} \right) (V^M - b) = RT$$

puede escribirse

$$p = \frac{RT}{(V^M - b)} - \frac{a(T)}{(V^M + b)V^M}$$

En este caso,

$$\mathfrak{A} = a(T) \quad \eta = b, \quad \delta = b \quad \text{y} \quad \varepsilon = 0$$

A partir de las ecuaciones (7-42), (7-43) y (7-44)

$$a(T) = 0,42748 \frac{RT_c^2}{p_c} \left[1 + (1 - \sqrt{\theta}) (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \right]^2$$

La ecuación de Peng-Robinson

$$\left(p + \frac{a(T)}{V^{M^2} - 2bV^M - b^2} \right) (V^M - b) = RT$$

puede escribirse

$$p = \frac{RT}{(V^M - b)} - \frac{a(T)}{V^{M^2} - 2bV^M - b^2}$$

De aquí encontramos que

$$\mathfrak{A} = a(T) \quad \eta = b, \quad \delta = 2b \quad \text{y} \quad \varepsilon = -b^2$$

De las ecuaciones (7-46), (7-47) y (7-48)

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \left[1 + (1 - \sqrt{\theta}) (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \right]^2$$

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin^{82 83} (1940) es una de las últimas que surgieron de la idea de que cuanto mayor cantidad de constantes tuviese el modelo mayor capacidad tendría de representar el comportamiento de gases y líquidos. Esta ecuación tiene ocho constantes; el volumen aparece elevado a la sexta potencia y la temperatura al cubo. Incluye además función exponencial, de modo que tiene un grado de complejidad considerable. A cambio de esto, proporciona una exactitud bastante satisfactoria en la mayoría de los casos, en particular para hidrocarburos.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin específica tiene la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{V^M} \left(B_0 RT + A_0 \frac{C_0}{T^2} + \frac{1}{V^{M^2}} + \frac{bRT}{V^M} + \frac{a}{V^{M^6}} + \frac{c(1 + \gamma/V^{M^2})}{V^{M^3} T^2} \right) e^{\gamma/V^{M^2}} \quad (7 - 52)$$

Los coeficientes específicos se han tabulado para una gran cantidad de sustancias.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin, si bien fue desarrollada inicialmente para hidrocarburos, es válida para todos los gases en condiciones alejadas de las ambientales. Es válida para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido aplicada con éxito a gases y líquidos puros y se usa en la predicción de propiedades de mezclas de gases y líquidos.

El éxito obtenido con esta ecuación ha generado una gran cantidad de modificaciones, tales como la generalización de Lee-Kesler. Esta forma es válida para $\theta > 0.83$.

La ecuación de Lee-Kesler⁸⁴ es aplicable a todos los gases en condiciones alejadas de las ambientales. Puede utilizarse para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido empleada con éxito tanto a gases puros como a mezclas. Es eficaz en la predicción de propiedades de líquidos. Es una ecuación generalizada, de compleja estructura que se basa sobre la relación entre dos fluidos de referencia. Uno de ellos es un fluido "normal", en el sentido que para ese fluido el factor acéntrico ω es 0. El otro fluido es el *n*-octano. El factor acéntrico del *n*-octano es 0,3978.

Estos fluidos fueron elegidos, simplemente, como base de la correlación, pero se pueden tomar otros dos fluidos cualesquiera. Toda la correlación se basa en la siguiente hipótesis: se supone que el factor de compresibilidad es una función lineal de ω , el factor acéntrico. Es decir, se supone que existe una relación del tipo $z = z(\omega)$ de forma lineal:

⁸² **Benedict, M, Webb, G.B., Rubin, L.C.** *An Empirical Equation for Thermodynamics Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures I.* *J. Chem Physics* **8** 334 (1940)

⁸³ **Benedict, M, Webb, G.B., Rubin, L.C.** *An Empirical Equation for Thermodynamics Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures II.* *J. Chem Physics* **10** 747 (1942)

⁸⁴ **Lee, B.I. Kesler, M. G.** *A Generalized Thermodynamic Correlation based on Three-parameter Corresponding States.* *American Institute of Chemical Engineering Journal* **21** 510 – 527 (1975)

$$z = z(\omega_1) + [z(\omega_2) - z(\omega_1)] \left(\frac{\omega - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} \right) \quad (7-53)$$

Sobre la base de esta ecuación y, teniendo en cuenta que $\omega_1 = 0$ y $\omega_2 = 0,3978$, se pueden calcular los coeficientes de compresibilidad a partir de la siguiente ecuación.

$$z = z(\omega_1) + [z(R) - z(0)] \left(\frac{\omega}{\omega(R)} \right) \quad (7-54)$$

donde: $\omega(R) = 0,3978$.

Cada coeficiente z se puede obtener de la ecuación:

$$z = 1 + \frac{B}{\phi} + \frac{C}{\phi^2} + \frac{D}{\phi^5} + \frac{c_4}{\theta \phi^2} (\beta + \gamma / \phi^2) e^{-\gamma / \phi^2} \quad (7-55)$$

B , C y D son funciones de la temperatura reducida dadas por

$$\begin{aligned} B &= b_1 - \frac{b_2}{\theta} - \frac{b_3}{\theta^2} - \frac{b_4}{\theta^3} \\ C &= c_1 - \frac{c_2}{\theta} + \frac{c_3}{\theta^3} \\ D &= d_1 - \frac{d_2}{\theta} \end{aligned} \quad (7-56)$$

Los valores de las constantes se pueden obtener de la siguiente tabla

Constante	Fluido simple	Fluido de referencia
b_1	0,1181193	0,20226579
b_2	0,265728	0,331511
b_3	0,154790	0,027655
b_4	0,030323	0,203488
c_1	0,0236744	0,0313385
c_2	0,0186984	0,0503618
c_3	0,0	0,016901
c_4	0,042724	0,041577
$d_1 \times 10^4$	0,155488	0,48736
$d_2 \times 10^4$	0,623689	0,074033
β	0,655392	1,226
γ	0,060167	0,03754

Para poder aplicar estas ecuaciones se recurre a lo siguiente:

A partir de los valores críticos se calculan los valores de π y θ

Se resuelve la ecuación (7 – 56) por algún método numérico. Para ello se usan primero los valores de las constantes del fluido simple. Una vez obtenido $\phi(0)$ se calcula $z(0) = \pi \phi / R \theta$. Se vuelve a resolver numéricamente la (7 – 56) para obtener $\phi(R)$; se calcula $z(R) = \pi \phi(R) / R \theta$. Entonces se puede calcular z mediante la ecuación (7 – 54).

7 – 14. Las ecuaciones viriales

Las ecuaciones viriales son desarrollos en serie de potencias. Se puede describir z como un desarrollo en serie de potencias de V^M o lo que es lo mismo, de la densidad.

La primera de ellas fue propuesta a principios del siglo XX por Heike Kammerling Onnes⁸⁵. Su expresión es

$$\frac{pV^M}{RT} = z = 1 + \frac{B}{V^M} + \frac{C}{V^{M^2}} + \frac{D}{V^{M^3}} + \dots \quad (7 - 57)$$

donde los coeficientes B, C, D, \dots , se denominan segundo, tercer, cuarto, ... , coeficientes viriales y son funciones de la temperatura. Estos coeficientes se obtienen sobre la base de mediciones experimentales de presión, volumen molar y temperaturas de gases reales. Utilizando un número suficiente de coeficientes puede lograrse que los valores calculados a partir de la (7 – 57) concuerden tanto como se desee con los resultados experimentales.

La ecuación del virial (7 – 57) también se puede expresar en función de las presiones como

$$z = 1 + B' p + C' p^2 + D' p^3 + \dots \quad (7 - 58)$$

Se puede demostrar que

$$B' = \frac{B}{RT} \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^2}{(RT)^3} \quad (7 - 59)$$

Por lo general la forma (7 – 57) se considera superior a la (7 – 58) debido a que la ecuación truncada de tres términos representa mejor los datos experimentales.

⁸⁵ **Heike Kammerling Onnes** (1853 – 1926) Físico holandés. Fundó el Instituto Criogénico de Leyden. Fue el primero en licuar el helio en 1908, abriendo el camino para estudiar el comportamiento de los materiales en las proximidades del cero absoluto alcanzando temperaturas de 0,8 K. En 1911 descubrió el fenómeno de superconductividad a bajas temperaturas. Premio Nobel de Física en 1912.

La ecuación del virial surgió como una ecuación puramente empírica, pero con posterioridad la Termodinámica Estadística desarrolló métodos teóricos para calcular los coeficientes viriales sobre la base de las interacciones moleculares.

Ejemplo N° 7.7.

Aplicando la ecuación del virial, calcular el valor de la derivada del coeficiente de compresibilidad de un gas respecto a la inversa del volumen molar a temperatura constante cuando la presión tiende a cero. Comparar con el que resulta del comportamiento ideal

Solución:

Siendo

$$z = 1 + \frac{B}{V^M} + \frac{C}{V^{M^2}} + \frac{D}{V^{M^3}} + \dots$$

resulta

$$\frac{\partial z}{\partial (1/V^M)_T} = B - \frac{2C}{V^{M^3}} - \frac{3D}{V^{M^4}} - \dots$$

Cuando $p \rightarrow 0$ $V^M \rightarrow \infty$ En consecuencia

$$\frac{\partial z}{\partial (1/V^M)_{T,p \rightarrow 0}} = B$$

En cambio, para un gas ideal, $z = 1 = \text{cte}$ y

$$\frac{\partial z}{\partial (1/V^M)_{T,p \rightarrow 0}} = 0$$

Como B no es necesariamente igual a cero, la comparación nos muestra que algunas funciones derivadas del factor de compresibilidad, calculadas a partir de la ecuación del virial no coinciden con las correspondientes a la ecuación del gas ideal.

7 – 15. La temperatura de Boyle

Si derivamos el coeficiente de compresibilidad de un gas ideal con respecto de la temperatura, el valor será cero, ya que el coeficiente de compresibilidad del gas ideal es constante e igual a 1. Si, en cambio, efectuamos la misma operación empleando la ecuación del virial en función de las presiones encontramos que, cuando la presión tiende a cero

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = B' + 2pC' + \dots$$

y

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_{T,p \rightarrow 0} = B'$$

Como B' no es necesariamente cero, la pendiente de la curva representativa de z en función de p no es necesariamente cero cuando $p \rightarrow 0$. Dado que los coeficientes viriales dependen de la temperatura, debe haber una temperatura para la cual no sólo $z = 1$ cuando $p \rightarrow 0$ sino que la pendiente de la curva representativa de z en función de p también sea cero. Esa temperatura se llama *temperatura de Boyle*, T_B . A la temperatura de Boyle las propiedades del gas real a $p \rightarrow 0$ coinciden con la del gas ideal en las mismas condiciones. A partir de la ecuación anterior concluimos que a la temperatura de Boyle, $B' = 0$

A la temperatura de Boyle la ecuación del virial puede escribirse $pV^M \approx RT_B$ y es válida para un rango de presiones más amplio que a otras temperaturas, debido a que de los términos que siguen a 1 en la ecuación del virial el primero, B/V^M , es cero y en los siguientes el volumen molar es tan grande que los mismos son despreciables. En la tabla de la Figura 7 – 16., se dan las temperaturas de Boyle de algunos gases

Gas	T_B (K)	Gas	T_B (K)
He	23,8	CH ₄	506
H ₂	116,4	CO ₂	600
N ₂	332	C ₂ H ₄	624
Ar	410	NH ₃	995

Figura 7 – 16. Temperaturas de Boyle de algunos gases.

Referencias bibliográficas

Daubert, T.E., Danner, R.P., Sibel, H.M., Stebbins, C.C., (1997): *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Taylor&Francis, Washington, D.C.

Reid, R. C, Praustniz, J. M., Sherwood, T., (1977): *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., (1987): *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition, McGraw-Hill, New York.

Tabor, D., (1979): *Gases, Liquids and Solids*. Cambridge University Press. Cambridge.

Walton, A. J., (1983): *Three phases of matter*, Oxford University Press, New York.

Zemansky, M. W. - Dittman R.H., (1996): *Heat and Thermodynamics*, 7th. Edition, McGraw Hill College Division. N.Y.

Cuestionario

- 7 – 1 ¿Cuáles son las variables que definen el estado de un sistema gaseoso?
- 7 – 2 ¿La presión es una magnitud escalar o vectorial? ¿Cómo se obtiene su valor?
- 7 – 3 ¿Cual es la unidad de presión en el Sistema Internacional?
- 7 – 4 ¿Cómo se define la atmósfera standard?
- 7 – 5 ¿A que se llama recipiente adiabático?
- 7 – 6 ¿A que se llama termostato?
- 7 – 7 ¿Cuándo se dice que dos cuerpos tienen estados térmicos equivalentes?
- 7 – 8 ¿A qué se llama intervalo térmico?
- 7 – 9 ¿Es la temperatura una magnitud? Justifique su respuesta.
- 7 – 10 Enuncie la ley de Boyle – Mariotte
- 7 – 11 ¿En qué condiciones un gas real se comporta como ideal?
- 7 – 12 ¿Qué mide el coeficiente de dilatación térmica?
- 7 – 13 ¿Sería factible enfriar un gas ideal a temperaturas inferiores a 0 K? Justifique su respuesta.
- 7 – 14 ¿Qué relación existe entre el volumen de una masa gaseosa ideal y la temperatura absoluta en transformaciones isobáricas?
- 7 – 15 ¿Qué relación existe entre las variables de estado de una masa gaseosa ideal? ¿Cuál es su ecuación de estado?
- 7 – 16 Exprese la ecuación de van der Waals para n moles.

La probabilidad de que una operación realizada con una calculadora de bolsillo esté mal es directamente proporcional al tamaño de la calculadora, al número de teclas y a la distancia a la que se encuentre su dueño.

Ejercicios y problemas

7 – 1 Se aplica una fuerza de 150 N en forma perpendicular a una superficie de 7,5 m². Calcular la presión que se ejerce sobre esa superficie.

7 – 2 Según un informe meteorológico, la presión atmosférica anual media de Mar del Plata es 1015,24 hPa. Sobre esta base ¿La presión atmosférica en Mar del Plata es en promedio alta o baja?

7 – 3 Un globo que contiene 0,4 g de helio a 300 K y 1 atm se expande por acción del calor hasta que su volumen aumenta un 10% cuando la temperatura alcanza los 77 °C. Calcular que presión ejerce el helio en este estado suponiendo comportamiento ideal.

7 – 4 La presión que ejerce el aire en la cámara de un neumático de automóvil se suele expresar en libras/pulgada². A cuántas atm equivalen 28 libras / pulgada².

7 – 5 Se tiene una masa gaseosa a 200 hPa y 150 °C y se la comprime isotérmicamente. ¿Qué presión deberá ejercerse para que el volumen se reduzca a 1/3 del original?

7 – 6 El coeficiente de dilatación térmica del etano entre 0 y 100 °C es 0,00377 °C⁻¹. Calcule qué volumen ocupará una masa de etano a 100 °C y 1 atm sabiendo que a 0°C y 1 atm ocupa un volumen de 100 cm³.

7 – 7 En un recipiente metálico de 10 litros de capacidad se tienen 4,6 g de dióxido de nitrógeno a 200 °C ejerciendo una presión de 393 hPa. ¿Qué presión ejercerá esa masa si se calienta el recipiente hasta que su temperatura interior alcance los 300 °C? Suponer despreciable la dilatación del recipiente debida a la variación de la temperatura. El coeficiente de tensión a volumen constante del dióxido de nitrógeno entre 200 °C y 300 °C es 0,003665 °C⁻¹.

7 – 8 La presión que ejerce el dióxido de carbono a 25 °C en un cierto extintor automático es de 2 atm. El dispositivo tiene una membrana que, cuando la temperatura alcanza los 55 °C, se rompe por efecto de la presión del gas dejando escapar el mismo. Suponiendo que el dióxido de carbono se comporta como ideal y despreciando la dilatación del recipiente por efecto de la variación de temperatura, calcule la presión máxima que puede soportar dicha membrana.

- 7 – 9** Luego de utilizado, un aerosol de hojalata de 440 cm^3 que contenía un producto cosmético sigue conteniendo aún aire y productos gaseosos residuales. La presión que ejerce el contenido residual es aproximadamente la ambiental. Sea esta de 1 atm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Sabiendo que la “costura” que suelda el envase resiste como máximo una presión de 20.000 kgr/m^2 , calcular a que temperatura el aerosol estalla por la presión ejercida por los gases residuales. Suponer comportamiento ideal y despreciable la dilatación del recipiente.
- 7 – 10** En condiciones normales de presión y temperatura $3,20\text{g}$ de oxígeno ocupan un volumen de $2,2416$ litros. Suponiendo comportamiento ideal ¿Qué volumen ocupará esa masa a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ y a 300 hPa ? ¿Cuál será la densidad del oxígeno en esas condiciones?
- 7 – 11** Calcular la presión que ejerce un mol de dióxido de carbono a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ cuando, ocupando un volumen 2 litros, cumple con la ecuación de van der Waals. ($a = 3,592 \text{ k}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 0,04267 \text{ L. mol}^{-1}$)
- 7 – 12** La temperatura y la presión críticas del argón son $-122,44 \text{ }^\circ\text{C}$ y $48,00 \text{ atm}$. (1) Calcular las constantes a y b de van der Waals (2) calcular la densidad crítica.
- 7 – 13** Las constantes críticas del diclorodifluorometano son $111,5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $39,6 \text{ atm}$. La densidad crítica es $0,555 \text{ g/ml}$. suponiendo que este gas cumple con la ecuación de van der Waals estimar qué presión ejercen $3,0$ moles cuando ocupan un volumen de $10,0$ litros a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 7 – 14** Calcular los valores de a , b y R en función de las constantes críticas para un gas que cumpla con la ecuación de Berthelot y deducir la ecuación de estado reducida.

VIII. El trabajo de entender el concepto de trabajo.

8 – 1. Trabajo

En el curso de Mecánica, al estudiar el movimiento de un punto material en un cierto campo de fuerzas, el lector ya se ha familiarizado con el término trabajo mecánico.

Si solicitado por una fuerza F un punto material recorre un trayecto infinitamente pequeño ds , la magnitud

$$\delta W = F ds \cos \theta \quad (8 - 1)$$

donde θ es el ángulo que forman los vectores F y ds , se denomina trabajo mecánico de la fuerza F a lo largo del desplazamiento ds . Para una trayectoria finita entre dos puntos S_A y S_B el trabajo (W) realizado por la fuerza viene dado por

$$W = \int_{S_A}^{S_B} F \cos \theta ds \quad (8 - 2)$$

y en el caso en que la fuerza F es constante,

$$W = F (S_B - S_A) \cos \theta \quad (8 - 3)$$

En particular, si esa fuerza constante se ejerce en la dirección del desplazamiento, $\cos \theta = 1$ y

$$W = F (S_B - S_A) \quad (8 - 4)$$

Debemos recordar que, aunque la fuerza y el desplazamiento son magnitudes vectoriales, el trabajo es una magnitud escalar.

Una propiedad importante de los campos de fuerzas estacionarios, como el gravitatorio, es que si en ellos se desplaza un punto material según una trayectoria cerrada, el trabajo realizado por las fuerzas del campo es nulo. De esto se desprende que el trabajo realizado por las fuerzas del campo al trasladar una partícula de un punto a otro no depende del camino sino de las posiciones inicial y final.

El Principio de la Conservación de la Energía Mecánica, nos dice que el trabajo es una de las manifestaciones de la energía. También sabemos que un cuerpo al dilatarse desplaza a los que lo rodean produciendo trabajo, que un generador de fuerza electromotriz produce trabajo eléctrico, etc. Estas consideraciones nos conducen a encarar una definición de trabajo que esté referida a los intercambios de energía entre un sistema y su medio exterior.

Un sistema no aislado puede producir trabajo sobre el medio exterior, por ejemplo, la expansión de un gas puede entregarle trabajo a su medio ambiente. Recíprocamente, un pistón al comprimirse absorbe trabajo de su medio ambiente. Notemos que al igual que el calor, el trabajo se manifiesta durante la transformación y en la frontera del sistema. Por otra parte, un sistema puede efectuar trabajo eléctrico, magnético, etc. que se evidencia siempre por algún efecto sobre el medio exterior. Cuando un sistema realiza un trabajo, ese trabajo puede incrementar la energía mecánica de un cuerpo en el medio exterior. Análogamente, el trabajo que un sistema absorbe puede resultar de la disminución de la energía mecánica de algún cuerpo en su entorno. Sobre estas bases, utilizaremos la siguiente definición:

Trabajo es aquella forma de energía⁸⁶ que se transfiere a través de la frontera de un sistema, durante una transformación y que puede utilizarse por completo para modificar la energía mecánica de un cuerpo en el medio exterior.

Se suelen distinguir dos clases de trabajo:

a) *Trabajo de expansión.* Es el trabajo producido o absorbido por el medio exterior que resulta de una variación en el volumen del sistema. También se lo llama *trabajo de volumen*.

b) *Trabajo útil.* Es todo trabajo producido o absorbido por el medio exterior que no implica variación en el volumen del sistema. Entre ellos podemos mencionar el producido por un aumento de superficie venciendo la tensión superficial, el desplazamiento de una carga eléctrica contra una diferencia de potencial, el trabajo al variar la imantación de un sólido magnético, etc. En nuestra exposición utilizaremos el símbolo W para representar el trabajo útil que un sistema intercambia con el medio exterior en una transformación finita y δW para representar el trabajo útil en una transformación virtual.

Ejemplo 8.1.

El trabajo $W_{A,B}$ requerido para desplazar una carga eléctrica q en un campo eléctrico uniforme de módulo \mathcal{E} desde un punto de coordenadas r_A hasta otro de coordenadas r_B viene dado por

$$W = \int_{r_A}^{r_B} \mathcal{E} q dr$$

⁸⁶ Al igual que el calor, se suele considerar que el trabajo no es una “forma de energía” sino un “método de transferencia de energía”, pero por consideraciones epistemológicas optamos por la primera acepción.

Como el sistema no modifica su volumen con el desplazamiento, dicho trabajo es “trabajo útil”

Ejemplo 8.2.

Se puede demostrar que el trabajo que realiza la fuerza que el campo ejerce sobre la carga eléctrica en movimiento dado en el ejemplo anterior es independiente de la trayectoria de la partícula. Por lo tanto

$$W = \oint \mathcal{E} q dr = 0$$

Lo que indica que ese trabajo es función de estado

Ejemplo 8.3.

Si la diferencia de potencial entre los puntos A y B del Ejemplo 8.1., es de 10 V y la carga eléctrica de la partícula es de $4 \times 10^{-4} \text{ C}$, el trabajo que efectúa la fuerza que el campo ejerce sobre la partícula en movimiento es

$$W = q \times \Delta V = 4 \times 10^{-4} \times 10 = 4 \times 10^{-3} \text{ J}$$

Ejemplo 8.4.

Cuando una partícula de carga eléctrica q y rapidez v se mueve en la dirección perpendicular a un campo magnético de intensidad B la fuerza F que ejerce el campo sobre ella es $F = qvB$. Si la partícula sufre un desplazamiento infinitesimal dr en una dirección que forma un ángulo θ con la normal al vector campo magnético el trabajo virtual que realiza la fuerza que el campo efectúa es $dW = qvB \cos \theta dr$ y, para un desplazamiento finito entre dos puntos del campo de coordenadas r_A y r_B será

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{r_A}^{r_B} qvB \cos \theta dr$$

Ejemplo 8.5.

El trabajo que efectúa una pila viene dado por la ecuación de Nernst

$$W = n \mathcal{F} E$$

en donde E es la fuerza electromotriz de la pila, \mathcal{F} es la constante de Faraday (96484 C mol^{-1}) y n el número de moles de electrones que libera un mol de la especie reducida al oxidarse en la pila.

Si la temperatura de la pila permanece constante el volumen de la misma no se altera durante el funcionamiento, por lo que el trabajo que efectúa es íntegramente trabajo útil.

8 – 2. Trabajo de expansión

Para encontrar una relación entre las variables de estado de un sistema y el trabajo de expansión que ese sistema intercambia con el medio exterior, recurriremos a un sistema sencillo.

Sea ese sistema una masa de gas encerrada en un cilindro provisto de un émbolo de masa despreciable (Figura 8 – 1) sobre la que actúa una presión externa p_e . Supongamos que la frontera original del sistema, representada por la línea continua se desplaza hacia afuera hasta alcanzar la posición indicada en la línea de puntos. Sea F la fuerza exterior ejercida sobre el émbolo de área A . Resulta evidente que si el émbolo sufre un desplazamiento infinitesimal dh hacia afuera, el trabajo δW ejecutado contra la fuerza exterior es

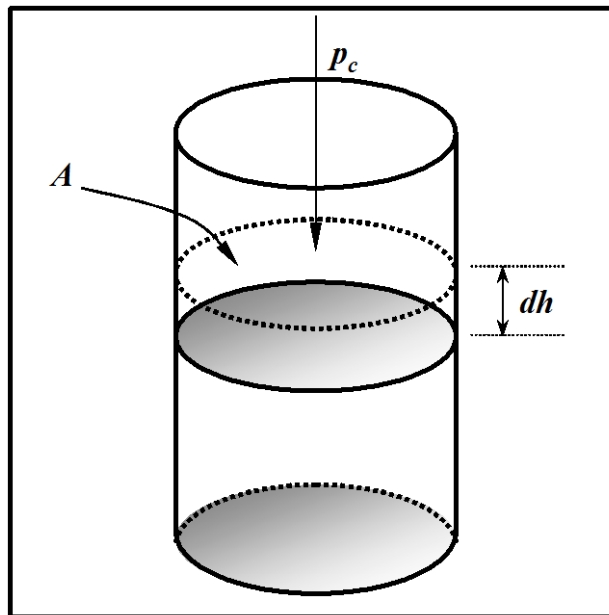


Figura 8 –1. Trabajo de expansión de un gas encerrado en un pistón cuyo émbolo tiene masa despreciable

$$\delta W = F dh$$

Dado que la fuerza F se puede expresar en términos de la presión exterior y el área de superficie del émbolo

$$F = p_e A$$

y

$$\delta W = p_e A \cdot dh$$

Pero $A \cdot dh$ es el incremento de volumen del sistema, llamémoslo dV , por lo tanto

$$\delta W = p_e dV$$

Si, producida esa transformación, el sistema está en equilibrio mecánico con su medio exterior y la masa del émbolo es despreciable, se deduce que la presión externa p_e debe ser igual a la presión del sistema p . Sólo en ese caso podremos sustituir la presión exterior p_e por la presión del sistema p y escribir

$$\delta W = p \cdot dV \quad (8 - 5)$$

Notemos que δW representa ahora el trabajo infinitesimal que realiza el sistema en función de sus variables de estado.

Para una transformación finita en la que el sistema pase de un volumen V_A a un volumen V_B , el trabajo W que el sistema intercambia con el medio exterior estará dado por

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (8 - 6)$$

Para el caso particular en el que la presión del sistema p permanece constante

$$W = p (V_B - V_A) \quad (8 - 7)$$

En un diagrama de estado de Clapeyron ($p - V$), el trabajo que un sistema intercambia viene medido por el área encerrada por la curva de la transformación, el eje de abscisas y las ordenadas que corresponden a los volúmenes inicial y final. En la Figura 8 - 2., se representa una transformación isobárica y el trabajo intercambiado en esa transformación (superficie rayada).

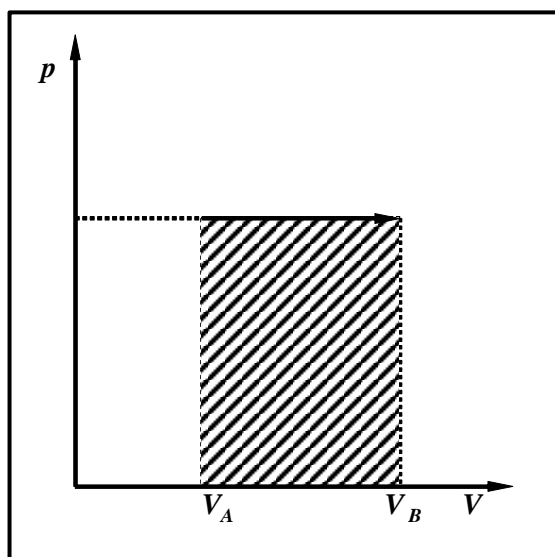


Figura 8 - 2. Representación gráfica del trabajo de expansión isobárico en un diagrama $p - V$

La Figura 8 - 3, representa una transformación equivalente a la representada en la 8 - 2. Obsérvese que el área bajo la curva, y por lo tanto el trabajo, es diferente.

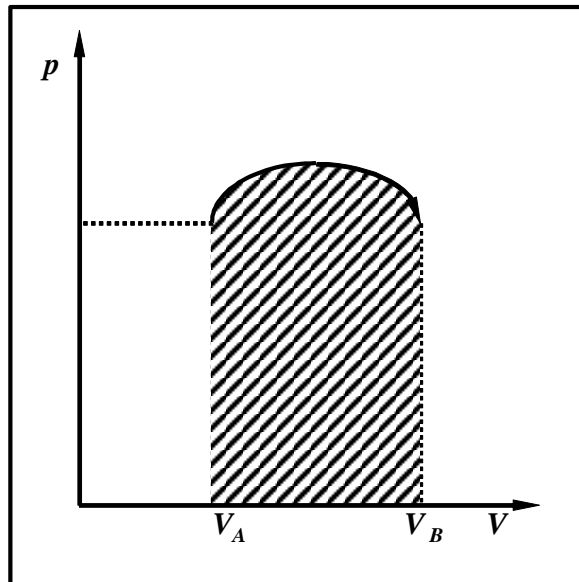


Figura 8 - 3 Representación gráfica del trabajo de expansión entre los mismos estados inicial y final que en el diagrama de la Figura 8 - 2

En la Figura 8 - 4 se representa, mediante una superficie rayada, el trabajo realizado por el sistema en una transformación cíclica

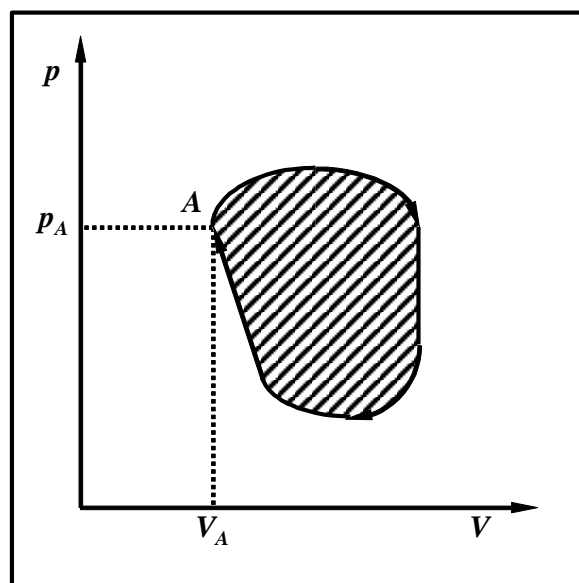


Figura 8 - 4. Representación gráfica del trabajo realizado en una transformación cíclica

Notemos que, a diferencia del trabajo en el campo gravitatorio, este trabajo no es nulo. De aquí se desprende que el trabajo de expansión intercambiado por el sistema depende de la transformación. La dependencia del trabajo con la trayectoria de la transformación que sufre el sistema, ratifica la necesidad de expresarlo como un efecto del (o sobre el) medio exterior.

8 – 3. Funciones de estado

Una coordenada de un sistema se dice función de estado si su variación depende de las modificaciones que sufre y no de sus transformaciones. Así, por ejemplo, el volumen de un sistema es función de estado, ya que su variación entre dos estados dados es independiente de la transformación realizada.

La variación de una función de estado al cabo de una transformación cíclica vale cero ya que el sistema no se modifica.

Aquellas propiedades cuyas variaciones dependen de la transformación se llaman funciones de trayectoria.

Los ejemplos dados en el punto anterior y los diagramas de estado de las Figuras 8 – 2 y 8 – 3, muestran que el trabajo de expansión que realiza un sistema es función de trayectoria.

8 – 4. Funciones de estado y diferenciales exactas

Si una magnitud cualquiera ζ , tal como una función de estado de un sistema, es una función uniforme de ciertas variables x, y, z, \dots , que determinan completamente el valor de ζ , es decir

$$\zeta = f(x, y, z, \dots) \quad (8 - 8)$$

La variación de ζ que resulta de modificar las variables desde el conjunto de valores x_1, y_1, z_1, \dots , hasta el conjunto de valores x_2, y_2, z_2, \dots , viene dada por

$$\Delta \zeta = \zeta_2 - \zeta_1$$

$$\Delta \zeta = f(x_2, y_2, z_2, \dots) - f(x_1, y_1, z_1, \dots) \quad (8 - 9)$$

Las reglas del Cálculo Diferencial nos permiten establecer que para un incremento infinitesimal $d\zeta$ de la función ζ se verifica

$$d\zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)_{y, z, \dots} dx + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)_{x, z, \dots} dy + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial z} \right)_{x, y, \dots} dz + \dots \quad (8 - 10)$$

En esta expresión, cada símbolo entre paréntesis representa la velocidad de variación de la variable ζ con la variable que figura en el denominador mientras permanecen constantes las demás variables. Una diferencial $d\zeta$ definida por la (8 – 10) de una función ζ dada por la (8 – 8), se denomina *diferencial total o diferencial exacta* de dicha función.

Ejemplo 8.6.

El volumen específico de un sistema gaseoso queda completamente definido por los valores de la presión y temperaturas del mismo, es decir

$$v = f(p, t) \quad (8 - 11)$$

y, por lo tanto

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t dp + \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p dt \quad (8 - 12)$$

Analicemos el significado físico de esta expresión. Obviamente, si cuando los valores de la presión y la temperatura son p y t , el volumen específico del sistema es v , una modificación infinitesimal dt y dp de las variables provocará una variación infinitesimal del volumen específico dv . Como el valor del volumen específico viene dado por el estado del sistema, evolucionar de v a $v + dv$ es independiente de que primero se haya variado la temperatura en dt y luego la presión en dp o que primero se haya variado la presión en dp y luego la temperatura en dt , o que las variaciones hayan ocurrido simultáneamente. Dado que dv no depende de la transformación, para calcular su variación se podría elegir la vía más conveniente, por ejemplo calcular la variación isobárica de la temperatura y luego la variación isotérmica de la presión, aunque la modificación haya ocurrido por otro camino. Esta característica es de suma importancia práctica, ya que permite calcular variaciones de valores de funciones de estado utilizando ecuaciones conocidas aunque la modificación observada haya ocurrido por otro mecanismo.

Ejemplo 8.7.

Hemos visto que para un sistema hidrostático de composición y masa conocida las variables de estado son tres: el volumen V , la presión p y la temperatura T . Por lo tanto podemos escribir

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT$$

y

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

Reemplazando dp por su expresión en la primera ecuación

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT \right] + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT$$

De las tres coordenadas, sólo dos pueden ser independientes. Eligiendo V o T como variables independientes, esta última ecuación debe ser válida para el conjunto de todos los valores de dV y dT . Luego, si $dT = 0$ y $dV \neq 0$ se tiene que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 1$$

o

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad (8-13)$$

Si $dV = 0$ y $dT \neq 0$ resulta

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$$

y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Aplicando la propiedad (8-13)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 1 / \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \text{ y}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (8-14)$$

La expresión (8-14) se conoce como regla cíclica de derivación o regla de la cadena. Esta ecuación no necesita ser memorizada. Se escriben tres variables mutuamente relacionadas en cualquier orden y debajo de las escribe nuevamente en cualquier orden de manera que en las columnas no se repitan. Si las variables son x , y , z , una posibilidad es

$$x \ y \ z$$

$$y \ z \ x$$

La primera fila son los numeradores de las derivadas y la segunda fila son los denominadores. Esto es

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Si se hubiese escrito

$$x \ y \ z$$

$$z \ x \ y$$

entonces

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$$

La mera observación de las Figuras 8 – 2 y 8 – 3 nos muestra que el trabajo de expansión que un sistema realiza contra el medio exterior, o absorbe del mismo, depende de la trayectoria. Por lo tanto, una variación infinitesimal del trabajo no es una diferencial exacta.

En nuestra exposición, para distinguir las variaciones infinitesimales de cualquier función de estado ζ utilizaremos la notación $d\zeta$. En cambio para una variación infinitesimal de una función de trayectoria Z empleamos la expresión δZ .

Referencias Bibliográficas

Alonso, M. – Finn, E. J., (1986): *Física*, Vol III, Addison –Wesley Iberoamericana, Wilmington.

Blinder, S. M., "Mathematical methods in elementary thermodynamics", *J. Chem. Educ.***43**, 85 (1966)

Estévez, G.A. – Yang, K. – Das Gupta, B.B. "Thermodynamic partial derivatives in thermodynamics". *J. Chem. Educ.***66**, 890 (1989)

Gislason, E. A. – Craig, N.C., General definitions of work and heat in thermodynamic processes. *J. Chem. Educ.***64**, 660 (1987)

Glasstone, S., (1974): *Termodinámica para Químicos*, Aguilar, Madrid.

Hirst, D. M., (1983): *Mathematics for chemists*, MacMillan, London.

Zemansky, M. W. - Dittman R.H., (1996): *Heat and Thermodynamics*, 7th. Edition, McGraw Hill College Division, N.Y.

Cuestionario

- 8 – 1 ¿Cuál es la expresión del trabajo mecánico de una fuerza F a lo largo de un desplazamiento?
- 8 – 2 ¿El trabajo mecánico es una magnitud escalar o vectorial?
- 8 – 3 ¿El trabajo mecánico es una coordenada extensiva o intensiva?
- 8 – 4 ¿Qué entiende por trabajo útil?
- 8 – 5 ¿Cuándo se dice que una coordenada de un sistema es función de estado?
- 8 – 6 ¿Cuál será la expresión del trabajo de expansión para una transformación reversible e isotérmica de un mol de gas que cumpla con la ecuación de van der Waals?
- 8 – 7 Encontrar la expresión del trabajo requerido para estirar un resorte de constante elástica k y longitud L_0 hasta una longitud L aplicando la fuerza en la dirección del eje del resorte.
- 8 – 8 Deducir la expresión del trabajo de expansión isotérmico que realiza un mol de gas que cumple con la ecuación de Berthelot suponiendo que puede reemplazarse la presión exterior por la presión del gas.

$$\left(p + \frac{a}{TV^M}\right)(V^M - b) = RT$$

- 8 – 9 Cuando un gas que se comporta idealmente se expande en forma adiabática, la relación entre la presión y el volumen del gas está dada por una expresión del tipo $pV^\gamma = K$, donde γ y K son constantes. Suponiendo que el gas se expande contra una presión exterior p_e que en todo momento difiere en un infinitésimo de la presión p del gas — de modo que se pueda sustituir p_e por p — demostrar que el trabajo en la expansión adiabática desde un estado $E_1(p_1, V_1)$ hasta un estado $E_2(p_2, V_2)$ está dado por

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

- 8 – 10 Sabiendo que la definición de coeficiente de dilatación isobárica es $\alpha = (\partial V / \partial T)_p / V$ y que la definición del coeficiente de compresibilidad isométrica es $\beta = (\partial p / \partial T)_V / p$, aplicar la regla de la cadena (8 – 14) para demostrar que $(\partial p / \partial V)_T = \alpha / \beta$

La probabilidad de que las unidades de las magnitudes físicas utilizadas en la resolución de un problema sean correctas es inversamente proporcional al número de veces que se ha intentado resolver dicho problema.

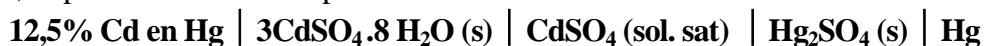
Ejercicios y problemas

8 – 1 El joule (J) es la unidad de energía en el Sistema Internacional (SI). Sin embargo, en la práctica se suelen utilizar otras unidades de energía, especialmente en la industria. Por ejemplo, en los países anglosajones se utilizan: las libra - pie ($lb\text{-}ft$) que viene medida por el trabajo realizado al desplazar un peso de una libra fuerza (lbf) a lo largo de una distancia de 1 pie (ft), aplicándose la fuerza en la misma dirección y sentido que el desplazamiento. También se suele utilizar la unidad térmica británica (BTU). Esta unidad viene medida por la energía que en forma de calor requiere absorber una libra avoirdupois (lb) de agua para elevar su temperatura de 63°F a 64°F . En la industria se suele utilizar el kilowatt - hora ($kW\text{-}h$) que representa la energía generada por un sistema cuya potencia media es de $1kW$ a lo largo de una hora. Sabiendo que $1lb = 0,45359237\text{ kg}$; $1\text{ ft} = 0,3048\text{ m}$; $1\text{ lbf} = 4,44822\text{ N}$. Expresar el valor de la constante universal de los gases R en: a) $kw\text{-}h\text{ K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ b) $lb\text{-}ft\text{ K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ c) $BTU\text{ K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

8 – 2 La pila patrón que se utiliza con mayor frecuencia es una variante de la pila de Weston cuyas principales ventajas son que su F.E.M. permanece constante durante mucho tiempo y que su coeficiente térmico es muy bajo.

El electrodo “negativo” de una pila de Weston consiste en una solución saturada de sulfato de cadmio $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ que contiene un 12,5 % de amalgama de cadmio mientras que el electrodo “positivo” es mercurio, cubierto con sulfato mercurioso sólido (Hg_2SO_4) en la misma solución.

Convencionalmente las características de una pila galvánica se expresan de la siguiente manera: las fases o soluciones de diferentes composiciones concentraciones en contacto se separan mediante líneas verticales. Deben indicarse las concentraciones de las soluciones pues estas afectan la F.E.M. En este caso, la pila de Weston se representa



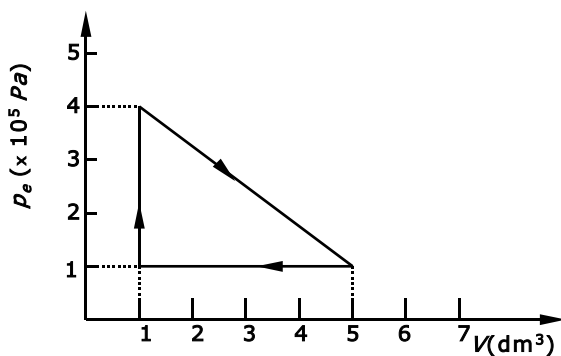
Las conexiones a la amalgama de cadmio y al electrodo de mercurio son de platino. Su F.E.M. es de $1,018636\text{ volt}$ absolutos a 0°C y varía unos 4×10^{-8} por cada grado de aumento de temperatura. Calcular el trabajo eléctrico que suministra una pila Weston al cabo de 10 minutos de funcionamiento a 0°C .

8 – 3 64 kg de azufre α que se encuentran a $95,5^\circ\text{C}$ se transforman isotérmica e isobáricamente (a 1 atm) en azufre β . En esas condiciones las respectivas densidades son $1,979\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $1,957\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Calcular el trabajo de expansión asociado a ese proceso.

8 – 4 Se tiene un recinto de 20 dm^3 de capacidad con un tabique que divide el interior en dos partes iguales. En uno de los compartimientos está encerrado un gas ejerciendo una presión de 10^4 Pa mientras que en el otro se ha hecho el vacío. Mediante un dispositivo se abre el tabique permitiendo la expansión del gas contra el vacío ¿Qué valor tiene el trabajo de expansión de esa masa gaseosa?

8 – 5 Calcular el trabajo de expansión que realiza un mol de O_2 que cumple con la ecuación de van der Waals [ecuación (7 – 24)] al expandirse isotérmicamente a 300 K desde $0,03 \text{ m}^3$ hasta $0,06 \text{ m}^3$. $a = 1,36 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$; $b = 0,0318 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Suponer que puede reemplazarse la presión exterior por la presión del gas.

8 – 6 Un sistema evoluciona de acuerdo con la siguiente transformación cíclica



Calcular el trabajo (en joules) que realiza al cabo de 10 ciclos.

8 – 7 La ecuación de estado de un cuerpo elástico es $pV^{1,25} = 0,0036T$ con todas las coordenadas expresadas en unidades SI. El cuerpo se encuentra inicialmente a 298 K ocupando un volumen de $0,045 \text{ m}^3$ cuando la presión que soporta es 10^5 Pa . Calcular el trabajo que absorbe al ser comprimido isotérmicamente por una presión de $1,20 \times 10^5 \text{ Pa}$.

8 – 8 Dada la función $z = xy^3$ calcular $(\partial y / \partial x)_z$ utilizando la regla de la cadena.

8 – 9 Determine si la función $z = x^2y^3 + 2x^3y^2 - 5x^5 + xy^4$ es función de estado.

IX. Primer principio de la Termodinámica

9 – 1. Introducción

La conversión del calor en trabajo mecánico se conoce desde la Antigüedad. Así, por ejemplo, Herón de Alejandría (10 – 70 d.C.) diseñó un dispositivo que aprovecha el calor generado por la combustión para abrir las puertas de un templo (Fig. 9 – 1)

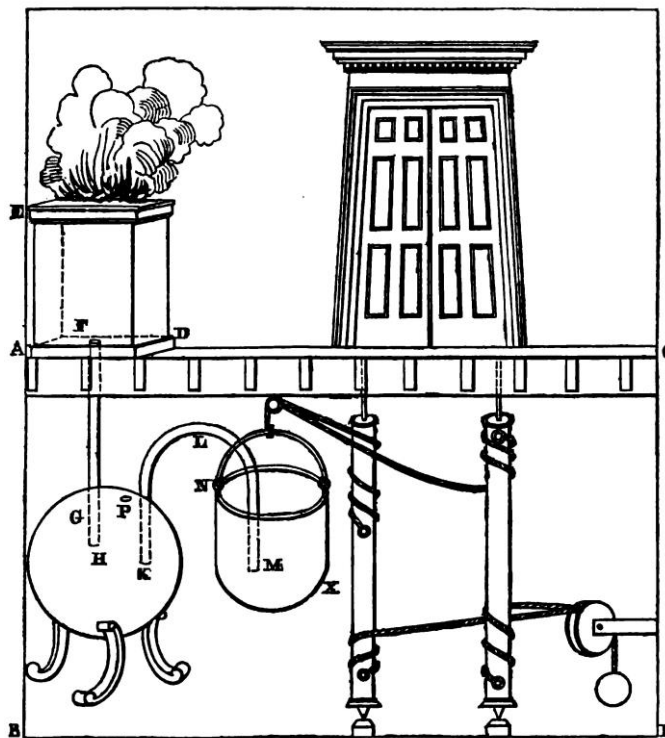


Figura 9 – 1. Esquema del dispositivo ideado por Hierón para abrir las puertas de un templo aprovechando el calor generado en el altar. Tomado de **Woodcroft, B., (1851): *The Pneumatics of Hero of Alexandria***, London.

En la Edad Media surgió la idea de construir dispositivos que pudieran poner en movimiento las máquinas sin utilizar ni la fuerza muscular de los hombres o de los animales. Máquinas de este tipo, capaces de funcionar en cualquier lugar, serían de gran utilidad para los artesanos medievales ya que podrían poner en movimiento los fuelles, que suministraban el aire a las fraguas y a los hornos, podrían hacer funcionar las bombas de agua, dar vueltas a los molinos o elevar cargas en las obras.

Entre los primeros intentos de que se tienen constancia figura la máquina del movimiento perpetuo del arquitecto e ingeniero francés Villard de Honnecourt. En su “libro de dibujos”, que datan entre 1235 y 1240 y que se encuentra en la Biblioteca Nacional de París se hallan croquis y dibujos como el que ilustra la Figura 9 – 1. El texto que se refiere a este dibujo, dice: “Desde hace cierto tiempo los maestros discuten cómo obligar a la rueda a girar de por sí misma. Este se puede alcanzar mediante un número impar de martillitos a mercurio de la manera siguiente ...”

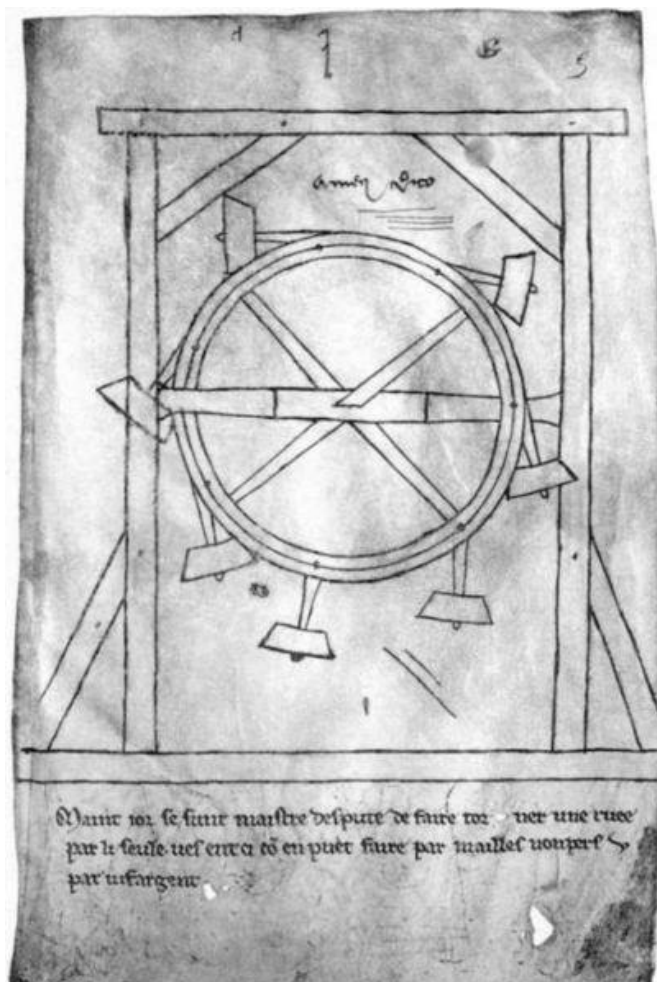


Figura 9 – 1. Motor perpetuo de Villard D'Honnecourt.

Al ser impar el número de martillitos, la cantidad de ellos sería siempre mayor de un lado que del otro. Por consiguiente, un lado de la rueda sería más pesado que el otro lo que obligaría a la rueda a girar. Al hacerlo, el siguiente martillito pasaría al lado de mayor peso lo que haría que la rueda girase constantemente.

La ciencia medieval no estaba en condiciones de dar los fundamentos para el desarrollo de tal tipo de máquina ya que en esa época no se conocían las leyes del movimiento, ni los efectos del rozamiento. Tampoco se tenía en claro qué es la energía y cómo se transforma. Las personas que se afanaban en la tarea de crear un motor universal sostenían su factibilidad sobre la base de que si en la naturaleza existen móviles perpetuos naturales (*perpetuum mobile naturæ*), como el movimiento del Sol, la Luna y los planetas, los flujos y reflujos de los mares, la corriente de los ríos, etc. sería también posible, para el hombre, crear un movimiento perpetuo artificial (*perpetuum mobile artificæ*). El problema a resolver era el de encontrar el método de reproducir los mecanismos que generan los fenómenos existentes en la naturaleza en las máquinas creadas artificialmente.

Debido a que el desgaste de cualquier máquina de este tipo impide que sea eterna, el concepto de “perpetuum” fue variando su sentido. De significar “sin fin” comenzó a ser considerado como “ininterrumpido” o “de funcionamiento constante”. Con el tiempo, y por su obiedad, el adjetivo “artificial” fue cayendo en desuso y tal tipo de máquinas comenzó a identificarse como “móvil perpetuo”

A medida que la ciencia fue evolucionando, también fue cambiando la concepción del móvil perpetuo y los dispositivos inventados no sólo fueron mecánicos como el de Villard D'Honnecourt, sino que fueron propuestos móviles perpetuos magnéticos e hidráulicos.

Los sucesivos fracasos en concretar fácticamente las ideas creativas de móviles perpetuos fue incrementando, entre los científicos, la convicción de la imposibilidad de crear tal tipo de dispositivos. Esto hizo que en 1775 la Academia de Ciencias de París tomara la decisión de no examinar más ningún proyecto relacionado con la construcción de un móvil perpetuo.

En el último cuarto del siglo XVIII Lavoisier estableció las bases de la llamada “teoría del calórico” o “sustancia del calor”, un fluido muy tenue que se encuentra entre las moléculas de las sustancias confiriéndole su carácter de sólido, líquido o gas y que se transfiere de un material a otro en las reacciones químicas pero, que al igual que la masa, no se destruye. A pesar de los experimentos del Conde Rumford comentados en la Sección 3 – 6, y de otros investigadores que trataron de demostrar que el calor no es una sustancia sino una forma de “vibración” o “movimiento”, la teoría del calórico, tardó bastante en morir. Avanzado el siglo XIX muchos científicos seguían considerando todavía al calor como un fluido. Esto quedó reflejado en el artículo de la edición de 1860 de la Enciclopedia Britannica titulado “Calor”. En ese artículo la teoría mecánica de calor es descalificada como “vaga y poco satisfactoria”, mientras que el concepto de calor o calórico era definido como “un agente material de una naturaleza peculiar”.

El incumplimiento de la conservación de la energía mecánica en los casos en que se produce disipación de calor por fricción, llevó a muchos científicos a tratar de establecer la relación entre las magnitudes calor y trabajo. Los logros más importantes en este tema se deben a James Prescott Joule quien llegó a establecer la relación entre las unidades de ambas magnitudes con una precisión que difiere apenas en un 0,7% de la relación de equivalencia que se acepta hoy en día.

En 1842, Julius Robert Mayer extendió el principio de la conservación de la energía a los procesos en los que un sistema intercambia calor y trabajo, — principio que tuvo amplia difusión a través

de un trabajo de Hermann von Helmholtz — y que hoy se conoce como “*Primer Principio de la Termodinámica*”:

Si bien la energía se puede convertir de una forma en otra, no se puede crear ni destruir. Cada vez que se produce una determinada cantidad de energía de una clase se debe consumir una cantidad equivalente de energía de otra (u otras) clase.

A partir de la afirmación de Helmholtz, se fundamentó la disciplina que hoy llamamos Termodinámica a la vez que perdió sustento teórico la posibilidad de crear un móvil perpetuo que, operando cíclicamente, produjese trabajo sin otro consumo de energía. Tal dispositivo utópico fue bautizado como “*móvil perpetuo de primera especie*”.

Es particularmente importante hacer notar que el Principio de la conservación de la energía es resultado negativo de una experiencia: el fracaso en la construcción de un móvil perpetuo de primera especie. La constancia del equivalente mecánico del calor solo corrobora ese resultado negativo.

Los experimentos que dan resultados positivos conducen a la formulación de leyes, en cambio cuando lo único que se puede encontrar experimentalmente es la “no ocurrencia” de un determinado fenómeno, solo se puede enunciar un principio. Recordemos que un principio es un enunciado indemostrable de por sí pero comprobable a través de sus consecuencias. El Principio de la conservación de la energía es un principio de impotencia (más adelante analizaremos otros). Alguna vez se lo enunció como “es imposible construir un móvil perpetuo de primera especie”. Es válido mientras subsista esa imposibilidad, como evidentemente ha ocurrido en nuestro planeta hasta nuestros días. Si se demostrase que en otro lugar del Universo y bajo otras circunstancias es posible crear energía de la nada (y sin destrucción de la materia) el principio perdería validez y no sería aplicable. Esta contingencia parece ser lo suficientemente remota como para permitirnos seguir con el desarrollo de las consecuencias de este Principio.

9 – 2. Primer principio de la Termodinámica

El Primer Principio de la Termodinámica es una generalización del Principio de la conservación de la energía aplicado a sistemas que intercambian calor y/o trabajo con el medio exterior.

Los experimentos de Joule mencionados anteriormente arrojaron valores muy parecidos para el factor de equivalencia calor – trabajo, demostrando que, para una transformación cíclica, una cantidad determinada de trabajo produce una cantidad equivalente de calorías, dentro de los lógicos errores de las medidas experimentales. Por lo tanto, para cualquier transformación cíclica en la que un sistema en la que un sistema intercambia W joules y Q calorías con su medio exterior:

$$W = E Q \quad (9 - 1)$$

La constante E , que establece la relación entre el trabajo intercambiado y el calor puesto en juego, recibe el nombre de *equivalente mecánico del calor*. El valor de E aceptado hoy en día es

$$E = \frac{W}{Q} = 4,184 \frac{\text{joule}}{\text{cal}} \quad (9 - 2)$$

La relación inversa es

$$\frac{Q}{W} = 0,2390 \frac{\text{cal}}{\text{joule}} = A \quad (9 - 3)$$

A es el llamado *equivalente calórico del trabajo*. De la ecuación (9 - 3) se tiene que para una transformación cíclica

$$Q = A W$$

o

$$Q - A W = 0$$

haciendo $A W = L$ (trabajo expresado en calorías), se tiene

$$Q - L = 0 \quad (9 - 4)$$

La expresión (9 - 4) es la formulación matemática del llamado Principio de equivalencia restringido y establece que

Para cualquier transformación cíclica cuyos únicos efectos exteriores sean el intercambio de un cierto calor Q y de un cierto trabajo L , ambas cantidades son equivalentes y la relación entre ellas sólo depende de las unidades en que se las exprese.

La denominación Principio de equivalencia “*restringido*” se debe a que es válido únicamente para transformaciones cíclicas.

Hemos visto en el capítulo anterior que el trabajo intercambiado por un sistema en una transformación depende de la misma. Dada la relación entre trabajo y calor expresada mediante la ecuación (9 - 4) se desprende que también el calor asociado a una transformación depende de la misma. Por lo tanto, expresaremos las variaciones infinitesimales del calor que un sistema intercambia mediante el símbolo δQ .

Hemos dicho que el principio de equivalencia restringido está restringido a transformaciones cíclicas. En el caso de las transformaciones abiertas, la diferencia $Q - L$ puede ser distinta de cero.

Consideremos las transformaciones T_1 , T_2 , T_3 y T_n entre dos estados A y B de un sistema representadas en el diagrama de estado de la Figura 9 - 1. Las transformaciones T_1 , T_2 y T_3 son equivalentes entre sí y a la vez recíprocas de la transformación T_n .

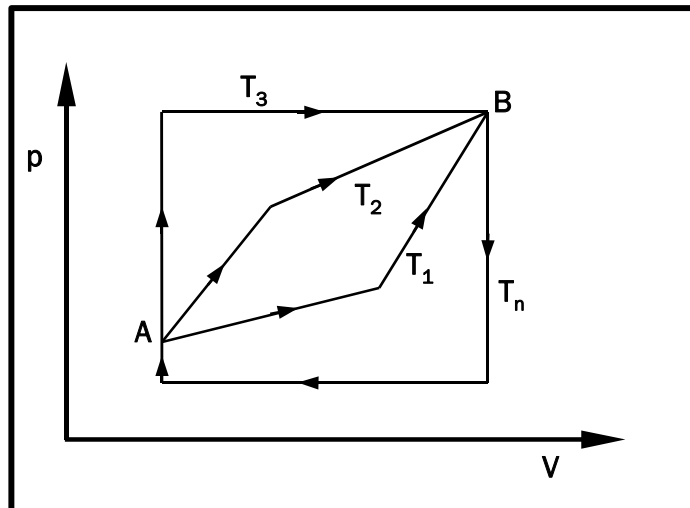


Figura 9 – 1. T_1 , T_2 y T_3 son transformaciones equivalentes entre sí y recíprocas de la T_n

Las transformaciones T_1 y T_n forman un ciclo para el cual el principio de equivalencia restringido nos autoriza a escribir

$$\sum Q - \sum L = 0 \quad (9 - 5)$$

$\sum Q$ representa el calor total intercambiado por el sistema a lo largo del ciclo y $\sum L$ el trabajo total asociado a ese ciclo. Para este ciclo

$$\sum Q = Q_1 + Q_n$$

y

$$\sum L = L_1 + L_n$$

Reemplazando en la ecuación (9 – 5) tendremos

$$(Q_1 + Q_n) - (L_1 + L_n) = 0$$

o

$$Q_1 - L_1 = - (Q_n - L_n) \quad (9 - 6)$$

Para el ciclo formado por las transformaciones T_2 y T_n encontramos, mediante un razonamiento similar, que

$$Q_2 - L_2 = - (Q_n - L_n) \quad (9 - 7)$$

Para el ciclo formado por las transformaciones T_3 y T_n

$$Q_3 - L_3 = -(Q_n - L_n) \quad (9 - 8)$$

De las ecuaciones (9 - 6) , (9 - 7) y (9 - 8) tenemos que

$$Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 = Q_3 - L_3 = -(Q_n - L_n) \quad (9 - 9)$$

Es decir, para cualquier modificación, la diferencia $Q - L$ es independiente de la transformación y sólo depende de la modificación. Además tiene el mismo valor absoluto (pero signo contrario) al de su recíproca.

De esta manera encontramos que si bien Q y L dependen de la trayectoria, su diferencia es únicamente, función de estado. Sobre esta base se define una función de estado *del sistema*, llamada *energía interna*, que representaremos mediante la letra E , cuya variación, ΔE , viene dada por la diferencia de dos efectos sobre el medio exterior. Cuando un sistema pasa de un estado A a otro B y en esa modificación intercambia trabajo y/o calor con el medio exterior, la variación de su energía interna viene dada por

$$E_B - E_A = Q - L$$

o

$$Q - L = \Delta E \quad (9 - 10)$$

Si se expresan tanto el calor Q como el trabajo W en unidades SI, la (9 - 10) adopta la forma

$$Q - W = \Delta E \quad (9 - 11)$$

La ecuación (9 - 11), que establece que la diferencia entre el calor y el trabajo asociados a una transformación es igual a la variación de la energía interna del sistema, constituye la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica.

Resulta evidente que para una transformación cíclica $\Delta E = 0$ y, por lo tanto, es válida la (9 - 4)

Ejemplo 9.1.

Si la energía interna es función de estado, su diferencial será exacta. Por lo tanto si $E = f(p, V)$ podrá escribirse

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_p = -1$$

Ejemplo 9.2.

En el proceso de vaporizar 1 mol de agua a 25 °C y 3169 Pa, se absorben 44,010 kJ. Los volúmenes molares del agua líquida y de su vapor son $1,80720 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $7,81301 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcular la variación de la energía interna.

Solución:

Expresando tanto el calor como el trabajo en joules podemos escribir

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q - W \\ &= Q - p(V_{\text{vapor}} - V_{\text{líquido}}) \\ &= 44010 - 3,169 \times 10^3 \times (0,781301 - 1,8072 \times 10^{-5}) \\ &= -41,534 \text{ kJ. mol}^{-1} \end{aligned}$$

Hemos dicho que el Primer Principio de la Termodinámica se enuncia como la imposibilidad de construir un móvil perpetuo de primera especie. Tal móvil sería una máquina térmica que opera cíclicamente y cuyo único efecto exterior, al cabo de un cierto número de ciclos, es la producción de trabajo. De la ecuación (9 – 11) deducimos que al cabo de un cierto número de ciclos, $\Delta E = 0$ y si $Q = 0$, entonces $W = 0$.

Es importante resaltar que la energía interna es una *propiedad extensiva del sistema* y que no debe identificársela con el trabajo o el calor que el sistema intercambia. Los términos calor y trabajo están únicamente vinculados al flujo de energía a través de la frontera del sistema durante la transformación, mientras que la energía interna es una propiedad del sistema cuyas variaciones pueden calcularse mediante esos dos efectos exteriores.

Ejemplo 9.3.

Un sistema que absorba calor del medio exterior sin producir trabajo, no aumenta su cantidad de calor sino su energía interna.

9 – 3. Sistemas en equilibrio

Si un sistema se encuentra en un instante t en un determinado estado, caracterizado por las variables de estado x_t, y_t, z_t , y con el transcurso del tiempo esas variables de estado mantienen los mismos valores y, si el sistema no es perfectamente aislado, no hay modificaciones en el medio ex-

terior, se suele decir que el sistema está en equilibrio. Esta aseveración implica, en primer lugar, que el sistema está en equilibrio con su medio exterior. Notemos que en el caso de las transformaciones en régimen estacionario (transmisión de calor, movimiento de fluidos, etc.), las variables de estado del sistema podrían mantenerse constantes pero esos sistemas no están en equilibrio. Además, dado que no existen aislantes térmicos perfectos si, por ejemplo, la temperatura del medio exterior fuera distinta a la del sistema, ambas temperaturas irían variando hasta alcanzar, en un determinado momento, el equilibrio térmico. Durante el intervalo transcurrido hasta la igualación de la temperatura, todas las demás variables del sistema dependientes de la temperatura también irían variando con lo que el sistema no estaría en equilibrio.

Decir que las propiedades de un sistema no varían, equivale a decir que el sistema permanece en el mismo estado durante un cierto tiempo. Supongamos que nuestro sistema es cerrado y que en su interior se encuentran un resorte y una pesa. Si ambos cuerpos están separados, y todo el sistema se encuentra a la misma presión y temperatura que el medio exterior no ocurrirá ninguna transformación dentro del mismo. En cambio, si colocamos la pesa sobre el resorte, este se contraerá y expandirá con un ritmo oscilatorio amortiguado hasta que cese todo movimiento. A partir de ese instante, no se observarán movimientos macroscópicos y la transformación posible (el movimiento de compresión y expansión del resorte) deja de producirse. Entonces decimos que se ha alcanzado el equilibrio, estableciéndose un estado de *no transformación*.

Otro ejemplo es el siguiente: nuestro sistema es cerrado, está a la misma presión y temperatura que el medio exterior y contiene dos recipientes, uno con alcohol etílico y otro con ácido acético. Obviamente, no se observará ninguna transformación con el transcurso del tiempo. En cambio si mezclamos ambos líquidos, ocurrirán cambios en la composición, ya que comenzará a formarse una muy pequeña cantidad de una nueva sustancia cuyo nombre vulgar es acetato de etilo.

Si mediante algún procedimiento, dosamos las concentraciones de las sustancias actuantes, detectaremos que las concentraciones de alcohol y ácido acético van disminuyendo con el tiempo, a la par que aumentan las concentraciones de acetato de etilo y de agua. Al cabo de un tiempo el análisis nos revelará que las concentraciones de las cuatro sustancias permanecen constantes. Es decir desde el punto de vista macroscópico la transformación posible (la reacción del alcohol con el ácido acético para dar acetato de etilo y agua) deja de producirse. Entonces decimos que se ha alcanzado el equilibrio, estableciéndose un estado de *no transformación*.

Podemos afirmar entonces, que *un estado de no transformación es de equilibrio cuando habiendo una transformación posible esta no se produce*.

Dado que las transformaciones posibles pueden ser varias, se requiere precisar respecto de cuál de las transformaciones un sistema está en equilibrio. Así, en el ejemplo de los dos recipientes conteniendo alcohol y vinagre consideramos la transformación química, pero en ese sistema son posibles otras, por ejemplo, la vaporización del alcohol, la vaporización del agua o del ácido acético en el vinagre, etc. Por esta razón no basta con decir que un sistema se halla en equilibrio sino que, además, hay que especificar respecto de qué transformación está en equilibrio.

Por último debemos remarcar que el equilibrio es un concepto observacional. Un sistema que a simple vista está en equilibrio respecto de una transformación mecánica, puede no estarlo si se lo observa con un instrumento más preciso. Frente al Empire State Building de New York, un edificio de 303 m de altura, hay un aparato óptico que permite apreciar la oscilación del rascacielos. Por ello, cuando se dice que un sistema está en equilibrio respecto de una transformación debe aclararse siempre bajo qué condiciones de observación este equilibrio ha sido determinado. Un sistema en equilibrio respecto de una transformación bajo una observación macroscópica puede sufrir continuamente transformaciones a nivel molecular o atómico, en un sentido y en sentido inverso de modo tal que macroscópicamente no se observan cambios.

Resumiendo

Un sistema se encuentra en equilibrio respecto de una transformación posible dada cuando, bajo las condiciones en que se observa y manteniéndose constantes las condiciones exteriores, no se verifica ningún cambio en el mismo.

9 – 4. Equilibrios físicos y químicos

Dado que el equilibrio debe ser definido siempre respecto de una determinada modificación, estos se clasifican en equilibrios físicos y químicos según lo sean respecto a una modificación física o química.

Entre los equilibrios físicos de mayor interés están los mecánicos, los térmicos y aquellos relativos a los cambios en los modos de agregación — sólido – líquido, líquido – vapor y sólido – vapor — de una sustancia, los cambios en la estructura cristalina de sólidos cristalinos y los equilibrios de ciertas soluciones con soluto sin disolver.

Los equilibrios químicos se refieren a la constancia de las concentraciones de distintas especies químicas que están en contacto en sistemas aislados.

9 – 5. Equilibrios homogéneos y heterogéneos

Cuando un sistema está en equilibrio respecto de una transformación y todas las sustancias involucradas en dicha transformación posible se encuentran en una sola fase el equilibrio se dice homogéneo. En cambio, cuando las sustancias involucradas en la transformación están en dos o más fases, el equilibrio se dice heterogéneo.

Ejemplo 9.4.

Si una solución contiene acetato de etilo, ácido acético, etanol y agua en equilibrio, dicho equilibrio es homogéneo.

Si a 0 °C y 1 atm se tienen hielo y agua en equilibrio, dicho equilibrio es heterogéneo.

9 – 6. La importancia de los estados de equilibrio en Termodinámica

En el Capítulo I, hemos dicho que la Termodinámica es una disciplina experimental cuyo objeto de conocimiento son todos aquellos procesos en los cuales se verifican transferencias de calor y/o trabajo entre un sistema y el medio que lo rodea. Luego hemos concluido que calor y trabajo no son propiedades de los sistemas (los sistemas no contienen calor ni trabajo) sino que estos son efectos del medio exterior o sobre el medio exterior. Para poder precisar los cambios que se producen en cualquier sistema al cabo de sus transformaciones, se requiere cuantificar los cambios en los valores de sus variables de estado. Es decir, se necesitan conocer los valores iniciales y finales de cada una de las coordenadas que determinan el estado de ese sistema. Ello sólo es posible si tanto en el estado inicial como en el estado final, cada una de las variables de estado tiene un valor único y medible (con los errores propios de las limitaciones experimentales). Para que esto sea factible, tanto el estado inicial como el final deben ser estados de equilibrio, ya que en ese tipo de estado cada variable tiene un valor unívoco.

Obviamente, para que en un sistema se produzca una transformación deberán modificarse alguna o algunas de lo que hemos llamado condiciones exteriores y para que se alcance el estado final de equilibrio, las variables de estado del sistema deberán alcanzar valores que posibiliten el equilibrio del sistema con su entorno.

De esta manera,

la Termodinámica se ocupa de transformaciones que van de un estado de equilibrio a otro.

Esas transformaciones tendrán características variadas, podrán ser espontáneas o forzadas, permitirán o no que el sistema recupere el estado inicial, pero en todos los casos, sólo si los estados extremos son de equilibrio, se podrá estimar el cambio de estado del sistema a través de las variaciones de sus coordenadas termodinámicas y establecer así las relaciones entre dichas variaciones y los efectos exteriores (calor, trabajo, etc.) asociados.

9 – 7. Factores que influyen en el equilibrio. Enunciado de Le Chatelier - Braun

Si un sistema se halla en equilibrio para una transformación dada y se modifica alguna de sus condiciones exteriores, los cambios de sus variables de estado (temperatura, presión, etc.) pueden

lograr que la transformación posible vuelva a ocurrir hasta llegar a un nuevo estado de equilibrio. En estos casos se dice que ha habido un desplazamiento del equilibrio.

Las variables de estado que intervienen en el desplazamiento del equilibrio se llaman *factores de equilibrio*. Aún cuando existen otros, los más comunes son: la temperatura, la presión y la concentración de las sustancias actuantes.

En 1884, Henry Louis Le Chatelier⁸⁷ y Karl Friedrich Braun⁸⁸, en forma independiente enunciaron un principio llamado de *equilibrio móvil*, hoy conocido como “*Principio de Le Chatelier – Braun*”. Este enunciado establece que:

“Cuando en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que determinan el equilibrio, presión, temperatura, concentración de sustancias, etc., el sistema evoluciona espontáneamente — en la medida de lo posible — en el sentido de anular dicho efecto y llegar a un nuevo estado de equilibrio”

Este enunciado causó una gran impresión en la comunidad científica de fines del siglo XIX. Se imaginó que expresaba una ley fundamental de la naturaleza que tenía no solo aplicación en los equilibrios físicos y químicos, sino que podía extenderse a campos como la Psicología, la Economía, la Sociología, la Política, etc., recibiendo diversos nombres como, “principio de moderación”, “principio de capacidad de adaptación” y otros. Como ejemplo de la vida cotidiana podemos citar el siguiente: una familia tiene determinados ingresos mensuales y luego de varios intentos logra que le alcancen hasta fin de mes, alcanzando un cierto “equilibrio económico”. Si se modifica alguno de los factores que condicionan el “equilibrio económico”, por ejemplo, una suba de precios, una disminución del salario o un gasto inesperado, restringirá otros gastos para poder llegar a fin de mes y lograr un nuevo “equilibrio económico”.

Existen ciertos casos en los cuales la restitución del estado de equilibrio es virtualmente imposible y algunos casos en que no se cumple⁸⁹. Eso motiva la inclusión de las palabras “en la medida de lo posible” dentro del enunciado de Le Chatelier - Braun. Precisamente la inclusión de esas palabras ha hecho que se cuestione la categoría de “principio” de tal enunciado. Los principios tienen validez general y en sus enunciados deben figurar cuantificadores universales (todos, ninguno, etc.). La aceptación implícita de la existencia de excepciones transforma al principio en una “regla” que, si bien carece de validez universal, tiene importantes aplicaciones prácticas.

⁸⁷ **Henry Louis Le Chatelier** (1850 – 1936) Químico francés. Profesor de Química en la Escuela de Minas y en la Sorbona. Además de sus investigaciones sobre el equilibrio químico son notables sus trabajos sobre la composición e inflamación de mezclas combustibles gaseosas, sobre análisis térmicos de metales y sobre la química de la sílice y los cementos.

⁸⁸ **Karl Friedrich Braun** (1850 – 1918). Físico alemán. Profesor de la Universidad de Marburg en la Escuela Técnica Superior de Karlsruhe y en las Universidades de Tübingen y Estrasburgo.

⁸⁹ En 1961, L. Katz, presentó el trabajo “A Systematic Way to Avoid Châteliers’s Principle in Chemical Reactions, [J. Chem. Ed., 38(7), 375 (1961)] en el que demostró que en la síntesis del amoníaco, si, a presión y temperatura constantes, a la mezcla gaseosa en equilibrio se agrega un exceso de nitrógeno de modo que la fracción molar de ese gas sea mayor a 0,5 el equilibrio se desplaza hacia la formación de reactantes. Debe tenerse presente que, para refutar una afirmación general — que contenga un cuantificador universal, *todos, nunca, siempre, cada vez, etc.* — basta mostrar un contraejemplo.

Ejemplo 9.5.

En un recipiente en el que se ha hecho el vacío, se introduce una cierta masa de agua líquida que ocupa una parte del mismo. Experimentalmente se encuentra que a una temperatura dada, se produce vaporización. A medida que la vaporización transcurre, el vapor formado incrementa su presión sobre el líquido hasta que, a partir de un instante dado, la presión que ejerce ese vapor toma un valor constante y macroscópicamente no se observan cambios en las cantidades de agua líquida y vapor de agua presentes en el sistema. Decimos entonces que se ha alcanzado un equilibrio de fases. En ese estado coexisten en equilibrio las dos fases y este estado perdurará en tanto la temperatura del sistema permanezca constante. La presión que ejerce el vapor de una sustancia en equilibrio con la fase líquida de la misma se llama *presión de vapor saturado* de dicha sustancia o, simplemente, presión de vapor

Supongamos ahora que extraemos una parte del vapor de agua formado y volvemos a cerrar el recipiente. Al disminuir la masa de vapor de agua observaremos una brusca disminución de la presión que ejerce dicho vapor sobre la superficie del líquido, pero simultáneamente comenzará a vaporizarse agua hasta que el vapor formado ejerza una presión similar a la que ejercía en su estado de equilibrio anterior. Esto verifica el cumplimiento del enunciado de Le Chatelier - Braun, teníamos un sistema en equilibrio y al modificar uno de los factores que determinan el equilibrio, en este caso la presión, el sistema evoluciona espontáneamente en el sentido de anular dicho efecto y llegar a un nuevo estado de equilibrio.

9 – 8. Reversibilidad de las transformaciones

Hemos visto anteriormente que todas las transformaciones en las que coinciden los estados iniciales y finales se llaman *transformaciones equivalentes*. También hemos dicho que si un sistema evoluciona desde un estado A hasta otro estado B, todas las transformaciones que lleven a ese sistema desde el estado B hasta el estado A se llaman *transformaciones recíprocas*.

En algunos casos puede existir, al menos teóricamente, una transformación recíproca que atraviese todos y cada uno de los estados intermedios de la original. Tal transformación se llama *inversa*.

Mucho se ha escrito y opinado acerca de lo que significa una transformación reversible.

Para el concepto de reversibilidad debemos considerar el siguiente criterio formal: Sea P un proceso que produce una modificación que lleva al sistema de un estado inicial Z_i a otro final Z_f

$$\langle s_i Z_i \rangle \xrightarrow{P} \langle s_f Z_f \rangle \quad (9 - 12)$$

El proceso P es reversible si es posible otro proceso P^* que produzca la modificación

$$\langle s_f Z_f \rangle \xrightarrow{P^*} \langle s_i Z_i \rangle \quad (9 - 13)$$

Esta representación es válida en tanto no estemos interesados en las etapas intermedias.

Max Planck sostuvo que para considerar reversible a una transformación no importa tanto que el sistema atraviese todos los estados intermedios en sentidos opuestos sino que producida una transformación y su “reversa” no debe quedar ni en el sistema ni en su entorno señal alguna de su realización. La única excepción que admitió es la variación de la altura de un peso (uno sólo) en el medio exterior ya que el movimiento de un solo peso en el campo gravitatorio es considerado reversible. Planck insistía en que el proceso de recuperación P^* debe estar disponible en nuestro mundo real, no meramente en algún modelo teórico. Como corolario de alguna teoría biológica podría ser posible el retorno a nuestra juventud pero, en la concepción de Planck (y en la de muchos de nosotros) sería un consuelo demasiado magro si sabemos que en el mundo real la reversión del envejecimiento no se puede efectuar.

La literatura termodinámica moderna, no usa el concepto de reversibilidad en el sentido de Planck. La definición más estricta de transformación reversible es la de aquella que *admite* una transformación inversa. Esto es una transformación que, al menos teóricamente, podría pasar exactamente por los mismos estados que la transformación directa pero en sentido inverso. De este modo, producida una transformación reversible y su inversa no queda en el sistema ni en el entorno ninguna señal de que ambas hayan ocurrido. No se necesita un análisis muy profundo para aceptar que, en este sentido, una transformación reversible es un caso límite. Para que un sistema evolucione (reversiblemente o no) se requiere que haya alguna diferencia entre sus variables de estado y las respectivas condiciones exteriores. Por ejemplo, para que un gas se expanda contra la presión exterior, su presión debe ser mayor. En el mismo estado de su inversa, para que el gas se comprima su presión debe ser menor que la exterior. Obviamente, es imposible que el sistema atraviese todos los mismos estados en sentido inverso. Es por ello que el concepto de reversibilidad se aplica para aquellos casos en que durante una transformación la diferencia entre los valores de las condiciones exteriores y los respectivos valores de las variables del sistema sean cantidades infinitesimales. Para producir entonces una transformación reversible ella debe ocurrir tan delicada y lentamente que en todo momento los valores de las variables de estado difieren de las que tendría si el estado fuese de equilibrio en cantidades infinitesimales. Es decir, es comparable a arrastrar sobre una mesa una taza de té llena hasta el borde sin derramar una sola gota. Este fue el criterio original de Rudolf Clausius⁹⁰ y es el que más aceptación concita en la literatura termodinámica⁹¹. Debido a la extrema

⁹⁰ **Rudolf Julius Emmanuel Clausius** (1822 – 1888). Médico y físico alemán, fue profesor en las universidades de Berlín y de Zurich, fue quien primero enunció el llamado “Segundo Principio de la Termodinámica” e hizo contribuciones importantes a la llamada “Teoría Cinética de los gases”.

⁹¹ Ver, por ejemplo, **Hollinger, H. y Zenzen, M.** (1985) *The Nature of Irreversibility*. D. Reidel. Dordrecht. **Denbigh, K.** (1989) *The many faces of irreversibility*, *British Journal for Philosophy of Science* 40, 501–518.

lentitud con que tendrían que efectuarse los procesos reversibles se los suele indicar (en la acepción que acabamos de mencionar) con el término “cuasiestático”⁹².

Obviamente, la reversión temporal de un proceso cuasiestático es (por su propia definición) un proceso cuasiestático. Recíprocamente la reversión temporal de un proceso no cuasiestático no es un proceso cuasiestático.

Podríamos decir que la característica esencial de los procesos cuasiestáticos es que en todos sus estados intermedios sus coordenadas termodinámicas difieren en cantidades infinitesimales de los valores que tendrían en los respectivos estados de equilibrio. En el presente sentido un proceso es “irreversible” si y sólo si sus estados intermedios involucran desviaciones no despreciables de los respectivos estados de equilibrio. Ejemplos típicos de procesos irreversibles son los flujos turbulentos de fluidos o los procesos vitales. La Termodinámica Clásica es inadecuada para dar una descripción detallada de tales procesos.

Por lo tanto, a fin de no entrar en discusiones epistemológicas sobre el real significado del término “reversibilidad termodinámica”, convenimos en considerar que

Una transformación se dice reversible si, y sólo si, admite una inversa.

Ocurridas una transformación y su inversa, es imposible detectar experimentalmente su ocurrencia.

Para que una transformación pueda considerarse como reversible debe producirse de manera cuasiestática. Mas adelante, al considerar el Segundo Principio de la Termodinámica, analizaremos casos en los que ciertas transformaciones cuasiestáticas son irreversibles. De modo que *el carácter cuasiestático de una transformación es condición necesaria pero no suficiente para ser reversible*.

Obviamente, la velocidad a la cual debería producirse una transformación cuasiestática es tan lenta que torna imposible su concreción empírica. De manera que analizar procesos cuasiestáticos no es más que una idealización, como la de utilizar poleas sin masa ni rozamiento en Mecánica. Pero la importancia, de tales procesos estriba en que varias variables termodinámicas importantes, como la eficiencia de un proceso, toman en este tipo de transformaciones valores máximos posibles. De esta manera, las conclusiones obtenidas en la Termodinámica para las transformaciones cuasiestáticas, juegan, de alguna manera, el papel de los teoremas límites.

⁹² Debemos notar que no todo proceso cuasiestático es reversible. Por ejemplo, si un gas encerrado en un pistón es comprimido cuasiestáticamente con rozamiento dicha transformación no es reversible ya que la fuerza de rozamiento tiene siempre sentido opuesto al del movimiento y por lo tanto no se “compensa” en la expansión cuasiestática.

9 – 9. Trabajo de expansión en transformaciones reversibles

El trabajo de expansión desarrollado por un sistema durante una transformación reversible infinitesimal viene dado por la expresión

$$\delta W = p_e \cdot dV \quad (9 - 14)$$

donde p_e es la presión exterior. Obviamente, si el sistema se expande, su presión p debe ser mayor que la presión p_e . Dado que la transformación es considerada reversible (cuasiestática), la diferencia entre ambas presiones debe ser infinitesimal, lo que permite escribir

$$p - dp = p_e$$

De modo que la expresión del trabajo de expansión en función de la presión exterior adoptaría la forma

$$\delta W = (p - dp) dV = p dV - dp \cdot dV$$

El producto $dp \cdot dV$ es un infinitésimo de segundo orden y su valor es despreciable frente a $p dV$. Por lo tanto, la expresión anterior se puede aproximar a

$$\delta W = p dV \quad (9 - 15)$$

Esta expresión es particularmente útil pues permite expresar el trabajo contra el medio exterior en función de una variable del *sistema*.

Para una transformación reversible finita, entre dos estados A y B , la integración de la (9 – 13) nos da

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (8 - 6)$$

En algunos casos la resolución de la integral es sencilla. Así por ejemplo, en las transformaciones isobáricas, al ser la presión constante

$$W = p (V_B - V_A) \quad (8 - 7)$$

En aquellas transformaciones en las cuales la presión del sistema varía, debe conocerse la dependencia del volumen con la presión. Un caso sencillo se presenta cuando el sistema contiene un gas que se comporta idealmente. Siendo

$$p = n \frac{RT}{V} \quad (9 - 16)$$

La (8 – 6) toma la forma

$$W = \int_{V_A}^{V_B} nRT \frac{dV}{V} = nR \int_{V_A}^{V_B} T \frac{dV}{V}$$

Si la transformación es isotérmica

$$W = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (9-17)$$

Como en una transformación isotérmica de un gas "ideal" $p_A V_A = p_B V_B$

$$W = nRT \ln \frac{p_A}{p_B} \quad (9-18)$$

Ejemplo 9.6.

Calcular el trabajo en una expansión reversible e isotérmica (a 50 °C) al llevar 10 moles de agua desde una presión de 0,2 bar a 0,12 bar. En esas condiciones el vapor de agua se comporta como gas ideal

Solución:

Aplicando la (9 – 16)

$$W = 10 \times 8,314 \times 323 \times \ln \frac{2}{1,2} = 44,757 \text{ kJ}$$

Ejemplo 9.7.

Se tienen 0,5 moles de nitrógeno a 300 K y $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ y se los lleva a presión constante hasta alcanzar los 400 K y luego se los expande isotérmicamente hasta una presión de $3 \times 10^4 \text{ Pa}$. Calcular la variación de la energía interna asociada a ese proceso sabiendo que el calor específico medio a presión constante del nitrógeno en ese intervalo térmico es $1,0415 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solución:

En la primera etapa el calor que absorbe el nitrógeno está dada por

$$Q = \bar{c}_p m (T_2 - T_1) = 1,0415 \times 14,02 \times (400 - 300) = 1460,2 \text{ J}$$

y el trabajo a presión constante en esa etapa

$$W_1 = p(V_2 - V_1)$$

y como el gas se comporta idealmente, $V = nRT/p$

$$\begin{aligned} W_1 &= nR(T_2 - T_1) \\ &= 0,5 \times 8,314 \times (400 - 300) = 415,7 \text{ J} \end{aligned}$$

En la segunda etapa se produce la expansión a temperatura constante. El calor intercambiado en esta etapa es equivalente al trabajo de expansión

$$\begin{aligned} W_2 &= nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 0,5 \times 8,314 \times 400 \ln \frac{5 \times 10^4}{3 \times 10^4} = 849,4 \text{ J} \end{aligned}$$

La variación de la energía interna será

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q - (W_1 + W_2) \\ &= 1460,2 - (415,7 + 849,4) = 195,1 \text{ J} \end{aligned}$$

9 – 10. Trabajo máximo en expansión isotérmica reversible

En la sección anterior hemos visto que si una transformación es cuasiestática, en cada estado intermedio de la misma, la diferencia entre la presión exterior y la del sistema es un infinitésimo y, por lo tanto, en la expresión de trabajo puede reemplazarse la presión exterior por una función de estado del sistema: su presión interior. Si la transformación no es cuasiestática, para que el sistema se expanda isotérmicamente contra el medio exterior se requiere que la presión exterior sea sensiblemente inferior a la presión del sistema. De esto se concluye que esta expansión isotérmica realizará un trabajo menor que si fuera cuasiestática, para la misma variación de volumen. Se deduce entonces que el trabajo de expansión isotérmica cuasiestática (o reversible) es el trabajo máximo posible para esa transformación. Dicho de otra manera, el trabajo isotérmico de expansión irreversible entre dos estados — que es el que se lleva a cabo en la práctica — es siempre menor que el trabajo isotérmico de expansión reversible entre los mismos estados.

Dado que los procesos reversibles se deben verificar a una velocidad infinitamente baja, se requiere un tiempo infinito para su producción. Por lo tanto, los procesos reversibles son impracticables y deben considerarse como casos ideales. Sin embargo, a pesar de su impracticabilidad su estudio tiene un gran valor pues indican la eficacia máxima que se puede lograr para una transformación dada.

Referencias bibliográficas

Atkins P.W., De Paula, J., (2010): *Physical Chemistry*. 9th. edition. Oxford University Press, Oxford.

Brodianski, V. M., (1990): *Móvil Perpetuo, antes y ahora*, Editorial Mir, Moscú.

Castellan, G.W., (2000): *Físicoquímica*. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México

Glasstone, S. (1969): *Tratado de Química Física.*, 5a. edición, Aguilar S.A. de Ediciones, Madrid.

Laidler, K.J. - Meiser, J. H., (1997) : *Físicoquímica*. 2a. edición. C.E.C.S.A. México.

Uffink, J. (2001) Bluff your way in the second law of Thermodynamics. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* **32** 305-394.

Abou Salem, W. K. - Fröhlich, J.; Status of the Fundamental Laws of Thermodynamics. arXiv:math-ph/0604067 v2 2 May 2006

Bertrand, J.L.F., (1887) : *Thermodynamique*. Gauthier-Villars. Paris. Reimpresión electrónica. Gallica. 1995.

Bridgman, P. W., (1941): *The Nature of Thermodynamics*. First HARPER TORCHBOOK edition. Gloucester. Mass. 1969.

Isnardi, T., (1972): *Termodinámica*, Eudeba, Buenos Aires.

Planck, M., (1897) Vorlesungen über Thermodynamik. Verlag, von Veit & Co. Leipzig.

Sontag, R.E., Van Wylene, G.J., (1991): *Introducción a la Termodinámica*, Ed. LIMUSA, México.

Zemansky, M. W. - Dittman R.H., (1996) *Heat and Thermodynamics*, 7th. edition, McGraw Hill College Division, N.Y.

Cuestionario

- 9 – 1 Enuncie el Principio de la Conservación de la Energía.
- 9 – 2 Enuncie el Principio de Equivalencia Restringido.
- 9 – 3 ¿Cuál es la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica?
- 9 – 4 ¿Qué es un móvil perpetuo de primera especie?
- 9 – 5 ¿En qué casos un equilibrio se dice heterogéneo?
- 9 – 6 Enuncie el Principio de Le Chatelier - Braun.
- 9 – 7 ¿A que se llama presión de vapor saturado de una sustancia?
- 9 – 8 ¿En qué casos se dice que una transformación es reversible?
- 9 – 9 ¿Cual es la expresión del trabajo de expansión para una transformación virtual?
- 9 – 10 ¿Cuál es la expresión del trabajo de expansión para una transformación finita isobárica?

Una calculadora hace lo que se le ordena hacer, no lo que se quiere que haga.

Ejercicios y problemas

- 9 – 1** Un sistema se expande contra una presión exterior constante de $0,8 \text{ atm}$, variando su volumen de 25 a 50 dm^3 . En ese proceso, su energía interna varía en 1250 J , Calcular el calor que intercambia en ese proceso.
- 9 – 2** Una corriente de $1,25 \text{ ampere}$ circula durante 2 minutos a través de una resistencia de $9,7 \text{ ohm}$. Calcular el calor generado en joule y en calorías.
- 9 – 3** Se dispone de un pozo artesiano que suministra agua potable. En un día de verano, con una temperatura ambiente de 27° C , la temperatura del agua en el pozo es de 14° C . Para levantar agua del pozo, se usa una máquina termodinámica que opera entre estos dos reservorios con una eficiencia del 30% . Si se levantan 30 dm^3 de agua a 6 m , ¿cuánto calor debe ingresar al pozo?
- 9 – 4** Una locomotora cuya masa es de 200 toneladas puede ascender por una pendiente de ángulo α a una rapidez de 60 km/h . La locomotora quema 865 kg de combustible por hora aprovechando sólo el 25% de la energía generada en la combustión. Calcular el ángulo de la pendiente sabiendo que el poder calorífico del combustible es de 7900 kcal/kg .
- 9 – 5** Un refrigerador se mantiene a una temperatura de 2° C . Cada vez que se abre su puerta para colocar o sacar algo de su interior, se introduce en promedio una cantidad de calor equivalente a 50 kcal . Para anular el aumento de temperatura el motor hace un trabajo adicional con una eficiencia del 15% . En promedio, la puerta se abre quince veces al día. Suponiendo que el costo de la energía es de $\$ 0,09 \text{ kW-hora}$, ¿Cuál será la incidencia de la apertura y cierre del refrigerador en monto en la factura mensual de energía eléctrica?
- 9 – 6** Un sistema produce un trabajo de $8,0 \text{ kJ}$ al absorber 14 kJ de calor. Calcular la variación de la energía interna y la capacidad calorífica del sistema sabiendo que su temperatura se incrementó en 20 K .
- 9 – 7** Un sistema absorbe cuasiestáticamente $20,0 \text{ kcal}$ a una presión constante de 1000 hPa y realiza un trabajo eléctrico de 12 kJ . Calcular la variación de energía interna sabiendo que en esa transformación el volumen se contrajo en $0,2 \text{ m}^3$.

9 – 8 Una batería eléctrica suministra un trabajo de 240 kJ en un proceso en el cual el sistema se expande isobáricamente (a 1 atm) de 300 a 500 dm^3 . Calcular la variación de energía interna asociada a ese proceso sabiendo que durante el mismo el sistema libera 25 kcal .

9 – 9 Cuando un sistema absorbe un trabajo de 54 J incrementa su energía interna en 180 J . Determinar su capacidad calorífica sabiendo que esa transformación su temperatura aumenta en 10 K .

9 – 10 Calcular cuántas calorías se liberan en la formación de un mol de ${}^4\text{He}^{2+}$ de masa relativa $4,002601$ sabiendo que cada partícula α se forma a partir de dos protones y dos neutrones. La masa en reposo del protón es $1,6726485 \times 10^{-24} \text{ g}$ y la del neutrón es $1,6749543 \times 10^{-24} \text{ g}$. Sabiendo que el calor latente de vaporización del agua a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm es 537 cal g^{-1} . a) ¿qué masa de agua se podría vaporizar a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm con el calor liberado. b) ¿qué volumen ocupará el vapor en esas condiciones? c) ¿cuál sería el trabajo máximo que podría efectuar ese vapor si se lo expande isotérmicamente hasta duplicar el volumen? (suponer comportamiento ideal). Datos: $N_A = 6,022137 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$.

9 – 11 La capacidad calorífica molar a volumen constante de un gas es $5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcular la variación de energía interna de 5 moles de ese gas al evolucionar de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

9 – 12 En una pileta de natación climatizada a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ se forma una burbuja de aire de $2,5 \times 10^{-3} \text{ m}$ de radio a 3 m de profundidad. En ese nivel la presión es de $983,44 \text{ torr}$. Calcular el trabajo de expansión que realiza la burbuja contra el agua que la rodea en su ascenso a la superficie sabiendo que la presión atmosférica en la superficie es de $1008,2 \text{ hPa}$ y que el aire se comporta como un gas ideal. (Suponer que la expansión es reversible)

9 – 13 La ecuación de van der Waals para un mol de gas viene dada por

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Sabiendo que a presiones moderadas el CO_2 cumple con la ecuación de van der Waals y que para ese gas: $a = 3,60 \text{ atm litro}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ y $b = 4,28 \text{ litro mol}^{-1}$ y C_p^M a 600 K es $1,075 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$; calcular el trabajo asociado a la compresión isotérmica (a 600 K) de un mol de CO_2 desde 24 L hasta 12 L . Alcanzado este estado el sistema absorbe 60 kcal . ¿Cuál será la variación de la energía interna en todo el proceso? ¿Cuál será la temperatura final?

X. Entalpía

10 – 1. Capacidad calorífica de un sistema

En la sección 3 – 11, definimos capacidad calorífica de un sistema por

$$C = c_A m_A + c_B m_B + \dots + c_i m_i \quad (3 - 8)$$

Otra manera de expresarla surge de la (3 – 3)

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (10 - 1)$$

La capacidad calorífica depende de la naturaleza del sistema y de su composición, de la presión y de la temperatura. Por ello es preferible definirla para variaciones infinitesimales de temperaturas

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (10 - 2)$$

Para transformaciones isocoras la expresión de la capacidad calorífica es

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \quad (10 - 3)$$

Para transformaciones isobaras, la expresión de la capacidad calorífica es

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (10 - 4)$$

10 – 2. Intercambio de calor a volumen constante y a presión constante

El calor que un sistema intercambia es un efecto del medio exterior o sobre el medio exterior. Sin embargo, existen algunas transformaciones particulares en las cuales el calor intercambiado está relacionado con algunas de las propiedades termodinámicas del sistema. En esos casos, las mediciones calorimétricas permiten determinar variaciones en los valores de las propiedades termodinámicas vinculadas.

A los efectos de hacer más sencillo su estudio, consideraremos sistemas que no efectúan trabajo útil, y esto es lo que sucede en la mayoría de los procesos termodinámicos. Sobre esta base, podemos escribir la expresión matemática del Primer Principio de la siguiente manera:

$$Q = \Delta E + W \quad (10 - 5)$$

Siendo W el trabajo de expansión. En aquellas transformaciones que ocurren a volumen constante $W = 0$ y

$$Q_V = \Delta E_V \quad (10 - 6)$$

Para una transformación virtual

$$\delta Q_V = dE_V \quad (10 - 7)$$

Reemplazando δQ_V por dE_V en la (10 – 3)

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (10 - 8)$$

Tengamos en cuenta que la capacidad calorífica es un efecto exterior, mientras que la energía interna es una función de estado del sistema. La ecuación (10 – 8) nos dice que

En toda transformación isocora de un sistema, la capacidad calorífica a volumen constante, C_V , mide la variación de su energía interna con la temperatura.

10 – 3. La entalpía

Para una transformación reversible e isobárica en la que el sistema sólo efectúa trabajo de expansión, el Primer Principio de la Termodinámica toma la forma

$$Q_p - p \Delta V = \Delta E$$

Esto es, si por un intercambio de calor el sistema evoluciona isobáricamente desde un volumen V_1 hasta ocupar un volumen V_2 modificando su energía interna de E_1 a E_2 se tiene

$$Q_p = E_2 - E_1 + p(V_2 - V_1)$$

o

$$Q_p = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) \quad (10 - 9)$$

Siendo E , p y V funciones de estado, la expresión $E + pV$ define una nueva función de estado, llamada *entalpía* (H). De acuerdo con la definición

$$H = E + pV \quad (10 - 10)$$

y la ecuación (10 - 9) toma la forma

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (10 - 11)$$

Por lo tanto, *el calor intercambiado a presión constante durante una transformación* — que es un efecto en el medio exterior — *mide la variación de una propiedad del sistema: la entalpía.*

En una transformación reversible e isobárica virtual

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

En consecuencia

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (10 - 12)$$

La capacidad calorífica a presión constante de un sistema, C_p , determina la velocidad de variación isobárica de la entalpía con la temperatura.

Debemos notar que tanto la capacidad calorífica a presión constante como la capacidad calorífica a volumen constante, son coordenadas extensivas, es decir, sus valores dependen de la masa del sistema que se considera.

Las expresiones halladas para C_V y C_p son aplicables a cualquier sistema homogéneo de composición constante, cualquiera sea su modo de agregación y cualquiera sea la naturaleza de sus componentes.

Ejemplo 10.1.

Calcular la variación de entalpía asociada al proceso de calentar isobáricamente 2 moles de agua desde 25°C hasta 75 °C

Solución:

De la Tabla de la Figura 3 – 3 se desprende que la variación del calor específico del agua entre 0°C y 100 °C a la presión de 1 atm no es muy grande y suponerlo constante en ese intervalo es una aproximación que afecta de error a la tercera cifra decimal. Siendo la masa molar del agua 18,0 g/mol

$$\begin{aligned}\Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} dH = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \\ &= c_p 2M(T_2 - T_1) = \\ &= 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \times 2 \text{mol} \times 18,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (348\text{K} - 298\text{K}) \\ &= 1800 \text{cal}\end{aligned}$$

Ejemplo 10.2.

Un mol de CO_2 (g) que se encuentra a 270 K se expande reversible e isotérmicamente desde un volumen de 3 dm^3 hasta un volumen de 5 dm^3 . En esas condiciones, el CO_2 cumple con la ecuación de van der Waals. Calcular el trabajo de expansión, el calor intercambiado, la variación de la energía interna y la variación de entalpía asociados a esa transformación. Para el CO_2 $a = 0,3640 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$; $b = 0,0428 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Para un gas que cumple con la ecuación de van der Waals $(\partial E/\partial V^M)_T = a/V^{M^2}$

Solución:

El trabajo de expansión en una transformación reversible está dado por

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

y, para un mol de gas que cumple con la ecuación de van der Waals

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}}$$

por lo tanto

$$W = \int_{V_1^M}^{V_2^M} \left[\frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}} \right] dV^M$$

y, a temperatura constante

$$W = RT \int_{V_1^M}^{V_2^M} \frac{dV^M}{V^M - b} - a \int_{V_1^M}^{V_2^M} \frac{dV^M}{V^{M^2}}$$

$$= RT \ln \frac{V_2^M - b}{V_1^M - b} + a \left(\frac{1}{V_2^M} - \frac{1}{V_1^M} \right)$$

Reemplazando por los respectivos valores se encuentra

$$W = 12081 \text{ J / mol}$$

Como la dependencia de la energía interna con el volumen a temperatura constante está dada por

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V^M} \right)_T = \frac{a}{V^{M^2}}$$

resulta que

$$dE_T = a \frac{dV^M}{V^{M^2}}$$

Integrando entre los dos volúmenes

$$\Delta E = a \int_{V_1^M}^{V_2^M} \frac{dV^M}{V^{M^2}} = -a \left(\frac{1}{V_2^M} - \frac{1}{V_1^M} \right)$$

Reemplazando por los respectivos valores

$$\Delta E = -48,5 \text{ J / mol}$$

A partir de la expresión del Primer Principio

$$Q = \Delta E + W$$

$$Q = 1159,6 \text{ J / mol}$$

Siendo $H = E + pV$ es

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV)$$

Aplicando la ecuación de estado

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}}$$

a los estados inicial y final se encuentra

$$p_1 = 718645,3 \text{ Pa} \text{ y } p_2 = 438272,2 \text{ Pa}$$

Por lo tanto

$$\Delta H = \Delta E + [p_2 V_2 - p_1 V_1]$$

Reemplazando por los respectivos valores se obtiene

$$\Delta H = 35,4 \text{ J / mol}$$

10 – 4. Relaciones entre las capacidades caloríficas.

En la sección (10 – 2) se dieron las definiciones de capacidades caloríficas y su vinculación con las propiedades termodinámicas del sistema. Es particularmente útil, encontrar expresiones que relacionen a C_p con C_v .

La energía interna de un sistema de composición definida es función de estado. Es decir su variación entre dos estados dados es independiente de la transformación realizada para lograrla. Por lo tanto dE es una diferencial exacta. Siendo la energía interna función de la temperatura y el volumen, podemos escribir

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (10 - 13)$$

y

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (10 - 14)$$

dado que $C_v = (\partial E / \partial T)_V$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = C_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (10 - 15)$$

y siendo

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (E + pV)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (10 - 16)$$

a partir de esta expresión y de la (10 – 8)

$$C_P - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (10 - 17)$$

Expresión que relaciona las capacidades caloríficas a presión y volumen constante de un sistema homogéneo de composición definida en función de sus variables de estado.

En ciertas ocasiones resulta más práctico utilizar la relación de capacidades caloríficas en función de la entalpía. Sabiendo que la entalpía es una función de estado su diferencial dH es exacta, lo que permite escribir

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT$$

Derivando ambos miembros respecto de la temperatura a volumen constante, se tiene

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_P \quad (10 - 18)$$

y de la definición de entalpía, el primer miembro toma la forma

$$\left[\frac{\partial (E + pV)}{\partial T} \right]_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_P$$

que se puede expresar

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_P \quad (10 - 19)$$

El primer término del primer miembro de la ecuación (10 - 19) es la capacidad calorífica a volumen constante, C_V . Reemplazando y reordenando, tenemos

$$C_P - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (10 - 20)$$

10 - 5. Propiedades termodinámicas en sistemas gaseosos.

Cuando se conoce la ecuación de estado de un sistema, pueden establecerse los valores de sus propiedades termodinámicas en función de sus variables de estado. El caso más sencillo, lo constituye un gas ideal. En efecto para un gas ideal, la ecuación de estado es

$$pV = nRT$$

siendo

$$\frac{V}{n} = V^M$$

el volumen molar, la ecuación de estado también suele escribirse

$$pV^M = RT$$

Para encontrar la relación entre la energía interna de una masa gaseosa ideal y las variables de estado de ese sistema imaginemos el siguiente ejemplo: Se tiene un recipiente de paredes rígidas aislado térmicamente del exterior y que está formado por dos compartimientos que se interconectan mediante una válvula. En uno de los compartimientos se encuentra una masa de gas en condiciones tales que se comporta idealmente, mientras que en el otro se ha hecho el vacío. Al abrir la válvula el gas experimenta la llamada expansión libre, es decir se expande contra una presión nula. Siendo la presión del vacío igual a cero, es nulo el trabajo de expansión. Como el sistema no intercambia calor con el medio exterior, también es nulo el calor intercambiado, por lo tanto, se deduce del Primer Principio que durante una expansión libre la energía interna permanece invariable. Además, si la masa gaseosa se comporta idealmente, producida la expansión libre y una vez restituido el equilibrio no se observan variaciones de temperatura.⁹³

Para una masa gaseosa de composición conocida, las variables de estado son tres: la presión (p), el volumen (V) y la temperatura (T). Fijadas dos de ellas queda unívocamente determinada la tercera. Siendo la energía interna función de estado, su valor en cada estado dependerá de dos variables de estado cualesquiera. Considerando a la energía interna como función del volumen y la temperatura, podemos escribir

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

En la expansión libre de un gas que se comporta idealmente, $dE = 0$, y

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (10-21)$$

Dicho de otra manera: en una transformación isotérmica de una masa gaseosa ideal E no depende de V .

Si ahora consideremos a la energía interna como función de la presión y la temperatura, podemos escribir

⁹³ Esto ocurre solamente cuando el gas se comporta idealmente. Para gases reales, es dable notar una variación de temperaturas.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T dp$$

Ya hemos dicho que en la expansión libre de un gas que se comporta idealmente, $dE = 0$. Si además, no hay variación de temperaturas, $dT = 0$ y como, por la expansión, $dp \neq 0$, la ecuación nos lleva irremediabilmente a aceptar que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (10 - 22)$$

Esto implica que en una transformación isotérmica de una masa gaseosa ideal E no depende de p .

De las consideraciones expuestas resulta que en una expansión libre isotérmica de un gas ideal la energía interna no depende ni del volumen ni de la presión. De esta manera se concluye que sólo dependerá de la temperatura⁹⁴. Si bien hemos elegido una expansión libre para llegar a esta conclusión, el hecho de que la energía interna sea una función de estado, nos permite afirmar que, para un gas ideal, ella depende únicamente de la temperatura para cualquier transformación.

En los textos de Química y de Física se suele definir gas ideal o perfecto como aquel que cumple con la ley de Boyle - Mariotte a cualquier temperatura y presión. Ahora estamos en condiciones de dar una definición termodinámica de gas ideal. Diremos que un gas es ideal o perfecto si cumple la condición

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (10 - 22)$$

Como esta condición se puede escribir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

y

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{p}{V} \neq 0$$

resulta

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (10 - 21)$$

⁹⁴ Si tampoco dependiera de la temperatura, sería ella misma una variable de estado.

Por lo tanto, reiteramos que desde el punto de vista termodinámico *un gas se considera ideal si su energía interna depende solamente de la temperatura.*

10 – 6. La relación de Mayer

Hemos visto que, para cualquier transformación infinitesimal y cuasiestática de un sistema que no efectúa trabajo útil, el Primer Principio de la Termodinámica adopta la forma

$$\delta Q = dE + pdV$$

y que la capacidad calorífica a volumen constante está dada por

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

de donde

$$\delta Q = C_V dT + pdV \quad (10 - 23)$$

Para un gas ideal, su ecuación de estado es

$$pV = nRT$$

y, en un proceso infinitesimal cuasiestático

$$pdV + Vdp = nRdT \quad (10 - 24)$$

Sustituyendo la (10 – 24) en la (10 – 23)

$$\delta Q = (C_V + nR) dT - Vdp \quad (10 - 25)$$

Derivando ambos miembros respecto a la temperatura a presión constante

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_V + nR \quad (10 - 26)$$

ya que a presión constante $(\partial p / \partial T)_p = 0$. Como por la definición (10 – 4) el primer miembro es C_P .

$$C_P - C_V = nR \quad (10 - 27)$$

Hemos dicho anteriormente que las capacidades caloríficas a presión y volumen constante dependen de la masa del sistema considerado, es decir son coordenadas extensivas. Si dicho sistema está constituido por n moles de sustancia pura, dividiendo las respectivas capacidades caloríficas por el número de moles podemos definir dos coordenadas intensivas del mismo

$$\frac{C_P}{n} = C_P^M \quad \text{y} \quad \frac{C_V}{n} = C_V^M \quad (10 - 28)$$

C_P^M y C_V^M se llaman, respectivamente, capacidad calorífica molar a presión y a volumen constante. Estas definiciones son aplicables a cualquier sistema formado por una sustancia pura cualquiera sea su modo de agregación y cualquiera sea su comportamiento. En particular, si el sistema está constituido por una sustancia gaseosa que se comporta idealmente, la combinación de las definiciones de la (10 – 28) con la (10 – 27), nos conduce a

$$C_P^M - C_V^M = R \quad (10 - 29)$$

expresión que se conoce como *relación de Mayer*.

Las determinaciones experimentales de la diferencia de capacidades caloríficas molares para gases reales en condiciones próximas a la idealidad dan valores que oscilan alrededor de $2,0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dado que R es igual a $1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, esto confirma la aplicabilidad de la relación de Mayer.

Los resultados experimentales muestran que para todos los gases, en condiciones próximas a la idealidad, la capacidad calorífica molar a volumen constante es independiente del volumen y la capacidad calorífica molar a presión constante es independiente de la presión. Para gases monoatómicos, tales como He, Ne, Ar, Kr, y los vapores metálicos, Na, Cd, Hg, la capacidad calorífica molar a presión constante tiene un valor próximo a $4,97 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, que equivale a $5R/2$, en un intervalo muy amplio de temperaturas. La capacidad calorífica a volumen constante para gases monoatómicos toma valores muy próximos a $2,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ que equivale a $3R/2$. Por lo tanto,

La diferencia de capacidades caloríficas a presión y volumen constantes de gases reales monoatómicos puede considerarse igual a R a presiones moderadamente bajas y en un amplio intervalo de temperaturas

Para gases diatómicos tales como N_2 y O_2 la capacidad calorífica molar a presión constante, determinada en el mismo rango de presiones que los monoatómicos, alcanza un valor próximo a las $6,95 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ mientras que la capacidad calorífica a volumen constante ronda las $4,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Es decir, su diferencia también puede tomarse como igual a R . Sin embargo, el intervalo de temperaturas en el cual las capacidades caloríficas se mantienen constantes es mucho menor.

En los gases poliatómicos la dependencia de las capacidades caloríficas con la temperatura es muy marcada y varía con la naturaleza del gas. Es usual plantear una ecuación del tipo

$$C_P^M = a + bT + cT^2 \quad (10 - 30)$$

y hallar experimentalmente los valores de los coeficientes. En la Tabla de la Figura 10 – 1 se dan algunos valores de los coeficientes a , b y c correspondientes a la ecuación (10 – 30) recopilados por

W. M. Bryant y J. Spencer que arrojan un error menor al 2% en un intervalo de temperaturas entre 300 y 2000 K

Gas	a ($\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	b ($10^{-3} \text{cal K}^{-2} \text{mol}^{-1}$)	c ($10^{-6} \text{cal K}^{-3} \text{mol}^{-1}$)
H ₂	6,88	0,066	+0,279
N ₂ , HBr	6,30	1,819	-0,345
O ₂	6,26	2,746	-0,770
CO, HI	6,25	2,091	-0,459
NO	6,21	2,436	-0,612
HCl	6,64	0,959	-0,057
H ₂ S	6,48	5,558	-1,204
H ₂ O	6,89	3,283	-0,343
SO ₂	8,12	6,825	-2,103
HCN	7,01	6,600	-1,642
CO ₂	6,85	8,533	-2,475
COS	8,32	7,224	-2,146
CS ₂	9,76	6,102	-1,894
NH ₃	6,19	7,787	-0,728
C ₂ H ₂	8,28	10,501	-2,644
CH ₄	4,17	14,450	-0,67

Figura 10 – 1. Capacidades caloríficas a $p = \text{cte.}$ de algunos gases

10 – 7. Procesos adiabáticos

Un proceso durante el cual el sistema no intercambia calor con el medio exterior se llama adiabático. De esta definición surge que, para una transformación adiabática virtual en la que no se verifica trabajo útil, el Primer Principio toma la forma

$$dE = -\delta W \quad (10 - 31)$$

Si la transformación es reversible

$$dE = -pdV \quad (10 - 32)$$

ya que en las transformaciones reversibles se puede reemplazar la presión externa por la presión que ejerce el sistema.

Si el sistema que evoluciona en un proceso adiabático reversible virtual es un gas ideal

$$C_V dT = -pdV \quad (10 - 33)$$

Notemos que los signos de dT y dV son opuestos. Esto significa que si el sistema se expande, su temperatura debe descender y si el sistema se comprime su temperatura debe aumentar.

Consideremos un mol de gas ideal que evoluciona adiabática y reversiblemente. Su volumen V^M , experimentará una variación dV^M , y si sustituimos la presión p en la (10 – 33) por su equivalente RT/V^M tendremos:

$$C_V^M dT = -RT \frac{dV^M}{V^M} \quad (10 - 34)$$

o

$$C_V^M \frac{dT}{T} = -R \frac{dV^M}{V^M} \quad (10 - 35)$$

o

$$C_V^M d \ln T = -R d \ln V^M \quad (10 - 36)$$

Para una transformación adiabática finita de un gas ideal — si se supone que la capacidad calorífica molar es independiente de la temperatura — la (10 – 36) se puede integrar entre las temperaturas inicial y final T_1 y T_2 y los volúmenes correspondientes V_1^M y V_2^M

$$C_V^M \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2^M}{V_1^M} = R \ln \frac{V_1^M}{V_2^M} \quad (10 - 37)$$

La relación de Mayer

$$C_P^M - C_V^M = R \quad (10 - 29)$$

nos permite escribir

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{C_P^M}{C_V^M} - 1 \right) \ln \frac{V_1^M}{V_2^M} \quad (10 - 38)$$

Usualmente, la relación entre las capacidades caloríficas a presión y volumen constantes se representa mediante la letra griega γ

$$\frac{C_P^M}{C_V^M} = \gamma$$

lo que nos lleva a escribir la (10 – 38) como

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1^M}{V_2^M}$$

de donde

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1^M}{V_2^M} \right)^{\gamma-1}$$

o, en forma general

$$TV^{M(\gamma-1)} = \text{constante} \quad (10 - 39)$$

Se deja como ejercicio demostrar que, para un gas ideal que evoluciona en forma adiabática y reversible

$$pV^{M\gamma} = \text{constante} \quad (10 - 40)$$

Recordemos que para una transformación isotérmica de un gas ideal

$$pV = \text{constante}$$

es la conocida ley de Boyle - Mariotte. Como la capacidad calorífica a presión constante es mayor que la capacidad calorífica a volumen constante, γ es siempre mayor que 1. Por lo tanto, la pendiente de una curva que represente la transformación adiabática de un gas ideal entre dos volúmenes dados será mayor que la pendiente de la isoterma entre esos mismos volúmenes. En la Figura 10 - 2 pueden apreciarse ambas curvas.

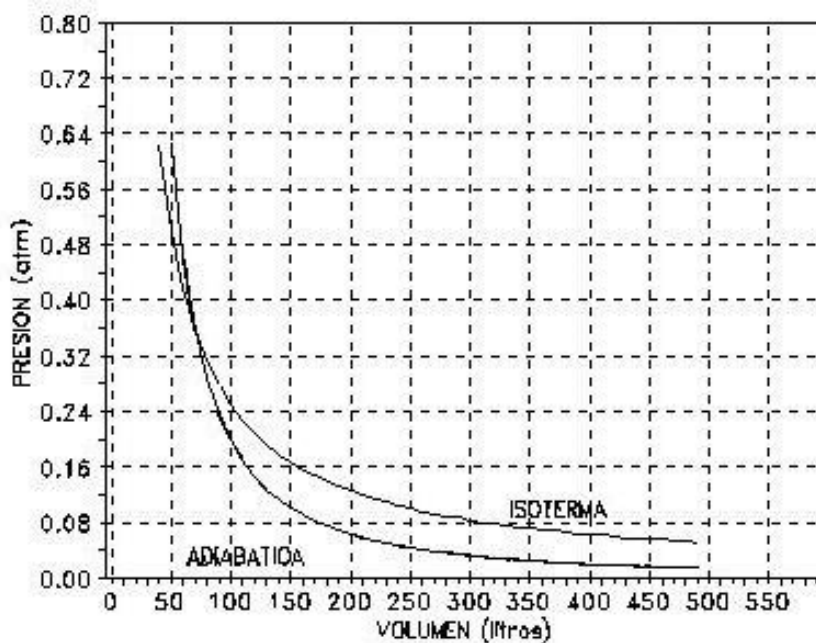


Figura 10 - 2. Transformaciones isotérmica y adiabática de una masa gaseosa ideal

Ejemplo 10.3.

10 g de flúor que se encuentran a 600 K se expanden adiabáticamente desde una presión de 10^4 Pa hasta una presión de 10^3 Pa. Calcular el volumen y la temperatura en estas condiciones.

Solución:

El flúor es un gas diatómico cuya masa molecular relativa puede considerarse 38,0. En las condiciones del problema el flúor se encuentra en un estado muy por encima del punto crítico, lo que permite considerar su comportamiento como ideal. El número de moles de esa masa será

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10 \text{ g}}{38,0 \text{ g/mol}} = 0,263 \text{ mol}$$

El volumen en las condiciones ideales surge de la ecuación de estado del gas ideal

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{0,263 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 600 \text{ K}}{10^4 \text{ Pa}} = 0,131 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

En la expansión adiabática de un gas ideal se verifica

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Siendo el flúor un gas diatómico

$$\gamma = \frac{C_p^M}{C_v^M} = \frac{7/2 R}{5/2 R} = 1,4$$

$$\ln V_2 = \ln V_1 + \frac{1}{\gamma} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Resolviendo se encuentra

$$V_2 = 0,680 \text{ m}^3$$

y

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{p_2 V_2}{nR} \\ &= 310,8 \text{ K} \end{aligned}$$

10 – 8. Efecto Joule - Thomson

En 1843, James Prescott Joule retomó los trabajos de Gay Lussac referidos a medir las pequeñas variaciones de temperatura que acompañan a la expansión adiabática de los gases contra el vacío y diseñó un experimento que le permitía efectuar dichas mediciones a presiones relativamente bajas. Dicho experimento fue perfeccionado por William Thomson, Lord Kelvin. El mismo consistía en un cilindro de material aislante — Joule usó madera de boj — a través del cual fluía un gas a una determinada presión. El gas entrante sufría un estrangulamiento, provocado por un tapón de seda colocado de manera tal que la expansión ocurría lentamente y manteniéndose prácticamente constante las presiones a cada lado del mismo (Figura 10 – 3)

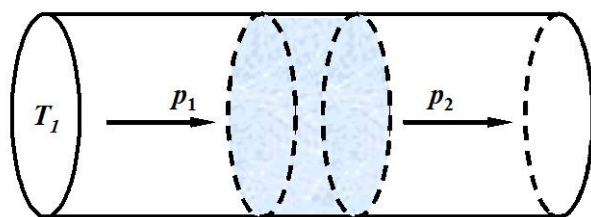


Figura 10 – 3. Expansión estrangulada de un gas

Consideremos un mol de gas que, fluyendo por el tubo a una presión p_1 ocupa un volumen V_1^M a la temperatura T_1 . Sean p_2 , V_2^M y T_2 , la presión que ejerce esa masa gaseosa, su volumen molar y la temperatura absoluta luego de atravesar la estrangulación. El trabajo de expansión será

$$W = p_2 V_2^M - p_1 V_1^M \quad (10 - 41)$$

Como el tubo es de un material aislante, el proceso es adiabático en su conjunto y

$$Q = 0$$

Por lo tanto, del Primer Principio

$$-\Delta E = p_2 V_2^M - p_1 V_1^M$$

expresión que reordenada da

$$E_2 + p_2 V_2^M = E_1 + p_1 V_1^M$$

Pero, de acuerdo con la definición (10 – 10), $E + pV^M$ es la entalpía de un mol, que llamaremos entalpía molar (H^M). Por lo tanto

$$H_2^M = H_1^M \quad (10 - 42)$$

Si bien hemos llegado a la expresión (10 – 42) para un mol de gas ideal, la misma se puede generalizar para cualquier masa gaseosa, ideal o no.

En un proceso de expansión adiabática estrangulada, la entalpía del sistema permanece constante

Siendo la entalpía una función de estado, su diferencial es exacta. Esto nos permite expresar dH en función de las variaciones de la presión y temperatura.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (10 - 43)$$

Para un proceso isoentálpico, que representaremos agregando el subíndice H a las variables de estado, $dH = 0$ y

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp_H + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT_H = 0 \quad (10 - 44)$$

Para hallar la dependencia de la temperatura con la presión en ese proceso

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad (10 - 45)$$

El primer miembro de la ecuación (10 – 45) recibe el nombre de coeficiente Joule - Thomson y se lo simboliza con $\mu_{J,T}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \mu_{J,T} \quad (10 - 46)$$

El coeficiente Joule - Thomson mide la velocidad de variación de la temperatura con la presión en una expansión adiabática estrangulada

El denominador de la ecuación (10 – 45) es la capacidad calorífica del gas a presión constante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (10 - 12)$$

y la ecuación (10 – 45) toma la forma

$$\mu_{J.T} = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (10-47)$$

La definición de entalpía, $H = E + pV$, nos permite escribir la expresión del coeficiente Joule - Thomson en función de las variables de estado p , V y T

$$\mu_{J.T} = -\frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \right]$$

y, siendo dE una diferencial exacta, podemos escribir

$$\mu_{J.T} = -\frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \right] \quad (10-48)$$

Esta ecuación se deduce por completo del Primer Principio y del carácter de diferencial exacta que presenta toda función de estado. Por lo tanto, es aplicable a cualquier sistema cuyas variables de estado sean p , V y T , como sería el caso de un líquido que se expande a través del estrangulamiento de un caño aislante.

Los primeros trabajos para determinar experimentalmente el valor de la derivada de la energía interna respecto del volumen a temperatura constante fueron realizados por Gay Lussac en 1802. Para ello, realizaba expansiones adiabáticas contra el vacío, pero el método empleado no le permitía apreciar diferencias de temperaturas tan pequeñas. Las técnicas empleadas por Joule y Thomson entre 1843 y 1856, les permitieron llegar a la conclusión (10-48). Analicemos esta expresión:

Si el gas es ideal

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (10-21)$$

y como $pV = nRT$

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T = 0$$

Como $C_P \neq 0$ resulta $\mu_{J.T} = 0$. En cambio, para gases reales la expresión (10-21) es distinta de cero, lo que implicaría que el coeficiente Joule - Thomson debería tener un valor diferente de cero. Los trabajos de Hirn en 1865, Cazin en 1870, Keyes y Sears en 1924, Rossini en 1934 y Baker en 1938 se centraron en modificar la técnica de la expansión adiabática estrangulada para poder determinar con precisión las pequeñísimas variaciones de temperatura que acompañan a este proceso cuando se expanden los gases reales.

Para los gases reales, el resultado experimental de tener un coeficiente Joule - Thomson distinto de cero no sólo ha tenido aplicación práctica en los procesos de licuefacción de gases sino, además, ha posibilitado el desarrollo de las técnicas para obtener bajas temperaturas, lo que motivó a los científicos de fines del siglo pasado a intentar alcanzar el cero absoluto.

Hemos visto que la expansión adiabática estrangulada es un proceso isentálpico. Como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J.T} \quad (10-46)$$

Para cada valor de la entalpía de una masa gaseosa real se suelen hallar los valores correspondientes de temperatura y presión y se representan en un gráfico como el que ilustra la Figura 10 - 4. En los gráficos se observa que las curvas a bajas presiones son ascendentes, luego alcanzan un máximo a partir del cual se vuelven decrecientes. En cada punto de la curva su pendiente es, obviamente, el coeficiente Joule - Thomson. El punto máximo de la curva se llama temperatura de inversión, para la cual - y a esa temperatura - el coeficiente $\mu_{J.T}$ se vuelve negativo, es decir, la expansión adiabática va acompañada por un aumento de la temperatura.

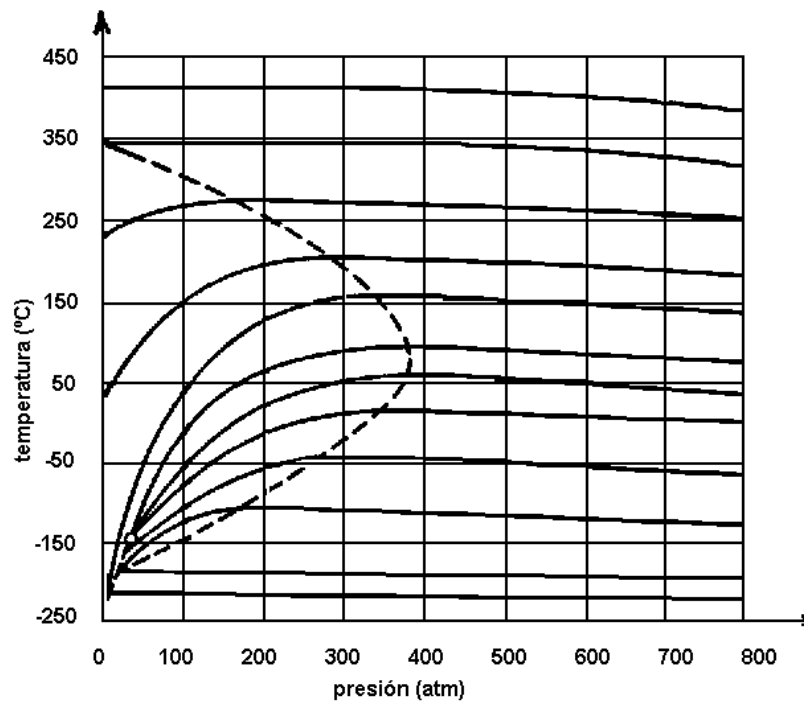


Figura 10 - 4. Curvas isentálpicas

Para cada valor de entalpía habrá una curva $T - p$ diferente. La curva que encierra los máximos de cada isentálpica se llama curva de inversión (marcada con un trazo discontinuo en el diagrama). Por lo tanto, para que la expansión adiabática estrangulada produzca enfriamiento la temperatura inicial del gas debe ser inferior a la temperatura máxima de inversión. Para muchos gases, como el dióxido de carbono, el amoníaco, etc., su temperatura máxima de inversión es superior a la ambiente y, por consiguiente, no se requiere enfriamiento previo para la licuación. En otros casos, como el helio o el hidrógeno, la temperatura de inversión es mucho menor a la ambiente y, al ex-

pandir esos gases comprimidos, su temperatura aumenta en lugar de descender. Así por ejemplo, para licuar hidrógeno por expansión adiabática, debe enfriarse previamente a unos $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para licuar el helio por expansión se lo enfría previamente con hidrógeno líquido.

Volveremos sobre el efecto Joule - Thomson al estudiar las aplicaciones de la Termodinámica a sistemas especiales en el Capítulo XII.

Referencias bibliográficas

Atkins P.W., De Paula, J., (2010): *Physical Chemistry*. 9th. edition. Oxford University Press, Oxford.

Castellan, G.W., (2000): *Físicoquímica*. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México

Glasstone, S., (1969): *Tratado de Química Física*, 5a. edición, Aguilar S.A. de Ediciones, Madrid.

Laidler, K.J. - Meiser, J. H., (1997): *Físicoquímica*, 2a. edición, C.E.C.S.A, México.

Silbey, R.J., Alberty, R.A., Bawendi, M.G.,(2005): *Physical Chemistry*, 4th. edition, John Wiley & Sons, New York.

Van Ness, H. C., (1983): *Understanding Thermodynamics*, Dover Publications, Inc. New York.

Cuestionario

- 10 – 1 ¿Cómo define capacidad calorífica de un sistema?
- 10 – 2 ¿Cómo se mide la capacidad calorífica molar a volumen constante de una sustancia?
- 10 – 3 ¿Cómo se define la función de estado entalpía? ¿Cómo se mide?
- 10 – 4 ¿Que forma toma la expresión de la capacidad calorífica de un sistema para una transformación isobárica?
- 10 – 5 ¿Qué relación existe entre las capacidades caloríficas de un sistema y la variación de su entalpía con la presión a temperatura constante?
- 10 – 6 ¿Cuál es la definición termodinámica de gas ideal?
- 10 – 7 ¿Qué valor toma la diferencia de capacidades caloríficas molares para gases monoatómicos?
- 10 – 8 ¿Cuál es la expresión matemática que vincula la presión y el volumen de un gas ideal en una transformación adiabática?
- 10 – 9 ¿Cuál es la variación de entalpía en un proceso de expansión estrangulada adiabática reversible?
- 10 – 10 ¿Qué mide el coeficiente Joule - Thomson?

Si el problema no tiene solución, no es problema. Despreocúpese.

Ejercicios y problemas

10 – 1 La capacidad calorífica molar a 1 atm del oxígeno entre 0 °C y 1000 °C, puede calcularse mediante la formula empírica

$$C_p^M = 6,260 + 2,746 \cdot 10^{-3} T - 0,770 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{en } \text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

Calcular la variación de entalpía asociada al calentamiento de 320,0 g de oxígeno desde 500 K hasta 700 K en un proceso isobárico a 1 atm.

10 – 2 16,0 kg de azufre α ($\delta = 2,054 \text{ g.cm}^{-3}$) que se encuentran a 25 °C y 1 atm son calentados en forma reversible e isobárica y al alcanzar los 95,5 °C se transforman isotérmica e isobáricamente (a 1 atm) en azufre β . En esas condiciones las respectivas densidades son $1,979 \text{ g.cm}^{-3}$ y $1,957 \text{ g.cm}^{-3}$. Calcular el calor que absorbe el azufre en ese proceso; el trabajo de expansión y la variación de la energía interna expresando el resultado en calorías; sabiendo que el calor específico medio del azufre α en ese intervalo térmico es $0,174 \text{ cal.g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ y el calor de transición a 95,5 °C es $102,4 \text{ cal mol}^{-1}$.

10 – 3 Calcule las variaciones de energía interna y entalpía de 5 moles de agua cuando se los calienta desde 25,2 °C hasta 35,2 °C a presión constante. ($C_V^M = 74,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C_p^M = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

10 – 4 Un mol de gas monoatómico evoluciona isobáricamente a $p = 2 \text{ bar}$ enfriándose de 100 a 25 °C. Calcular Q , W , ΔE y ΔH suponiendo comportamiento ideal.

10 – 5 La capacidad calorífica molar a volumen constante de un gas es $5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcular la variación de energía interna de 5 moles de ese gas al evolucionar de 300 °C hasta 350 °C.

10 – 6 3 moles de gas ideal se comprimen reversible e isotérmicamente a 127 °C llevando su volumen de 60 a 20 litros. Calcular Q , W , ΔE y ΔH .

10 – 7 Deducir una ecuación que de el trabajo asociado a una expansión isotérmica reversible de un gas que cumple con la ecuación de Redlich–Kwong

$$\frac{pV^M}{RT} = \frac{V^M}{V^M - b} - \frac{a}{(V^M + b)RT^{3/2}}$$

10 – 8 A partir de la definición de entalpía demostrar que

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- 10 – 9** El He es un gas monoatómico que en condiciones ambientales se comporta como ideal. Calcular la temperatura que alcanzarán 2 moles de esa sustancia que se encuentran inicialmente a 100 °F al comprimirlos adiabáticamente desde un volumen de 20 litros hasta un volumen de 5 litros.
- 10 – 10** A presión constante, un mol de gas ideal absorbe 896 *cal* para incrementar su temperatura en 100 °C. Calcular su capacidad calorífica molar a volumen constante.
- 10 – 11** Un cilindro horizontal de paredes aislantes posee un pistón conductor, que no tiene rozamiento, y que lo divide en dos partes iguales de 5.0 litros cada una, llenas de un gas ideal a 20 °C. En una de las partes el gas ejerce una presión de 9 *atm* y en la otra 1 *atm*. Si se libera el pistón ¿cuales serán los volúmenes en cada compartimiento? ¿cuales serán la presión y la temperatura de equilibrio? Si fuera posible realizar la transformación inversa ¿cuál sería el trabajo realizado por el pistón durante su desplazamiento?
- 10 – 12** En una expansión adiabática de un gas ideal monoatómico, este pasa de una presión de 1,2 *bar* y 20 *dm*³ a un volumen de 36 *dm*³. Calcular la presión de salida.
- 10 – 13** Se comprime adiabáticamente un mol de gas que se comporta idealmente hasta reducir su volumen a la mitad y se observa que su temperatura pasa de 17 °C a 110 °C. Hallar su capacidad calorífica molar a volumen constante.
- 10 – 14** 1 mol de gas que circula por una cañería a una presión de 2×10^5 *Pa* tiene un volumen molar de 11 *dm*³/*mol*. Al pasar por una zona donde hay una estrangulación el gas se expande a una presión de $0,5 \times 10^5$ *Pa*. Calcular la variación de su energía interna suponiendo que el proceso es adiabático y sabiendo que su nuevo volumen molar es 46 *dm*³/*mol*.
- 10 – 15** Encontrar la expresión que relaciona la temperatura con la presión en una transformación reversible y adiabática de un gas ideal.
- 10 – 16** A temperatura ambiente, la capacidad calorífica molar a presión constante de un gas diatómico es 6,95 *cal* K⁻¹ *mol*⁻¹. ¿Cuál sería su capacidad calorífica molar a volumen constante si se comportase idealmente?
- 10 – 17** Calcular el trabajo de volumen (en joule) que absorben 0,2 moles de helio que se encuentran a 298 K y 0,2 *atm* al ser comprimidos adiabáticamente hasta una presión de 1,2 *atm*.
- 10 – 18** Los resultados experimentales muestran que al duplicar mediante una expansión adiabática el volumen de un mol de Ne que se encuentra en CNPT, la presión que ejerce se reduce a 0,32 *atm*. Dado que, en esas condiciones, el Ne se comporta como gas ideal, compare los datos experimentales con los valores teóricos, estime la temperatura final en °C y el trabajo que se realizaría en la expansión adiabática si esta fuera reversible.

10 – 19 A partir de la ecuación 10 – 20 calcular $(\partial H/\partial p)_T$ para 5 moles de gas ideal.

10 – 20 Para un gas que cumple con la ecuación de van der Waals

$$\left(\frac{\partial E^M}{\partial p}\right)_T = -\frac{a}{RT}$$

y

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}(pV^M)\right]_T = b - \frac{a}{RT}$$

Demostrar que para este tipo de comportamiento el coeficiente Joule – Thomson es

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p^M} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

10 – 21 Demostrar que

$$\left(\frac{\partial C_p^M}{\partial p}\right)_T = \mu_{J.T} \left(\frac{\partial C_p^M}{\partial T}\right)_p - C_p^M \left(\frac{\partial \mu_{J.T}}{\partial T}\right)_p$$

10 – 22 La dependencia de la capacidad calorífica molar a presión constante del N_2 con la temperatura está dada por

$$C_p^M = 6,45 + 1,41 \cdot 10^{-3} T - 0,81 \cdot 10^{-7} T^2 \quad (\text{cal} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

El coeficiente Joule – Thomson a 298 K es $0,214 \text{ K atm}^{-1}$ y en esas condiciones la velocidad de variación del coeficiente Joule – Thomson con la presión puede considerarse constante e igual a $1,5 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$. Calcular la variación de la capacidad calorífica molar a presión constante con la presión en condiciones ambientales.

XI. Termoquímica

11 – 1. Termoquímica

La Termoquímica se ocupa en estudiar los efectos térmicos que acompañan a las reacciones químicas. Las leyes de la Termoquímica, se basan sobre el Primer Principio de la Termodinámica que es el Principio de la Conservación de la Energía aplicado a procesos en los que un sistema intercambia calor y trabajo con su medio exterior.

Cada sustancia tiene, a una presión y temperatura dadas, una energía interna que depende de su masa, naturaleza y modo de agregación o estructura cristalina. Debido a ello, la energía interna de los productos de una reacción suele ser, generalmente, distinta a la energía interna de las sustancias reaccionantes y, en consecuencia, las transformaciones químicas estarán acompañadas por liberación o absorción de energía, la que puede manifestarse como calor.

Como muchas reacciones químicas se efectúan a presión constante, es común registrar los efectos térmicos tomando el valor de Q_p . Este efecto en el medio exterior está asociado con la variación de entalpía en el sistema.

11 – 2. Calor de reacción

Para una reacción química determinada, a una presión y temperatura definidas, se denomina *calor de reacción* de la misma a la diferencia entre la entalpía de los productos y la de las sustancias reaccionantes.

Toda transformación que va acompañada por una disminución de la entalpía del sistema ($\Delta H < 0$) se dice *exotérmica*. En cambio, las transformaciones que van acompañadas por un aumento de la entalpía del sistema ($\Delta H > 0$) se llaman *endotérmicas*.

Siendo las reacciones químicas un caso particular de transformaciones, habrá reacciones exotérmicas y endotérmicas según vayan acompañadas por liberación o absorción de calor (a presión constante).

El efecto térmico que acompaña a una reacción química se suele indicar utilizando las llamadas ecuaciones termoquímicas. Una ecuación termoquímica es una ecuación química en la que, además, se indican los modos de agregación de los reactantes y productos, el estado cristalino de los sólidos,

la presión y la variación de entalpía a la temperatura considerada. Así, por ejemplo, la ecuación termoquímica correspondiente a la síntesis del agua a 1 *bar* y 25 °C se escribe:



Esta ecuación termoquímica nos dice que por cada 2 moles de H₂ que reaccionan con 1 mol de O₂, a 25 °C y 1 *bar* de presión, se obtienen dos moles de agua y se liberan 571,5 *kJ*.

Debemos recordar que la energía es una propiedad extensiva y, por lo tanto, la entalpía también lo es. Los 571,5 *kJ* corresponden a la variación de entalpía que acompaña a la síntesis de 2 moles de agua (36,0 *g*). Si se hubiera escrito la ecuación correspondiente a la síntesis de 1 mol de agua (18,0 *g*) la variación de entalpía asociada sería de -287,8 *kJ*.

Dado que para intervalos de presiones moderados, la dependencia de la entalpía de sólidos y líquidos con la presión es despreciable, en las ecuaciones termoquímicas se suele omitir las indicaciones de estos modos de agregación.

11 – 3. Calor de formación

El calor de formación de una sustancia compuesta se define como la variación de entalpía que acompaña a la formación de 1 mol (o 1 masa fórmula – gramo) de la misma a partir de las respectivas sustancias simples. Generalmente, las variaciones de entalpía se miden en las llamadas condiciones estándar, que son las formas más estables de las sustancias actuantes a 25 °C y 1 *bar*. El calor de formación medido en condiciones estándar se llama *calor estándar de formación* (ΔH_f°). Del ejemplo dado en el párrafo anterior deducimos que el calor estándar de formación del agua es 287,8 *kJ/mol*.

En la práctica se suele adoptar la siguiente convención:

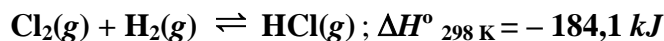
La entalpía de toda sustancia simple en su estado estándar se considera, arbitrariamente, igual a cero.

Nosotros extenderemos la convención, haciendo igual a cero la entalpía de todas las sustancias simples en sus formas más estables a temperatura ambiente, a 1 *bar* de presión y a *cualquier* temperatura.

Sobre la base de esta convención encontramos que la entalpía de una sustancia compuesta es igual a su calor de formación.

Ejemplo 11.1.

Dada la siguiente reacción



Calcular el calor estándar de formación del $\text{HCl}(\text{g})$

Solución:

La ecuación termoquímica para la formación de un mol de $\text{HCl}(\text{g})$ a 1 bar y 25 °C, es



como por convención

$$H^\circ_{\text{Cl}_2} = 0 \quad \text{y} \quad H^\circ_{\text{H}_2} = 0$$

resulta

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_f &= H^\circ_{\text{HCl}} - (H^\circ_{\text{Cl}_2} + H^\circ_{\text{H}_2}) = \\ &= H^\circ_{\text{HCl}} = -92,05 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La importancia de esta convención radica en que teniendo tabulados los calores estándar de formación de todas las sustancias, puede calcularse el calor de reacción para cualquier transformación química en esas condiciones estándar.

En la Tabla de la Figura 11 – 1 se dan los calores de formación estándar en kJ/mol a 25° C para varias sustancias.

Sustancia	ΔH°_f	Sustancia	ΔH°_f	Sustancia	ΔH°_f
$\text{H}_2\text{O} (l)$	-285,8	$\text{NO}(\text{g})$	+90,4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$	-277,8
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-238,5	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20,01	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-487,0
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$	-186,3	$\text{SO}_2(\text{g})$	-296,6	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+48,95
$\text{HCl} (\text{g})$	-92,05	$\text{SO}_3 (\text{g})$	-395,2	$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})$	-810,7
$\text{HI} (\text{g})$	+25,9	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,15	$\text{KCl} (\text{s})$	-436,6
$\text{HBr} (\text{g})$	-36,4	$\text{HNO}_3(\text{l})$	-173,2	$\text{NaCl}(\text{s})$	-410,9
$\text{CO}(\text{g})$	-110,5	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,89	$\text{NaOH} (\text{s})$	-426,6
$\text{CO}_2 (\text{g})$	-393,3	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+52,3	$\text{CaO} (\text{s})$	-635,5
$\text{NO}_2 (\text{g})$	+33,64	$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$	-84,47	$\text{AgCl}(\text{s})$	-127,2
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9,67	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-250,1	$\text{CuO} (\text{s})$	-161,1

Figura 11 - 1 Calores de formación estándar de algunas sustancias compuestas

La importancia de esta convención radica en que teniendo tabulados los calores estándar de formación de todas las sustancias, puede calcularse el calor de reacción para cualquier transformación química en esas condiciones estándar.

11 – 4. Calor de combustión

Los hidrocarburos y compuestos orgánicos oxigenados se pueden quemar en atmósfera de oxígeno dando como productos dióxido de carbono y agua. La variación de entalpía que acompaña a la combustión completa de 1 mol (o 1 masa fórmula - gramo) de una sustancia compuesta, a una temperatura dada y 1 bar de presión, se llama calor de combustión de la misma.

Sustancia	$\Delta H_{comb.}^M$	Sustancia	$\Delta H_{comb.}^M$
Metano (g) CH_4	- 890,35	Tolueno (l) C_7H_8	-3909,9
Etano (g) C_2H_6	-1584,9	p - Xileno (l) C_8H_{10}	- 4552,2
Propano (g) C_3H_8	- 2220,0	Naftaleno (s) C_{10}H_8	- 5138,8
n-butano (g) C_4H_{10}	-2878,6	Metanol (l) CH_3OH	- 726,55
n-pentano (l) C_5H_{10}	- 3507,6	Etanol (l) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	- 1367,1
n-hexano (l) C_6H_{12}	- 4163,2	Formol (g) HCO.H	- 560,73
Etileno (g) C_2H_4	- 1411,5	Ácido acético (l) $\text{CH}_3\text{CO.OH}$	- 871,95
Acetileno (g) C_2H_2	- 845,96	Fenol (s) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	- 3062,8
Propileno (g) C_3H_6	- 2017,3	Ac. benzoico (s) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.OH}$	- 3227,6
Butadieno-1,3 (g) C_4H_8	- 2543,5	Acetato de etilo (l) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	- 2252,0
Ciclohexano (l) C_6H_{12}	- 3636,0	Glucosa (s) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	- 2779,6
Benceno (l) C_6H_6	- 3267,9	Sacarosa (s) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	- 5643,4

Figura 11 - 2. Calores molares de combustión (en kJ/mol) a 298 K y 1 bar.

Los calores de combustión de sólidos y líquidos se miden generalmente a volumen constante en una bomba calorimétrica; los resultados se pueden utilizar para calcular ΔH , como explicamos anteriormente.

En la tabla de la Figura 11 – 2 se dan los calores de combustión estándar de una serie de compuestos orgánicos muy comunes. Los datos se pueden utilizar para calcular calores de formación y de reacción en aquellos casos en que no es posible determinarlos directamente. Los calores de combustión de los hidrocarburos líquidos y gaseosos son importantes desde el punto de vista industrial. Los correspondientes a lípidos, glúcidos y proteínas son importantes desde el punto de vista biológico.

11 – 5. Calor de atomización

En los últimos años se ha propuesto el uso de los calores de atomización en lugar de los de formación para el cálculo de ciertos calores de reacción.

El calor de atomización, ΔH_a^0 , de una sustancia es la variación de entalpía asociada al proceso de separar todas las uniones químicas en esa sustancia transformando a los elementos que la constituyen en átomos gaseosos a 1 bar y 298 K.

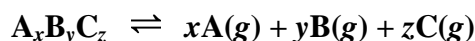
	ΔH°_α		ΔH°_α		ΔH°_α		ΔH°_α
H	218,0	P	316,3	Ni	430,1	Nb	721,3
Li	161,5	S	277,0	Cu	337,6	Mo	658,1
Be	324,3	Cl	121,3	Zn	130,4	Ru	648,5
B	559,9	K	89,6	Ga	273,6	Rh	557
C	716,7	Ca	178,2	Ge	374,5	Pd	376,6
N	472,7	Sc	377,8	As	302,5	Ag	284,9
O	249,2	Ti	469,9	Se	227,2	Cd	111,8
F	79,1	V	514,2	Br	111,9	In	243
Na	108,1	Cr	398	Rb	82,0	Sn	302,1
Mg	658,1	Mn	147,3	Sr	163,6	Sb	284,4
Al	329,7	Fe	415,5	Y	424,7	Te	196,7
Si	450,2	Co	428,4	Zr	608,8	I	106,8
Nb	721,3	Cs	78,2	Cd	111,8	Pt	565,7
Mo	658,1	Ta	782,0	In	243	Au	368,2
Ru	648,5	W	849,8	Sn	302,1	Hg	61,5
Rh	557	Re	774	Sb	284,4	Tl	469,9
Pd	376,6	Os	787	Te	196,7	Pb	195,1
Ag	284,9	Ir	669	I	106,8	Bi	209,6

Figura 11 – 3. Energías estándar de atomización de algunos elementos en kJ/mol . Tomados de Sanderson, R.T. *Polar Covalence*, Academic Press. New York 1983. p. 31.

Cuando la naturaleza de la sustancia lo permite, el calor de atomización de una sustancia puede determinarse experimentalmente o calcularse a partir de los datos de calores de formación.

Para una sustancia gaseosa, el calor de atomización nos da directamente la suma de las entalpías de los enlaces. Para las sustancias en el modo de agregación líquido o sólido se le añaden las variaciones de entalpía debido a las interacciones intermoleculares o interiónicas. Obviamente, este método no es muy práctico si la sustancia se descompone antes de fundir.

La atomización de una sustancia implica la ruptura de todas las uniones para transformar a sus elementos constituyentes en sustancias simples gaseosas monoatómicas. Así, para una sustancia $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ el proceso de atomización se representa



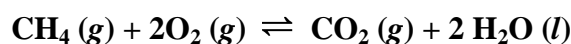
En la Tabla de la Figura 11 – 3 se dan los valores de las entalpías de atomización de algunos elementos y en la Tabla de la Figura 11 – 4 los valores de entalpía de atomización de algunos compuestos.

Sustancia	ΔH°_α	Sustancia	ΔH°_α	Sustancia	ΔH°_α
Al ₂ O ₃ (s)	3083	CO (g)	1076	CH ₃ CO ₂ H(l)	3288
AlCl ₃ (s)	1398	CO ₂ (g)	1628	CCl ₄ (l)	1337
Al(OH) ₃ (s)	3008	CH ₄ (g)	1684	HCl (g)	431,8
BaCO ₃ (s)	2061	CH ₃ OH (l)	2077	Cr ₂ O ₃ (s)	2672
BaSO ₄ (s)	2917	H ₂ CO (g)	1518	CuO (s)	742,8
Be(OH) ₂ (s)	2163	HCOOH(g)	2014	HF (g)	568,6
HBr (g)	365,7	HCN (g)	1272	H ₂ O (l)	971,2
Cd(OH) ₂ (s)	1607	C ₂ H ₂ (g)	1642	H ₂ O (g)	927,2
CdSO ₄ (s)	2321	C ₂ H ₄ (g)	2253	FeSO ₄ (s)	2618
CaCO ₃ (s)	2850	C ₂ H ₆ (g)	2826	Mg(OH) ₂ (s)	2007
Ca(OH) ₂ (s)	1607	C ₂ H ₅ OH(l)	3269	MnO ₂ (s)	1303
CaSO ₄ (s)	2885	CH ₃ CHO(g)	2721	HgCl ₂ (s)	534,1
NH ₃ (g)	1173	NaOH (s)	1002	AgCl (s)	533,2
NO ₂ (g)	937,1	SO ₂ (g)	1072	Na ₂ CO ₃ (s)	2811
HNO ₃ (l)	1645	SO ₃ (g)	1421	NaCl (s)	640,4
NH ₄ Cl (s)	1780	H ₂ SO ₄ (l)	2524	ZnO (s)	727,6
O ₃ (g)	604,6	PbO ₂ (s)	970,5	ZnSO ₄ (s)	2387,2
H ₃ PO ₄ (s)	3234	PbSO ₄ (s)	2389	NiS (s)	800,1
KCl (s)	646,8	SnO ₂ (s)	1302	SiO ₂ (s)	1860
KOH (s)	981,8	UO ₂ (s)	2109	XeF ₆ (g)	768,6

Figura 11 – 4. Energías estándar de atomización de algunos compuestos en *kJ/mol*. Tomados de Zundahl, S. Chemistry 3th edition. D.C. Heath. Lexington MA. 1983

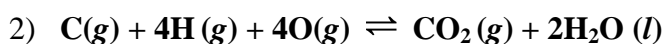
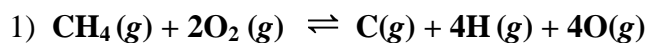
Ejemplo 11.2.

A partir de los valores de calores de atomización dados en las Tablas de la Figura 11 – 3 y 11 – 4, calcular el calor estándar de combustión del metano.



Solución:

Como la entalpía es función de estado, podemos suponer que la combustión ocurre según las siguientes etapas



En la etapa 1

$$\Delta H_1 = (716,7 + 4 \times 218,0 + 4 \times 249,2) - (1684 + 2 \times 498,4) = -95,3 \text{ kJ}$$

En la etapa 2

$$\Delta H_2 = (1628 + 2 \times 971,2) - (716,7 + 4 \times 218,0 + 4 \times 249,2) = 984,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -95,3 + 984,9 = 889,6 \text{ kJ}$$

11 – 6. Cambios térmicos a presión constante y volumen constante

En cualquier transformación isométrica Q_v , el calor intercambiado con el medio exterior a volumen constante, viene medido por ΔE_v , la variación de la energía interna del sistema a volumen constante. Si la transformación isotérmica la sufren gases ideales, ΔE será independiente del volumen. Por lo tanto, en una transformación isotérmica en la que intervienen gases que se comportan como ideales — o aproximadamente como tales — es posible identificar Q_v con ΔE a la temperatura dada, sin especificar la condición de volumen constante para la última. En el caso de que las transformaciones sean reacciones químicas en las que intervienen gases reales, la variación de la energía interna debida exclusivamente a una variación de volumen — aparte del trabajo de expansión — es muy pequeña comparada con los valores de ΔE debidas a las reacciones en sí y, por lo tanto, se puede prescindir de ella. De acuerdo con esto, es común considerar que el valor de ΔE , es igual a Q_v , y que depende únicamente de la temperatura, y no del volumen o de la presión real. Sobre la base de estas consideraciones, la ecuación

$$Q_p = \Delta E_p + p\Delta V$$

se puede escribir en la forma:

$$Q_p \approx \Delta E + p\Delta V$$

o

$$Q_p \approx Q_v + p\Delta V, \quad (11 - 1)$$

que da la relación entre los cambios térmicos de una reacción a presión constante y a volumen constante. La diferencia entre estas cantidades resulta así igual a $p\Delta V$, que es el trabajo de expansión cuando el proceso se verifica a presión constante.

En una reacción química que involucre reactantes o productos gaseosos, la variación de volumen ΔV puede ser apreciable, y se puede determinar su valor con bastante precisión si se conoce la ecuación de estado que se adapta a ese caso.

Cuando las condiciones de la reacción química son tales que se puede suponer comportamiento ideal para los gases actuantes la relación entre Q_p y Q_v se puede presentar de la siguiente manera: Sea n_1 el número de moles de reactantes gaseosos, y n_2 el número de moles de productos gaseosos. El proceso químico irá acompañado por una variación $n_2 - n_1 = \Delta n$ moles de gas. si V^M es el volumen de un mol de un gas (ideal) a la temperatura y presión experimentales, entonces el aumento de volumen ΔV^M en la reacción será igual a $V^M \Delta n$.

Para gases ideales, pV^M es igual a RT , de modo que

$$p \Delta V^M = p V^M \Delta n = RT \Delta n$$

y sustituyendo en la ecuación (11 – 1), se tiene:

$$Q_p \approx Q_v + R T \Delta n \quad (11 - 2)$$

A partir de esta expresión, se podrá calcular el valor del calor de reacción a presión constante si se conoce el correspondiente a volumen constante, o viceversa.

La importancia práctica de la ecuación (11 – 2) radica en la determinación de los valores de ΔH para un gran número de reacciones, en particular las reacciones de combustión, se efectúan en las llamadas bombas calorimétricas en las que las reacciones ocurren a volumen constante.

Si en la reacción sólo intervienen sólidos y líquidos, la variación de volumen ΔV es generalmente tan pequeña que en la ecuación (11 – 1) el término $p\Delta V$ se puede despreciar. En estos casos se pueden considerar a los calores de reacción a presión constante y a volumen constante como idénticos, ya que el error que se comete al suponerlos así cae dentro de los límites del error experimental.

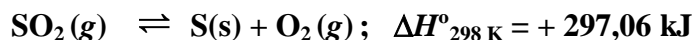
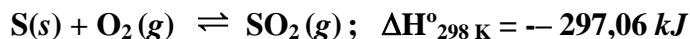
Dado que las variaciones de volumen debidas a sólidos y líquidos son despreciables, en aquellas reacciones químicas en las cuales además de sólidos y líquidos intervengan gases, el valor de ΔV depende únicamente de las sustancias gaseosas actuantes. El factor Δn en la ecuación (11 – 2) se refiere, entonces, únicamente a las sustancias gaseosas. Para cualquier reacción, en la cual exista el mismo número total de moles de sustancias gaseosas actuantes a ambos lados de la ecuación química, Δn será cero y, por tanto, Q_p y Q_v , se consideran iguales.

11 – 7. Leyes de la Termoquímica

Los cálculos de los calores de reacción y de los calores de formación se basan tácitamente en el Principio de Conservación de la Energía y, por lo tanto, en el Primer Principio de la Termodinámica.

En 1780, Antoine Lauren Lavoisier y Pierre Simon de la Place encontraron experimentalmente que el calor que se debe suministrar a una sustancia compuesta para su descomposición completa es igual al que se libera en su síntesis total. Este enunciado es equivalente al siguiente: *el calor de des-*

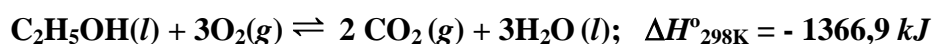
composición de una sustancia compuesta es numéricamente igual a su calor de formación pero de signo opuesto. Por ejemplo, si



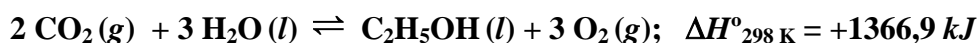
Siendo la entalpía función de estado, la Ley de Lavoisier y Laplace, puede extenderse para cualquier transformación:

La variación de entalpía que acompaña a una transformación, tiene el mismo valor absoluto pero signo contrario al de la transformación recíproca.

Si para la reacción de combustión del alcohol etílico



entonces



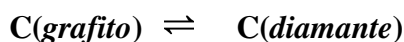
La segunda ley importante de la Termoquímica, fue encontrada experimentalmente por Germain Henry Hess en 1840 y se conoce como ley de Hess:

El calor intercambiado en una reacción química es independiente de que la misma ocurra en una o varias etapas.

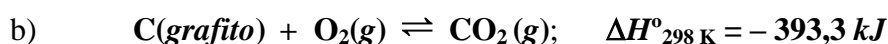
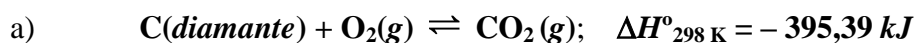
Siendo la entalpía una función de estado, la ley de Hess puede extenderse a cualquier transformación:

La variación de entalpía que acompaña a una modificación es independiente de la transformación empleada para lograrla.

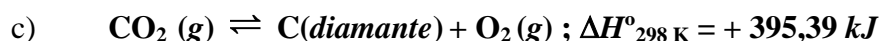
El valor práctico de las leyes de la Termoquímica radica en que, sobre su base, las ecuaciones termoquímicas pueden ser sumadas o restadas como si fueran ecuaciones algebraicas. Gracias a ello, calores de reacción como los de la transformación



que no puede determinarse experimentalmente, se calculan con facilidad de la siguiente manera: Sabiendo que



La Ley de Lavoisier y Laplace nos autoriza a escribir



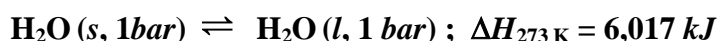
sumando miembro a miembro las ecuaciones b) y c)



11 – 8. Variaciones de entalpía en los cambios en el modo de agregación

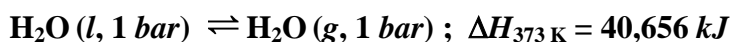
Los cambios en el modo de agregación o de la estructura cristalina de una sustancia van acompañados por una variación de su entalpía. Tales cambios, generalmente referidos a la unidad de masa se suelen denominar calores latentes de las respectivas transiciones. El término no es adecuado, ya que induce a pensar que el calor se almacena en la sustancia. Por ello debe utilizarse la expresión calores de transición.

Siendo la entalpía una propiedad extensiva que, para una transformación dada, depende de la presión y la temperatura, en Termodinámica se emplean los calores molares de transición que son las variaciones de entalpía asociadas a la transición de un mol (o una masa fórmula-gramo) a una temperatura y presión dadas. Las transiciones se suelen expresar mediante ecuaciones análogas a las ecuaciones termoquímicas que se desarrollaron en la sección 11 – 2. La ecuación



expresa que la fusión de 1 mol de agua a 273 K y 1 bar requiere de la absorción de 6,017 kJ La expresión $\Delta H_{273\text{K}}$ se llama *calor molar de fusión* del agua a 273 K y 1 bar.

La ecuación



expresa que la vaporización de 1 mol de agua a 373 K y 1 bar requiere de la absorción de 40,656 kJ. La expresión $\Delta H_{373\text{K}}$ se llama *calor molar de vaporización* del agua a 373 K y 1 bar.

Siendo la entalpía una función de estado, los calores molares de solidificación y de condensación tendrán los mismos valores absolutos pero signo contrario a los respectivos calores molares de fusión y vaporización en las mismas condiciones de presión y temperatura.

11 – 9. Dependencia del calor de reacción con la temperatura: Ecuación de Kirchhoff

La variación del calor de reacción, para una reacción dada, con la temperatura fue encontrada por C.C. Person en 1851, aunque se le suele adjudicar a Gustav Robert Kirchhoff quien la publicó en 1858.

Siendo

$$\Delta H = H_{Prod.} - H_{Reac.}$$

Derivando ambos miembros respecto de la temperatura a presión constante:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \left(\frac{\partial H_{Prod.}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H_{Reac.}}{\partial T} \right)_P \quad (11 - 3)$$

Siendo

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (10 - 12)$$

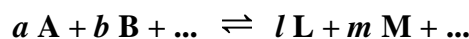
la (11 – 3) se puede escribir

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = (C_p)_{Prod.} - (C_p)_{Reac.} \quad (11 - 4)$$

donde $(C_p)_{Prod.}$ y $(C_p)_{Reac.}$ son las capacidades caloríficas totales de los productos y los reactantes a la presión (constante) considerada. Su diferencia en la (11 – 4) es la variación de la capacidad calorífica del sistema que acompaña a la reacción química y se la suele representar por ΔC_p de modo que la (11 – 4) se suele escribir

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \Delta C_p \quad (11 - 5)$$

Para una reacción general del tipo



la variación de la capacidad calorífica del sistema viene dada por

$$\Delta C_p = [l(C_p^M)_L + m(C_p^M)_M + \dots] - [a(C_p^M)_A + b(C_p^M)_B + \dots] \quad (11 - 6)$$

donde los términos C_p^M son las capacidades caloríficas molares a presión constante de las especies actuantes.

Otra manera de presentar la anterior es:

$$\Delta C_P = \sum (n_{prod} C_{P\ Prod}^M) - \sum (n_{Reac.} C_{P\ React}^M) \quad (11-7)$$

donde n es el número de moles (o masas fórmula gramo) de cada sustancia actuante que figura en la ecuación estequiométrica.

Si bien la ecuación de Kirchhoff es aplicable tanto a reacciones químicas como a transiciones físicas, existe una limitación para estas últimas. Consideremos el caso de la transición líquido – vapor. Para que la variación de entalpía durante la transición venga medida por el calor intercambiado a presión constante, el sistema debe estar en equilibrio, es decir, deben coexistir las fases líquida y vapor. Si se modifica la temperatura, la presión debe variar hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Por lo tanto, si se modifica la temperatura a la cual se produce la transición manteniendo constante la presión, el sistema no está en equilibrio de fases y el calor que intercambia el sistema a esa presión no mide la variación de la entalpía. En el Capítulo XIII se desarrollará la dependencia del calor de transición con la temperatura para cambios en el modo de agregación o estructuras cristalinas.

La integración de la (11 – 5) nos da

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad (11-8)$$

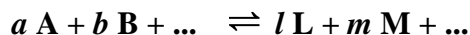
El caso más sencillo es aquel en que ΔC_P se puede considerar constante en el intervalo de temperaturas, o en el caso en que se dispone del valor medio de ΔC_P en el intervalo considerado, entonces

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_P (T_2 - T_1) \quad (11-9)$$

En la mayoría de los casos, la capacidad calorífica molar de las sustancias tiene una dependencia como la (10 – 30) con la temperatura. En estos casos ΔC_P adopta la forma

$$\Delta C_P = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \dots \quad (11-10)$$

Esto es, para la reacción general del tipo



es

$$\begin{aligned} \Delta\alpha &= (l\alpha_L + m\alpha_M + \dots) - (a\alpha_A + b\alpha_B + \dots) \\ \Delta\beta &= (l\beta_L + m\beta_M + \dots) - (a\beta_A + b\beta_B + \dots) \\ \Delta\gamma &= (l\gamma_L + m\gamma_M + \dots) - (a\gamma_A + b\gamma_B + \dots) \end{aligned} \quad (11-11)$$

Sustituyendo la (11 – 11) en la (11 – 8) e integrando

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta\alpha (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta\beta (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta\gamma (T_2^3 - T_1^3) + \dots \quad (11 - 12)$$

De este modo, si se conoce la dependencia de la capacidad calorífica molar de cada sustancia actuante con la temperatura y el valor del calor de reacción a una temperatura dada, podrá calcularse el valor del calor de reacción a otra temperatura y a la misma presión.

11 – 10. Temperatura máxima de reacción. Temperatura de llama

Hasta ahora hemos supuesto que las reacciones químicas ocurren a temperatura constante y que el calor intercambiado con el medio exterior es suministrado o absorbido por este. El calor intercambiado de esta manera, a presión constante, es el que mide la variación de entalpía del sistema, es decir, el calor de reacción. Supongamos ahora que la reacción ocurre de modo adiabático. Si el proceso es, además, isobárico, $\Delta H = 0$. Si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) para que transcurra a temperatura constante el sistema debe liberar calor al entorno. Pero cuando una reacción exotérmica se realiza en forma adiabática, la energía producida no se entrega al exterior sino que provoca un incremento de la temperatura del sistema. Recíprocamente, cuando la reacción es endotérmica, ($\Delta H > 0$), si se la efectúa en forma adiabática, el sistema se enfría.

Si se conoce el calor de reacción y la dependencia de ΔC_p con la temperatura, se puede calcular la temperatura que alcanzará el sistema al cabo del proceso.

El cálculo teórico de la temperatura final de una reacción en un proceso adiabático isobárico tiene gran importancia en el estudio de las propiedades de los combustibles. Los procesos de combustión son exotérmicos y la temperatura que se alcanzaría teóricamente en condiciones adiabáticas e isobáricas se llama *temperatura máxima de combustión o de llama*. La temperatura real, es siempre algo inferior a la máxima teórica debido a distintos factores, entre ellos, a que la reacción no ocurre en forma reversible.

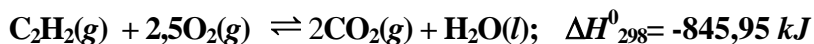
Siendo la entalpía una función de estado, la temperatura de llama se puede calcular suponiendo que la reacción transcurre a 25 °C — para lo cual están tabulados los valores de las sustancias actuantes — e imaginar que con el calor que se desprende en esas condiciones se eleva la temperatura de los productos de la reacción hasta alcanzar la temperatura final.

Ejemplo 11.3

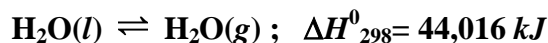
A 25°C y 1 bar, el calor de combustión del acetileno es $-845,96 \text{ kJ/mol}$. El calor molar estándar de vaporización del agua es $44,016 \text{ kJ/mol}$. Empleando los datos de la tabla de las Figuras 10 – 1, 11 – 1 y 11 – 2, calcular la temperatura máxima de la llama cuando se quema completamente 1 mol de acetileno con una mezcla de 80% de N_2 y 20% de O_2 a presión constante

Solución

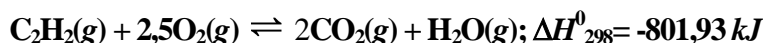
La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del acetileno con todas las sustancias en sus estados estándar es



Pero al producirse la combustión el agua se vaporizará, por lo que debemos considerar la transformación



Por lo que



Ahora, podemos suponer que este calor se emplea para aumentar la temperatura de los productos — 2 moles de CO_2 , 1 mol de H_2O y los 10 moles de N_2 asociados al O_2 que reaccionó. El calor que se absorbe para elevar la temperatura de los productos tendrá el mismo valor absoluto pero signo contrario al calor de esta reacción a 25 °C y vendrá dado por

$$Q_{298\text{K} \rightarrow T_f} = -\Delta H^0_{298\text{K}} = \int_{298\text{K}}^{T_f} \sum (nC_p^M) dT$$

donde

$$\sum (nC_p^M) = 2 \times C_{p\text{CO}_2}^M + C_{p\text{H}_2\text{O}}^M + 10 \times C_{p\text{N}_2}^M$$

A partir de los datos de la tabla de la Figura 10 – 1

$$2 \times C_{p\text{CO}_2}^M = 2 \times 4,184 \times [6,85 + 8,533 \times 10^{-3} T - 2,475 \times 10^{-6} T^2]$$

$$C_{p\text{H}_2\text{O}}^M = 4,184 \times [6,89 + 3,283 \times 10^{-3} T - 0,343 \times 10^{-6} T^2]$$

$$10 \times C_{p\text{N}_2}^M = 10 \times 4,184 \times [6,30 + 1,819 \times 10^{-3} T - 0,345 \times 10^{-6} T^2]$$

De modo que

$$\sum (nC_p^M) = 349,74 + 0,1613 T - 3,598 \times 10^{-5} T^2$$

$$Q_{298K \rightarrow T_f} = \int_{298K}^{T_f} \left(349,74 + 0,1613T - 3,598 \times 10^{-5} T^2 \right) dT$$

$$801930 = 349,74 \times (T_f - 298) + \frac{0,1613}{2} (T_f^2 - 298^2) - \frac{3,598 \times 10^5}{3} \dots (T_f^3 - 298^3)$$

Resolviendo la ecuación cúbica se encuentra

$$T_f = 1835 \text{ K}$$

11 – 11. Calores de disolución y de dilución

Los procesos de disolución de una sustancia en otra o de dilución, es decir el pasaje de una solución de una concentración determinada a otra de concentración menor, van acompañados generalmente por absorción o liberación de calor. Las variaciones de entalpía asociadas a la disolución o a la dilución de un mol (o una masa fórmula gramo) de una sustancia en otra a presión constante y a una determinada temperatura se llaman calor de disolución y calor de dilución, respectivamente. La magnitud de estas variaciones, a una presión y temperatura dadas, no es constante sino que depende de la concentración del solvente. Por lo tanto, al disolver gradualmente un soluto en un solvente, la concentración de la solución se va modificando, pasado de ser la del solvente puro hasta la concentración final. El calor por mol de soluto varía durante todo el proceso. Para una variación infinitesimal de la concentración de soluto en la solución, el cambio térmico asociado a presión y temperatura constante se denomina *calor diferencial de dilución*. Si nos referimos a la variación de entalpía asociada a la disolución completa de un mol de soluto a presión y temperatura constante, esa variación se llama *calor integral de dilución*. En la práctica se estandarizan los calores molares de dilución refiriéndolos a la disolución completa de 1 mol de soluto en 1000 g de disolvente (concentración 1 molal) a 1 bar y 298 K y se miden los calores de dilución a molalidades decrecientes hasta que no se verifiquen variaciones en el calor intercambiado por una pequeña disminución de la molalidad. Se vuelcan los resultados en un diagrama ΔH – molalidad y se extrapola el calor de dilución a dilución infinita.

En las reacciones termoquímicas que ocurren en solución, por ejemplo en solución acuosa, se debe indicar las concentraciones de las sustancias actuantes. La ecuación termoquímica



indica que cuando se diluye una solución que contiene 1 mol de ácido sulfúrico en y mol de agua (18,0 g), es decir, ácido sulfúrico 55,5 molal, a una concentración de 1 mol de ácido sulfúrico por cada 9 moles de agua (6,17 molal) el calor integral de dilución es $- 8,37 \text{ kcal}$.

Referencias bibliográficas

Atkins P.W., De Paula, J., (2010): *Physical Chemistry*. 9th. edition. Oxford University Press, Oxford.

Boyko, E.R. – Belliveau, J.F., "Simplification of some thermochemical equations.", *J. Chem. Educ.* **67**, 743 (1990).

Castellan, G.W., (2000): *Físicoquímica*. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México

Glasstone, S., (1969): *Tratado de Química Física*, 5a. edición, Aguilar S.A. de Ediciones, Madrid.

Laidler, K.J. - Meiser, J. H.,(1997): *Físicoquímica*, 2a. edición, C.E.C.S.A, México.

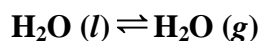
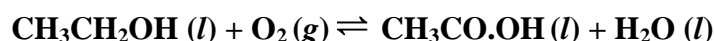
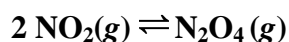
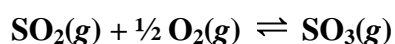
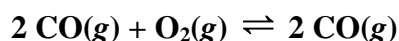
Cuestionario

- 11 – 1 ¿Qué entiende por calor de reacción?
- 11 – 2 ¿En qué caso se dice que una reacción es exotérmica?
- 11 – 3 ¿Qué es una ecuación termoquímica?
- 11 – 4 ¿Cómo se define “calor estándar de formación” de una sustancia?
- 11 – 5 ¿Qué valor numérico tiene la entalpía de una sustancia simple en su estado estándar?
- 11 – 6 ¿Qué entiende por calor de atomización?
- 11 – 7 ¿Qué enuncia la ley de Lavoisier - Laplace?
- 11 – 8 ¿Qué establece la ley de Hess?
- 11 – 9 ¿Qué establece la ley de Kirchhoff?
- 11 – 10 ¿A qué se llama temperatura máxima de combustión?

Si Ud. cree que un determinado tema no le va a tocar en un examen, está completamente equivocado.

Ejercicios y problemas

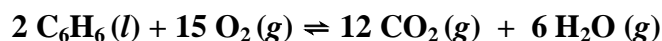
11 – 1 Utilizando los valores de la Tabla de la Figura 11 – 1, calcular los calores estándar de reacción a 298 K de los siguientes procesos:



11 – 2 Las capacidades caloríficas molares medias entre 25 °C y 100 °C del H₂, O₂ y H₂O, todos al estado gaseoso son 6,92; 7,04 y 8,03 cal K⁻¹ mol⁻¹. Utilizando el calor de formación del vapor de agua dado en la Figura 11 – 1, calcular el calor estándar de formación del vapor de agua a 100 °C.

11 – 3 Los calores molares de combustión (a 25°C) del n-butano y del isobutano son - 688,0 y - 686,0 kcal respectivamente. Calcular el calor de formación de cada uno de estos isómeros, sabiendo que los calores molares del CO_{2(g)} y del H₂O_(l) son - 94,05 y - 68,3 kcal respectivamente.

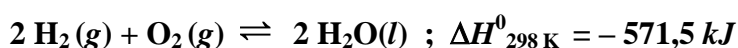
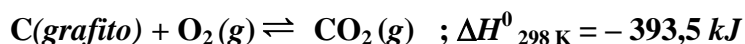
11 – 4 Utilizando los valores de las tablas de las Figuras 11 – 1 y 11 – 2, calcular ΔE_V para la reacción

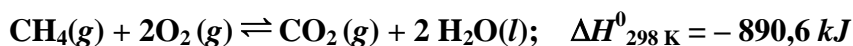


Suponer comportamiento ideal de los gases.

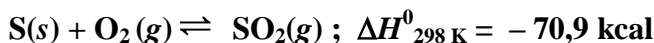
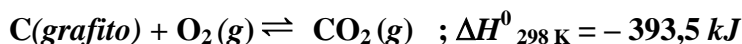
11 – 5 El calor molar de combustión del benceno (C₆H₆) es -3267,9 kcal.mol⁻¹. Sabiendo que el calor molar de vaporización del agua es + 10,52 kcal K⁻¹ mol⁻¹ y utilizando los datos de la tabla de la Figura 10 – 1 referidos a la variación de las capacidades caloríficas a presión constante con la temperatura, Calcular la temperatura máxima de combustión del proceso suponiendo que la misma transcurre en oxígeno puro.

11 – 6 Es prácticamente imposible sintetizar el metano (CH₄) a partir de carbono e hidrógeno. Por ello se puede utilizar un método indirecto para calcular el calor de formación del metano. Deducir su valor a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas



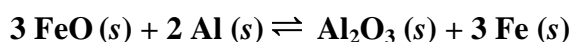


11 – 7 A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas



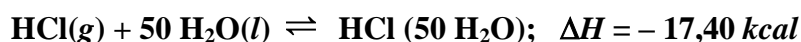
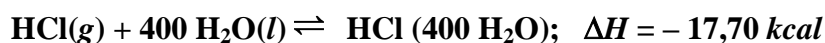
Calcular el calor estándar de formación del sulfuro de carbono (CS_2)

11 – 8 Calcular el calor estándar de reacción a 25 °C (298 K) y 1 bar asociado a la reacción



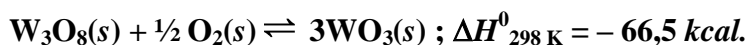
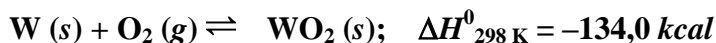
sabiendo que, en esas condiciones, el calor molar de formación del FeO es $-264,84 \text{ kJ/mol}$ y el del Al_2O_3 es $-1673,6 \text{ kJ/mol}$. ¿Cuanto calor se intercambiará en esas condiciones cuando se obtiene 1g de Fe? ($A_{\text{Fe}} = 55,8$)

11 – 9 Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas



Calcular el calor integral de dilución cuando una solución 0,3703 molal de HCl se diluye a 0,01388 molal.

11 – 10 Calcular el calor estándar de formación del WO_3 sólido a partir de W sólido y O_2 gaseoso a 25 °C y 1 bar. Sabiendo que



11 – 11 Calcular el calor de formación estándar del $\text{PbO}(\text{s})$ a partir de $\text{Pb}(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ a 500 K según los siguientes datos

$$\Delta H^0_{298\text{ K}} \text{ PbO} = -219,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_P^M \text{ PbO} = 44,35 + 1,674 \cdot 10^2 T$$

$$C_P^M \text{ Pb} = 23,56 + 9,75 \cdot 10^3 T$$

$$C_P^M \text{ O}_2 = 29,96 + 4,184 \times 10^3 T - 1,67 \times 10^5 T^2$$

(Todas las capacidades caloríficas en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

11 – 12 Al quemar 0,1265 g de azúcar común (sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) se liberan 2082,4 J. Calcular el calor molar de combustión del azúcar.

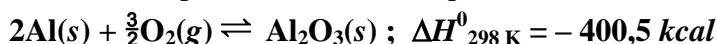
11 – 13 El llamado “metabolismo basal” es un indicador de la energía liberada por el cuerpo humano en condiciones de base (en ayunas, despierto, vestido, en reposo, sin sensaciones de calor o frío) se calcula mediante el calor liberado por el cuerpo por unidad de superficie corporal y por unidad de tiempo. En las personas sanas, decrece con la edad y para la misma edad es siem-

pre mayor en los varones que en las mujeres. Se puede considerar que, en las condiciones de base, el calor liberado por el cuerpo proviene de la oxidación completa de la glucosa.



Un hombre de 28 años y $1,67 \text{ m}^2$ de superficie corporal libera $37,018 \text{ kJ}$ en 8 minutos. Calcular: a) su metabolismo basal b) cuál es su velocidad de combustión de glucosa (en moles/minuto) c) cuántos litros por minuto de O_2 (medidos a 37°C y 1 atm) consume d) Suponiendo que respira 14 veces por minuto y en cada inspiración incorpora 600 cm^3 de aire ($\text{O}_2 + 4\text{N}_2$) ¿qué fracción del oxígeno inspirado interviene en la oxidación? e) cuántos moles de CO_2 expele por minuto.

11 – 14 El aluminio tiene un fuerte poder reductor, por lo que, finamente pulverizado, se lo emplea para obtener metales a partir de sus óxidos (proceso Goldschmidt). Sabiendo que



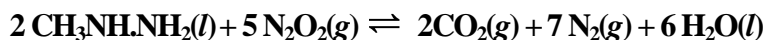
y que, con buena aproximación, la dependencia del calor específico del óxido de aluminio con la temperatura está dada por

$$c_p = 22,08 + 8,98 \times 10^{-3} T \text{ (en } \text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}\text{)}$$

- Calcule cuánto calor se libera en la oxidación con aire de 100 g de aluminio.
- Estime cual sería la temperatura máxima que podría alcanzar el óxido de aluminio formado.
- Si la temperatura real que se alcanza es del orden de los 3000°C , explique a qué se debe su diferencia con la temperatura teórica calculada en b).

11 – 16 La monometilhidracina ($\text{CH}_3\text{NH.NH}_2$) es una toxina presente en ciertos hongos venenosos. Su calor estándar de combustión es de $12,178 \text{ BTU/lb}$. Combinada con tetróxido de dinitrógeno, se la emplea como propelente líquido de cohetes siendo los productos de la reacción, CO_2 , N_2 y H_2O .

Utilizando los datos de la tabla de Figura 11 – 1, calcule el calor estándar de la siguiente reacción:

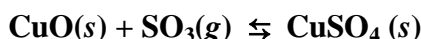


11 – 17 Utilizando los calores de atomización de las Tablas de las Figuras 11 – 3 y 11 – 4 calcular:

El calor de combustión del metanol

El calor de formación del ZnSO_4

El calor estándar de la reacción



11 – 18 La combustión completa de $3,0539 \text{ g}$ de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$) libera $90,445 \text{ kJ}$ a 298 K . A partir de este dato y utilizando la información de la Tabla de la Figura 11 – 1, calcular el ΔH_f^0 del etanol.

11 – 19 El calor estándar de formación del amoníaco a 298 K es $-47,28 \text{ kJ/mol}$. Calcular el calor de formación a 400 K y 1 bar sabiendo que las capacidades caloríficas molares a presión constante son

$$C_{p\text{N}_2}^M = 26,983 + 5,912 \times 10^{-3} T - 0,338 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{p \text{ H}_2}^M = 29,0662 - 0,837 \times 10^{-3} T + 2,012 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{p \text{ NH}_3}^M = 25,8948 + 32,581 \times 10^{-3} T - 3,046 \times 10^{-6} T^2$$

¿A qué temperatura ΔH (a 1 bar) cambia de signo?

XII. Segundo Principio de la Termodinámica.

12 – 1. Limitaciones del Primer Principio

Si bien el Primer Principio de la Termodinámica establece rigurosamente la equivalencia entre calor y trabajo, no permite predecir en qué sentido se verificarán los intercambios energéticos, ni cómo evolucionará espontáneamente un sistema en determinadas circunstancias. Así, por ejemplo, si en un recipiente térmicamente aislado ponemos en contacto dos cuerpos a diferentes temperaturas, el Primer Principio se limita a afirmar que, si no hay realización de trabajo, todo el calor cedido por uno de ellos será absorbido por el otro; pero no nos da información alguna acerca del sentido en que se verificará la transferencia de energía ni sobre el estado final de equilibrio alcanzado. De manera similar, no hay ninguna deducción teórica derivada del Primer Principio que indique si una barra de metal que se encuentra a una temperatura uniforme puede calentarse espontáneamente en un extremo y enfriarse en el otro. Todo lo que el Principio puede afirmar es que si tal transformación ocurriese, el calor ganado por un extremo sería exactamente igual al perdido por el otro. Como resultado de múltiples experimentos sabemos que la transferencia espontánea de calor se hará desde el cuerpo de temperatura más elevada al de temperatura más baja. Pero este es el resultado de la experiencia y no es deducible del Primer Principio. Más aún, el paso espontáneo de calor desde el cuerpo frío al caliente no estaría en contradicción con el Primer Principio.

Otro aspecto importante, que el Primer Principio no aclara, está relacionado con la conversión en trabajo de la energía que un sistema absorbe como calor. Sólo establece que cuando se convierte calor en trabajo, el trabajo obtenido es equivalente al calor absorbido, pero no da ninguna información relativa a las condiciones bajo las cuales es posible tal conversión. Veremos pronto que el calor absorbido a una temperatura cualquiera no puede convertirse completamente en trabajo sin que se verifique algún cambio en el sistema. Este problema nos lleva a encarar el estudio del Segundo Principio de la Termodinámica y las consecuencias que de él se derivan.

Los primeros enunciados formales del Segundo Principio de la Termodinámica datan de alrededor de 1850, pero quienes lo enunciaron, con el tiempo fueron cambiando la manera de expresarlo. A su vez, los distintos enunciados provocaron críticas de los estudiosos y si bien las aplicaciones prácticas de la Termodinámica iban incrementando el desarrollo tecnológico, las controversias acerca de su real significado y la posible extensión del mismo más allá de las máquinas térmicas generaban múltiples discusiones epistemológicas entre los especialistas.

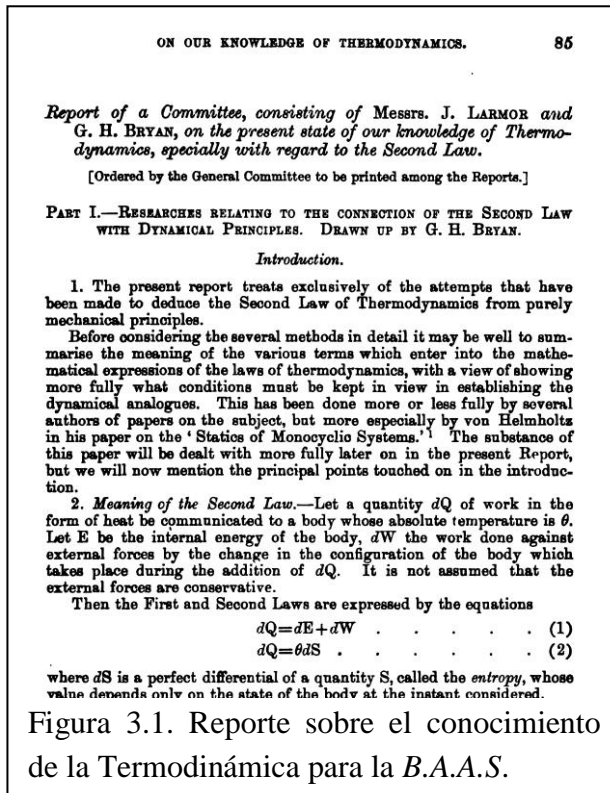


Figura 3.1. Reporte sobre el conocimiento de la Termodinámica para la B.A.A.S.

Así cuatro décadas después de su formulación seguía existiendo tanta confusión acerca de la forma de enunciar el Segundo Principio, sobre su significado y de sus alcances que la *British Association for the Advancement of Science* decidió comisionar a George Hartley Bryan y Joseph Larmor para que presenten un informe sobre “*The Present State of Our Knowledge of Thermodynamics*” a fin de aclarar el significado de este Principio. La primera parte del informe final, fue presentado por Bryan en 1891,⁹⁵ cubría varios intentos de relacionar el Segundo Principio con los principios de la Dinámica, e incluía los primeros intentos de Ludwig Boltzmann y Clausius, así como una interpretación del *Teorema H* de Boltzmann, así como las interpretaciones introducidas por Helmholtz para las transformaciones cíclicas. La segunda parte de informe la presentó Bryan en 1894⁹⁶ y fue discutida en la reunión

anual de la *Association* en la que el propio Boltzmann estuvo presente y defendió su posición de vincular la Termodinámica con la “Teoría cinética de los gases”. Las discusiones fueron muy intensas pero no se llegó a ninguna conclusión.

Hubo tantas formulaciones, interpretaciones y alcances del Segundo Principio que, en la década de 1940, el físico y filósofo de la ciencia Percy W. Bridgman, se lamentaba diciendo “*Han habido casi tantas formulaciones de la Segunda Ley como discusiones hubo sobre ella*”⁹⁷. Y aún hoy en día, no existe consenso en la comunidad científica acerca de la forma de enunciar este Principio, ni de su verdadero significado ni de la real dimensión de su aplicación.

Una descripción común y preliminar del Segundo Principio es que establece que todo sistema material en equilibrio termodinámico puede ser caracterizado mediante una coordenada extensiva del mismo llamada *entropía*, que se simboliza mediante la letra S . Que esta entropía es función de estado, es decir, es una coordenada tal que su variación depende de las modificaciones que sufre el sistema y no de sus transformaciones. Esta función de estado se caracteriza porque su variación en un proceso infinitesimal reversible puede calcularse mediante el cociente de dos cantidades del medio exterior: el calor que el sistema intercambia y la temperatura del entorno.

⁹⁵ Bryan, G. H., (1891): “Researches relating to the Connection of the Second Law with Dynamical Principles”, *Reports of the British Association for the Advancement of Science*, **61**, pp. 85 – 102.

⁹⁶ Bryan, G. H., (1894): “The Laws of the Distribution of Energy and Their Limitations”, *Reports of the British Association for the Advancement of Science*, **64**, pp. 64 – 106.

⁹⁷ Bridgman, P. W., (1941) *The Nature of Thermodynamics*, Harvard University Press, Reimpreso (Peter Smith. Gloucester Mass., 1969), pág. 116.

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Muchos autores han sostenido y sostienen que la entropía no puede disminuir en ningún proceso físico en el cual el sistema permanezca adiabáticamente aislado, es decir, imposibilitado de todo intercambio de calor con su ambiente.

Sin embargo, las discusiones acerca del sentido del Segundo Principio comienzan cuando se quiere dar un significado preciso a conceptos que explícita o implícitamente están involucrados en el enunciado. Términos como “reversible”, “adiabático”, “cuasiestático” y otros que aparecen en la literatura termodinámica están sujetos a distintas interpretaciones. A esto debemos sumarle la discusión acerca de si la entropía está relacionada o no con la llamada “flecha del tiempo”.

Para establecer una relación entre la entropía y la “flecha del tiempo”, debería demostrarse que esta magnitud varía durante *todas* las transformaciones irreversibles, pero se mantiene constante durante *todas* las reversibles. Sólo en ese caso, a partir de los valores de entropía correspondientes a la evolución entre dos estados podríamos predecir *cuál de los dos precede al otro en el tiempo en ausencia de agentes externos*. En el caso de las transformaciones puramente mecánicas de un sistema, la variable que se puede asociar a la flecha del tiempo es la energía potencial que ese sistema tiene en un campo de fuerzas. En este tipo de transformaciones sólo hay ocurrencia espontánea cuando se verifica una disminución de la energía potencial. En el caso de interacciones eléctricas, el indicador de transformación espontánea es la variación de la energía potencial eléctrica ya que sólo ocurren transformaciones espontáneas si la energía potencial eléctrica disminuye.

Muchos autores sostienen que la entropía puede usarse como indicadora de la irreversibilidad de los procesos y fundamentan su opinión afirmando que la entropía tiene una característica distintiva: cuando en un sistema adiabático ocurren ciertos procesos físicos, su variación no puede ser negativa. Es nula si esas transformaciones físicas son reversibles y aumenta en las irreversibles (o espontáneas)⁹⁸. Si, para ese tipo de transformaciones se conocieran únicamente los valores de la entropía en dos estados distintos, podría establecerse *a priori* su ordenamiento temporal. Otros autores, como Max Planck, consideran al incremento de la entropía como “una medida universal de la irreversibilidad”⁹⁹.

En este aspecto, la Termodinámica parece estar en un agudo contraste con el resto de la Física clásica, en particular con la Mecánica que, al menos en la formulación de Hamilton, es simétrica para la reversión del tiempo. El problema de conciliar la flecha termodinámica del tiempo con la

⁹⁸ No todos los procesos físicos adiabáticos espontáneos van acompañados por un aumento de entropía. Así, por ejemplo, la expansión adiabática estrangulada de un gas que provoque su condensación ocurre con disminución de la entropía.

⁹⁹ (*Ibíd.* §134).

imagen de un mundo mecánico se concibe, a menudo, como uno de los problemas más profundos de las ciencias físicas.¹⁰⁰

En algunas de las secciones siguientes daremos contraejemplos concretos de transformaciones espontáneas que van acompañadas por una disminución de la entropía, lo que hace que la variación de entropía no sea una medida *universal* de la irreversibilidad de los procesos.

12 – 2. Irreversibilidad de las transformaciones espontáneas

Nuestra experiencia nos enseña que para que en un sistema se produzca un proceso espontáneo debe existir alguna diferencia entre los valores de una magnitud intensiva en puntos diferentes del mismo, o entre el sistema y el ambiente. Así el paso de calor exige una diferencia de temperaturas; la circulación de una corriente eléctrica, una diferencia de potencial eléctrico; la difusión de un soluto en una solución, una diferencia de concentraciones, etc. Pero esta diferencia o inhomogeneidad implica ausencia de equilibrio y, en consecuencia, todo proceso espontáneo por el sólo hecho de ocurrir, será termodinámicamente irreversible.

Algunos autores, en particular Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa¹⁰¹, Peter Theodore Landsberg¹⁰² y Josef-Maria Jauch¹⁰³, sostienen que no hay un verdadero conflicto entre la irreversibilidad de los procesos termodinámicos y el carácter reversible de los principios de la Mecánica. Sostienen que la divergencia se debe a la confusión que provoca la asignación descuidada del significado de los términos. Así, el término “reversible” en Termodinámica no tiene nada que ver con el significado de este término en la Mecánica Clásica o en la Química. Mientras que en Mecánica Clásica la reversibilidad viene dada por los cambios de signos en las ecuaciones horarias, en Química se considera reversible un proceso que ocurriendo en forma isotérmica e isobárica en un sistema cerrado alcanza el equilibrio entre las concentraciones de reactantes y productos, mientras que en Termodinámica una transformación es reversible sí y sólo si admite una inversa (*cf.* Sección 1 – 1).

Otro problema es la llamada “aproximación al equilibrio”. Una de las suposiciones básicas de la Termodinámica afirma que todo sistema que es abandonado a su propia transformación, o sea, independiente de toda influencia externa, evolucionará eventualmente hacia un estado de equilibrio, llamado “estado muerto”, donde no ocurren posteriores cambios. A menudo se estima que este comportamiento es una consecuencia del Segundo Principio. Esta opinión es también sugerida por el hecho de que muchos estados de equilibrio se suelen caracterizar por un valor máximo de su entropía. Sin embargo, este punto de vista es problemático. La Termodinámica se ocupa de aquellos

¹⁰⁰ Ver, por ejemplo, **Davies, P. (1974)**; *The Physics of Time Asymmetry*, Surrey University Press, London; **Mackey, M., (1992)**; *Time's Arrow: the Origins of Thermodynamic Behavior*. Springer Verlag. New York; **Price, H., (1996)**; *Time's Arrow and Archimedes' Point*, Oxford University Press, Oxford.

¹⁰¹ **Ehrenfest-Afanassjewa, T. (1959)** “Preface to the Translation”, en P. Ehrenfest, and T. Ehrenfest Afanassjewa, “*The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in mechanics*”. Cornell University Press. Ithaca, pág. viii-x. Reimpreso por Dover, (1990) New York.

¹⁰² **Landsberg, P. (1956)** “*Foundations of thermodynamics*”, Review of Modern Physics 28, 363-393.

¹⁰³ **Jauch, J. (1972)** *On a new foundation of equilibrium thermodynamics*, Foundations of Physics 2, 327-332.

procesos en los que un sistema evoluciona de un estado de equilibrio a otro — obviamente, debido a la acción de algún agente externo. Sólo en los estados de equilibrio, las variables de estado de un sistema tienen valores definidos. Por lo tanto, la entropía no está definida para estados arbitrarios fuera del equilibrio. De modo que ¿cómo puede ser una consecuencia de este Principio la suposición de que tales estados evolucionan hacia el equilibrio?

En algunos casos las formulaciones del Segundo principio resultan paradójales. Autores prestigiosos, como Josiah Willard Gibbs, han admitido que la Termodinámica sólo permite describir sistemas en estados de equilibrio, por lo que, estrictamente hablando, cuando un sistema experimenta una transformación, durante la misma carece de entropía. Lawrence Sklar¹⁰⁴, por ejemplo, sostiene que el Segundo Principio se refiere a procesos de un *sistema aislado* que comienzan y terminan en estados de equilibrio y afirma que la entropía del estado final nunca es menor que la del estado inicial. Pero, por definición, los estados de equilibrio se caracterizan por permanecer sin cambios a lo largo del tiempo a menos que se modifique alguna de sus condiciones exteriores. Por consiguiente, si un sistema está en equilibrio y aislado permanecerá en ese estado indefinidamente y no experimentará ninguna transformación.

Como hemos mencionado en la sección anterior, en la base del Segundo Principio hay la afirmación de que ciertos procesos son imposibles, como construir ciertos tipos de máquinas térmicas o que el calor se transfiera espontáneamente a un cuerpo que está a temperatura más alta. Pero el término “posible” (y algunos términos relacionados) puede ser entendido en varios sentidos. Generalmente “posible” se suele interpretar en tres aspectos:

1) “Disponibile en el mundo real” (o en la Naturaleza) Esta es el criterio seguido por Planck (y otros científicos). De acuerdo con esta concepción, que un proceso sea posible, no depende de la teoría que lo describe sino de su factibilidad real.

2) “Permitido por la teoría”. En este sentido, un proceso es posible si se puede establecer un modelo de teoría en el cual ese proceso ocurre. En 1949, Kurt Gödel, aplicando la teoría general de la relatividad, dedujo que un objeto que viaje a una velocidad inferior que la de la luz en el vacío puede arribar a su propio pasado¹⁰⁵. Claro que, para eso, habría que curvar el espaciotiempo inclinando el cono de luz del objeto en movimiento de manera tal que toque el pasado y pueda formar una curva cerrada. Algo que, por ahora, no es factible.

3) “Aprovechable”. En esta acepción “posible” es disponible para el ser humano”. Esta acepción, que podríamos llamar “antrópica”, hace a la noción dependiente de la condición humana. Así, por ejemplo, Lord Kelvin, al analizar la imposibilidad de construir máquinas térmicas que transformen íntegramente calor en trabajo, consideraba la pérdida de potencia motriz “disponible para el hombre”.

¹⁰⁴ Sklar, L. (1974) *Space, Time, and Spacetime*. University of California Press. Berkeley. Pág. 381.

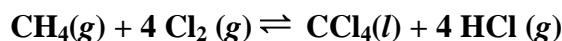
¹⁰⁵ Gödel, K., “An Example of a New Type of Cosmological Solutions of Einstein’s Fields Equations of Gravitation” *Review of Modern Physics* Vol. 21, July 1949, pp. 447 – 450.

Hagamos ahora una breve referencia a la “flecha del tiempo”. Esta expresión fue introducida por Arthur Stanley Eddington en una discusión general sobre el “desgaste” del Universo. Es común la idea de que existe un “flujo del tiempo”, es decir, la sensación de que el tiempo está en movimiento, que el presente cambia continuamente hacia el futuro alejándose del pasado. ¿Este fluir es real? Si bien es parte del lenguaje común hablar del “flujo del tiempo” podríamos preguntarnos ¿con que velocidad transcurre el tiempo? Las simples respuestas “A un segundo por segundo” o “A una hora por hora” nos ponen en evidencia que el tiempo carece de velocidad. “El paso del tiempo” o “el tiempo pasa” son meras expresiones metafóricas que implican la ocurrencia de acontecimientos, de eventos a los que le asignamos un orden temporal.

Muchos autores, entre ellos Eddington¹⁰⁶, Hans Reichenbach¹⁰⁷ e Illya Prigogine¹⁰⁸, han afirmado que el Segundo Principio provee una fundamentación física a la idea del flujo del tiempo. Ellos sostuvieron que la entropía aumenta en los procesos espontáneos y que este tipo de procesos tiene una secuencia cronológica caracterizable experimentalmente, por lo que el aumento de entropía sería un indicador de esa secuencia cronológica. Sin embargo, hay innumerables casos en lo que esto no ocurre. Si en condiciones ambientales — digamos a 25 °C y 1 bar — mezclamos cantidades estequiométricas de cloruro de hidrógeno y amoníaco, la reacción entre ambos gases genera espontáneamente un sólido blanco, cloruro de amonio y la entropía del sistema disminuye. De este modo, la experiencia prueba que el Segundo Principio no constituye el fundamento físico del “flujo del tiempo”.

Ejemplo 12.1.

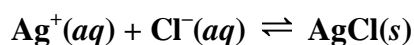
Expuesto a la fracción ultravioleta de la luz, el metano reacciona espontáneamente con cloro aún en condiciones ambientales. Si hay cloro suficiente el metano se puede clorar por completo para dar tetracloruro de carbono según:



Los cálculos termodinámicos demuestran que a 25 °C y 1 bar, la entropía asociada a la formación de 1 mol de tetracloruro de carbono disminuye en 116,6 J/K.

Ejemplo 12.2

Cuando en condiciones ambientales se agrega una solución de iones cloruro a una solución de iones plata se forma espontáneamente cloruro de plata según:



¹⁰⁶ Eddington, A. S., (1958): *The Nature of Physical World*, University of Michigan Press, Ann Arbor.

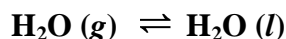
¹⁰⁷ Reichenbach, H. (1956): *The Direction of Time*, University of California Press, Berkeley.

¹⁰⁸ Prigogine, I., (1997): *The end of Certainty. Time Chaos and the New Laws of Nature*, The Free Press, New York. Capítulos 1 y 2.

Está comprobado experimentalmente que a 25 °C y 1 bar, la entropía asociada a la formación de 1 mol de cloruro de plata disminuye en 32,9 J/K.

Ejemplo 12.3

A 25° C y 1 bar, un mol de vapor de agua condensa espontáneamente transformándose en líquido según:



Asociada a esta transformación hay una disminución de la entropía de 118,92 J/K.

Recordemos que para refutar una afirmación general, sólo basta encontrar un contraejemplo.

12 – 3. Carnot y la semilla del Segundo Principio de la Termodinámica

El Segundo Principio de la Termodinámica ha sido enunciado de las más diversas formas. Por una cuestión metodológica, que nos permitirá llegar a la definición de entropía, comenzaremos analizando aquellos enunciados que se refieren a la imposibilidad de convertir completamente el calor en trabajo mediante procesos cíclicos.

Los primeros estudios serios destinados a comprobar si es posible o no convertir íntegramente en trabajo el calor que toma una máquina térmica fueron realizados por Nicolas Leonard Sadi Carnot quien publicó en 1824 un folleto titulado “Reflexiones acerca de la potencia motriz del fuego y de las máquinas apropiadas para desarrollar esa potencia”.

En nuestra exposición emplearemos, a menudo, el término “fuente térmica” o su equivalente “reservorio de calor” para designar a un dispositivo — que se encuentra en el medio exterior del sistema en estudio — que tiene una capacidad calorífica tan grande que el calor que cede o absorbe del sistema con el que interactúa produce una variación de temperatura tan ínfima que no alcanza a ser registrada por los detectores de temperaturas más precisos que se disponen.

Una *máquina térmica* es un dispositivo que opera cíclicamente tomando calor de una fuente térmica llamada *manantial*, transforma parte del calor en trabajo y cede el resto a una fuente térmica que está a temperatura menor, llamada *refrigerante*. Hay máquinas cuyo funcionamiento es opuesto al que acabamos de comentar. El ejemplo más común de la vida cotidiana es el refrigerador. En este tipo de máquinas, llamadas *máquinas refrigerantes*, se insume trabajo para bombear calor de una fuente en contacto con el sistema y entregar calor a una fuente que está a una temperatura mayor. En este caso la fuente que suministra calor a baja temperatura al sistema se llama “*bomba de calor*”.

12 – 4. El ciclo de Carnot

Carnot propuso el estudio de una máquina cíclica teórica que funciona reversiblemente. Esa máquina consiste en un cilindro cuyo contenido es una masa gaseosa que cumple con la ley de Boyle – Mariotte que está encerrada por un émbolo que se puede mover sin rozamiento. Además, la masa del émbolo es despreciable frente a la masa del gas encerrado en el cilindro. Para facilitar la comprensión del rendimiento de una máquina de ese tipo, nosotros elegiremos un cilindro de esa clase conteniendo un mol de gas ideal y analizaremos el funcionamiento de esa máquina usando los conceptos modernos de calor, trabajo y energía interna.

La máquina térmica de Carnot que hemos elegido, opera con dos fuentes que mantienen constantes sus temperaturas. Llamaremos T_2 a la temperatura del manantial y T_1 a la temperatura del refrigerante. El cilindro puede rodearse en cualquier momento con un material aislante que le permite efectuar transformaciones adiabáticas y opera de la siguiente manera.

En la primera etapa el gas, que ocupa un cierto volumen V_A , se pone en contacto con el manantial y se regula la presión exterior de manera que sea siempre un infinitésimo inferior a la que el gas ejerce en el cilindro. Esto provoca su expansión reversible e isotérmica hasta alcanzar un volumen V_B . Esta transformación se representa en el diagrama $p - V$ de la Figura 12 – 1.

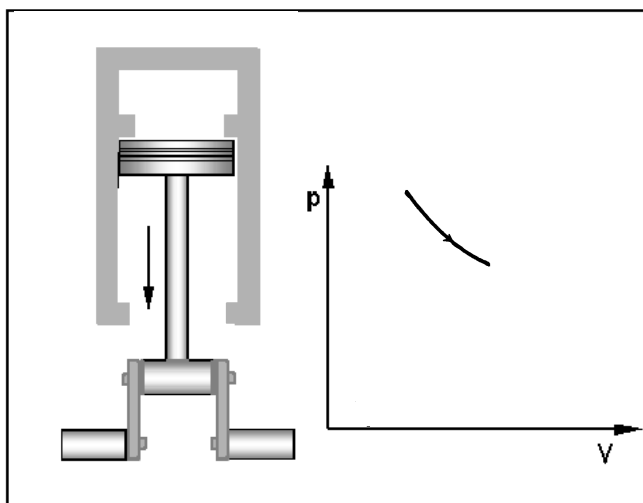


Figura 12 –1 Etapa I: Expansión isotérmica de una masa gaseosa ideal

Siendo el gas ideal, el trabajo realizado contra el medio exterior vendrá dado por

$$W_1 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (12 - 1)$$

Como en la expansión isotérmica de un gas ideal no hay variación de la energía interna el calor Q_2 intercambiado en la Etapa I con el manantial será igual al trabajo de expansión

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (12 - 2)$$

En la segunda etapa se rodea al cilindro con el material aislante y se provoca una expansión reversible y adiabática hasta que el gas alcanza la temperatura del refrigerante, T_1 y un volumen V_C . Esta transformación se representa mediante la segunda curva en el diagrama de la Figura 12 – 2.

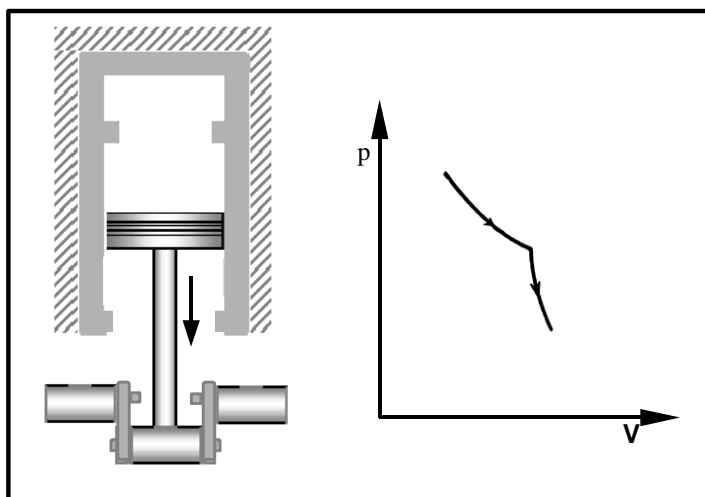


Figura 12 – 2. Etapa II. Expansión adiabática de una masa gaseosa ideal

El calor intercambiado en esta etapa es cero y el trabajo efectuado contra el medio exterior, suponiendo que la capacidad calorífica a volumen constante no varía con la temperatura, es:

$$W_{II} = -C_v(T_1 - T_2) = C_v(T_2 - T_1) \quad (12 - 3)$$

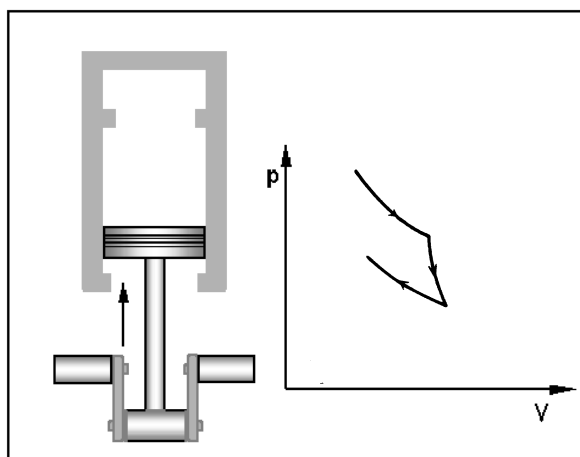


Figura 12 – 3 Etapa III. Compresión isotérmica de una masa gaseosa ideal

En la tercera etapa se quita el material aislante y se comprime reversiblemente el cilindro a la temperatura del refrigerante T_1 hasta alcanzar un volumen V_D . Esta etapa se representa mediante la tercera curva en el diagrama $p - V$ de la Figura 12 – 3. El trabajo de compresión viene dado por

$$W_{III} = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (12 - 4)$$

Siendo $V_D < V_C$ el trabajo W_{III} en esta etapa será negativo y el calor intercambiado en esta etapa es igual al trabajo de compresión.

El volumen V_C se elige de manera tal que se encuentre sobre la misma adiabática que V_A .

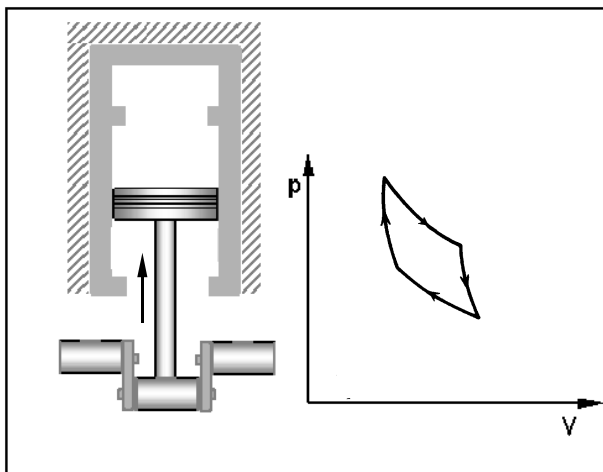


Figura 12 – 4. Etapa IV. Compresión adiabática de una masa gaseosa ideal

En la cuarta y última etapa (Figura 12 – 4) se coloca nuevamente el material aislante y se comprime el gas en forma reversible y adiabática hasta que el gas alcance la temperatura del manantial T_2 en la que el gas ocupa el volumen V_A . El calor intercambiado en esta etapa es nulo y el trabajo de compresión es

$$W_{IV} = C_V (T_1 - T_2) \quad (12 - 5)$$

donde C_V tiene el mismo valor constante que en la etapa II (ya que para un gas ideal es independiente del volumen y la presión).

Al cabo de todo el ciclo, la variación de la energía interna es cero. El trabajo total viene dado por la suma de los trabajos realizados en las cuatro etapas.

$$W = W_I + W_{II} + W_{III} + W_{IV} \quad (12 - 6)$$

Los trabajos efectuados en las transformaciones adiabáticas, ecuaciones (12 – 3) y (12 – 5), tienen el mismo valor absoluto y signo contrario. Por lo tanto

$$W = W_I + W_{III} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (12 - 7)$$

Los volúmenes V_A y V_D están sobre la misma adiabática y los volúmenes V_B y V_C están también sobre otra adiabática. Como el gas es ideal, esto nos permite escribir

$$\left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

y

$$\left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

y la (12 – 7) se puede transformar en

$$W = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_1 \ln \frac{V_A}{V_B} = R (T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (12 - 8)$$

Si dividimos esta expresión por la (12 - 2) tendremos

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (12 - 9)$$

El primer miembro de la (12 – 9) es el rendimiento de la máquina térmica (η) y se puede escribir

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (12 - 10)$$

Ejemplo 12.3.

Una máquina a vapor opera reversiblemente produciendo trabajo mediante vapor sobrecalentado a 140 °C. Calcular el rendimiento sabiendo que el agua del condensador se encuentra a 30 °C.

Solución:

Dado que la máquina opera reversiblemente su rendimiento sólo depende de las temperaturas absolutas de las fuentes caliente y fría. En este caso, las temperaturas absolutas son 413,15 K y 303,15 K. En consecuencia el rendimiento es

$$\eta = \frac{413,15 - 303,15}{413,15} = 0,266$$

12 – 5. El Teorema de Carnot

En el trabajo de Carnot mencionado anteriormente, éste deducía que dos máquinas térmicas que operasen reversiblemente entre dos temperaturas dadas tendrían el mismo rendimiento, independientemente del modo de operación y de la naturaleza de los materiales presentes en esas má-

quinas. Carnot llegó a esta conclusión sobre la base de suponer que si una de las máquinas tuviese mayor rendimiento que la otra, se las podría acoplar y generar trabajo sin consumo de calor. Esa conclusión se suele demostrar por reducción al absurdo.

Sean A y B dos máquinas térmicas que están conectadas al mismo manantial cuya temperatura es T_2 y al mismo refrigerante, cuya temperatura es T_1 . Sea $T_2 > T_1$. Supongamos que la máquina A tiene un rendimiento mayor que la máquina B ; $\eta_A > \eta_B$, es decir, $\frac{W}{Q_2} > \frac{W'}{Q'_2}$

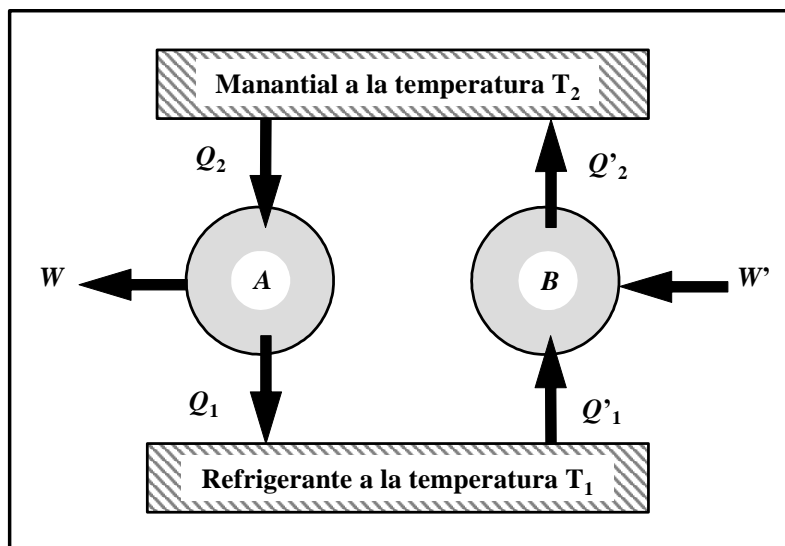


Figura 12 – 5. Máquinas térmicas que operan reversiblemente con las mismas fuentes.

Supongamos, ahora, que acoplamos ambas máquinas de modo que en un cierto intervalo de tiempo la máquina A tome reversiblemente calor Q_2 del manantial, transforme parte de ese calor en trabajo W y el exceso Q_1 lo transfiera reversiblemente al refrigerante y que, en el mismo lapso, absorbiendo un trabajo menor W' la máquina B tome reversiblemente el calor $Q'_1 = Q_1$ del refrigerante y entregue reversiblemente calor $Q'_2 = Q_2$ al manantial; (Figura 12 – 5)

Así acopladas, las máquinas A y B efectúan transformaciones cíclicas. Al cabo de cualquier ciclo, no hay variación de la energía interna del sistema. El calor intercambiado con el manantial será $Q_2 - Q'_2 = 0$ y el calor intercambiado con el refrigerante $Q'_1 - Q_1 = 0$. Pero como la máquina A produce un trabajo W mayor que el que absorbe la máquina B , el trabajo neto al cabo de cada ciclo será $W - W' > 0$. De modo que sin consumo de calor la máquina combinada podría suministrar un trabajo equivalente a la diferencia entre los trabajos de las dos máquinas individuales y se habría construido, al menos en teoría, un *perpetuum mobile artificæ*.

La imposibilidad de la construcción de un móvil perpetuo artificial formó la base de los razonamientos de Carnot, por lo que concluyó:

*El rendimiento de cualquier máquina térmica que opere reversiblemente entre dos temperaturas depende exclusivamente de esas temperaturas.*¹⁰⁹

Esta conclusión es una de las más importantes de la Termodinámica no sólo por sus implicancias teóricas sino también por sus aplicaciones prácticas en el desarrollo de máquinas térmicas cada vez más eficientes.

Carnot aceptó la imposibilidad de construir un móvil perpetuo como verdad indestructible sin asignarle un fundamento; dejó abierto el problema de si el principio es un axioma *a priori* o más bien un hecho empírico, deducido de las numerosas tentativas, siempre infructuosas, de producir el verdadero movimiento eterno.

Carnot no logró darse cuenta de la conservación de la energía, de la cual, sin saberlo, no lo separó más que un paso. El obstáculo que le impidió dar el paso decisivo fue su adhesión a la hipótesis de que el calor era un fluido indestructible, el *calórico*, hipótesis compartida entonces por buena parte de los físicos¹¹⁰.

Carnot comparó la máquina térmica con un molino a agua; al igual que se necesita una caída de agua para hacer marchar un motor hidráulico, se requiere una caída de calórico para hacer marchar un motor térmico. Esta imagen le llevó a la conclusión de que el calor produce trabajo sólo por su descenso y que llega a la temperatura inferior sin que su cantidad haya disminuido. Basta, sostuvo Carnot, “que el calórico pase del cuerpo caliente al cuerpo frío mediante una diferencia insignificante de temperaturas para que la variación de volumen del cuerpo que lo recibe produzca efectos mecánicos”. ¿Cómo fue posible que Carnot, desconociendo la transformación del calor en trabajo y mediante la suposición de que la cantidad de calor pasa por la máquina sin experimentar variación, haya llegado a conclusiones exactas? Este sorprendente hecho se explica porque en la demostración de Carnot sólo se consideran las cantidades de calor que entran y salen a la temperatura superior, sin necesidad de decir algo respecto de aquellas que salen a la temperatura inferior.

Así se produjo la paradoja de que Carnot llegara a un resultado cierto, aunque su hipótesis era errónea¹¹¹.

¹⁰⁹ Siendo las temperaturas, las de las fuentes con las que la máquina intercambia calor.

¹¹⁰ Fourier, cuya obra fundamental precede en dos años a la de Carnot, también había considerado el calórico como sustancia, claro que para el logro de su propósito — la descripción matemática de la conducción térmica — la naturaleza íntima del calor era indiferente.

¹¹¹ En 1878, casi medio siglo después de su muerte, el hermano donó a la Academia Francesa las notas inéditas que Carnot había escrito con posterioridad a la publicación de las “*Reflexions*”. Estas “Notas” prueban que Carnot revisó en los últimos años de su vida la hipótesis y que trató de calcular una cifra para el equivalente mecánico del calor. Su precoz y repentina muerte le impidió completar su labor; terminó sus días a los 36 años, víctima del cólera asiático. Su obra tan rica en ideas pasó inadvertida y pronto cayó en completo olvido, a pesar de los esfuerzos de Benoit Paul Emile Clapeyron quien, en 1834, le dio forma analítica a los razonamientos de Carnot y les agregó comentarios de notable claridad.

12 – 6. Los primeros enunciados del Segundo Principio

Los trabajos de Carnot anteceden en más de un cuarto de siglo al de Lord Kelvin quien enunciaría el Segundo Principio de manera similar. Si no fuera porque Carnot consideraba al calor como un fluido indestructible, su conclusión acerca de la imposibilidad de transformar íntegramente en trabajo el calor absorbido en una transformación cíclica, se hubiese constituido en el primer enunciado del Segundo Principio.

El primero en formular un enunciado del Segundo Principio sobre la base de considerar al calor y al trabajo como formas de energía fue Rudolf Julius Emmanuel Clausius¹¹²

Carnot había afirmado que en el funcionamiento de cualquier máquina térmica el calor pasa de los cuerpos calientes a los fríos. Para hacer pasar calor en sentido opuesto, — agregó Clausius, — de los cuerpos fríos a los calientes, es necesario invertir un trabajo por lo menos igual a aquel que produciría el correspondiente proceso inverso.

El calor no puede ascender espontáneamente de la temperatura baja a la superior. Esta es la ley que Clausius enuncia en su memoria "Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus ableiten lassen" (Poggendorffs "Annalen", 1850).

1850 se considera como el año de nacimiento de la Termodinámica, de la cual la afirmación de Clausius es uno de sus pilares. Hoy llamamos a esa afirmación su Segundo Principio, siendo el primero el de la conservación de la energía, enunciado por Julius Robert Mayer en 1842 y publicado por Hermann von Helmholtz en 1847.

En su memoria de 1850 Clausius dejó en claro que la equivalencia entre calor y trabajo debe entenderse como referida a la cantidad máxima de trabajo que puede ser producida por un ciclo mediante una transferencia de calor entre dos reservorios a determinadas temperaturas. El enunciado anterior acerca del comportamiento natural del calor es sólo un elemento en su argumento para establecer este "zweiten Grundsatz" (segundo enunciado fundamental)

Un año antes, William Thomson, luego Lord Kelvin of Largs, había sugerido que sólo una determinada parte del calor disponible puede ser transformada en trabajo. La demostración de que el segundo principio define esta fracción que, en una máquina ideal perfectamente reversible, es transformable en trabajo, es el más hermoso resultado de la memoria de Clausius. Al hacer los cálculos

¹¹² **Rudolf Julius Emanuel Clausius** (1822 –1888) nació en Köslin (actualmente Koszalin, Polonia), estudió en las universidades de Berlín y Halle. Debutó como profesor en la escuela de artillería, en Berlín. Durante la guerra franco-prusiana, se enroló voluntariamente en el servicio sanitario y fue condecorado por los dos gobiernos en lucha. Jamás hizo experimentos, fue un teórico puro. A pesar de su excepcional capacidad matemática, nunca perdió de vista el significado físico de las ecuaciones matemáticas y, además, supo deducir admirables conclusiones de los resultados empíricos de otros. Siempre atento al sentido físico de los símbolos, al tratar matemáticamente el problema de Carnot, descubrió la noción fundamental de la entropía, que había pasado inadvertida a Carnot, Clapeyron y aun a William Thomson, que se acercó a ella en su primer estudio (1849), sin reconocerla.

relativos al ciclo de Carnot, en el caso de un gas ideal, Clausius reconoció que en la máquina que trabaja entre dos temperaturas dadas, la fracción transformada en trabajo es igual a la diferencia de estas dos temperaturas dividida por la temperatura absoluta más elevada. Dado que el rendimiento es independiente de la construcción de la máquina, la conclusión de Clausius tiene un alcance completamente general.

En 1851, Lord Kelvin en su artículo *On the Dynamical Theory of Heat* parafraseó el argumento de Clausius y formuló el siguiente axioma:

“It is impossible for a self-acting machine, unaided by any external agency, to convey heat from one body to another at a higher temperature.”¹¹³

También formuló una variante mediante la cual se puede obtener también el llamado teorema de Carnot:

“It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.”¹¹⁴

En términos modernos, el enunciado de Clausius de 1850 se puede expresar

Es imposible transferir calor de un cuerpo a otro que está a temperatura más elevada sin intervención de algún agente externo.

El enunciado de Lord Kelvin, de 1851, podría condensarse:

No es posible construir una máquina cíclica que, al cabo de un cierto número de ciclos, produzca trabajo a partir del calor tomado de una fuente caliente, sin transferir parte de este calor a una fuente fría.

Notemos que tanto el enunciado de Clausius como el de Lord Kelvin, se refieren a impotencias. Al igual que el Primer Principio, estos enunciados mantienen su validez en tanto no se pruebe lo contrario.

La máquina térmica que operando cíclicamente produzca como único efecto tomar calor de una fuente y transformarlo íntegramente en trabajo, fue bautizada, en 1892, por Friedrich Wilhelm Ostwald como *móvil perpetuo de segunda especie*. Por lo tanto, el Segundo Principio también se enuncia:

“Es imposible construir un móvil perpetuo de segunda especie”

¹¹³ Es imposible para una máquina de acción automática, no ayudada por un agente externo, transportar calor de un cuerpo a otro a mayor temperatura **Thomson, W (1851)** *On the dynamical theory of heat. parts i-iii*, en **Thomson, W. (1882)**, *Mathematical and Physical Papers*, Vol. 1 (1882), Pág. 181.

¹¹⁴ Es imposible, por medio de un agente material inanimado, obtener un efecto mecánico de cualquier porción de materia enfriándola por debajo de la temperatura del objeto más frío del entorno. *Ibid.* Pág. 179.

Mientras que el enunciado de Clausius se refiere a que el calor sólo puede fluir espontáneamente en el sentido de las temperaturas decrecientes, el enunciado de Lord Kelvin se refiere a la imposibilidad de transformar íntegramente el calor en trabajo en una transformación cíclica. A primera vista parecen enunciados diferentes. Sin embargo, son maneras equivalentes de referirse a la misma imposibilidad según puede deducirse fácilmente: si el enunciado de Clausius fuese falso el calor cedido por una máquina a su refrigerante fluiría espontáneamente a la fuente caliente, con lo que este se mantendría en el mismo estado y el resultado sería un móvil perpetuo de segunda especie. Si fuese falso el enunciado de Kelvin, y al cabo de un determinado número de ciclos el calor tomado de una fuente térmica se podría transformar íntegramente en trabajo, ese trabajo podría mover un generador eléctrico y, haciendo pasar la corriente producida a través de una resistencia óhmica, se obtendría calor a temperatura elevada con lo que, el resultado neto final sería el pasaje de calor de una fuente a otra de temperatura más alta sin la intervención de un agente externo.

En la sección 10 – 5 hemos visto que en una expansión isotérmica reversible de un gas ideal la variación de la energía interna es nula. Por lo tanto, de acuerdo con el Primer Principio, el trabajo realizado es exactamente igual al calor absorbido por el sistema. En otras palabras: en estos procesos el calor se convierte completamente en trabajo. Sin embargo, tenemos que hacer notar que esta conversión va acompañada por un aumento en el volumen del gas, de modo que ha quedado un efecto sobre el sistema. El sistema ha sufrido un cambio pero si se restablece el volumen original mediante una compresión reversible, se ejecutará trabajo contra el sistema, y se liberará una cantidad equivalente de calor. Las cantidades de calor y trabajo comprometidas en el proceso son exactamente las mismas que las implicadas en la expansión original. De esta manera, el resultado final de la expansión y compresión isotérmicas será que el sistema habrá adquirido su estado original, pero tanto el calor total intercambiado como el trabajo total de expansión serán nulos. Lo expuesto anteriormente es un ejemplo de una experiencia general, según la cual no es posible convertir calor en trabajo mediante un *ciclo* isotérmico, esto es, a temperatura constante. Este se puede considerar como otro aspecto del Segundo Principio de la Termodinámica.

En el Capítulo I dijimos que las conclusiones a las que arriba la Termodinámica son siempre el resultado de la observación macroscópica. La inversión de los procesos espontáneos ha sido sistemáticamente negada por dicha observación. Si considerásemos sistemas no macroscópicos podría ocurrir la inversión de un proceso espontáneo tendría cierta probabilidad de ocurrencia. Consideremos el siguiente ejemplo: Si tenemos dos recintos que se pueden interconectar mediante una válvula y si en uno de ellos hay una masa gaseosa a presión elevada y en el otro se ha hecho el vacío, la observación macroscópica revelará que al abrir la válvula, el gas pasará del recinto donde la presión era elevada al recinto en el que se había hecho el vacío. Esa transformación ocurre espontáneamente y, si la temperatura es homogénea en todo el sistema, el mismo alcanza el equilibrio cuando el valor experimental de la presión es el mismo en todos los puntos. Macroscópicamente no se observará que el proceso opuesto tenga lugar: que el gas distribuido uniformemente se concentre en uno de los recintos y que en el otro se haga el vacío. Supongamos ahora que en lugar de una masa finita de gas, hubiese un número reducido de moléculas, digamos cuatro. No sería improbable que además de estar distribuidas entre los dos recintos, en algún instante estén todas en uno solo de ellos.

Debemos recalcar, entonces, que el Segundo Principio de la Termodinámica es aplicable a los *sistemas macroscópicos*. Los sistemas de este tipo son los que se estudian experimentalmente y en

ellos no se han observado, hasta ahora, excepciones. Se ha comprobado desde hace tiempo que la imposibilidad o, mejor dicho, la improbabilidad de invertir los procesos espontáneos, está basada en la incapacidad de determinar calores y trabajos intercambiados en sistemas formados por moléculas individuales o por pequeños grupos de moléculas.

12 – 7. Rendimiento máximo de una máquina térmica

Hemos visto que en una expansión reversible de un gas, la diferencia entre la presión externa y la presión del sistema debe ser infinitesimal y para el cálculo del trabajo de expansión se puede reemplazar la primera por la segunda. En una expansión real, para que la misma se produzca, la presión externa debe ser sensiblemente inferior a la presión del sistema. Esto es válido tanto para expansiones isotérmicas como adiabáticas. En una compresión real, la presión externa debe ser sensiblemente mayor que la presión del sistema. En consecuencia, el trabajo que absorbe el sistema es mayor en valor absoluto, pero recordemos que tiene signo negativo. Esto es válido tanto para compresiones isotérmicas como adiabáticas.

Comparemos el ciclo de Carnot, analizado en la Sección 12 – 4, con un ciclo que atravesase por los mismos cuatro estados *A*, *B*, *C* y *D* pero en forma irreversible. En las etapas I y II las expansiones reversibles producen un trabajo mayor que las irreversibles. En las compresiones reversibles de las etapas III y IV el sistema absorbe menos trabajo que en las irreversibles. En consecuencia, el trabajo total dado por la (12 – 6) será mayor en las reversibles que en las irreversibles. Como el calor que toma del manantial es el mismo en ambos casos, el rendimiento es mayor en el ciclo reversible que en el irreversible. Queda para el lector demostrar que el rendimiento es máximo para una máquina que opere reversiblemente entre dos fuentes dadas.

12 – 8. La Escala Absoluta de temperaturas

La ecuación (12 – 10) no sólo nos dice que el rendimiento de una máquina térmica que opere reversiblemente depende únicamente de la diferencia de temperaturas sino, además, que para una diferencia de temperaturas entre el manantial y el refrigerante dada, el rendimiento es tanto mayor cuanto más baja es la temperatura de la fuente fría. Estas consideraciones hicieron que en 1848, Lord Kelvin, sobre la base de las ideas de Carnot, propusiera una escala de temperaturas basada sobre el rendimiento de una máquina térmica reversible. La ventaja de tal escala radica en lo siguiente: Los termómetros utilizan la variación de una propiedad termométrica dada: el volumen de una determinada sustancia, la presión que ejerce un gas, la resistencia eléctrica de un conductor, etc. En cada caso la relación entre el valor de la propiedad termométrica y la temperatura se supone conocida. Pero según la propiedad termométrica que se elija se tendrá una determinada escala y por lo tanto habrá que construir el aparato adecuado para visualizarla. Así, por ejemplo si se elige el volumen de una masa de mercurio los detalles constructivos serán sustancialmente diferentes que si se hubiese elegido la resistencia eléctrica de esa misma masa o el volumen de una masa de hidrógeno. En

cambio, el rendimiento de una máquina térmica que opere reversiblemente es independiente de la naturaleza de los materiales que lo forman y del tipo de transformación cíclica que la máquina realiza. Esta escala de temperaturas se llama *escala termodinámica* y es la que se utiliza en todos los estudios termodinámicos y fisicoquímicos. Lord Kelvin sugirió que esta escala debería basarse sobre una relación lineal entre los calores intercambiados y las temperaturas respectivas. Sean Q_2 el calor tomado al manantial y Q_1 el calor cedido a la fuente fría, y θ_2 y θ_1 las respectivas temperaturas termodinámicas. Prescindiendo del signo de los calores, la proporcionalidad entre el calor y la temperatura absoluta de cada fuente se expresa

$$\frac{Q_2}{\theta_2} = \frac{Q_1}{\theta_1} \quad (12 - 12)$$

que se puede escribir

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} \quad (12 - 13)$$

El primer miembro de la (12 - 13) es, de acuerdo con la (12 - 11), precisamente el rendimiento de una máquina térmica que opera reversiblemente entre esas dos fuentes. De aquí se concluye que

$$\frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (12 - 14)$$

El cero de la escala termodinámica se encuentra haciendo $\theta_1 = 0$. En este caso el rendimiento $W/Q_2 = 1$. Como vimos anteriormente, esto sólo es posible si $T_1 = 0$, es decir, si el refrigerante se encuentra en el cero de la escala de temperaturas del gas ideal. A partir de esta condición y de la identidad de las ecuaciones (12 - 13) y (12 - 11) se encuentra que ambas escalas tienen no sólo el mismo cero sino que el intervalo de variación de temperaturas es el mismo. Esta equivalencia entre la escala del gas ideal y la termodinámica, hace que ambas se puedan considerar *absolutas*, o sea, independientes de la naturaleza de la sustancia termométrica. Esta es la justificación para el uso del símbolo K para las llamadas temperaturas absolutas basadas sobre el termómetro de gas ideal.

12 - 9. Entropía

La expresión (12 - 10) puede escribirse:

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

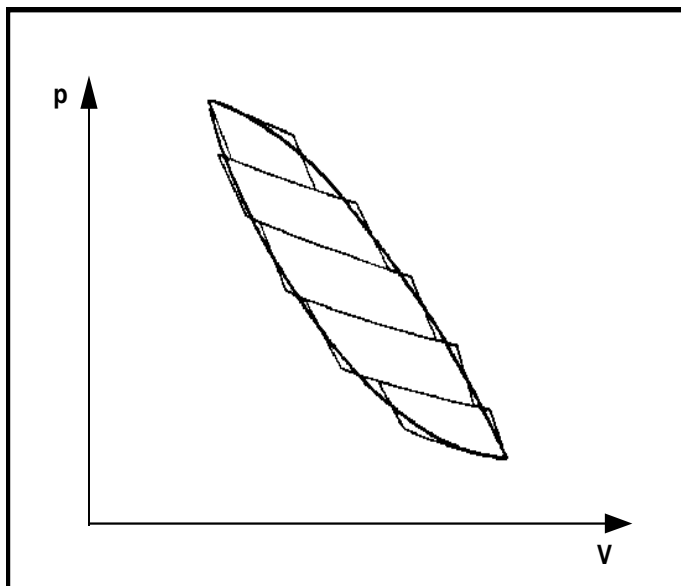


Figura 12 – 6. Transformación cíclica que, en el caso límite, se puede suponer como infinitos ciclos de Carnot

Cualquier ciclo reversible formado por procesos isotérmicos unidos entre sí por tramos adiabáticos puede descomponerse en una suma de ciclos de Carnot, tal como ilustra la Figura (12 – 6). A cada uno de los cuales es aplicable la (12 – 15); en consecuencia, dicha expresión ha de ser válida también para tales ciclos suma.

Puesto que todo proceso cíclico reversible puede aproximarse por una serie de procesos isotérmicos y adiabáticos reversibles suficientemente pequeños, cabe considerar cualquier ciclo reversible como la suma de gran número de ciclos de Carnot de dimensiones infinitesimales. Llamando δQ al calor intercambiado durante cada uno de los procesos elementales, e integrando para toda la transformación cíclica, se cumplirá:

$$\oint (\delta Q_{rev} / T) = 0 \quad (12 - 16)$$

Esta es la condición necesaria y suficiente para que la expresión entre paréntesis sea la diferencial exacta de una función de estado. Esta función de estado, a propuesta de Clausius en 1865, se denomina entropía, (del griego $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\eta$: evolución) y se la representa mediante el símbolo S . Para una transformación infinitesimal

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (12 - 17)$$

Es decir

La entropía es una función termodinámica de estado cuya variación puede medirse por el cociente entre el calor que intercambia un sistema en una transformación reversible con una fuente a la temperatura T y el valor de esa temperatura.

De esta manera, el Segundo Principio de la Termodinámica nos permite definir una función de estado, de la misma manera que el Primer Principio, nos llevó a la definición de la energía interna.

Al igual que la energía interna y la entalpía, la entropía es una coordenada extensiva. Esto es, para una sustancia dada en un modo de agregación dado y a una temperatura y presión dadas, la entropía tiene un valor que depende de su masa.

Podemos trazar un paralelismo entre los conceptos de calor y trabajo, que son dos aspectos de la energía. Ninguno de ellos es función de estado, pero en los procesos reversibles es posible encontrar para ambos un factor que los transforme en funciones de estado. Así, para el trabajo de expansión, el factor integrante es $1/p$, ya que

$$\left(\frac{\delta W}{p} \right)_{rev} = dV$$

y para el calor intercambiado en forma reversible es, como hemos visto, $1/T$; en ambos casos, el factor integrante es la inversa de una propiedad intensiva.

Ejemplo 12.4.

Calcular la variación de entropía asociada a una transformación cíclica reversible.

Solución:

Siendo la entropía una función de estado, al cabo de una transformación cíclica su variación es nula.

12 – 10. Diagramas entrópicos

Es frecuente representar los cambios de estado de un sistema en un sistema de coordenadas en los que en ordenadas se representa la temperatura y en abscisas la entropía. Estos diagramas temperatura – entropía, se llaman *diagramas entrópicos*. En un diagrama entrópico el ciclo de Carnot queda representado por un rectángulo (Fig. 12 – 7).

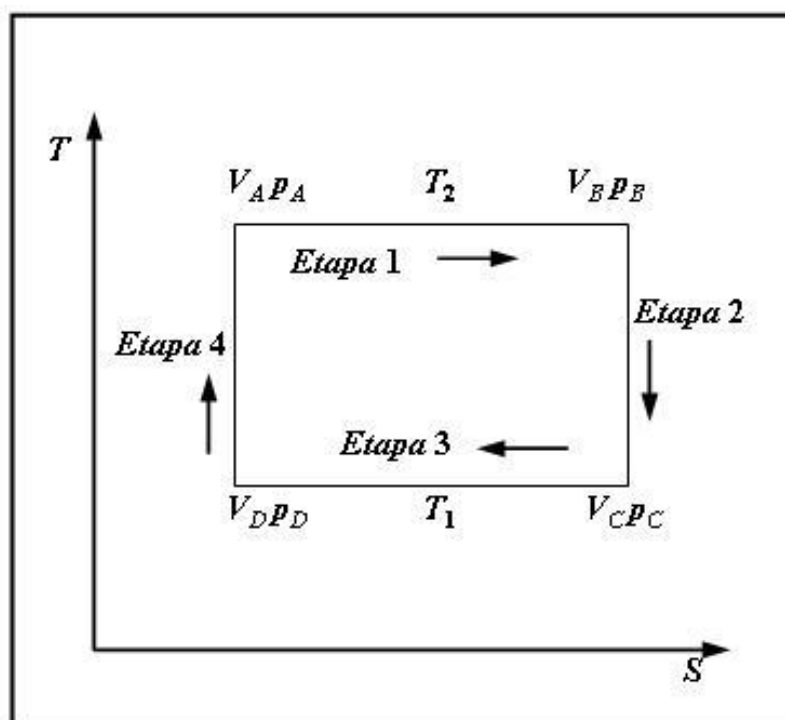


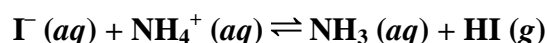
Fig. 12 – 7.- Ciclo de Carnot en el diagrama T-S.

12 – 11. Cambios entrópicos en procesos reversibles

Dado que la entropía es una función de estado, el cambio entrópico que se origina cuando un sistema evoluciona de un estado a otro se puede calcular eligiendo cualquier transformación entre esos dos estados. En los procesos adiabáticos reversibles δQ es cero y, de acuerdo con (12 – 17), también lo será dS ; es decir, los procesos adiabáticos reversibles en los que la composición permanece constante y no hay cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina, son también isentrópicos. Si en un proceso adiabático, se produce una reacción química la entropía del sistema variará en función de los cambios de las masas de las sustancias actuantes. Si en un proceso adiabático se producen cambios en el modo de agregación o de estructura cristalina de una o más sustancias, la entropía puede aumentar o disminuir aunque el sistema no intercambie calor con el medio exterior.

Ejemplo 12.5

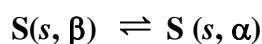
En condiciones estándar, la reacción



va acompañada por un aumento de entropía de 93,19 J/K aunque el sistema no intercambie calor con el medio exterior.

Ejemplo 12.6

En condiciones estándar, la transformación adiabática de azufre monoclinico a azufre rómbico



va acompañada por una disminución de la entropía de 0,8 J/K aunque el sistema no intercambie calor con el medio exterior.

En los procesos isotérmicos el cálculo de la variación de entropía resulta sumamente sencillo. Consideremos, por ejemplo, los cambios de en el modo de agregación de una sustancia pura. Si la presión se mantiene constante, en tanto coexistan ambas fases, la temperatura también lo hace. Hemos visto que el calor intercambiado por un sistema con su medio exterior en una transición de fase a presión constante viene dado por la variación de entalpía asociada a dicho proceso. Es decir

$$Q_P(i,j) = \Delta H_{(i,j)}$$

Luego, la variación de entropía en una transición isobárica e isotérmica será

$$S_j - S_i = \Delta S_{i,j} = \frac{\Delta H_{i,j}}{T} \quad (12 - 18)$$

Ejemplo 12.7.

En 1884, Frederick Thomas Trouton encontró una relación empírica entre el calor de vaporización de muchos líquidos y su temperatura absoluta. Dicha relación es

$$\frac{\Delta H_{2,3}^M}{T_{ebull}} \cong 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Esta regla se cumple para un gran número de líquidos cuyas masas moleculares relativas sean de alrededor de 100 y siempre que no estén asociados en esa fase. Notemos que el primer miembro de la ecuación es la entropía de vaporización. No existe razonamiento termodinámico que permita deducir esta regla. Sin embargo, pese a ser aproximada, es muy útil en algunos casos, permitiendo el cálculo de la presión de vapor a una determinada temperatura conociendo el calor molar de vaporización en el punto de ebullición.

En la tabla de la Figura 12 – 8 podemos apreciar los valores de la entropía molar de vaporización de algunas sustancias y su correspondencia con la regla de Trouton.

Sustancia	$\Delta H_{2,3}^M$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{2,3}$ (K)	$\Delta S_{2,3}^M = \Delta H_{2,3}^M / T$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Benceno C ₆ H ₆	30,8	353,1	87,2
Ciclohexano (C ₆ H ₁₄)	30,1	353,7	85,1
Sulfuro de carbono CS ₂	27,2	319,0	85,3
Éter etílico (CH ₃ CH ₂)O	27,0	307,0	87,9
Fosgeno (Cl ₂ CO)	24,4	280,8	86,9
Cloroformo (Cl ₃ CH)	29,7	334,3	88,8
Cloruro de acetilo (CH ₃ CO.Cl)	28,5	323,9	88,0

Figura 12 – 8. Entropías molares de vaporización de algunas sustancias

Consideremos un proceso isobárico en el que la temperatura varía. Siendo $Q_p = \Delta H$, la variación de entropía para una transformación infinitesimal será

$$dS_p = \frac{dH_p}{T} = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T \quad (12 - 19)$$

y para una transformación reversible isobárica finita entre dos estados A y B en la que se pueda considerar a C_p constante.

$$S_B - S_A = \Delta S_p = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12 - 20)$$

De manera análoga, para una transformación reversible isométrica finita entre dos estados A y B en la que se pueda considerar a C_v constante.

$$S_B - S_A = \Delta S_v = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12 - 21)$$

En el Capítulo 10 hemos visto que para cualquier transformación reversible en la que haya trabajo útil

$$\delta Q_{rev} = dE + p dV$$

y de la definición (12 – 17) resulta

$$dS = \frac{dE + p dV}{T}$$

Como $dE = C_v dT$, donde C_v es la capacidad calorífica a volumen constante de ese sistema

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + pdV = C_v d \ln T + pdV \quad (12 - 22)$$

La expresión (12 – 22) establece la variación de entropía en un proceso infinitesimal, reversible, sin producción de trabajo útil en función de la capacidad calorífica del sistema y sus variables de estado. Su integración suministra otro método para evaluar variaciones de entropía en este tipo de procesos.

Para el caso particular que la transformación reversible sin producción de trabajo útil la efectúe un gas que se comporta idealmente, $p = nRT/V$ y

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (12 - 23)$$

Si el intervalo de temperaturas $[T_A, T_B]$ en que se efectúa la transformación permite suponer que C_v se mantiene constante

$$S_B - S_A = \Delta S = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (12 - 24)$$

Un caso particular se plantea con la integración indefinida de la (12 - 23). Aún en el caso de que C_v sea independiente de la temperatura

$$S = C_v \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (12 - 25)$$

La constante de integración S_0 no se puede deducir mediante procedimientos basados exclusivamente en la Termodinámica Clásica. Veremos más adelante que la Termodinámica Estadística provee el método adecuado para determinarla.

La ecuación (12 – 24) se suele escribir también de la forma

$$S_B - S_A = \Delta S = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (12 - 26)$$

Ejemplo 12.8.

0,2 moles de gas ideal monoatómico que se encuentran a 400 K y 0,4 atm se expanden violentamente hasta triplicar su volumen. Alcanzado el equilibrio térmico con su medio exterior a 600 K la presión que ejerce esa masa es de 0,2 atm. Calcular la variación de entropía asociada a ese proceso

Solución

Si bien el proceso es irreversible, tanto el estado inicial como el final son estados de equilibrio. Siendo la entropía una función de estado, su variación es independiente de la transformación. Por lo tanto, podemos imaginar que el sistema sufre una transformación reversible y equivalente entre esos dos estados.

En el estado inicial, el volumen de la masa gaseosa es

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{0,2 \times 0,082 \times 400}{0,4} = 16,4 \text{ L}$$

El volumen final es el triple del volumen inicial, es decir $3 \times 16,4 = 49,2$ litros. Siendo el gas ideal monoatómico su capacidad calorífica molar es $\frac{3}{2} R$, la variación de entropía será

$$\begin{aligned} S_B - S_A = \Delta S &= C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \\ &= 0,2 \times \frac{3}{2} \times 1,987 \times \ln \frac{600}{400} + 0,2 \times 1,987 \times \ln \frac{49,2}{16,4} \\ &= 0,678 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \end{aligned}$$

12 – 12. Entropía de mezcla

Supongamos que el sistema termodinámico en estudio es un recipiente en cuyo interior hay un tabique que separa dos gases ideales A y B. Sean n_A el número de moles del gas A y V_A el volumen que ocupa ese gas a un lado del tabique y n_B el número de moles de gas B que ocupa un volumen V_B al otro lado del tabique. Ambos gases se encuentran a la misma presión y temperatura y son químicamente inertes uno respecto del otro. Al eliminar el tabique se producirá la mezcla de estos gases. Calcularemos la variación de entropía que acompaña a ese proceso.

La entropía inicial de ese sistema dada por la (12 – 25) será

$$S_{\text{inic.}} = n_A C_{V_A} \ln T + n_A R \ln V_A + n_B C_{V_B} \ln T + n_B R \ln V_B + S_0$$

Producida la mezcla, el volumen total del sistema V será igual a $V_A + V_B$ y la entropía final será

$$S_{\text{final}} = n_A C_{V_A} \ln T + n_A R \ln V + n_B C_{V_B} \ln T + n_B R \ln V + S_0$$

y la variación de entropía será

$$S_{final} - S_{inic.} = n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B}$$

$$= -R \left[n_A \ln \frac{V_A}{V} + n_B \ln \frac{V_B}{V} \right]$$

pero

$$\frac{V_A}{V} = \chi_A$$

y

$$\frac{V_B}{V} = \chi_B$$

χ_A y χ_B son las respectivas fracciones molares de los gases A y B en la mezcla gaseosa, de modo que la variación de entropía que acompaña a la producción de esta mezcla será

$$\Delta S_{mezcla} = -R [n_A \ln \chi_A + n_B \ln \chi_B]$$

Para la formación de una mezcla de un número mayor de gases ideales que no reaccionen químicamente entre sí.

$$\Delta S_{mezcla} = -R \sum n_i \ln \chi_i \quad (12 - 27)$$

La expresión (12 – 27) permite una conclusión importante: Siendo la fracción molar de cualquier constituyente en una solución menor que la unidad, su logaritmo es negativo y por lo tanto, todos los términos incluidos en la sumatoria son negativos. Como R es positivo y el segundo miembro de la ecuación va precedido de un signo negativo, $\Delta S > 0$. Aún en el caso de gases que se comportan como ideales y que no reaccionen químicamente entre sí, su mezcla isotérmica e isobárica va acompañada por un aumento de entropía. Se puede demostrar que lo mismo ocurre con la formación de una solución ideal líquida o sólida.

Este es uno de los ejemplos que han desvelado a los científicos desde la segunda mitad del siglo XIX. “¿Cómo es posible”, se preguntaron, “que en un sistema que no intercambia calor ni trabajo con su entorno y que no modifica su energía interna, ni sus variables de estado, aumente una de sus propiedades termodinámicas?”¹¹⁵

Ejemplo 12.9.

¹¹⁵ Si en las condiciones del ejemplo se mezclan masas de gases ideales distintos en cualquier proporción, — por ejemplo, 99,9% de gas A y 0,01% de gas B — hay aumento de la entropía del sistema. Pero si se mezclan masas del mismo gas la entropía permanece constante. Esto se conoce como “paradoja de Gibbs” y se resuelve aplicando la Termodinámica Estadística.

El H_2 en el 0 K, aún formando un cristal perfecto, no se puede considerar una “sustancia pura” sino una mezcla de $\frac{3}{4}$ partes de $o\text{-}H_2$, distribuido uniformemente en sus 9 estados cuánticos diferentes, y $\frac{1}{4}$ de $p\text{-}H_2$. Calcular la variación de entropía asociada a esa mezcla.

Solución:

Si consideramos un mol de H_2 normal en el 0 K, la fracción molar de cada estado cuántico de $o\text{-}H_2$ será

$$\frac{3}{4} \times \frac{1}{9} = \frac{1}{12} \text{ mol}$$

La fracción molar del $p\text{-}H_2$ será

$$\frac{1}{4} \text{ mol}$$

Luego, la entropía de mezcla será

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = R \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{1}{12} \right) = 2,21R = 18,38 \frac{J}{\text{mol K}}$$

Además de esta entropía de mezcla debe contabilizarse la entropía de mezcla debida a que el espín nuclear de cada átomo puede orientarse de 2 maneras diferentes

12 – 13. Relación entre entropía y variables de estado

12 – 13.a. Variación de la entropía con la temperatura

Siempre que el trabajo que efectúa un sistema en una transformación reversible sea únicamente trabajo de expansión

$$dS = \frac{dE + pdV}{T}$$

Para un cambio infinitesimal isométrico, $dV = 0$ y

$$dS_v = \frac{dE_v}{T}$$

que se puede escribir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (12 - 28)$$

El hecho de que la entropía y la energía interna sean funciones de estado y que sus diferenciales sean exactas permite expresar la (12 - 27) en función de las variables de estado.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{T}$$

recordando que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (10 - 8)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (12 - 29)$$

para una variación infinitesimal de entropía en un proceso isométrico

$$dS_V = C_V d \ln T \quad (12 - 30)$$

cuya integral entre dos estados A y B es

$$(S_B - S_A)_V = \int_{T_A}^{T_B} C_V d \ln T \quad (12 - 31)$$

si en el intervalo de temperaturas se puede considerar que C_V es constante

$$(S_B - S_A)_V = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12 - 32)$$

Un problema que se plantea en la resolución de la (12 - 29) es la integración entre 0 y T

$$S_V = \int_0^T C_V d \ln T + S_0 \quad (12 - 33)$$

dado que se debe conocer S_0 , la entropía en el cero absoluto. Este será un tema de estudio del Tercer Principio de la Termodinámica.

Ejemplo 12.10.

En muchos textos se dice que la ecuación 12 – 28 constituye la definición termodinámica de temperatura. Discuta la validez de este criterio.

Solución

La ecuación (12 – 28) puede escribirse

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T$$

Una primera lectura de esta ecuación nos dice que la temperatura de un sistema viene medida por la velocidad de variación de su energía interna con la entropía en cualquier proceso reversible e isométrico. Lo que es técnicamente correcto. Pero esto no implica una definición de temperatura ya que la definición de entropía es $dS = \delta Q_{rev}/T$. Si explicitamos esto en la ecuación anterior se leerá “la temperatura es una coordenada de los sistemas que viene medida por la velocidad de variación de la energía interna con el calor intercambiado por unidad de *temperatura* en forma reversible en una transformación isométrica”. Enunciado que incluye el término *temperatura* lo que invalida su empleo como definición.

Siempre que el trabajo que efectúa el sistema sea trabajo de expansión y la transformación sea reversible e isobárica

$$dH_P = TdS_P \quad (12 - 34)$$

ya que el calor intercambiado a presión constante viene dado por la variación de la entalpía.

Siendo $dH_P = C_P dT$, la variación de entropía en este tipo de procesos se puede obtener mediante:

$$(S_B - S_A)_P = \int_{T_A}^{T_B} C_P d \ln T \quad (12 - 35)$$

Si, en el intervalo considerado, C_P puede considerarse independiente de la temperatura

$$S_B - S_A = C_P \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12 - 36)$$

Las expresiones encontradas para la variación de entropía con la temperatura en procesos isométricos e isobáricos reversibles, son completamente generales y por lo tanto aplicables a cualquier sistema con independencia de su naturaleza y modo de agregación. Debemos remarcar, sin embargo

que si durante el proceso hay un cambio en el modo de agregación debe adicionarse la variación de entropía que acompaña a ese cambio.

12 – 13.b. Variación de la entropía con el volumen y la presión

Hemos visto que para una transformación reversible

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

y que si el trabajo es solo de expansión

$$dS = \frac{dE + pdV}{T}$$

que se puede escribir

$$pdV = TdS - dE$$

a temperatura constante

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (12 - 37)$$

Derivando la (12 – 37) respecto a la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \quad (12 - 38)$$

Recordando que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (10 - 8)$$

y que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (12 - 29)$$

Las derivadas segundas de la entropía y la energía interna respecto del volumen se anulan pues implican derivar la capacidad calorífica a volumen constante respecto del volumen, de manera que la (12 – 38) se reduce a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (12-39)$$

Es decir, la variación de entropía con el volumen en una transformación reversible isotérmica viene dada por la variación isométrica de la presión con la temperatura.

Ejemplo 12.11.

Calcular la variación de entropía asociada a la expansión isotérmica de 1 mol de CH_4 desde $1,200 \text{ dm}^3$ hasta $1,800 \text{ dm}^3$ sabiendo que bajo esas condiciones cumple con la ecuación de van der Waals. ($b = 0,04278 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Solución

La dependencia de la entropía con el volumen en transformaciones isotérmicas viene dada por

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

En consecuencia, para una transformación infinitesimal

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

y la variación de entropía para una variación finita de volumen será

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Para un mol de gas de van der Waals la presión está dada por

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}}$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V^M} = \frac{R}{V^M - b}$$

y

$$\Delta S = \int_{V_1^M}^{V_2^M} \frac{R}{V^M - b} dV = R \ln \frac{V_2^M - b}{V_1^M - b}$$

$$= 3,473 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La forma más general de expresar dH es

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

que se puede escribir

$$dH = TdS + Vdp \quad (12 - 40)$$

derivando respecto a la presión a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \quad (12 - 41)$$

despejando V y derivando el volumen respecto de la temperatura a presión constante se llega a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} \quad (12 - 42)$$

Recordando que

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (10 - 12)$$

al derivar la (12 - 41) respecto de la temperatura a presión constante, la misma se reduce a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (12 - 44)$$

ya que los términos con segundas derivadas se anulan al derivarlos respecto de la presión a temperatura constante.

La ecuación (12 - 44) permite calcular la variación de la entropía con la presión a partir de gráficos $p - V - T$ o, si se conoce, de la ecuación de estado del sistema.

12 – 14. Entropía en gases reales

La integración de la (12 – 44) en un proceso reversible e isotérmico entre dos presiones p_A y p_B da

$$S_B - S_A = - \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (12 - 45)$$

La resolución de esta integral se suele hallar determinando, para cada presión, los valores del volumen del sistema a distintas temperaturas. A partir de estos datos se representan gráficamente los valores de la derivada del volumen con la temperatura a presión constante en función de la presión para cada presión constante experimentada. Este método permite hallar las correcciones que se deben hacer a los cálculos de entropía de los gases reales para tener en cuenta la desviación del comportamiento ideal.

En la práctica se tabulan los valores de la entropía de las distintas sustancias en condiciones estándar, es decir, a 25 °C y 1 bar en el modo de agregación y/o estructura cristalina más estable en esas condiciones. Sin embargo, hay muchos gases que, en las condiciones estándar, no se comportan como ideales. Para ello se elige una presión, p^* , lo suficientemente baja tal que se verifique el comportamiento ideal.

La variación isotérmica de entropía de un mol de gas real desde 1 bar hasta la presión p^* en que se comporta idealmente viene dado por la (12 – 45)

$$S_{p^*} - S_{1bar} = - \int_{1bar}^{p^*} \left(\frac{\partial V^M}{\partial T} \right)_P dp$$

Para un gas ideal, la derivada del volumen molar respecto de la temperatura a presión constante es R/p y la variación de entropía desde la presión baja p^* hasta 1 bar es

$$S_{1bar}^* - S_{p^*}^* = - \int_{p^*}^{1bar} \frac{R}{p} dp$$

En adelante identificaremos con un asterisco a aquellas propiedades de un sistema en condiciones de idealidad. Precisamente, en estas condiciones, la entropía de un gas real es igual a la entropía de un gas ideal y

$$S_{p^*} = S_{p^*}^*$$

de aquí que al sumar las dos ecuaciones anteriores

$$S_{1bar}^* - S_{1bar} = \int_{p^*}^{1bar} \left(\left(\frac{\partial V^M}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{p} \right) dp \quad (12 - 46)$$

El primer miembro de la (12 – 46) es la diferencia entre la entropía de un mol de gas en condiciones ideales y la entropía que se deduce de su comportamiento real a la presión de 1 bar. Si la (12 – 46) se resuelve a 25 °C, el primer miembro es la diferencia entre la entropía de un gas real que se comporta idealmente en condiciones estándar y la entropía que surge de su comportamiento real en las mismas condiciones.

Al igual que en el caso de los calores estándar de formación, las entropías estándar se distinguen con un superíndice cero (S^0). De allí que la (12 – 46) se suele escribir

$$S_{1bar}^0 - S_{1bar} = \int_{p^*}^{1bar} \left(\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right) dP \quad (12 - 47)$$

Existen dos formas de resolver la (12 – 47). Una de ellas es la evaluación gráfica. La otra surge de aplicar la ecuación de estado para gases reales que mejor describa el comportamiento del gas considerado entre p^* y 1 bar, a 298 K.

12 – 15. Ecuaciones termodinámicas de estado

Hemos mencionado que se han desarrollado innumerables ecuaciones de estado, especialmente para sistemas gaseosos, en las que se trata de establecer la vinculación entre las variables de estado p , V y T encontradas experimentalmente y desarrollar una expresión que haga extensiva dicha vinculación a todo el intervalo experimental con una concordancia lo más absoluta posible respecto de los valores reales para cada estado.

A partir de las expresiones matemáticas del Primer y Segundo Principio se pueden encontrar ecuaciones de estado deducidas de las mismas y que son aplicables a transformaciones reversibles. Dichas ecuaciones, que describen el estado de un sistema a partir de las consideraciones termodinámicas, se llaman *ecuaciones termodinámicas*.

Una de las ecuaciones termodinámicas de estado se obtiene a partir de las ecuaciones (12 – 37) y (12 – 39). Combinando ambas se tiene

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (12 - 48)$$

Esta ecuación da la relación entre las variables de estado y es independiente de la naturaleza del sistema, del modo de agregación y/o estructura cristalina del mismo. La única restricción es que es aplicable a transformaciones reversibles.

Otra ecuación termodinámica de estado se obtiene combinando la ecuación (12 – 41) con la (12 – 44)

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (12 - 49)$$

que también da la relación entre las variables de estado V y H es independiente de la naturaleza del sistema, del modo de agregación y/o estructura cristalina del mismo. Al igual que la anterior, la única restricción es que es aplicable a transformaciones reversibles.

12 – 16. Entropía en procesos adiabáticos

Hemos visto que para una transformación reversible en la que no hay trabajo útil

$$dE = T dS - p dV \quad (12 - 50)$$

a volumen constante, $dV = 0$ y

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_v = T \quad (12 - 51)$$

En cambio, a entropía constante, $dS = 0$ y

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s = -p \quad (12 - 52)$$

que da la variación de la energía interna con el volumen en un proceso adiabático (y reversible) en el que la entropía permanece constante.

12 – 17. Ecuaciones termodinámicas de Maxwell

Derivando la (12 – 51) respecto del volumen a entropía constante

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s \quad (12 - 53)$$

y derivando la (12 - 52) respecto de la entropía a volumen constante

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v \quad (12 - 54)$$

Para una diferencial exacta como dE , es indiferente el orden en que se efectúa la derivación y por lo tanto los primeros miembros de las ecuaciones (12 – 53) y (12 – 54) son iguales. De allí que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (12 - 55)$$

A partir de

$$dH = T dS + V dp$$

derivando respecto a la entropía a presión constante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad (12 - 56)$$

y derivando respecto de la presión a entropía constante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (12 - 57)$$

Derivando la (12 - 56) respecto de la presión a entropía constante y la (12 - 57) con respecto a la entropía a presión constante, obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (12 - 58)$$

Las ecuaciones (12 - 55) y (12 - 58) y las (12 - 39) y (12 - 44) son las llamadas ecuaciones termodinámicas de Maxwell aplicables a cualquier sistema cerrado que opere en forma reversible y sin producir trabajo útil.

12 - 18. Relaciones entre las capacidades caloríficas

Para un sistema homogéneo de composición constante

$$C_P - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

y, por la (12 - 44)

$$C_P - C_V = \left[p - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Aplicando la ecuación termodinámica de estado (12 - 48)

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (12 - 59)$$

Esta es la relación entre las capacidades caloríficas de cualquier sistema cerrado que no efectúe trabajo útil. Para el caso más sencillo, es decir, el caso de un mol de gas ideal, se deduce rápidamente la relación de Mayer.

12 – 19. Ecuaciones de estado y coeficiente Joule – Thomson

Consideremos un sistema cerrado fluido, líquido o gaseoso. Si en la ecuación (12 – 49) se sustituye la derivada de la entalpía respecto de la presión a temperatura constante por su equivalente que se obtiene de

$$\mu_{J.T.} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (10 - 47)$$

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \mu_{J.T.} C_p \quad (12 - 60)$$

Despejando el coeficiente Joule – Thomson

$$\mu_{J.T.} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] \quad (12 - 61)$$

La ecuación (12 – 61) da una definición termodinámica del coeficiente Joule – Thomson. El mismo se puede calcular a cualquier temperatura a partir de los valores experimentales de $(\partial V/\partial T)_P$; C_p y V en las condiciones dadas. Los valores que se deducen de esta manera concuerdan bastante bien con los resultados experimentales directos.

12 – 20. Variaciones de entropía en transformaciones irreversibles.

En la Sección 12 – 6 analizamos el rendimiento de las máquinas térmicas en procesos reversibles e irreversibles. La conclusión que encontramos es que el rendimiento en un ciclo irreversible es siempre menor que el rendimiento en un ciclo reversible que opere entre las mismas temperaturas. Esto lo podemos simbolizar de la siguiente manera

$$\eta_{\text{irrev.}} < \eta_{\text{rev.}} \quad (12 - 62)$$

Imaginemos que una máquina opera según un ciclo de Carnot en forma irreversible. En rigor podríamos elegir cualquier otro ciclo que opere con fuentes que estén a las mismas temperaturas que el Carnot. Supongamos que la absorción de calor a la temperatura T_2 se realice en forma irreversible. Llamemos $Q_{2 \text{ IRREV.}}$ al calor absorbido a esa temperatura y supongamos que todas las de-

más etapas se realizan en forma cuasiestática, tal que se puedan considerar reversibles. El calor cedido a la fuente fría que está a la temperatura T_1 será $Q_{1\text{ REV}}$.

El trabajo que realiza este ciclo irreversible será

$$W_{\text{IRREV}} = Q_{2\text{ IRREV}} + Q_{1\text{ REV}}. \quad (12 - 63)$$

de modo que el rendimiento de este ciclo será

$$\frac{Q_{2\text{ IRREV}} + Q_{1\text{ REV}}}{Q_{2\text{ IRREV}}} < \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (12 - 64)$$

donde $Q_{1\text{ REV}}$ tendrá, obviamente, signo negativo. Si reordenamos la (12 - 64) llegamos a

$$\frac{Q_{2\text{ IRREV}}}{T_2} + \frac{Q_{1\text{ REV}}}{T_1} < 0 \quad (12 - 65)$$

La conclusión a que arribamos en la (12 - 65) puede hacerse extensiva a cualquier ciclo en el que al menos una etapa sea irreversible. Si a lo largo de todo ese ciclo, el sistema intercambia calores infinitesimales $\delta Q_{i\text{ IRREV}}$ con distintas fuentes y $\delta Q_{j\text{ REV}}$ calores infinitesimales con distintas fuentes, podemos generalizar escribiendo

$$\sum \frac{\delta Q_{\text{IRREV}}}{T} + \sum \frac{\delta Q_{\text{REV}}}{T} < 0 \quad (12 - 66)$$

Consideremos ahora un proceso que lleva a un sistema desde un estado A a otro estado B en forma globalmente irreversible y lo regresa al estado A mediante un cierto número de transformaciones infinitesimales que, en su conjunto, son reversibles. Al cabo de este proceso no varía ni la masa ni la composición del sistema.

Aplicando la conclusión (12 - 66)

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q_{\text{IRREV}}}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{\delta Q_{\text{REV}}}{T} < 0 \quad (12 - 67)$$

pero el segundo término de la inecuación es precisamente la variación de entropía asociada al proceso que lleva al sistema de B hasta A , es decir $S_A - S_B$

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q_{\text{IRREV}}}{T} + S_A - S_B < 0 \quad (12 - 68)$$

o

$$S_B - S_A - \sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q_{IRREV.}}{T} > 0 \quad (12 - 69)$$

Esta expresión nos dice que

En todo proceso irreversible entre dos estados cualesquiera de un sistema, en el que no varíe ni su masa ni su composición, la sumatoria de todos los cocientes entre los calores que el sistema intercambia y la temperatura a la cual se produce ese intercambio es menor que la variación de entropía asociada a dicho proceso.

Debemos remarcar, especialmente, que esta conclusión es válida para todos aquellos procesos en los que no varía ni la *masa* ni la *composición* del sistema. Siendo la entropía una coordenada extensiva que depende de la naturaleza de cada sustancia, la entropía asociada a un proceso irreversible en el cual la masa de un sistema abierto aumenta, puede aumentar. Lo mismo, puede ocurrir si, aún cerrado, cambia la composición del sistema debido a una reacción química.

Vamos a comentar ahora un razonamiento que aparece en muchos libros de texto:

“Supongamos que las fuentes con la que el sistema interactúa son de una extensión y operatoria tal que todo el calor que le entregan o reciben del mismo cuando éste pasa del estado *A* al estado *B* es isotérmico y reversible, aunque el proceso en el sistema sea en su conjunto irreversible. Analicemos ahora que ocurre con el medio exterior. La variación de entropía asociada al medio exterior en este proceso vendrá dada por la sumatoria de todos los calores intercambiados en forma irreversible por el sistema, dividido cada uno de ellos por la respectiva temperatura, pero en este caso, los signos de cada uno de ellos son opuestos, ya que lo que es calor cedido por el sistema es calor absorbido por el medio exterior y viceversa.

Si indicamos con $S_{A\ EXT}$ la entropía del medio exterior cuando el sistema se encuentra en el estado *A* y con $S_{B\ EXT}$ la entropía del medio exterior cuando el sistema se encuentra en el estado *B*, podemos escribir

$$S_{B\ EXT} - S_{A\ EXT} = - \sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q_{IRREV.}}{T} \quad (12 - 70)$$

Reemplazando la (12 - 70) en la (12 - 69)

$$(S_B - S_A) + (S_{B\ EXT} - S_{A\ EXT}) > 0 \quad (12 - 71)$$

o, en forma general

$$\Delta S_{SISTEMA} + \Delta S_{MEDIO\ EXTERIOR} > 0 \quad (12 - 72)$$

Esta expresión dice que

En cualquier proceso irreversible, la suma de las variaciones de entropía del sistema y de su medio exterior es mayor que cero.

Siendo la entropía una función de estado, su variación en el sistema para un proceso cíclico es cero, sea este reversible o irreversible. En cambio, para el medio exterior, la variación de entropía será cero sí y solo si, la transformación cíclica del sistema es reversible, en el caso de irreversibilidad habrá un aumento de entropía en el medio exterior.

Dado que todos los procesos naturales, o los que ocurren espontáneamente, son irreversibles se deduce que van acompañados por un aumento de la entropía total (del sistema y del medio exterior)."

Hemos encomillado estos párrafos para poder hacer un análisis del mismo sobre la base de lo que hemos definido en el capítulo I de nuestro libro.

Aparentemente el razonamiento es consistente y tiende a demostrar la conclusión redactada en itálica. Sin embargo, debemos hacerle algunas objeciones. En primer lugar, hemos dicho que la entropía es una función termodinámica de estado de cada sistema. Recordemos que un sistema termodinámico es una porción del universo físico escogida para su estudio que debe cumplir dos requisitos: tener una *masa lo suficientemente grande* como para despreciar las fluctuaciones en los valores de sus coordenadas y tener *límites perfectamente definidos*. ¿El medio exterior a un sistema es también un sistema termodinámico? En general, no. Suele ser una zona difusa donde tienen efecto las interacciones con el sistema en estudio. Siendo la entropía una coordenada extensiva su valor dependerá de la extensión del sistema. Si el medio exterior carece de límites definidos no puede asignársele una entropía. Claro, en algunos casos, el entorno puede tener límites precisos. De esta manera, se convierte en un sistema auxiliar al sistema principal. Las preguntas que surgen son ¿Cuál es el entorno a este sistema compuesto? y ¿Cómo podría calcularse la variación de entropía que experimenta ese entorno cuando en el sistema compuesto se produce un cambio irreversible? Para evitar cuantificar este cambio, podría argumentarse que ese sistema compuesto es aislado, con lo que el enunciado anterior se aplicaría a un proceso irreversible que ocurre en un sistema aislado, esto es: si en un sistema aislado ocurre una transformación irreversible la variación de su entropía es mayor que cero.

Recordemos que siendo la entropía una coordenada termodinámica su variación sólo puede calcularse entre dos estados de equilibrio (aunque el proceso en sí sea irreversible). Pero si el sistema se encuentra aislado y en equilibrio no experimentará evolución alguna.¹¹⁶ Además, es experimen-

¹¹⁶ Se ha argumentado que en un sistema aislado puede incluirse un "demonio de Maxwell", dispositivo que provocaría una transformación irreversible. Pero en cada caso habría que cuantificar la contribución a la entropía que hace dicho demonio, algo que en la mayoría de los casos es prácticamente imposible. [Entre las lecturas recomendadas sobre demonios en Termodinámica, merecen citarse: **von Smoluchowski, M.**, 'Experimentell Nachweisbare der Ublischen Thermodynamik Widersprechende Molekular-phänemone, *Physikalische Zeitung* 13, 1069–1080 (1912); **Szilard, L.**, On the decrease of entropy in a thermodynamic system by intelligent beings, *Zeitschrift fur physik*, (53, 840- 856), 1929; **Brillouin, L.**, Maxwell's Demon cannot operate: Information and Entropy. *I, J. Appl. Phys.*, (22, 334-337), 1951a; **Bennett C.H.**, 'Demons, Engines and the Second Law,' *Scientific American* 257, 108–116 (1987)].

talmente imposible que en un sistema aislado ocurra una transformación cíclica. Por otra parte, si el estado inicial de ese sistema aislado no es de equilibrio, las variables de estado correspondientes al estado inicial no pueden determinarse unívocamente y la Termodinámica no suministra método alguno para calcular su variación de entropía en el proceso que lo lleva a alcanzar el equilibrio. De esta manera, encontramos que la afirmación implícita en la expresión (12 – 72) es realmente metafísica.

12 – 21. La desigualdad de Clausius

Para una transformación infinitesimal que ocurre en forma reversible la variación de entropía viene dada por

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Si aplicamos la (12 – 69) a una transformación infinitesimal irreversible en la que no varíen ni la masa ni la composición, la variación de entropía asociada a la misma debería escribirse

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

De modo que estos dos tipos de transformaciones podrían representarse mediante la expresión

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (12 – 73)$$

En la que el signo igual rige para las reversibles y el signo > vale para las irreversibles, siempre que no varíe ni la masa ni la composición del sistema.

La ecuación (12 – 73) es la expresión de la llamada “*desigualdad de Clausius*”, encontrada por él en 1865.

Resulta evidente que, siendo la entropía una función de estado, para las transformaciones cíclicas es $\Delta S = 0$. Para las transformaciones adiabáticas abiertas, al ser $\delta Q = 0$, es $\Delta S \geq 0$ (siempre y cuando no varíen ni la *masa* ni la *composición* del sistema).

12 – 22. La entropía como “principio de catástrofe”

Desde los enunciados originales de 1850 y 1851 de Clausius y Lord Kelvin la formulación del Segundo Principio fue variando en la concepción de estos autores. Una serie de razonamientos, más metafísicos que científicos transformaron estas expresiones de “principios de impotencia” en lo que podríamos llamar “principios de catástrofe”.

En 1852 Lord Kelvin propuso la idea de que hay una dirección unilateral en los procesos naturales y los procesos físicos realizados por el hombre. Sostuvo que una consecuencia del Segundo Principio es “*la tendencia universal en la naturaleza hacia la disipación de la energía mecánica*”. Al respecto expuso:

1) Cuando se crea calor mediante un proceso reversible (de modo que la energía mecánica así gastada puede ser restaurada a su condición primitiva) hay también una transferencia de un cuerpo frío a un cuerpo caliente de una cantidad de calor que acompaña a la cantidad creada en una proporción definida y que depende de las temperaturas de los dos cuerpos.

2) Cuando el calor es creado por un proceso irreversible (tal como la fricción) hay una disipación de la energía mecánica y es imposible una restauración plena a su condición primitiva.

3) Cuando se difunde calor por conducción hay disipación de energía mecánica y es imposible una restauración perfecta.

4) Cuando se absorbe energía radiante o luz, que no sea por la vegetación, o acción química, hay una disipación de energía mecánica y es imposible una restauración perfecta.¹¹⁷

Entonces, Lord Kelvin consideró la cuestión de cuánta energía se disipa por fricción cuando se comprime vapor en una cañería estrecha, y estimó que aún en las mejores máquinas de vapor no menos de las $\frac{3}{4}$ partes de la potencia motriz disponible es desperdiciada. Dedujo de esto y de otros “hechos conocidos con referencia a la mecánica de cuerpos animales y vegetales” (no especificados), las siguientes conclusiones:

“Es imposible en materia inanimada y, probablemente, nunca efectuada por la materia organizada — ya sea dotada de vida vegetal o sujeta a los deseos de una criatura animada — toda restitución de la energía mecánica que exceda la (energía) equivalente disipada.

En algún período finito del tiempo pasado la Tierra debe haber sido — y dentro de algún tiempo finito por venir la Tierra volverá a ser — inadecuada para la habitación del hombre — tal como está constituida en el presente — a menos que hayan habido, o que se efectúen en el futuro, procesos que son imposibles bajo las leyes a las cuales están sujetas las operaciones que ocurren al presente en el mundo material.”

¹¹⁷ Thomson, W. (Lord Kelvin) (1852) *On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy*, *Phil. Mag.* ser iv vol x pág. 304 – 309.

De esta manera, Lord Kelvin presentó en forma bastante enigmática su visión acerca de la posible evolución del Universo. En virtud de la disipación de la energía mecánica que acompaña a todos los procesos espontáneos (irreversibles) el Universo está siendo dirigido a lo que luego sería conocido como la “muerte térmica”.¹¹⁸

Resulta algo sorprendente que estas conclusiones, de larguísimo alcance acerca del destino de la humanidad, puedan ser una consecuencia lógica de la pérdida de calor en una cañería de vapor.

También Clausius fue modificando su visión original del Segundo Principio. En 1854, al analizar las transformaciones cíclicas, presentó una “versión diferente” de este principio:

“El calor no puede por sí mismo pasar de un cuerpo frío a uno caliente sin que ocurra al mismo tiempo algún cambio conectado con esto”

En 1862¹¹⁹, extendió la expresión del Segundo Principio a las transformaciones abiertas empleando varias suposiciones acerca de este tipo de transformaciones y sobre la constitución interna del sistema.

En 1864 adoptó la idea de que el Segundo Principio tiene implicaciones en la dirección de los procesos naturales¹²⁰. Lo más destacable de este trabajo es la propuesta de que el Segundo Principio expresa una tendencia universal, que terminará en la muerte térmica del Universo:

*“Esos enunciados [. . .] expresan en la Naturaleza una tendencia general dominante hacia cambios en un sentido definido. Si uno aplica esto al Universo, en su totalidad, alcanza una notable conclusión, que fue primero expuesta por W. Thomson, luego [. . .] que él aceptara mi opinión sobre la segunda ley. A saber, si en el Universo el calor siempre muestra su empeño en cambiar su distribución de tal manera que las diferencias de temperaturas existentes tienden por ello a suavizarse, entonces el universo debe acercarse cada vez más al estado donde las fuerzas no pueden producir ningún movimiento nuevo y no existan diferencia de temperaturas posteriores”*¹²¹

En 1867, enunció:

“En la forma en que lo he presentado, el segundo principio dice que todas las transformaciones que tienen lugar en la Naturaleza van, por sí mismas, en una cierta dirección, a la que he denominado la dirección positiva. Ellas pueden así tener lugar sin compensación. Ellas pueden dirigirse en sentido opuesto, esto es, la dirección negativa, sólo cuando al mismo tiempo son compensadas por transformaciones positivas. La aplicación de esta ley al Universo lleva a la misma conclusión que la que llamó por primera vez la atención de W. Thomson [...] a saber, si en todos los cambios de esta-

¹¹⁸ La idea aquí es que probablemente las diferencias de temperaturas sobre la Tierra fueron demasiado grandes en el pasado y serán muy pequeñas para sostener la vida en el futuro.

¹¹⁹ Clausius, R. J. E. (1862) *Über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit*, en “*Abhandlungen...*” Págs. 242-279.

¹²⁰ Clausius, R. J. E. (1864) *Über die Concentration von Wärme und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung* en “*Abhandlungen...*” Págs. 322-361.

¹²¹ Clausius R. J. E. (1867) “*Abhandlungen...*” Pág. 323.

do del Universo las transformaciones en una dirección sobrepasan en magnitud a aquellas que ocurren en la dirección opuesta, se deduce que el estado total del universo cambiará continuamente en esa dirección y, en consecuencia, se aproximará inevitablemente hacia un estado límite”.¹²².

Luego Clausius sintetizó la aplicación de los principios de la Termodinámica para todo el Universo:

“Uno puede expresar las leyes fundamentales del Universo que corresponden a las dos leyes principales de la Termodinámica de la forma simple siguiente

1. La energía del Universo es constante.
- 2 La entropía del Universo tiende a un máximo”¹²³.

Estas palabras de Clausius se cuentan entre las más famosas y más frecuentemente citadas en la historia de la Termodinámica. Quizás sean también las más controversiales. Aún Planck ^{124,125}, admirador confeso de Clausius, admitió:

“Clausius ha compendiado el primer principio de la teoría del calor diciendo que la energía del Universo permanece constante y resume el segundo principio en la tendencia hacia un máximo de la entropía del Universo. Sin embargo, se ha objetado con razón que carece por completo de sentido el hablar de la energía o de la entropía del Universo, puesto que tales magnitudes no pueden definirse de un modo determinado.”

Recordemos lo expresado en el Capítulo I: la energía de un sistema sólo tiene sentido si ese sistema tiene límites perfectamente establecidos. En consecuencia no se puede considerar al Universo como sistema. Van der Waals y Kohnstamm¹²⁶ llegaron a la misma conclusión: que el Universo no puede ser considerado un sistema.

¹²² **Clausius R. J. E., (1867):** *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Vol. 2, F. Vieweg, Braunschweig. Pág. 42

¹²³ **Clausius R. J. E., (1867):** *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Vol. 2, F. Vieweg Braunschweig. Pág. 44.

¹²⁴ **Max Karl Ernst Ludwig Planck** (1858 – 1947), nació en Kiel, en el seno de una familia académica. Estudió en el prestigioso Maximilian Gymnasium y en 1874 ingresó a la Universidad de Munich para estudiar Física experimental con Philipp von Jolly y Matemáticas con Ludwig Seidel y Gustav Bauer. Luego de tres años en Munich fue a la Universidad de Berlin donde tuvo como maestros a Hermann von Helmholtz y a Gustav Kirchhoff. En 1885 fue nombrado Profesor asociado de Física Teórica en la Universidad de Kiel y en 1889 tras el fallecimiento de Kirchhoff ocupó su cátedra de la Universidad de Berlin. En 1894 fue electo miembro de la Preußischen Akademie der Wissenschaften y en 1912 fue nombrado Secretario de la Sección Matemáticas y Ciencias Naturales de esa institución, cargo que ocupó hasta 1943. En 1918, Planck recibió el Premio Nobel de Física “en reconocimiento a los servicios prestados al avance de la Física por su descubrimiento de los cuantos de energía”.

¹²⁵ **Planck, M. (1897):** *Vorlesungen über Thermodynamik*, Veit & Comp., Leipzig.

¹²⁶ **van der Waals, J. D. - Kohnstamm, P., (1927):** *Lehrbuch der Thermo- und Kältelehre*, J.A. Barth, Leipzig.

Debemos hacer notar que en la edición de 1876 de *Die mechanische Wärmetheorie*, no hay referencia alguna a la entropía del Universo ni a que la entropía nunca decrece en los procesos irreversibles que ocurren en sistemas adiabáticamente aislados.

La objeción que se suele plantear a las conclusiones de Clausius y Lord Kelvin acerca de la conexión entre el Segundo Principio y el devenir del Universo es que, desde el punto de vista teórico, la argumentación no es muy consistente. Cuando Kelvin dijo que la irreversibilidad de los procesos naturales es una consecuencia del principio de la disipación de la energía mecánica no dio mayores argumentos que respalden esa afirmación. En sus escritos posteriores, Kelvin dejó de hacer referencia a esa tendencia. Clausius, en cambio, dio algunos argumentos para sostener su afirmación sobre la entropía del Universo, pero en la medida en que el principio de entropía no puede corroborarse para el Universo, el mismo no pasa de ser una reflexión metafísica. Sin embargo, muchos autores, entre los que se cuentan Boltzmann y Gibbs, partieron de la base de la formulación de Clausius acerca de la entropía del Universo para desarrollar sus estudios.

En su *Vorlesungen über Thermodynamik*, aparecido en 1897 y sus diez ediciones posteriores, Planck hizo un análisis minucioso de los principios de la Termodinámica y sus consecuencias. Quizás se recuerde a Planck por su “cuanto de acción” pero él dedicó la mayor parte de su vida profesional a la Termodinámica.

En la concepción de Planck el Segundo Principio establece que en todos los procesos que tienen lugar en la Naturaleza, la entropía de los sistemas involucrados aumenta o, en un caso límite, se mantiene constante. En el primer caso esos procesos son irreversibles, en el segundo caso son reversibles. El aumento de la entropía es, por lo tanto, un criterio necesario y suficiente de irreversibilidad.

En la sección 112 de su libro, Planck estableció una característica de los procesos reversibles que los distingue de los procesos meramente cuasiestáticos. De acuerdo con su criterio, para llevar a cabo un proceso reversible el mismo debe llevarse a cabo en forma infinitamente lenta (cuasiestáticamente). Pero de su interpretación surge que el criterio de reversibilidad está dado por la posibilidad de recuperar el estado original. De esta manera, en la concepción de Planck, no todo proceso cuasiestático es reversible. Ese criterio de reversibilidad él lo designa con el término “*reversibel*” que nosotros traduciremos como “*reversible*”. Al respecto escribió:

“Una transformación que no puede hacerse completamente reversible por ningún procedimiento, se denomina “irreversible” y las demás reciben el nombre de “reversibles”. Para que un proceso sea irreversible no basta que sea imposible invertirlo directamente, como ocurre con muchos procesos mecánicos que no son reversibles, sino que es preciso que, ni aún empleando la totalidad de los agentes naturales, no haya medio alguno que, una vez realizado el proceso, permita restablecer exactamente y en todas sus partes el estado primitivo, es decir, llevar la totalidad de la naturaleza al estado que tenía al principio de la transformación”¹²⁷

¹²⁷ Planck, M. “*Vorlesungen*” (1897). § 112.

“Reversibel” denota la posibilidad de deshacer procesos. Tiene que ver con la recuperabilidad del estado inicial y no implica necesariamente que el sistema que sufra el proceso pueda recorrerlo en sentido inverso. Basta que tanto el sistema como el entorno puedan volver al estado inicial. La única modificación en el entorno que Planck admite es el cambio en la posición de un peso (uno solo) ya que los movimientos de un peso en el campo gravitatorio son considerados reversibles.

Establecido el concepto de entropía para procesos reversibles e irreversibles llevados a cabo en cualquier tipo de sistema en equilibrio o no, Planck acometió con el enunciado del “Principio de Entropía”:

“Todas las transformaciones físicas y químicas que ocurren en la Naturaleza proceden de tal manera que la suma de las entropía de todos los cuerpos que participan de alguna manera en el proceso es incrementada. En el caso límite, para procesos reversibles, permanece invariable. Esta es la expresión más general de la segunda ley principal de la Teoría del Calor ...”¹²⁸

Debe explícitamente resaltarse que la formulación [de la Segunda Ley] dada aquí es la única que puede aplicarse sin limitación y que, por lo tanto, para la reversibilidad de un proceso no existe un criterio más general que la cuantía del aumento experimentada por la entropía”¹²⁹

De allí en más, Planck analizó la cuestión de si hay restricciones a la validez del Segundo Principio. En principio, reconoció dos restricciones posibles. Una es que el punto de partida de su argumento podía haber sido falso. Esto es, después de todo es posible realizar un *perpetuum mobile* de segunda especie. El otro es que podría haber un defecto lógico en su argumento. Planck descartó esta última posibilidad despreocupadamente con la frase *'erweist sich bei näherer Untersuchung als unstichhaltig'*.¹³⁰ En cuanto a la primera opción, sólo la experiencia puede dar la respuesta final. Pero Planck tenía plena confianza. Predijo que en el futuro, los metafísicos le asignarán al principio de la entropía un estatus aún mayor que hechos empíricos y lo reconocerán como una verdad *a priori*.

12 – 23. La formulación matemática de Carathéodory del Segundo Principio

Constantin Carathéodory¹³¹ fue el primer matemático que trabajó persiguiendo la rigurosa formulación de la Termodinámica. Para este propósito, en 1909, desarrolló una nueva versión del Segundo Principio.

¹²⁸ Planck, M. “Vorlesungen” (1897). § 132.

¹²⁹ Planck, M. “Vorlesungen” (1897). § 134.

¹³⁰ “resulta fútil después de un examen más detenido”

¹³¹ Constantin Carathéodory (1885 - 1955). Nacido en Munich, hijo de un diplomático turco es considerado en la literatura como “matemático griego”. Estudió en la École Militaire de Belgique de donde egresó como ingeniero civil. Luego estudió matemáticas en la Universidad de Berlín y completó sus estudios en la Universidad de Göttingen, donde obtuvo su Ph.D. en 1904 bajo la supervisión de Hermann Minkowski. Fue profesor en las universidades de Hannover (1909), Breslau (1910 – 1913), Göttingen (1913 – 1918), y Berlin (1918 – 1920). En 1920 fue nombrado profesor de Matemática en la Universidad de Smyrna en Anatolia. Cuando los turcos arrasaron Smyrna, Carathéodory pudo salvar

La idea fundamental del enfoque de Carathéodory está basada en el estudio de las formas y ecuaciones diferenciales pfaffianas.

Una ecuación diferencial de la forma

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

se conoce como una ecuación diferencial pfaffiana (o de Pfaff).

Carathéodory formuló dos teoremas relacionados con estas ecuaciones. El Primer Teorema de Carathéodory establece que:

Si para una expresión diferencial de Pfaff en cualquier número de variables existe un factor integrante, entonces en el dominio de estas variables y en una región arbitrariamente cercana a un punto P , existen otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una curva que sea solución de la ecuación diferencial Pfaffiana.

El Segundo Teorema de Carathéodory plantea lo siguiente:

Si una ecuación diferencial de Pfaff

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

tiene la propiedad de que en el dominio de sus variables, cada región en la vecindad de un punto P contiene otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una solución de la ecuación diferencial $dF = 0$, entonces existe un factor integrante para la expresión.

El punto central es que la expresión correspondiente al Primer Principio de la Termodinámica, por ejemplo, para el caso de una transformación infinitesimal reversible en la que sólo haya trabajo de volumen, tiene la forma:

$$\delta Q = dE + p dV$$

Esta expresión tiene la apariencia de una forma diferencial pfaffiana. Si además el sistema efectúa un trabajo superficial variando su superficie en ds , la expresión matemática del Primer Principio tomaría la forma:

$$\delta Q = dE + p dV + \gamma ds$$

Para sistemas más complejos pueden existir otras formas de trabajo y la expresión del Primer Principio sería del tipo:

$$\delta Q = dE + p dV + \gamma ds + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n$$

De acuerdo con el segundo teorema de Carathéodory, si para esta forma diferencial existen puntos inaccesibles (las condiciones de accesibilidad están determinadas por la forma de las funciones que acompañan a los diferenciales), entonces el diferencial δQ tiene un factor integrante

$$d\Phi = \delta Q/\lambda$$

de manera que existe una primera integral para $d\Phi$, lo que implica que es una *función de punto* (función de estado). Haciendo al factor integrante λ igual a la temperatura absoluta T , Carathéodory encontró que la función de estado Φ puede hacerse igual a la entropía. Mediante el cambio de variables, Φ por S y λ por T , él concluyó que si hay una transformación que lleve a un sistema desde un estado s_i hasta un estado s_f y para esa transformación la variación de la función de estado entropía puede obtenerse mediante

$$S_f - S_i = \int_{s_i}^{s_f} \frac{\delta Q}{T}$$

entonces, desde cualquier estado s_j próximo a cualquier estado s_k por el cual atraviesa el sistema, es imposible acceder a s_k mediante la expresión anterior.

De la imposibilidad de alcanzar ciertos puntos (estados) se deriva la existencia de procesos imposibles. Así, todos los resultados obtenidos de la forma clásica pueden ser derivados a partir del segundo teorema de Carathéodory.

La deducción de Carathéodory es más abstracta que la clásica, pero tiene a su favor la ventaja de ser más general, precisa y rigurosa. Va de lo general a lo particular, se concentra en la forma general de las ecuaciones de los sistemas termodinámicos y no en características particulares de algunos sistemas (máquinas térmicas, refrigeradores, bombas de calor, etc.). Con el método clásico se tiene la situación opuesta, a partir de sistemas particulares se hacen extrapolaciones. Al utilizar el enfoque clásico, puede resultar extraño emplear un postulado basado en el funcionamiento de una máquina térmica operando cíclicamente, para describir el comportamiento de un sistema que consiste en un sólido deformable o un material viscoso o elástico.

Carathéodory fue el primero en introducir el concepto de “*temperatura empírica*”, antes del tratamiento del Primer y Segundo Principio. El principio empírico que propuso, fue luego bautizado (por Ralph H. Fowler) como el *Principio Cero de la Termodinámica*. También, es bastante aceptable la presentación que hace Carathéodory del Primer Principio. Muchos textos modernos usan su formulación de los dos principios sin mencionar su nombre.

Carathéodory consideraba que la Termodinámica debe construirse como una teoría de los estados de equilibrio más que una teoría sobre procesos cíclicos o abiertos. En su trabajo, partió de la consideración que el estado termodinámico de un sistema queda descrito como un punto en un espacio Γ que representa a todos los estados posibles de ese sistema. Si bien no hay en esa representación ninguna preferencia por un sistema de coordenadas particular, las coordenadas no son comple-

tamente arbitrarias. Carathéodory hizo una distinción entre “*coordenadas térmicas*” y “*coordenadas de deformación*” (por ejemplo, la temperatura y la energía son coordenadas térmicas mientras que los volúmenes de los componentes del sistema son coordenadas de deformación). El estado termodinámico de un sistema se especifica por ambos tipos de coordenadas, mientras que el “perfil” (*Gestalt*) del sistema sólo por las coordenadas de deformación

El concepto fundamental para que la teoría provea una estructura matemática es la relación entre pares de estados en el espacio de fases cuando el proceso que lleva de un estado a otro ocurre de manera adiabática. Carathéodory deseaba evitar usar “calor” como concepto primario de modo que, para la descripción de un proceso adiabático, consideró a un recinto adiabático como aquel en el cual el contenido permanece en equilibrio independientemente de lo que ocurra en el ambiente en tanto el recipiente no sea movido ni cambie su contorno. En consecuencia, la única manera de inducir un proceso en un sistema contenido en un recipiente adiabático, es mediante la deformación de sus paredes. Ejemplos de tales deformaciones son la compresión y la expansión y también la agitación (el agitador formando parte, también, del recinto). De esta manera, un proceso se llama adiabático si ocurre mientras el sistema está adiabáticamente aislado.

Para poder expresar el Segundo Principio, Carathéodory estableció los siguientes axiomas:

Axioma I. A cada fase ϕ_i de un sistema S es posible asociarle una función ε_i de las cantidades $V_i p_i m_{ki}$ ¹³² que es proporcional al volumen total V_i de esa fase y que se llama su energía interna.

La suma

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_\alpha$$

extendida a todas las fases se llama la *energía interna* del todo el sistema.

Durante un proceso adiabático, se anula la suma del trabajo A y la diferencia de energías. Denotando a la energía inicial con E_i y a la energía final con E_f podemos escribir esto como

$$E_f - E_i + A = 0$$

Esta formulación de la Primera Ley es consistente con la suposición [...] de que no actúan fuerzas a distancia y que no se incluye la acción de la capilaridad.¹³³

Axioma II. En todo vecindario arbitrariamente próximo a un cierto estado inicial existen estados que no se pueden alcanzar con aproximación arbitraria mediante procesos adiabáticos.¹³⁴

¹³² Estas cantidades son las variables de estado que definen a la fase ϕ_i .

¹³³ Carathéodory, C. “Untersuchungen über die Grundalgen del Thermodynamik” *Math. Ann.* (Berlin) **67**, 355 – 386 (1909); página 361.

¹³⁴ Carathéodory, C. *Op. Cit.*; página 362.

La posibilidad de alcanzar un estado s_f a partir de un estado s_i mediante un proceso adiabático se llama “*accesibilidad adiabática*” y utilizando la notación de Lieb e Yngvason¹³⁵ se expresa mediante $s_i < s_f$ ¹³⁶.

Carathéodory consideró que estos enunciados son aplicables a los llamados “*sistemas simples*” que cumplen con varias condiciones entre las cuales la más importante que el sistema tenga la misma temperatura en todos sus puntos. Para tales sistemas un cambio de estado cuasiestático adiabático está representado por una única curva en el espacio de estados Γ .

Para un sistema cualquiera que sufre una transformación infinitesimal es aplicable la relación $\delta Q = dE - \delta W$, para la cual Carathéodory demostró que esa función pfaffiana posee un divisor integrable, es decir, que existen funciones S y T del espacio de estados Γ tales que

$$\delta Q = TdS \quad (12 - 76)$$

y como para un sistema simple se cumple que las curvas que representan los cambios adiabáticos cuasiestáticos, se caracterizan por la ecuación diferencial

$$\delta Q = 0, \quad (12 - 77)$$

Con lo que se puede concluir que (si $T \neq 0$)

$$S = f(T) = \text{const.}$$

De este modo, en los cambios de estado adiabáticos cuasiestáticos de los sistemas simples, la entropía permanece constante. También demostró que si las transformaciones adiabáticas no son cuasiestáticas, la entropía cambia.

Al analizar los casos de inaccesibilidad adiabática, Carathéodory llegó a la conclusión que la variación de entropía dS debe tener el mismo signo independientemente de cual sea el estado inicial s_i desde el cual se intenta llegar a un cierto estado final s_f , aunque aclaró que sólo los resultados empíricos pueden determinar si ese signo es positivo o negativo y establece así su concepto de irreversibilidad.

“... de nuestras conclusiones se sigue que, cuando para algún cambio de estado la entropía no permanece constante uno puede encontrar cambios de estado no adiabáticos que sean capaces de retornar al sistema considerado desde su estado final a su estado inicial. Todo cambio de estado para el cual la entropía varía es irreversible”¹³⁷.

¹³⁵ Lieb, E. - Yngvason, J. (1999) “*The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*”. Physics Reports 310, 1- 96.

¹³⁶ Esta notación sugiere que la relación tiene cierta clase de orden. Y ciertamente dando a su interpretación física tal suposición sería muy natural. Pero Carathéodory no enuncia ni se atiene a esa suposición en ningún lugar de su publicación.

¹³⁷ Carathéodory, C. *Op. Cit.*; página. 378.

Sin necesidad de recurrir a ejemplos basados sobre máquinas térmicas o fuentes caloríficas, la formalización de Carathéodory lleva a la conclusión:

En todo cambio de estado de un sistema (simple) la entropía permanece constante si el cambio es reversible y varía (aumenta) si es irreversible.

Además de proveer a la teoría de un formalismo apropiado y ponerla en línea con otras teorías científicas, este “Principio de Carathéodory” tiene una ventaja muy grande: en ella nunca se menciona explícitamente el ambiente del sistema.

El trabajo de Carathéodory no tuvo gran impacto inmediato en la comunidad física. Recién en 1921 cuando Max Born¹³⁸ formuló una versión “popular” de este trabajo y la presentó como una crítica a las formulaciones tradicionales de la Termodinámica, esa propuesta despertó la atención de los científicos.

Entre las simplificaciones introducidas en ese trabajo, merece destacarse que la formulación que hace Born del principio de Carathéodory es diferente. Born utiliza un enunciado que Carathéodory había analizado en 1909 y posteriormente desechado:

En toda vecindad de cada estado hay estados que son inaccesibles por medio de cambios de estado adiabáticos.

Esta versión simplificada del axioma de Carathéodory, que excluye toda referencia al grado de aproximación al estado considerado que deben tener los estados inaccesibles ha sido analizada ha sido analizada por Clifford Ambrose Truesdell¹³⁹, Peter Theodore Landsberg¹⁴⁰ y Joss Uffink¹⁴¹ quienes demuestran que la formulación de Born no es suficiente para obtener una versión del Segundo Principio porque incluye suposiciones tácitas adicionales.

Sin embargo, la formulación de Born se ha adoptado en muchos textos como enunciado del “Principio de Carathéodory”. En su análisis, Born no menciona la restricción a sistemas simples y las suposiciones sutiles que ellas involucran. Él se refiere a los estados a los que es aplicable en forma tosca como “Sistemas completamente arbitrarios como los que usualmente se consideran en Termodinámica”¹⁴².

El “Principio de Carathéodory”, tanto en su versión original como en la adaptación de Born, no es un enunciado válido para *todas* las transformaciones. Más allá de ser aplicable a *transformacio-*

¹³⁸ **Born, M., (1921):** “*Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik*”. Physikalische Zeitschrift 22, 218-224, 249 – 254, 282 – 286.

¹³⁹ **Truesdell, C. A., (1986):** “*What did Gibbs and Carathéodory leave us about thermodynamics?*”, in J. Serrin (ed.): *New Perspectives in Thermodynamics*. Springer. Berlin. Págs. 101 – 123.

¹⁴⁰ **Landsberg, P. T., (1964):** “*A deduction of Carathéodory's principle from Kelvin's principle*”, *Nature* 201, 485 – 486.

¹⁴¹ **Uffink, J. (2001)** “Bluff your way in the second law of Thermodynamics”. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*. 32 Pág. 354.

¹⁴² **Born M. Op. cit.** Pág. 162.

nes adiabáticas que ocurren en sistemas simples, hay dos restricciones que no fueron contempladas: la composición del sistema debe permanecer constante¹⁴³ y no deben producirse cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina de las sustancias presentes en el sistema¹⁴⁴.

A lo largo del siglo XX, se han efectuado diversos intentos para producir formalismos axiomáticos de la Termodinámica. Entre ellos podemos citar los de Robin Giles¹⁴⁵, John B. Boyling¹⁴⁶, Josef M. Jauch¹⁴⁷ y Lieb e Yngvason¹⁴⁸. Todos han tomado el trabajo de Carathéodory como puntos de partida.

12 – 24. Lieb e Yngvason y la accesibilidad adiabática.

En 1999, Elliot Lieb y Jacob Yngvason realizaron una formulación matemática del Segundo Principio mediante un extenso artículo de 96 páginas que emplea 15 axiomas a fin de obtener no sólo el Segundo Principio en la forma de un “principio de entropía” sino demostrar también que la entropía es una función aditiva y extensiva además de otros numerosos resultados.

Según esta formalización un sistema se representa por un espacio de estados Γ en el cual se define la relación de accesibilidad adiabática¹⁴⁹ que representan mediante el símbolo \prec . Todos los axiomas que se mencionan más adelante están vinculados con esta relación. Más aún, Lieb e Yngvason introducen la operación formal de considerar a dos sistemas en el estado s y t como un sistema compuesto en el estado (s, t) y la operación de “reproducir a escala” un sistema, es decir, la construcción de una copia en la cual todas sus cantidades extensivas se multiplican por un factor positivo α . Esto se denota por la multiplicación del estado por α . Esos estados reproducidos a escala αs pertenecen a un espacio de estado “escalado”.

Los principales axiomas de Lieb e Yngvason se aplican a todos los estados $s \in U_\alpha \Gamma(\alpha)$ (y composiciones de esos estados). Ellos son:

A1. REFLEXIVIDAD:

¹⁴³ Es decir, el sistema que la experimenta debe ser “hidrostático” ya que hay muchas transformaciones químicas que van acompañadas por una disminución de la entropía.

¹⁴⁴ Los cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina de una sustancia van acompañados por un cambio en su entropía, aún cuando la transición se efectúe en forma cuasiestática.

¹⁴⁵ Giles, R., (1964): *Mathematical Foundations of Thermodynamics*. Pergamon Press. Oxford.

¹⁴⁶ Boyling, J.B (1972). “An axiomatic approach to classical thermodynamics”. *Proceedings of the Royal Society of London* 329, 35 – 72.

¹⁴⁷ Jauch, J. M (1975) “Analytical thermodynamics. Part 1. Thermostatistics-general theory”, *Foundations of Physics* 5, 111-132.

¹⁴⁸ Lieb, E. - Yngvason, J. (1999) “The physics and mathematics of the second law of thermodynamics”, *Physics Reports* 310, 1 – 96.

¹⁴⁹ Para los autores, accesibilidad adiabática se define físicamente por el proceso cuyo único efecto neto es el intercambio de energía con una fuente mecánica en el entorno (pág. 12)

$$S \prec s \quad (12 - 79)$$

A2. TRANSITIVIDAD:

$$s \prec t \text{ y } t \prec r \text{ implican } s \prec r \quad (12 - 80)$$

A3. CONSISTENCIA:

$$s \prec s' \text{ y } t \prec t' \text{ implican } (s, t) \prec (s', t') \quad (12 - 81)$$

A4. INVARIANCIA ESCALAR:

$$\text{Si } s \prec t \text{ entonces } \alpha s \prec \alpha t \text{ para todo } \alpha > 0 \quad (12 - 82)$$

A5. FRACCIONAMIENTO Y RECOMBINACIÓN:

$$\forall 0 < \alpha < 1 : s \prec (\alpha s, (1 - \alpha)s) \text{ y } (\alpha s, (1 - \alpha)s) \prec s \quad (12 - 83)$$

A6. ESTABILIDAD:

Si hay estados t_0, t_1 tales que $(s, \epsilon t_0) \prec (r, \epsilon t_1)$ valen para una secuencia de valores de ϵ que converge a cero, entonces $s \prec r$.

El significado de estos axiomas es el siguiente: Los axiomas A1 y A2 establecen como prerrequisito la accesibilidad adiabática. El Axioma A3 dice que si cada uno de los subsistemas de un sistema compuesto puede acceder adiabáticamente al otro, también es posible alcanzar esos estados, adiabáticamente, en el sistema compuesto. El Axioma A4 expresa un enunciado análogo para copias expandidas o comprimidas del sistema. El Axioma A5 dice que la separación y la recombinación de los subsistemas son procesos adiabáticos. Esto permite su aplicación, por ejemplo, cuando se introduce o se retira una porción de un fluido. El Axioma A6 expresa, — toscamente hablando — la idea de que si dos estados s y r de un sistema son adiabáticamente accesibles, cada vez que el sistema es expandido por un ínfimo segundo sistema, por ejemplo por una partícula de polvo, esos estados deben seguir siendo adiabáticamente accesibles.

Los axiomas anteriores parecen intuitivamente plausibles y físicamente aceptables. Esto no quiere decir que los tenemos que considerar como la expresión de principios empíricos. Algunos parecen surgir casi inmediatamente del significado propuesto de la relación, y tienen poco contenido empírico. Otros parecen ser muy capaces de ser violados por objetos físicos arbitrarios. (Consideremos la aplicación del Axioma 5 a un estado próximo a la fisión nuclear).

Después de enunciar los axiomas anteriores, Lieb e Yngvason formulan las siguientes

HIPÓTESIS DE COMPARABILIDAD:

Para todos los estados s, t en el mismo espacio Γ

$$s < t \text{ o } t < s \quad (12 - 84)$$

La hipótesis de comparabilidad tiene, como su nombre lo indica, un estatus menor en los axiomas. Se la propone como una caracterización de un tipo particular de sistemas termodinámicos como ser sistemas “simples” y sistemas compuestos por tales sistemas simples.

Si bien para el desarrollo matemático no se requiere una interpretación física del concepto de accesibilidad adiabática, para sus aplicaciones es necesario saber cuál es su significado. Para ello Lieb e Yngvason toman el concepto de Planck

Accesibilidad adiabática: Un estado Y es adiabáticamente accesible desde un estado X , en símbolos $X < Y$, si es posible cambiar el estado de X a Y mediante una interacción con algún dispositivo (que puede consistir en partes mecánicas o eléctricas así como en sistemas termodinámicos auxiliares) y un peso de tal manera que, al final del proceso, el sistema auxiliar retorne a su estado inicial mientras que el peso puede haber cambiado su posición en un campo gravitatorio.

EL PRINCIPIO DE LA ENTROPÍA:

Dada la relación $<$ para todos los posibles estados de todos los posibles sistemas, Lieb e Yngvason tratan de codificar esta relación en una función de entropía de acuerdo con un enunciado que expresa el Segundo Principio de la Termodinámica de una manera cuantitativa y precisa:

Hay una función llamada entropía y denotada con S que toma valores reales en todos los estados de todos los sistemas (incluyendo a los compuestos) tal que cumple

Monotonicidad: Cuando X e Y son estados comparables, entonces

$$X < Y \text{ sí y sólo sí } S(X) \leq S(Y) \quad (12 - 85)$$

b) **Aditividad y extensividad:** Si X e Y son estados de algunos sistemas (que pueden ser diferentes entre sí) y si (X, Y) denota el correspondiente estado resultante de la composición de ambos sistemas, entonces la entropía es aditiva para esos estados, es decir

$$S[(X, Y)] = S(X) + S(Y) \quad (12 - 86)$$

S es también extensiva, o sea, para $t > 0$ y cada estado X y su copia a escala tX ,

$$S(tX) = t S(X) \quad (12 - 87)$$

Lieb e Yngvason consideran que de la suposición de los axiomas A1 – A6 y de la hipótesis de comparabilidad se deriva un caso especial del principio de entropía, que no es aplicable cuando en los sistemas se producen reacciones químicas. Para extender el principio más allá de esta restricción

se requieren diez axiomas adicionales (tres de los cuales sirven para deducir la hipótesis de la comparabilidad).

La propuesta de Lieb e Yngvason combina precisión matemática con axiomas claros y plausibles. Es un progreso importante en la formulación del Segundo Principio. Pero, al igual que la propuesta de Carathéodory, el resultado se aplica sólo a una clase especial de sistemas, aquellos en los que la masa y la composición permanece constante

Lieb e Yngvason interpretan la relación (12 – 85) como diciendo que la entropía debe aumentar en los procesos irreversibles. A primera vista, esta interpretación es curiosa ya que accesibilidad adiabática no es lo mismo que reversibilidad.

Referencias Bibliográficas

Atkins, P. W., (1994): *The 2nd Law Energy, Chaos, and Form*, W. H. Freeman & Co, New York.

Bridgman, P., (1941): *The Nature of Thermodynamics*, Harvard University Press. (Reimpreso por Peter Smith. Gloucester, Mass.1969).

Ehrenfest–Afanassjewa T., (1956): *Die Grundlagen der Thermodynamik*, E.J. Brill, Leyden.

Glasstone, S., (1974): *Termodinámica para Químicos*. Aguilar. Madrid.

Isnardi, T., (1972): *Termodinámica*. EUDEBA. Buenos Aires.

Jauch, J.M., "Analytical thermodynamics. Part I. Thermostatistics — General Theory", *Foundations of Physics* 5(1);111 – 132 (1975)

Katz, M., (2017): *Sadi Carnot y las máquinas térmicas*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.

Kestin, J. (ed.), (1976): *The Second Law of Thermodynamics*. Dowden, Hutchinson & Ross. Stroudsburg, Pennsylvania.

Landsberg, P.T., (2014): *Thermodynamics and Statistical Mechanics (Dover Books on Physics)*, Dover Publications Inc. Mineola, New York.

Lieb, E. – Yngvason, J. “The physics and mathematics of the second law of thermodynamics”, *Physics Reports* 310, 1–96, (1999) erratum 314 (1999), 669.

Mendoza, E., (1960): *Reflections on the Motive Power of Fire by Sadi Carnot and other Papers on the Second Law of Thermodynamics by 'E. Clapeyron and R.Clausius*, Dover Publishing Co. New York.

Planck, M. (1945) :*Treatise on Thermodynamics*, (Traducción de A. Ogg de la séptima edición alemana), Dover Publishing Co, New York.

Uffink, J. (1996): “The constraint rule of the maximum entropy principle”. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 27, 47–79.

Uffink, J. (2001): *Irreversibility and the second law of thermodynamics*. En phys.uu.nl/~wwwgrnsl/jos/...dresden.pdf

Uffink, J. (2001): "Bluff your way in the second law of thermodynamics", *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 32, 305–394.

Uffink, J. (2006) *Compendium of the foundations of classical statistical physics*; Institute for History and Foundations of Science, Universiteit Utrecht. PO Box 80 000, 3508 TA Utrecht, The Netherlands.

Zemansky, M. W. – Dittman R.H., (1996): *Heat and Thermodynamics* 7th. edition McGraw Hill College Division. N.Y.

Cuestionario

- 12 – 1 ¿A qué se llama “fuente térmica” o “reservorio de calor”?
- 12 – 2 ¿A qué se llama bomba de calor?
- 12 – 3 ¿Qué es un “máquina térmica”?
- 12 – 4 ¿Cuál es el enunciado del “teorema de Carnot”?
- 12 – 5 ¿Cuál es el primer enunciado de Clausius del Segundo Principio de la Termodinámica?
- 12 – 6 ¿Cuál es el primer enunciado de Lord Kelvin del Segundo Principio de la Termodinámica?
- 12 – 7 ¿A qué se llama móvil perpetuo de segunda especie?
- 12 – 8 ¿De qué depende el rendimiento de una máquina térmica que opere reversiblemente?
- 12 – 9 ¿Cómo se define la entropía?
- 12 – 10 ¿Cuál es la expresión matemática de la llamada “desigualdad de Clausius”?
- 12 – 11 Demostrar que al mezclar gases ideales en forma isotérmica e isobárica se cumple
- $$\Delta S_{mezcla} = -R \sum n_i \ln \chi_i$$
- donde ΔS_{mezcla} es la variación de entropía que acompaña al proceso de mezcla.
 Demostrar que para un sistema que no efectúa trabajo útil, para una transformación isométrica entre dos estados A y B se cumple
- $$(S_B - S_A)_V = \int_{T_A}^{T_B} C_V d \ln T$$
- 12 – 12 Demostrar que para una transformación reversible en la que no se efectúa trabajo útil
- $$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$
- 12 – 13 Escriba las expresiones de las ecuaciones termodinámicas de estado.
- 12 – 14 Escriba las expresiones de las ecuaciones termodinámicas de Maxwell. ¿A qué sistemas se aplican?

- 12 – 15** ¿Cuál es la definición termodinámica del coeficiente Joule – Thomson?
- 12 – 16** ¿Cómo es la suma de las variaciones de entropía de un sistema y su medio exterior para procesos irreversibles?
- 12 – 17** Discuta la validez de los enunciados: “La energía del Universo es constante” y “La entropía del Universo tiende a un máximo”
- 12 – 18** ¿Cuál es el enunciado de Planck sobre el “Principio de entropía”?
- 12 – 19** ¿Cuál es la expresión matemática de una diferencial de Pfaff? ¿Cómo puede expresar el Primer Principio como diferencial pfaffiana?
- 12 – 20** ¿Cuáles son los enunciados de los teoremas de Carathéodory?
- 12 – 21** ¿A qué se llama “accesibilidad adiabática”?
- 12 – 22** ¿Cómo se enuncia el Segundo Principio según Carathéodory?
- 12 – 23** ¿Cómo enunció Born el Segundo Principio?
- 12 – 24** ¿Cuál es el concepto de accesibilidad adiabática en la formulación de Lieb e Yngvason?

Lo que es imposible que suceda mañana, tiene una altísima probabilidad de suceder hoy

Ejercicios y problemas

12 – 1 Demostrar la equivalencia de la (12 – 24) y (12 – 26) a partir de la ecuación de estado del gas ideal y de la relación entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante de una masa gaseosa ideal.

12 – 2 Demostrar que en un proceso isotérmico de una masa gaseosa ideal $\Delta S_T = nR \ln (V_B/V_A)$

12 – 3 Una máquina térmica cíclica que opera reversiblemente toma calor de una fuente a 800 K y cede calor a un refrigerante que está a 280 K. Calcular a) su eficiencia térmica; b) el trabajo que produce en kilojoules y c) el calor que cede a la fuente fría si en cada ciclo el calor que absorbe es 1200 kJ.

12 – 4 El cloro natural es una mezcla de dos isótopos de números másicos 35 y 37. La proporción del isótopo 35 en la mezcla es 75,4% en volumen. Calcule la entropía de mezcla isobárica e isotérmica de 5 moles esos isótopos suponiendo comportamiento ideal.

12 – 5 Un tanque rígido térmicamente aislado contiene 1,2 kg de He, inicialmente a 350 K y 1 bar. Dentro del tanque un mecanismo de pesas y poleas entrega al sistema $2,5 \times 10^4$ J provocando un giro completo de una rueda de paletas. Determine a) el cambio de entropía del He en kJ/K suponiendo comportamiento ideal al cabo de un giro y b) Analice el proceso en términos del Segundo Principio de la Termodinámica.

12 – 6 Encontrar la expresión de la variación de la entropía con el volumen a temperatura constante en una transformación infinitesimal de un gas que cumple con la ecuación de van der Waals.

12 – 7 Calcular la variación de entropía asociada a una transformación isotérmica a 298 K de 1 mol de nitrógeno cuyo volumen molar varía de 6 litros/mol a 8 litros/mol cumpliendo con la ecuación de van der Waals. Las constantes de van der Waals para el N₂ son $a = 1,39 \text{ atm litro}^2/\text{mol}^2$; $b = 3,92 \text{ litro/mol}$.

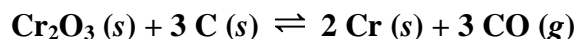
12 – 8 Demostrar que para un gas real que cumple con la ecuación de estado de Berthelot aproximada

$$pV = RT \left(1 + \frac{pb}{RT} - \frac{ap}{R^2T^3} \right)$$

y para la cual los valores experimentales dan $a = \frac{16}{3} p_c V_c^2 T_c$, $b = \frac{1}{4} V_c R = \frac{32}{9} \frac{p_c V_c}{T_c}$

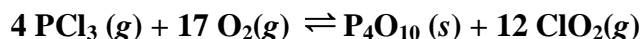
es
$$\left(\frac{\partial V_M}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \left(1 + \frac{27 p T_c^3}{32 p_c T^3}\right)$$

12 – 9 Calcular la variación de la entropía estándar para la reacción:



sabiendo que las entropías molares estándar de formación del sesquióxido de cromo, carbono, cromo y monóxido de carbono (en $J K^{-1} mol^{-1}$) son 81,17; 5,69; 23,76 y 197,90.

12 – 10 Para la reacción:



la variación de entropía estándar es $-1415,75 J/K mol$. Calcular la entropía molar estándar de formación del $\text{PCl}_3(g)$ sabiendo que las entropías molares estándar de formación del $\text{O}_2(g)$, $\text{P}_4\text{O}_{10}(s)$ y $\text{ClO}_2(g)$ son 205,14; 228,86 y 256,8 $J/K mol$.

12 – 11 A 289,8 K y 1 atm, las entropías molares del $\text{CH}_3\text{CO.OH}$ sólido y líquido son 109,4 y 149,8 $J/K mol$. Calcular la variación en entropía asociada a la solidificación reversible de 18,0g de $\text{CH}_3\text{CO.OH}$ en esas condiciones.

12 – 12 Durante la solidificación del oro fundido, se observaron pequeñas gotas de oro líquido aún cuando la temperatura descendía 230 °C por debajo de la correspondiente al punto de solidificación. ¿Cuál es la variación de entropía asociada a la solidificación isotérmica de un átomogrammo de este oro sobrefundido? El punto de fusión del Au es 1063 °C y su calor molar de fusión es 3050 $cal. mol^{-1}$.

12 – 13 Calcular la variación de entropía que tiene lugar cuando 2 moles de hidrógeno que ocupan un volumen de 30 litros a 202,6 $kN.m^{-2}$ de presión se expansionan hasta ocupar un volumen de 100 litros y presión de 101,3 $kN.m^{-2}$. La capacidad calorífica molar del hidrógeno a presión constante es 30,96 $J K^{-1} mol^{-1}$. Suponer comportamiento ideal.

12 – 14 El calor molar de vaporización de la acetona, CH_3COCH_3 es 6960 $cal mol^{-1}$. Sabiendo que su punto de ebullición es 56,4 °C calcular su entropía molar de vaporización y corroborar si se cumple la regla de Trouton.

12 – 15 En un recipiente adiabático se ponen en contacto dos trozos de cobre de 1 y 3 kg que están inicialmente a 10 °C y 230 °C, respectivamente. Calcular la variación de entropía de cada pieza sabiendo que la capacidad calorífica específica media del Cu es 0,385 $kJ kg^{-1} K^{-1}$ y suponiendo que el metal es incompresible.

12 – 16 El cinc funde a 420 °C y su entropía estándar de formación a 25 °C (298 K) es 9,95 $cal/grado mol$. Calcular la entropía estándar del cinc a 1023 K sabiendo que:

$$\text{El calor molar de fusión en su punto de fusión es } \Delta H_f = 1,74 \text{ kcal/mol}$$

La dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica molar a presión constante del Zn sólido es

$$C_{P Zn(s)}^M = 5,35 + 2,40 \times 10^{-3} T \text{ (en cal/ K mol)}$$

y la del Zn líquido es

$$C_{P, Zn(l)}^M = 7,35 + 1,0 \times 10^{-6} T \quad (\text{en cal/K mol})$$

12 – 17 A partir de la ecuación (12 – 47) y de la ecuación demostrada en el ejercicio 12 – 8, deducir que para una presión p^* lo suficientemente baja como para despreciarla frente a 1 bar

$$S^0 = S + \frac{27 RT_c^3}{32 p_c T^3}$$

12 – 18 Empleando la ecuación termodinámica de estado (12 – 48) demostrar que para un mol de gas ideal la variación de su energía interna en una transformación isotérmica reversible es independiente del volumen.

12 – 19 Partiendo de la ecuación termodinámica de estado (12 – 48) demostrar que para un mol de gas que cumpla con la ecuación de van der Waals la variación de su energía interna en una transformación isotérmica reversible es igual a a/V^2

12 – 20 Utilizando la ecuación termodinámica de estado (12 – 49) demostrar que para un mol de gas ideal la variación de su entalpía en una transformación isotérmica reversible es independiente de la presión.

12 – 21 A partir de la ecuación termodinámica de estado (12 – 49) demostrar que para una transformación isotérmica reversible entre dos presiones p_1 y p_2

$$H_2 - H_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dp$$

12 – 22 Partiendo de la ecuación general (12 – 59) que da la diferencia de capacidades caloríficas de un sistema cerrado, deducir – para un mol de gas ideal – la relación de Mayer.

XIII. La Energía libre

13 – 1. La función de trabajo

Además de la entropía existen dos funciones que son de amplio uso en el desarrollo de los estudios teóricos de los procesos termodinámicos. Ellos son la función de trabajo y la energía libre.

Siendo la energía interna y la entropía funciones de estado la expresión

$$A = E - TS \quad (13 - 1)$$

define una nueva función de estado. En ese sentido, su diferencial es exacta. Sus dimensiones son las de una energía y al igual que la energía interna, la entalpía y la entropía es una propiedad extensiva, es decir, su valor para un sistema de naturaleza dada, depende de su masa.

Si un sistema evoluciona reversiblemente a temperatura constante, la expresión (13 – 1) toma la forma

$$\Delta A_T = \Delta E_T - T\Delta S \quad (13 - 2)$$

Si en la ecuación anterior sustituimos ΔS por Q_{rev}/T

$$\Delta A_T = \Delta E_T - Q_{rev} \quad (13 - 3)$$

pero, de acuerdo con el Primer Principio, el segundo miembro de la (13 – 3) es igual al trabajo realizado en esa transformación isotérmica y reversible cambiado de signo. De aquí que podamos escribir

$$-W \geq \Delta E_T - T\Delta S$$

$$-\Delta A \geq W_{rev} \quad (13 - 4)$$

Es decir,

La disminución de la función de trabajo A en cualquier proceso isotérmico viene medida por el trabajo que el sistema puede realizar reversiblemente a la misma temperatura durante dicho proceso.

Como ya hemos analizado, el trabajo reversible es el máximo trabajo que el sistema puede realizar en esas mismas condiciones, de aquí deducimos que en un proceso isotérmico la variación de la función de trabajo es el indicador de cuál es el trabajo máximo total — de expansión y útil — que se puede intercambiar en dicho proceso.

Si bien cualquier proceso, isotérmico o no, puede ir acompañado por una variación de la función de trabajo, solamente en un proceso isotérmico la variación de A es indicadora del trabajo máximo utilizable.

Hermann von Helmholtz llamó *energía libre* a la función de trabajo A y durante mucho tiempo se utilizó este nombre. De aquí que en muchos textos aún se la denomine energía libre de Helmholtz. Hoy en día se prefiere denominarla *función de trabajo* y reservar el nombre energía libre para otra función de estado.

Ejemplo 13.1.

A 32 atm y 450 K el n -butano cumple con la ecuación de van der Waals. Calcular a) la variación de la función de trabajo que experimenta 1 mol de n -butano cuando se expande isobárica e isotérmicamente desde 0,8 litros hasta 20 litros; b) la variación de energía interna asociada a ese proceso supuesto reversible c) el calor intercambiado con el medio exterior

Solución:

a) De acuerdo con la ecuación (13 – 4)

$$-\Delta A_T = W_{rev}$$

El trabajo que realiza el sistema es sólo trabajo de expansión

$$W_{rev} = \int_{V_A^M}^{V_B^M} p dV^M$$

Para un mol de gas, la ecuación de van der Waals es

$$\left(p + \frac{a}{V^{M^2}} \right) (V^M - b) = RT$$

Por consiguiente

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}}$$

El trabajo que realiza el sistema contra el medio exterior es

$$W_{rev} = \int_{V_A^M}^{V_B^M} \left[\frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}} \right] dV^M$$

$$W_{rev} = RT \ln \frac{V_B^M - b}{V_A^M - b} + a \left(\frac{1}{V_B^M} - \frac{1}{V_A^M} \right)$$

$$\begin{aligned} W_{rev} &= 0,082 \times 450 \ln \frac{20 - 0,123}{8 - 0,123} + 14,4 \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{8} \right) = 33,075 \text{ atm} \times L \text{ mol}^{-1} \\ &\equiv 3351,3 J \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

De aquí encontramos que

$$\Delta A_{p,T} = -3351,3 J \text{ mol}^{-1}$$

b)

Para un mol de gas de van der Waals

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V^M} \right)_T = \frac{a}{V^{M^2}}$$

de donde

$$dE = \frac{a}{V^{M^2}} dV^M$$

$$\Delta E = \int_{V_A^M}^{V_B^M} \frac{a}{V^{M^2}} dV^M$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= a \left(\frac{1}{V_A^M} - \frac{1}{V_B^M} \right) = 14,4 \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{20} \right) \\ &= 1,08 \text{ atm} L \text{ mol}^{-1} \equiv 109,4 J \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Siendo $Q = \Delta E + W$, es

$$Q = 109,4 + 3351,3 = 3460,7 J \text{ mol}^{-1}$$

13 – 2. La función energía libre

La función de estado energía libre se define por

$$G = E - TS + pV \quad (13 - 5)$$

y siendo $E + pV$ la función de estado entalpía

$$G = H - TS \quad (13 - 6)$$

Como H , T y S son funciones de estado, G es, obviamente, función de estado, lo que implica que su diferencial es exacta.

Comparando la definición (13 – 5) con la definición (13 – 1) resulta que

$$G = A + pV \quad (13 - 7)$$

Esta es la relación más general entre la energía libre y la función de trabajo.

Para una transformación reversible, isobárica a la presión p

$$\Delta G = \Delta A + p\Delta V \quad (13 - 8)$$

Si además de isobárico, el proceso es isotérmico, la disminución de la función de trabajo viene dada por el trabajo máximo total – de expansión y útil – que el sistema puede intercambiar durante dicho proceso. Como

$$-\Delta A_T = W_{rev} \quad (13 - 4)$$

y

$$-\Delta G_{P,T} = W_{rev} - p\Delta V \quad (13 - 9)$$

Como el trabajo total es igual a la suma del trabajo de expansión y el trabajo útil W'

$$\Delta G_{P,T} = -W'_{rev} \quad (13 - 10)$$

Esto es

La disminución de la energía libre asociada a un proceso isobárico e isotérmico es un indicador del trabajo útil, — eléctrico, superficial, etc. — que el sistema puede realizar reversiblemente en esas condiciones.

Siendo la energía libre una función de estado, su variación queda determinada por los valores del estado inicial y el final del sistema con independencia de las transformaciones empleadas para lograr dicho cambio. Pero sólo en el caso de procesos isobáricos e isotérmicos su disminución es igual al trabajo útil máximo que el sistema puede realizar durante ese proceso.

La función energía libre ha recibido varios nombres. Su expresión y la variación de la misma con las variables de estado y otras propiedades termodinámicas fueron desarrolladas por Josiah Willard Gibbs quien la llamó *potencial termodinámico*. Lord Kelvin la llamó *energía aprovechable*. En muchos textos se la denomina *energía libre de Gibbs* representándola con la letra F (de free energy) para diferenciarla de la energía libre de Helmholtz. Como nosotros llamamos a esta última “función de trabajo”, emplearemos para G el nombre de *energía libre*.

Ejemplo 13.2.

A través de un conductor de plata de 7 m de longitud y 0,2 cm de sección circulan 10,8 C durante 6 minutos. Calcular la variación de energía libre asociada a ese proceso suponiendo que el mismo es reversible, isobárico e isotérmico y que la resistividad de la plata, en las condiciones del problema, es $\rho_{Ag} = 1,47 \Omega m$

Solución:

Llamando ΔQ a la carga que circuló, i a la intensidad de la corriente, R a la resistencia eléctrica del conductor de longitud L y sección s , el trabajo eléctrico W viene dado por

$$W = \Delta Q \times \Delta V$$

Donde ΔV es la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos del conductor. Siendo

$$\Delta V = iR = \rho \frac{L}{s}$$

es

$$W = \Delta Q \times i \times \rho \frac{L}{s}$$

$$W = \frac{(10,8)^2}{360} \times 1,47 \frac{7}{0,002} = 1667,0 J$$

Siendo este trabajo eléctrico reversible, isobárico e isotérmico que no implica variaciones sensibles en el volumen del conductor, el mismo mide la variación de energía libre del proceso cambiada de signo. En consecuencia

$$\Delta G = -1667,0 J$$

Ejemplo 13.3.

A 25 °C y 1 bar, el calor molar de hidratación del NaF es $-911,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcular la variación de la energía libre asociada a la hidratación de 100 g de NaF sabiendo que la entropía molar estándar de hidratación del NaF es $289 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Solución:

Siendo

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

$$\Delta G^M = -911,0 - 298 \times 0,289 = -997,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esta es la variación de energía libre asociada a la hidratación de un mol (42,0 g). Para 100 g:

$$\Delta G = -997,1 \times 100 / 42,0 = -2374,1 \text{ kJ}$$

13 – 3. Relaciones entre la función de trabajo y la energía libre

En la Sección 12 – 10 hemos visto que para una transformación infinitesimal reversible en la cual sólo haya trabajo de expansión

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} \quad (13 - 11)$$

que podemos escribir

$$TdS = dE + pdV \quad (13 - 12)$$

De acuerdo con la definición (13 – 1) la forma más general de la diferencial de A será

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (13 - 13)$$

que combinada con la (13 – 12) nos lleva a

$$dA = -pdV - SdT \quad (13 - 14)$$

Esto nos permite encontrar la variación de la función de trabajo con la temperatura y el volumen. En efecto, a volumen constante

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (13 - 15)$$

y, a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad (13 - 16)$$

De la definición (13 – 5) encontramos que la expresión más general para una variación diferencial de la energía libre es

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (13 - 17)$$

y, para una transformación infinitesimal reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión

$$TdS = dE + pdV \quad (13 - 12)$$

por lo tanto

$$dG = Vdp - SdT \quad (13 - 18)$$

Esto nos permite encontrar las relaciones de la energía libre con la temperatura y la presión en procesos reversibles que sólo impliquen trabajo de expansión. En efecto

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (13 - 19)$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (13 - 20)$$

Resulta evidente que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (13 - 21)$$

Debemos reiterar que todas estas expresiones son válidas para *transformaciones reversibles*. En ellas la presión del sistema debe diferir de la correspondiente al medio exterior en una cantidad tan pequeña que permita suponer que ambas son iguales. Además se refiere a transformaciones que ocurren en cualquier sistema — sea formado por una sustancia pura, una solución o un sistema heterogéneo — pero siempre que sea sistema cerrado, es decir que no pueda intercambiar materia con el medio exterior, o dicho de otra manera, que su masa sea constante. Esto es particularmente im-

portante de remarcar debido a que todas las propiedades termodinámicas que tienen dimensiones de energía o de energía/grado son propiedades extensivas.

13 – 4. Energía libre y función de trabajo en transformaciones isotérmicas

En la sección anterior hemos encontrado que para una transformación infinitesimal reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión

$$TdS = dE + pdV \quad (13 - 12)$$

y

$$dG = Vdp - SdT \quad (13 - 18)$$

de modo que si la transformación es isotérmica

$$dG_T = Vdp \quad (13 - 22)$$

Para una transformación isotérmica, reversible finita entre dos estados de un sistema en el cual sólo hay trabajo de expansión

$$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \quad (13 - 23)$$

En la sección anterior, también hemos encontrado que

$$dA = -pdV - SdT \quad (13 - 14)$$

por lo que en una transformación infinitesimal isotérmica y reversible

$$dA_T = -pdV \quad (13 - 24)$$

y, para una transformación isotérmica, reversible finita entre dos estados de un sistema en el cual sólo hay trabajo de expansión

$$\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (13 - 25)$$

Se deja como ejercicio demostrar que para una transformación isotérmica reversible de un mol de gas ideal

$$\Delta G_T = \Delta A_T \quad (13 - 26)$$

Esta igualdad es sólo válida para el caso de un gas que se comporte idealmente.

13 – 5. Ecuaciones de Gibbs – Helmholtz

En la Sección 13 – 3 hemos visto que para una transformación reversible e isotérmica

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (13 - 19)$$

Por lo tanto si reemplazamos S en la definición de energía libre

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (13 - 27)$$

Como la entropía también está relacionada con la función de trabajo mediante la expresión

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (13 - 15)$$

podemos escribir

$$A = E + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad (13 - 28)$$

Las ecuaciones (13 – 27) y (13 – 28) fueron deducidas respectivamente por Josiah Willard Gibbs en 1875 y Hermann von Helmholtz en 1882 y se conocen históricamente como ecuaciones de Gibbs – Helmholtz. Tienen innumerables aplicaciones a la Física y a la Química, en el estudio de una gran variedad de procesos que ocurren reversiblemente en sistemas cerrados, muchas de las cuales analizaremos en los capítulos siguientes.

Se conocen varias maneras de presentar estas ecuaciones, de las cuales mostraremos algunas.

Si dividimos la (13 – 27) por T^2 y la reordenamos, la misma adopta la forma

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (13 - 29)$$

Otra manera de presentar la ecuación de Gibbs – Helmholtz se obtiene considerando una transformación finita, reversible, isotérmica de un sistema cerrado cualquiera que evoluciona entre dos estados A y B . En ese caso las energías libres de ambos estados pueden expresarse mediante

$$G_A = H_A - T S_A \quad \text{y} \quad G_B = H_B - T S_B$$

de donde

$$G_B - G_A = (H_B - H_A) - T(S_B - S_A)$$

o

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13 - 30)$$

donde ΔG , ΔH y ΔS son las respectivas variaciones de energía libre, entalpía y entropía que se verifican en el proceso isotérmico y reversible considerado. La variación de entropía ΔS , se puede expresar en función de la variación de la energía libre. Siendo

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (13 - 19)$$

resulta

$$\Delta S = S_B - S_A = -\left[\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_P\right]$$

y

$$-\Delta S = \left[\frac{\partial(G_B - G_A)}{\partial T}\right]_P = \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \quad (13 - 31)$$

de aquí se obtiene

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \quad (13 - 32)$$

Esta es quizás la forma más común de expresar la ecuación de Gibbs – Helmholtz. Debemos notar que, si bien para llegar a ella elegimos una transformación reversible, la ecuación es válida aún cuando el proceso sea irreversible, siempre que los estados inicial y final sean de equilibrio y que el sistema sea cerrado. Esto es así como consecuencia de que tanto la entalpía como la energía libre, la función de trabajo y la entropía son funciones de estado. El requisito de que sólo los estados inicial y final sean de equilibrio se debe a que sólo en estos casos la presión exterior es igual a la a presión del sistema y la temperatura exterior es igual a la temperatura del sistema y se pueden reemplazar los valores de las variables en el medio exterior por los de las variables de estado del sistema.

13 – 6. Energía libre y condiciones de equilibrio

Una de las aplicaciones más útiles de la energía libre, y también en menor medida de la función de trabajo, es que suministra un criterio sencillo para establecer si un proceso será espontáneo o no. También permite determinar a priori si una transformación puede alcanzar un estado de equilibrio termodinámico o no.

En el Capítulo XII, hemos utilizado el criterio de irreversibilidad dado por la relación entre el valor de la variación de entropía y la suma de los calores intercambiados durante la transformación divididos cada uno de ellos por la respectiva temperatura absoluta a la que ocurre. Para las transformaciones irreversibles que ocurren en sistemas hidrostáticos, en los que no haya cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina, la sumatoria de todos los términos $\delta Q / T$ es siempre menor que la variación de entropía del sistema. Esto significa que para una transformación infinitesimal irreversible

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

donde dS es la variación de entropía del sistema hidrostático y no del sistema y su medio exterior. Para una transformación reversible, la definición de entropía nos dice que

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

de manera que al combinar estos dos resultados se llega a una expresión

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (12 - 73)$$

que hemos desarrollado en la Sección 12 – 20 y que se conoce como *desigualdad de Clausius*. En ella el signo mayor corresponde a una transformación infinitesimal irreversible y el signo igual a una reversible, que como hemos visto anteriormente, corresponde a una sucesión de estados de equilibrio. De acuerdo con el Primer Principio, para una transformación virtual $\delta Q = dE + \delta W$. Entonces

$$dS \geq \frac{dE + \delta W}{T}$$

Para un determinado proceso infinitesimal que ocurra en un sistema hidrostático, en el que no haya variación de energía interna y no se efectúe trabajo

$$\text{Si} \quad dE = 0 \quad \text{y} \quad \delta W = 0 \quad dS \geq 0$$

Si, además, el sistema no efectúa trabajo útil, estas condiciones se logran cuando tanto la energía interna como el volumen permanecen constantes. En este caso escribimos

$$dS_{E,V} \geq 0 \quad (13 - 33)$$

Esto significa que

En un sistema hidrostático, en el que no ocurren cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina y que evoluciona isométricamente entre dos estados de equilibrio, la entropía aumenta si la transformación es espontánea aún cuando su energía interna no varíe.

Esta conclusión es válida para transformaciones abiertas, pero no para transformaciones cíclicas. Siendo la entropía una función de estado, en las transformaciones cíclicas, — reversibles o no — esta variable termodinámica no cambia.

La forma más general de la diferencial de A es

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (13 - 13)$$

a partir de esta expresión y de

$$dS \geq \frac{dE + \delta W}{T} \quad (13 - 34)$$

Combinándolas y reordenando

$$dA \leq -\delta W - SdT \quad (13 - 35)$$

donde el signo menor corresponde al proceso irreversible. En el caso que el sistema evolucione isotérmicamente entre dos estados de equilibrio y no haya producción de trabajo

$$\text{Si } \delta W = 0 \text{ y } dT = 0 \quad dA \leq 0$$

Si el único trabajo que puede efectuar el sistema es trabajo de expansión

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (13 - 36)$$

Esto significa que

En cualquier sistema hidrostático, todo proceso isotérmico e isométrico irreversible, entre dos estados de equilibrio, en el que no se efectúa trabajo útil va acompañado por una disminución de la función de trabajo.

Obviamente, esta conclusión sólo es válida para transformaciones abiertas, ya que A es función de estado y al cabo de cualquier transformación cíclica, no varía.

De la definición

$$G = H - TS$$

Encontramos que

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= C_p dT - TdS - SdT \end{aligned}$$

a presión y temperatura constante

$$dG_{P,T} = -TdS$$

y

$$-\frac{dG_{P,T}}{T} = dS \quad (13 - 37)$$

Como para una transformación abierta irreversible

$$dS_{E,V} \geq 0 \quad (13 - 33)$$

que se puede escribir

$$dS \geq 0 \quad (13 - 38)$$

ya que siendo la entropía una función de estado su variación es independiente del modo en que se efectúa la transformación.

Combinando la ecuación (13 - 37) con la (13 - 38) y reordenando

$$\frac{dG_{P,T}}{T} \leq 0$$

y

$$dG_{P,T} \leq 0 \quad (13 - 39)$$

En la sección 13 - 2, hemos demostrado que la disminución de la energía libre en cualquier proceso isotérmico e isobárico puede medirse por el trabajo útil que el sistema puede realizar en esas condiciones. Por lo tanto

$$\delta W' \geq 0 \quad (13 - 40)$$

Ya hemos mencionado que el trabajo útil se puede producir de distintas fuentes. Entre ellas podemos mencionar a las reacciones químicas. Así, por ejemplo, de una reacción de óxido - reducción se podría construir una pila que genere una corriente eléctrica. Obviamente, en las reacciones químicas la composición del sistema varía, lo que nos permite extender la conclusión (13 -39) también a transformaciones abiertas que se producen en sistemas cerrados no hidrostáticos.

La expresión (13 - 39) se puede enunciar de la siguiente manera

En toda transformación isotérmica e isobárica que ocurre en un sistema cerrado, la energía libre es un mínimo si el sistema está en equilibrio. Las transformaciones que, a presión y temperatura constantes, ocurren espontáneamente van acompañadas por una disminución de la energía libre.

La gran mayoría de los procesos físicos y químicos que ocurren en sistemas cerrados son isotérmicos e isobáricos¹⁵⁰. De aquí que la (13 – 39) suministra el criterio más general para predecir la ocurrencia o no de una transformación espontánea. Las transformaciones que van acompañadas por un aumento de la energía libre se llaman *endergónicas* y las que ocurren con disminución de energía libre se llaman *exergónicas*.

Para transformaciones finitas, la (13 – 39) puede escribirse

$$\Delta G_{P,T} \leq 0 \quad (13 - 43)$$

Los criterios de ocurrencia se pueden resumir

$\Delta G_{P,T} < 0$ proceso exergónico (espontáneo)

$\Delta G_{P,T} > 0$ proceso endergónico (no ocurre espontáneamente en las condiciones impuestas)

$\Delta G_{P,T} = 0$ Sistema en equilibrio

13 – 7. Energía libre estándar de formación

La energía libre de formación de una sustancia compuesta se define como la variación de energía libre que acompaña a la formación de 1 mol (o 1 masa fórmula – gramo) de la misma a partir de las respectivas sustancias simples. Generalmente, las variaciones de energía libre se tabulan en las llamadas condiciones estándar, que corresponden a las formas más estables de las sustancias actuantes a 25 °C y 1 bar. La energía libre de formación medida en condiciones estándar se llama energía libre estándar de formación (ΔG°_f). En la práctica se suele adoptar la siguiente convención:

La energía libre de todas las sustancias simples en sus estados estándar se considera, arbitrariamente, igual a cero.

Nosotros extenderemos la convención, haciendo igual a cero la energía libre estándar de todas las sustancias simples en sus formas más estables a temperatura ambiente, a 1 bar de presión y a cualquier temperatura.

¹⁵⁰ Esto no implica que a lo largo del proceso la presión y la temperatura permanezcan constantes sino que los valores de la presión y la temperatura son los mismos en el estado inicial y el estado final.

Sobre la base de esta convención encontramos que la energía libre estándar de una sustancia compuesta es igual a su energía libre estándar de formación.

Ejemplo 13.4.

Dada la siguiente reacción



Calcular la variación de energía libre estándar de formación del $\text{HCl}(\text{g})$

Solución:

La ecuación termoquímica para la formación de un mol de $\text{HCl}(\text{g})$ a 1 bar y 25 °C, es



como por convención

$$\Delta G^\circ_{f \text{ Cl}_2} = 0 \quad \text{y} \quad \Delta G^\circ_{f \text{ H}_2} = 0$$

resulta

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{f \text{ HCl}} &= \Delta G^\circ_{\text{HCl}} - (\Delta G^\circ_{f \text{ Cl}_2} + \Delta G^\circ_{f \text{ H}_2}) = \\ &= \Delta G^\circ_{\text{HCl}} = -95,3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La importancia de esta convención radica en que teniendo tabulados las energías libres estándar de formación de todas las sustancias, se puede calcular la energía libre de reacción para cualquier transformación química en condiciones estándar.

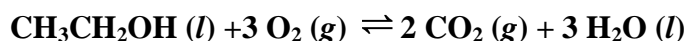
En la Tabla de la Figura 13 – 1 se dan las energías libres estándar de formación (en kJ/mol y a 25° C) para varias sustancias.

Sustancia	ΔG_f°	Sustancia	ΔG_f°	Sustancia	ΔG_f°
H ₂ O (l)	-237,13	NO (g)	+88,55	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-174,78
H ₂ O (g)	-228,57	H ₂ S (g)	-33,56	CH ₃ COOH (l)	-389,9
H ₂ O ₂ (l)	-120,35	SO ₂ (g)	-300,19	C ₆ H ₆ (l)	+124,3
HCl (g)	-95,30	SO ₃ (g)	-371,06	H ₂ SO ₄ (l)	-690,00
HI (g)	+1,70	NH ₃ (g)	-16,45	KCl (s)	-409,14
HBr (g)	-53,45	HNO ₃ (l)	-80,71	NaCl (s)	-384,14
CO (g)	-137,17	CH ₄ (g)	-50,72	NaOH (s)	-379,49
CO ₂ (g)	-394,36	C ₂ H ₄ (g)	+68,15	CaO (s)	-604,03
NO ₂ (g)	+51,31	C ₂ H ₆ (g)	-32,82	AgCl (s)	-109,79
N ₂ O ₄ (g)	+97,89	CH ₃ OH (l)	-166,27	CuO (s)	-129,7

Figura 13 – 1 Energías libres estándar de formación de algunas sustancias compuestas en *kJ/mol*

Ejemplo 13.5.

Utilizando los datos de la Tabla de la Figura 13 – 1, calcular la variación de energía libre asociada a la siguiente reacción (a 25° y 1 bar):



Solución:

$$\Delta G^\circ = 2 \times \Delta G_f^\circ \text{CO}_2(g) + 3 \times \Delta G_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l) - [\Delta G_f^\circ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l) + 3 \times [\Delta G_f^\circ \text{O}_2 (g)]]$$

$$\Delta G^\circ = 2 \times (-394,36) + 3 \times (-237,13) - [-174,78 + 3 \times 0] = 1325,33 \text{ kJ}$$

Ejemplo 13.6.

A 25 °C y 1 bar las energías libres de la calcita (CaCO₃) el óxido de calcio (CaO) y el dióxido de carbono (CO₂) son -1128,8; -604,03 y -394,36 *kJ mol*⁻¹, respectivamente. A partir de esta información, predecir la ocurrencia espontánea o no, a 25 °C, de la siguiente reacción



Solución:

La variación de energía libre para este proceso es

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= [\Delta G_f^\circ \text{CaO} + \Delta G_f^\circ \text{CO}_2] - \Delta G_f^\circ \text{CaCO}_3 \\ &= [-604,03 - 394,36] - [-1128,8] = 130,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Siendo $\Delta G^\circ > 0$ la transformación es endergónica y, por lo tanto, no ocurre espontáneamente en las condiciones del problema.

13 – 8. Variación de energía libre y de entropía en las reacciones químicas.

Los sistemas en los que se producen reacciones químicas, no son sistemas hidrostáticos. Como hemos definido en la Sección 1– 3, una de las características de los sistemas hidrostáticos es que tanto su masa total como su composición permanecen constantes. En las reacciones químicas, la composición de las sustancias actuantes varía.

Siendo la entropía de una sustancia una coordenada extensiva, su valor no sólo depende de su naturaleza, modo de agregación, forma cristalina, presión y temperatura sino que también depende de la masa considerada. En muchas transformaciones químicas espontáneas, las variaciones de las masas de las sustancias actuantes dan por resultado una disminución de la entropía asociada a esos cambios.

En la Tabla de la figura 13 – 2 se dan los valores de las propiedades termodinámicas de algunas sustancias y en la de la 13 – 3, se dan los valores de energías libres estándar de reacción y entropías estándar de reacción de algunos procesos espontáneos. Se observa que, tal como hemos expresado en la Sección 13 – 6, dichos procesos van acompañados por una disminución de la energía libre y también por una disminución de sus entropías.

Estos ejemplos, echan por tierra la afirmación de que *todo* proceso espontáneo va acompañado por un aumento de entropía.

Sustancia	C_p^M (J/Kmol)	S^0 (J/ K mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔG_f^0 (kJ/ mol)
Ag ⁺ (aq)	21,8 ⁽²⁾	72,68 ⁽²⁾	105,58 ⁽²⁾	77,11 ⁽²⁾
AgCl(s)	59,79 ⁽²⁾	96,25 ⁽⁶⁾	-127,01 ⁽¹⁰⁾	-109,79 ⁽²⁾
Ba ²⁺ (aq)	ND	9,6 ⁽²⁾	-537,64 ⁽²⁾	-560,77 ⁽²⁾
BaSO ₄ (α ,s)	102,096 ⁽⁴⁾	132,100 ⁽⁴⁾	-1470,0 ⁽⁴⁾	-1362,20 ⁽⁴⁾
NH ₄ Br (s)	88,66 ⁽⁶⁾	112,81 ⁽⁶⁾	- 271,54 ⁽⁶⁾	-175,2 ⁽⁵⁾
BaBr ₂ (s)	75,942 ⁽⁴⁾	150,000 ⁽⁴⁾	-752,000 ⁽⁴⁾	-736,80 ⁽⁴⁾
BH ₃ (g)	36,25 ⁽⁵⁾	187,88 ⁽⁶⁾	106,69 ⁽⁶⁾	48,65 ⁽⁵⁾
B ₂ H ₆ (g)	58,07 ⁽⁶⁾	233,17 ⁽⁶⁾	41,00 ⁽⁶⁾	86,7 ⁽⁵⁾
HBO ₂ (s)	ND	48,89 ⁽⁶⁾	- 802,78 ⁽⁶⁾	- 723,4 ⁽⁵⁾
B ₂ O ₃ (s)	62,57 ⁽⁶⁾	53,92 ⁽⁶⁾	-1271,94 ⁽⁶⁾	- 1194,3 ⁽⁵⁾
Br ₂ (l)	75,680 ⁽⁵⁾	152,210 ⁽⁵⁾	0	0
Br ₂ (g)	36,057 ⁽⁵⁾	245,47 ⁽⁵⁾	30,91 ⁽⁵⁾	3,1 ⁽⁵⁾
HBr(g)	29,14 ⁽⁶⁾	198,70 ⁽⁶⁾	-36,44 ⁽⁶⁾	-53,45 ⁽²⁾

Br ₃ B(g)	67,8 ⁽⁵⁾	324,19 ⁽⁶⁾	-204,18 ⁽⁶⁾	-232,5 ⁽⁵⁾
CBr ₄ (s)	144,3 ⁽⁵⁾	212,5 ⁽⁶⁾	29,4 ⁽⁵⁾	47,7 ⁽⁵⁾
PbBr ₂ (s)	79,580 ⁽³⁾	161,100 ⁽³⁾	-276,700 ⁽³⁾	-261,90 ⁽³⁾
Ca ²⁺ (aq)	ND	-53,1 ⁽²⁾	-542,83 ⁽²⁾	-553,58 ⁽²⁾
CaI ₂ (s)	77,15 ⁽⁶⁾	142,0 ⁽⁵⁾	-533,5 ⁽⁵⁾	-528,9 ⁽⁵⁾
Ca(OH) ₂ (s)	87,45 ⁽⁶⁾	83,36 ⁽⁶⁾	-986,09 ⁽⁶⁾	-897,5 ⁽⁵⁾
CaCO ₃ (calcita,s)	83,472 ⁽⁴⁾	91,710 ⁽⁴⁾	-1206,60 ⁽⁴⁾	-1128,8 ⁽²⁾
CO(g)	29,141 ⁽³⁾	197,645 ⁽³⁾	-110,536 ⁽³⁾	-117,370 ⁽²⁾
CO ₂ (g)	37,12 ⁽⁶⁾	213,79 ⁽⁶⁾	-393,52 ⁽⁶⁾	-394,36 ⁽²⁾
CO ₃ ²⁻ (aq)	ND	-56,9 ⁽²⁾	-677,14 ⁽²⁾	-527,81 ⁽²⁾
CH ₄ (g)	35,70 ⁽⁵⁾	186,250 ⁽⁶⁾	-74,870 ⁽⁶⁾	-50,72 ⁽²⁾
H ₂ CO(g)	35,40 ⁽²⁾	218,95 ⁽⁶⁾	-115,90 ⁽⁶⁾	-102,53 ⁽²⁾
C ₂ H ₆ (g)	52,63 ⁽²⁾	229,60 ⁽²⁾	-84,68 ⁽²⁾	-32,82 ⁽²⁾
C ₂ H ₄ (g)	42,9 ⁽⁵⁾	219,3 ⁽⁵⁾	-52,4 ⁽⁵⁾	68,4 ⁽⁵⁾
C ₂ H ₂ (g)	44,0 ⁽⁵⁾	200,9 ⁽⁵⁾	227,4 ⁽⁵⁾	209,9 ⁽⁵⁾
CH ₃ CH ₂ I(g)	66,9 ⁽⁵⁾	306,0 ⁽⁵⁾	-8,1 ⁽⁵⁾	19,2 ⁽⁵⁾
C ₂ H ₅ SH(l)	117,9 ⁽⁵⁾	207,0 ⁽⁵⁾	-73,6 ⁽⁵⁾	-5,5 ⁽⁵⁾
CH ₃ COOH(l)	124,3 ⁽⁶⁾	159,80 ⁽⁶⁾	-484,50 ⁽⁶⁾	-389,90 ⁽⁵⁾
C ₂ O ₄ H ₂ (s)	105,9 ⁽⁶⁾	115,6 ⁽⁶⁾	-828,9 ⁽⁶⁾	-697,9 ⁽⁵⁾
C ₃ H ₆ O ₃ (s)	113,08 ⁽⁶⁾	142,89 ⁽⁶⁾	-522,3 ⁽⁶⁾	-327,20 ⁽⁵⁾
C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	191,01 ⁽⁶⁾	191,30 ⁽⁶⁾	31,3 ⁽⁶⁾	149,1 ⁽⁶⁾
<i>o</i> -C ₆ H ₅ NH ₂ (NO ₂)(s)	164,4 ⁽⁶⁾	176,0 ⁽³⁾	-12,6 ⁽³⁾	178,2 ⁽³⁾
CCl ₄ (l) ¹	131,3 ⁽¹⁾	214,39 ⁽¹⁾	-128,400 ⁽¹⁾	-58,241 ⁽⁵⁾
(NH ₂) ₂ CO(s)	92,79 ⁽⁶⁾	104,26 ⁽⁶⁾	-333,11 ⁽⁶⁾	-197,33 ⁽²⁾
Cl ₂ (g)	33,90 ⁽¹⁾	223,080 ⁽¹⁾	0	0
Cl ⁻ (aq)	-136,4 ⁽²⁾	56,5 ⁽²⁾	-167,16 ⁽²⁾	-121,33 ⁽²⁾
ClO ₂ (g)	42,0 ⁽⁵⁾	257,22 ⁽⁶⁾	104,60 ⁽⁶⁾	120,5 ⁽⁵⁾
HCl(g)	29,10 ⁽¹⁾	186,90 ⁽¹⁾	-92,310 ⁽¹⁾	-95,30 ⁽²⁾
Fe(α,s)	25,094 ⁽⁶⁾	27,321 ⁽⁶⁾	0	0
FeS(α,s)	50,543 ⁽⁶⁾	60,312 ⁽⁶⁾	-99,621 ⁽⁶⁾	-100,4 ⁽²⁾
Fe(CO) ₅ (s)	170,705 ⁽⁶⁾	439,291 ⁽⁶⁾	-727,850 ⁽⁶⁾	-866,570 ⁽⁵⁾
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	264,722 ⁽⁶⁾	307,524 ⁽⁶⁾	-2582,992 ⁽⁶⁾	-982,62 ⁽¹⁾
Fe ₂ O ₃ (s)	103,7 ⁽⁶⁾	87,4 ⁽⁵⁾	-825,50 ⁽⁶⁾	-742,2 ⁽⁵⁾
Fe(OH) ₂ (s)	97,069 ⁽¹⁾	87,864 ⁽¹⁾	-574,045 ⁽¹⁾	-600,02 ⁽⁴⁾
Fe(OH) ₃ (s)	101,671 ⁽¹⁾	104,600 ⁽¹⁾	-832,616 ⁽¹⁾	-853,79 ⁽⁴⁾
FeCl ₃ (s)	96,7 ⁽⁵⁾	142,22 ⁽⁶⁾	-399,41 ⁽⁶⁾	-334,0 ⁽⁵⁾
H ₂ (g)	28,824 ⁽²⁾	130,684 ⁽²⁾	0	0
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ O(l)	75,32 ⁽²⁾	69,95 ⁽⁶⁾	-285,83 ⁽⁶⁾	-237,17 ⁽²⁾
H ₂ O(g)	33,28 ⁽²⁾	188,84 ⁽⁶⁾	-241,83 ⁽⁶⁾	-228,57 ⁽²⁾
I ₂ (s)	54,440 ⁽⁵⁾	116,139 ⁽⁵⁾	0	0
HI(g)	29,18 ⁽⁶⁾	206,59 ⁽⁶⁾	26,36 ⁽⁶⁾	1,70 ⁽²⁾
NH ₃ (g)	35,64 ⁽⁶⁾	192,77 ⁽⁶⁾	-45,90 ⁽⁶⁾	-16,45 ⁽²⁾

NH ₄ Cl(s)	86,441 ⁽¹⁾	94,85 ⁽⁶⁾	-314,55 ⁽⁶⁾	-202,87 ⁽²⁾
N ₂ H ₄ (g)	ND	238,66 ⁽⁶⁾	95,35 ⁽⁶⁾	159 ⁽⁴⁾
HNO ₃ (l)	108,87 ⁽²⁾	155,60 ⁽²⁾	-174,10 ⁽²⁾	80,7 ⁽²⁾
O ₂ (g)	29,355 ⁽⁶⁾	205,07 ⁽⁶⁾	0	0
Pb ²⁺ (aq)	ND	10,5 ⁽²⁾	-1,7 ⁽²⁾	-24,43 ⁽²⁾
PbI ₂ (s)	77,570 ⁽³⁾	174,850 ⁽³⁾	-176,000 ⁽³⁾	-173,6 ⁽⁵⁾
PbS(s)	49,499 ⁽³⁾	91,200 ⁽³⁾	-99,475 ⁽³⁾	-98,7 ⁽⁵⁾
PbS ₂ (s)	57,511 ⁽³⁾	286,141 ⁽³⁾	244,049 ⁽³⁾	ND
PbCl ₂ (s)	76,985 ⁽³⁾	135,98 ¹⁰	-359,41 ¹⁰	-314,1 ⁴
P (blanco, s)	23,824 ⁽⁵⁾	41,090 ⁽⁵⁾	0	0
P(g)	20,786 ⁽⁵⁾	163,20 ⁽⁵⁾	316,39 ⁽⁵⁾	278,25 ⁽⁵⁾
PH ₃ (g)	37,10 ⁽⁵⁾	210,24 ⁽⁶⁾	5,47 ⁽⁶⁾	13,4 ⁽⁵⁾
Cl ₃ P(g)	71,8 ⁽⁶⁾	311,8 ⁽⁶⁾	-287,0 ⁽⁶⁾	-267,8 ⁽⁵⁾
Cl ₃ PO(s)	84,9 ⁽⁶⁾	325,5 ⁽⁶⁾	-558,5 ⁽⁶⁾	-512,9 ⁽⁵⁾
P ₄ O ₁₀ (s)	215,569 ⁽⁵⁾	231,000 ⁽⁵⁾	-3010,100 ⁽⁵⁾	-2697,0 ⁽²⁾
S(α,s)	23,674 ⁽²⁾	31,80 ⁽²⁾	0 ⁽²⁾	0 ⁽²⁾
SnS(s)	49,245 ⁽³⁾	77,000 ⁽³⁾	-109,662 ⁽³⁾	
SH ₂ (g)	34,255 ⁽⁵⁾	205,816 ⁽⁵⁾	-20,600 ⁽⁵⁾	-33,4 ⁽⁴⁾
H ₂ SO ₄ (l)	138,9 ⁽²⁾	156,90 ⁽²⁾	-813,99 ⁽²⁾	-690,00 ⁽²⁾

⁽¹⁾ Chase, M. W. J. Phys. Chem. Ref. Data (1998) Monograph N 9. pp. 1 – 1951.

⁽²⁾ NASA Glenn Research Center. Chemical equilibrium. En:

<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>

⁽³⁾ Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (1991): *Thermodynamic properties of individual substances*. Vol. II, Hemisphere Publishing Corporation, New York.

⁽⁴⁾ Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock Ch.B., (1996) : *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, BegellHouse, Inc., New York.

⁽⁵⁾ Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (Editores) (1986): *Thermodynamic properties of individual substances*, Fourth edition, Hemisphere Publishing Corporation. New York.

⁽⁶⁾ “Libro del Web de Química del NIST” (National Institute of Standards and Technology). En todos aquellos casos en que hay varios registros para una misma propiedad hemos tomado la más reciente.

Tabla 13 –2. Propiedades termodinámicas de algunas sustancias.

Proceso	ΔS^0 (J/K mol)	ΔG^0 (kJ/K mol)
CO ₂ (g) + 2 NH ₃ (g) ⇌ (NH ₂)CO(s) + H ₂ O(l)	-425,12	-7,24
4P(g) + 5O ₂ (g) ⇌ P ₄ O ₁₀ (s)	-626,87	-3810
HCl(g) + NH ₃ (g) ⇌ NH ₄ Cl (s)	-284,82	-91,12
HBr(g) + NH ₃ (g) ⇌ NH ₄ Br (s)	-278,66	-105,3
HI(g) + CH ₃ CH ₂ I(g) ⇌ C ₂ H ₆ (g) + I ₂ (s)	-166, 85	- 54,02
Br ₃ B (g) + 2 H ₂ O (g) ⇌ HBO ₂ (s) + 3 HBr(g)	-56,69	-194,11
CH ₄ (g) + 4 Br ₂ (g) ⇌ CBr ₄ (s) + 4HBr (g)	-160,83	-127,78
B ₂ H ₆ (g) + 3O ₂ (g) ⇌ B ₂ O ₃ (s) + 3 H ₂ O (l)	-584,61	-1992,51

$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s})$	-167,35	-26,64
$2 \text{BH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-729,09	-2003,11
$3 \text{H}_2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})$	-513,96	-19,61
$\text{PH}_3(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$	-509,6	-1137,7
$\text{ClP}_3(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{PO}(\text{s})$	-88,84	-245,1
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2(\text{s})$	-697,9	-907,8
$4 \text{PCl}_3(\text{g}) + 17 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 12 \text{ClO}_2(\text{g})$	-1415,75	-179,8
$\text{SH}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-459,06	-656,6
$\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{l}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$	-116,58	-388,72
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PbCl}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-248,32	-99,07
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$	-32,93	-65,57
$\text{SH}_2(\text{g}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbS}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-135,62	-40,87
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-34,4	-111,43
$\text{CO}(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$	-86,39	-276,99
$\text{Fe}(\alpha, \text{s}) + 5 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5(\text{s})$	-576,26	-279,72
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l}) + \text{HNO}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{o-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{NO}_2)(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-100,95	-127,29
$2 \text{HI}(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaI}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-214,64	-109,14
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{calcita}, \text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-135,49	-74,11
$3\text{S}(\alpha, \text{s}) + 2 \text{Fe}(\alpha, \text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$	-1072,98	-982,62
$6 \text{HCl}(\text{g}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-714,51	-65,61
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{SH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}(\text{l})$	-217,82	-40,1
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-216,05	-1235,79

Tabla 13 – 3. Valores de ΔS y ΔG para varios procesos isobáricos e isotérmicos (a 25 °C y 1 bar) calculados sobre la base de los datos termodinámicos de la Tabla 3 2.

Además de procesos isotérmicos e isobáricos, hay también procesos adiabáticos irreversibles en los que la entropía disminuye. Esto parece paradójico, ya que, por definición, la entropía resulta del cociente entre el calor intercambiado reversiblemente con una fuente del medio exterior y la temperatura de esa fuente ¿Cómo se explica entonces que haya variación de entropía en un proceso adiabático, si en él no hay intercambio de calor con el medio exterior? La respuesta se encuentra recordando que la entropía de una sustancia depende, entre otras variables, de su modo de agregación. Si no hay intercambio de calor con el entorno ¿A costa de qué variable se produce el cambio de entropía?

Si observamos la expansión adiabática del CO_2 contenido en un extintor de incendios notaremos que el paso del gas a través de la tobera (de material aislante) es tan rápido que el proceso se puede considerar adiabático. La observación muestra también que el CO_2 se enfría a tal punto que se forma la llamada “nieve carbónica”. En las expansiones adiabáticas, la variación de entropía se logra a costa de la variación de la energía interna del sistema. De hecho, la expansión adiabática estrangulada (efecto Joule – Thomson) de un gas que se encuentre por debajo de su temperatura de inversión

permite su licuefacción. En la Tabla 13 – 4 se dan las variaciones de entropía asociadas a la condensación de 1 mol de varios gases a sus temperaturas de ebullición normales.

Proceso	Temperatura	ΔH (kJ/K mol)	ΔS (J/K mol)
$C_6H_6(g) \rightleftharpoons C_6H_6(l)$	353,3	30,8	-87,2
$CS_2(g) \rightleftharpoons CS_2(l)$	319,4	26,74	-83,7
$CCl_4(g) \rightleftharpoons CCl_4(l)$	349,9	30,00	-85,8
$C_6H_{12}(g) \rightleftharpoons C_6H_{12}(l)$	353,9	30,1	-85,1
$C_{10}H_{22}(g) \rightleftharpoons C_{10}H_{22}(l)$	447,2	38,75	-86,7
$(CH_3)_2O(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2O(l)$	250,1	21,51	-86,0
$CH_3CH_2OH(g) \rightleftharpoons CH_3CH_2OH(l)$	351,5	38,6	-110,0
$H_2S(g) \rightleftharpoons HS_2(l)$	212,8	18,7	-87,9
$Hg(g) \rightleftharpoons Hg(l)$	629,8	59,3	-94,2
$CH_4(g) \rightleftharpoons CH_4(l)$	111,7	8,18	-73,2
$CH_3OH(g) \rightleftharpoons CH_3OH(l)$	337,9	35,21	-104,1
$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$	373,15	44,14	-108,9

Tabla 3 –4. Entropías estándar de condensación de vapores en su temperatura de condensación normal. Adaptado de **Atkins, P. W., (1999)** : Physical Chemistry Sixth edition. Oxford University Press, Oxford, página 931.

13 – 9. Fórmulas termodinámicas

Las variables termodinámicas mas comunes son ocho: p , V , T , E , H , S , A y G . Esto implica que habrá $8 \times 7 \times 6 = 336$ primeras derivadas parciales de una variable respecto de otra a una tercera constante. Además entre ellas habrá un número mucho mayor de relaciones. En 1914 Percy W. Bridgman ideó un sistema que permite deducir la primera derivada parcial en función de tres magnitudes que en la mayoría de los casos son las que se determinan experimentalmente: $(\partial V / \partial p)_T$, $(\partial V / \partial T)_P$ y $(\partial H / \partial T)_P = C_P$. Para obtener una derivada parcial se parte de

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{(\partial x)_z}{(\partial y)_z}$$

donde x , y , z son 3 propiedades termodinámicas cualesquiera. Las ecuaciones de Bridgman son:

$$(\partial T)_P = -(\partial p)_T = 1$$

$$(\partial V)_P = -(\partial p)_V = (\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial S)_P = -(\partial p)_S = C_P/T$$

$$(\partial E)_P = -(\partial p)_E = C_P - p(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial H)_P = -(\partial p)_H = C_P$$

$$(\partial G)_P = -(\partial p)_G = -S$$

$$(\partial A)_P = -(\partial p)_A = -S - p(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial V)_T = -(\partial T)_V = -(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial S)_T = -(\partial T)_S = (\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial E)_T = -(\partial T)_E = T(\partial V/\partial T)_P + p(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial H)_T = -(\partial T)_H = -V + T(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial G)_T = -(\partial T)_G = -V$$

$$(\partial A)_T = -(\partial T)_A = p(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial S)_V = -(\partial V)_S = C_P(\partial V/\partial T)_P/T + (\partial V/\partial T)_P^2$$

$$(\partial E)_V = -(\partial V)_E = C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2$$

$$(\partial H)_V = -(\partial V)_H = C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2 + V(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial G)_V = -(\partial V)_G = -V(\partial V/\partial T)_P - S(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial A)_V = -(\partial V)_A = -S(\partial V/\partial p)_T \quad (\partial E)_S = -(\partial S)_E = pC_P(\partial V/\partial T)_P/T + p(\partial V/\partial T)_P^2$$

$$(\partial H)_S = -(\partial S)_H = -V C_P/T$$

$$(\partial G)_S = -(\partial S)_G = -V C_P/T + S(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial A)_S = -(\partial S)_A = pC_P(\partial V/\partial p)_T/T + p(\partial V/\partial T)_P^2 + S(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial H)_E = -(\partial E)_H = -V [C_P - p(\partial V/\partial T)_P] - p[C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2]$$

$$(\partial G)_E = -(\partial E)_G = -V [C_P - p(\partial V/\partial T)_P] + S[T(\partial V/\partial T)_P + p(\partial V/\partial p)_T]$$

$$(\partial A)_E = -(\partial E)_A = p[C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2]$$

$$(\partial G)_H = -(\partial H)_G = -V(C_P + S) + TS(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial A)_H = -(\partial H)_A = -[S + p(\partial V/\partial T)_P][V - T(\partial V/\partial T)_P] + p(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial A)_G = -(\partial G)_A = -S[V + p(\partial V/\partial p)_T] - pV(\partial V/\partial T)_P$$

Referencias bibliográficas:

Atkins P.W., De Paula, J., (2010): *Physical Chemistry*, 9th. edition, Oxford University Press, Oxford.

Glasstone, S., (1974) : *Termodinámica para Químicos*,. 4ª. Edición, Editorial Aguilar, Madrid.

Klotz, M. Rosenberg, R. M., (1994) : *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*. 5th. Edition, John Wiley & Sons, New York.

MacDonald, J.J.: "Equilibrium, free energy and entropy: rates and differences", *J. Chem. Educ.* **67**, 380 (1990).

Cuestionario

13 – 1 ¿Mediante qué magnitud se puede medir la disminución de la función de trabajo en un proceso isotérmico?

13 – 2 ¿Cómo se define la función energía libre?

13 – 3 ¿Mediante qué magnitud se puede medir la variación de la energía libre con la temperatura en procesos reversibles e isobáricos?

13 – 4 ¿Cómo puede medirse la variación de la energía libre con la presión en procesos reversibles e isotérmicos?

13 – 5 ¿Cuál es la forma más común para expresar la ecuación de Gibbs – Helmholtz para transformaciones finitas?

13 – 6 ¿Cómo varía la energía libre en procesos espontáneos isotérmicos e isobáricos?

13 – 7 ¿Qué entiende por proceso endergónico?

Cuando se convenza que le resulta imposible resolver un problema, lea la teoría que explica su fundamento.

Ejercicios y problemas

13 – 1 Demostrar que para un mol de gas ideal se cumple que en una transformación isotérmica reversible, la variación de energía libre es igual a la variación de la función de trabajo.

13 – 2 Hallar la expresión que de la variación de energía libre de un mol de gas que cumpla con la ecuación de van der Waals en una transformación isotérmica, reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión.

13 – 3 Hallar la expresión que de la variación de la función de trabajo de un mol de gas cuando cumpla con la ecuación de van der Waals en una transformación isotérmica, reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión.

13 – 4 Calcular la expresión de la variación de la función de trabajo para n moles de gas que cumplan con la ecuación de Berthelot [ecuación (7 – 34)] en transformaciones reversibles e isotérmicas en las que no hay intercambio de trabajo útil con el medio exterior.

13 – 5 Demostrar que para una transformación reversible, isotérmica que ocurra en un sistema cerrado

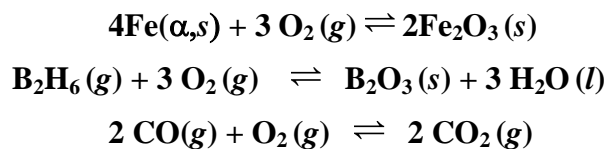
$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{E}{T^2}$$

13 – 6 Demostrar que para una transformación finita, reversible e isotérmica que ocurra en un sistema cerrado

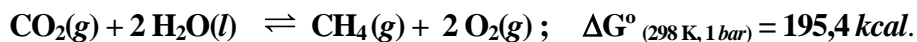
$$\Delta A = \Delta E + T \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right]_V$$

13 – 7 Los líquidos son poco compresibles. La variación del volumen de un líquido con la presión puede expresarse mediante la ecuación $V = V_0(1 - \beta p)$ donde β es el coeficiente de compresibilidad y V_0 es el volumen del líquido cuando la presión es prácticamente cero. Deducir una expresión para la variación de la energía libre que acompaña a la compresión isotérmica de un líquido desde una presión p_A hasta una presión p_B .

13 – 8 Empleando los valores de la tabla de la Figura 13 – 2, calcule los valores de ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0 para las siguientes reacciones e indique si en esas condiciones ocurrirán espontáneamente:

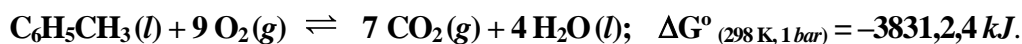


13 – 9 Para la reacción



Indicar si esa reacción ocurrirá espontáneamente

13 – 10 Para la combustión del tolueno



Empleando los datos de la tabla de la Figura 13 – 2, calcular la energía libre estándar de formación del tolueno.

13 – 11 Demostrar sin usar las tablas de Bridgman que

$$(\partial G/\partial T)_V = -S + V(\partial p/\partial T)_V$$

13 – 12 Utilizando las tablas de Bridgman comprobar que

$$(\partial H/\partial p)_S = (\partial G/\partial p)_T$$

XIV. Tercer Principio de la Termodinámica

14 – 1. El Teorema de Nernst

En un proceso reversible e isobárico, $Q_p = \Delta H$ y para una transformación infinitesimal en que la temperatura varíe, la variación de entropía será

$$dS_p = \frac{dH_p}{T} = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T \quad (12 - 19)$$

La integración de esta expresión entre 0 K y T lleva a

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (14 - 1)$$

El problema que se plantearon científicos como Gilbert Newton Lewis¹⁵¹ o Max Planck fue evaluar el valor de S_0 , es decir, el valor de la entropía en el cero absoluto. Estos intentos condujeron a un resultado que involucra lo que hoy conocemos como Tercer Principio de la Termodinámica. La primera solución práctica al problema de evaluar la entropía de un sistema en el cero absoluto fue dada en 1906 por Walter Hermann Nernst^{152,153}.

A partir de los datos experimentales, Nernst calculó los valores de las variaciones de energía libre y de entalpía en reacciones químicas isotérmicas a distintas temperaturas. Encontró que, cuanto más baja era la temperatura a la cual transcurría la reacción, tanto más se aproximaban los valores calculados de ΔG y ΔH .

¹⁵¹ **Gilbert Newton Lewis** (1875-1946) Científico norteamericano. Propuso el modelo de enlace covalente por par de electrones compartidos y un concepto de ácido-base que lleva su nombre. Fue profesor en la Universidad de California.

¹⁵² **Walter Hermann Nernst** (1864 – 1941) Profesor en Gottingen y en la Universidad de Berlin. Desarrolló la teoría de la pila voltaica y estudió los procesos termodinámicos a bajas temperatura. Premio Nóbel de Química 1920.

¹⁵³ **Nernst, W. H.:** Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen; *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Gött.*, 1906, No. 1, pp. 1 – 40

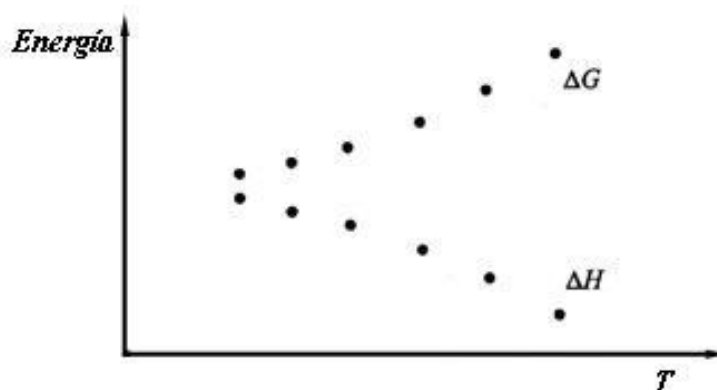


Figura 14 – 1. Valores de ΔG_T y ΔH_T para una determinada reacción a distintas temperaturas.

Como a temperatura constante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Nernst dedujo, de sus experimentos, que a medida que la temperatura se acercaba al cero absoluto $T\Delta S$ tendería a cero. Luego analizó con qué velocidad la diferencia entre ΔH y ΔG tiende a cero, encontrando curvas como la se representa en la Figura 14 – 2.

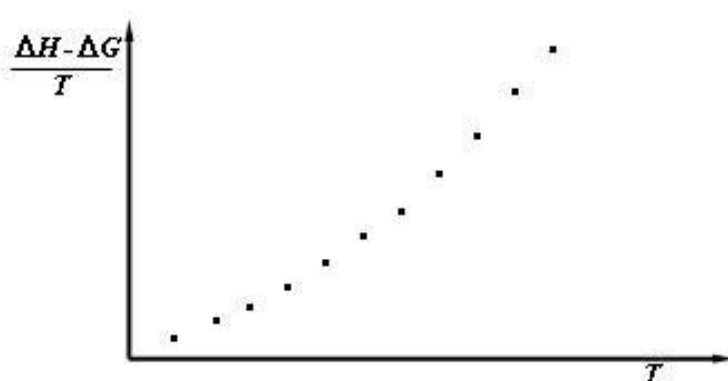


Figura 14 – 2. Representación gráfica de $(\Delta H - \Delta G)/T$ en función de T a bajas temperaturas

Esto es, a medida que $T \rightarrow 0$, el cociente $(\Delta H - \Delta G)/T \rightarrow 0$. Pero

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S$$

De esta manera Nernst concluyó que cuando $T \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0$. Por lo que, en el cero absoluto, la entropía de un cuerpo es una constante independiente de cualquier otro parámetro externo.

También encontró que la variación de la capacidad calorífica a presión constante de una sustancia se aproxima asintóticamente a cero cuando la temperatura tiende a cero. Sobre esta base, en 1912 Max Planck fue más allá de la hipótesis de Nernst y supuso que el valor constante de la entropía en el cero absoluto es cero.

Estas suposiciones, se conocen como enunciado de Nernst–Planck del *Tercer Principio de la Termodinámica*.

La entropía en el cero absoluto de cualquier sustancia en un estado de pureza tal que sus cristales sean perfectos, es cero y la variación de C_P con la temperatura se aproxima asintóticamente a cero cuando la temperatura absoluta tiende a cero.

Este enunciado es una suposición que en su momento derivó de consideraciones acerca del equilibrio en las reacciones químicas y que hoy se reinterpreta en función de la Termodinámica Estadística.

La referencia a cristales perfectos de una sustancia pura (simple o compuesta), se hace en el sentido de que la disposición espacial de la celdilla elemental que forman los iones, átomos o moléculas, se repite sin modificaciones a través de todo el cristal. Toda modificación a esta celdilla o toda impureza presente en el cristal, hace que el mismo sea, desde el punto de vista termodinámico, una mezcla. Por consiguiente, la entropía de un cristal imperfecto o de un cristal con impurezas será mayor que cero, tal como hemos considerado al tratar la entropía de mezcla en la Sección 12 – 11.

Ejemplo 14.1.

En la naturaleza existen dos isótopos estables del litio: el ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$. Sus abundancias naturales (en átomos) son 7,59 y 92,41%, respectivamente. Calcular en valor de la entropía molar de un cristal natural de litio en el cero absoluto.

Solución:

En este caso, el cristal se comporta como una mezcla sólida de los dos isótopos, en las proporciones del enunciado. En cada mol de cristal habrá 0,0759 moles de ${}^6\text{Li}$ y 0,9241 moles de ${}^7\text{Li}$. La entropía molar debida a la mezcla se obtiene a partir de la ecuación (12 – 26). En este caso

$$\begin{aligned}\Delta S_{mezcla} &= -R \left[n_{{}^6\text{Li}} \ln \chi_{{}^6\text{Li}} + n_{{}^7\text{Li}} \ln \chi_{{}^7\text{Li}} \right] \\ &= -8,314 \left[0,0759 \ln 0,0759 + 0,9241 \ln 0,9241 \right] \\ &= 2,2335 \text{ J / mol}\end{aligned}$$

14 – 2. Determinación experimental del valor de la entropía a una temperatura dada

El cálculo del valor de la entropía de una sustancia a una temperatura T dada se reduce a determinar la capacidad calorífica de dicha sustancia en el cero absoluto y la variación de la misma a

medida que la temperatura aumenta hasta alcanzar el valor T . Utilizando estos datos, se representa C_p/T en función de la temperatura para el intervalo completo de temperaturas entre 0 y T .

Supongamos que tenemos un cristal perfecto de una sustancia pura – simple o compuesta – en el cero absoluto y que al llevarla hasta la temperatura T a presión constante, sufre varias modificaciones. Por ejemplo a la temperatura T' sufre un cambio en su estructura cristalina, a la temperatura T'' sufre otro cambio en su estructura cristalina, a la temperatura T_F la sustancia funde y que a la temperatura T_E hierve. Sea $T > T_E$ la temperatura a la cual se quiere determinar la entropía de esa sustancia. Aceptando la suposición de Nernst– Planck, es decir, suponiendo que la entropía en el cero absoluto de ese cristal perfecto, S_0 , es cero, la entropía a la temperatura T vendrá dada por

$$S = \int_0^{T'} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H'}{T'} + \int_{T'}^{T''} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H''}{T''} + \int_{T''}^{T_F} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_F}{T_F} + \int_{T_F}^{T_E} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_E}{T_E} + \int_{T_E}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (14-2)$$

El primer término del segundo miembro corresponde a la variación de entropía que acompaña a una variación de temperatura desde 0 K hasta la temperatura de la primera transición cristalina. El segundo término es la variación de entropía asociada a esa transición. El tercer término es la variación de entropía asociada al proceso de llevar la temperatura desde la primera transición cristalina hasta la segunda. El cuarto término es la variación de entropía que acompaña al segundo cambio de la estructura cristalina. El quinto término corresponde a la variación de entropía asociada al pasaje desde la segunda transición cristalina hasta la temperatura de fusión. El sexto término es la entropía de fusión. El séptimo término corresponde a la variación de entropía desde la temperatura de fusión hasta la de ebullición. El octavo es la entropía de ebullición y el noveno, la variación de entropía desde la temperatura de ebullición hasta la temperatura T .

Las capacidades caloríficas, los calores de transición incluyendo los de fusión y vaporización son fácilmente medibles desde de los 10 K en adelante. Para temperaturas inferiores la determinación experimental de las capacidades caloríficas se hace dificultosa.

Petrus Josephus Wilhelmus Debye¹⁵⁴ propuso la existencia de una distribución continua de las frecuencias de vibración de los átomos de un cristal monoatómico que van desde $\nu = 0$ hasta $\nu = \nu_0$, conocida como “frecuencia natural” de vibración de los átomos en el cristal. A partir de esta suposición encontró que cuando la temperatura tiende a cero la capacidad calorífica a volumen constante de un cristal monoatómico, constituido por N átomos, que se encuentra la temperatura T se obtiene

$$C_V \rightarrow \frac{12Nk_B\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \text{ cuando } T \rightarrow 0 \text{ siendo } \Theta_D = \frac{h\nu_0}{k_B} \quad (14-3)$$

¹⁵⁴ **Petrus Wilhelmus Josephus Debye** (1884 – 1966) Científico holandés profesor de Física Teórica en la Universidad de Zurich, Director del Instituto Max Planck y Principal de Química de la Universidad Cornell. Desarrolló la teoría sobre la interacción de los iones en solución, los momentos dipolares de las moléculas y las capacidades caloríficas a bajas temperaturas. Premio Nóbel de Química 1936.

En esta expresión, k_B es la constante de Boltzmann, Θ_D se llama “temperatura de Debye” y h es la constante de Planck.

Para un sólido a temperaturas próximas al cero absoluto, no hay diferencias significativas entre la capacidad calorífica a volumen constante y la correspondiente a presión constante. Por lo tanto, la (14 – 3) se puede emplear para calcular el valor de C_p .

Para lograr temperaturas cercanas al cero absoluto se recurre al efecto Joule – Thomson, de expansión adiabática estrangulada. Este efecto permite enfriar un sistema que se encuentre por debajo de su temperatura de inversión. Mediante sucesivas compresiones isotérmicas y posteriores expansiones adiabáticas pueden lograrse temperaturas lo suficientemente bajas como para licuar el hidrógeno. A su vez, evaporando adiabáticamente hidrógeno líquido puede licuarse el helio (p. eb. 4,5 K). La evaporación adiabática del helio líquido permite, a su vez, bajar la temperatura hasta 1,0 K. Alcanzada esta temperatura se hace muy difícil reducirla mediante esta técnica debido en parte a la baja volatilidad del helio y en parte a la formación de la fase superfluida de esta sustancia que al comenzar a arrastrarse sobre las paredes del recipiente dificulta la medición. Por ello, para temperaturas inferiores a 1 K se recurre a un sólido paramagnético – uno de los más usados es el sulfato de gadolinio III octahidratado $[\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ – el cual sufre un proceso de imantación isotérmica y una posterior desimantación adiabática. En esta última etapa, la temperatura desciende aún más y por sucesivos procesos de imantación isotérmica y desimantación adiabática puede alcanzarse temperaturas del orden del diezmilésimo de grado.

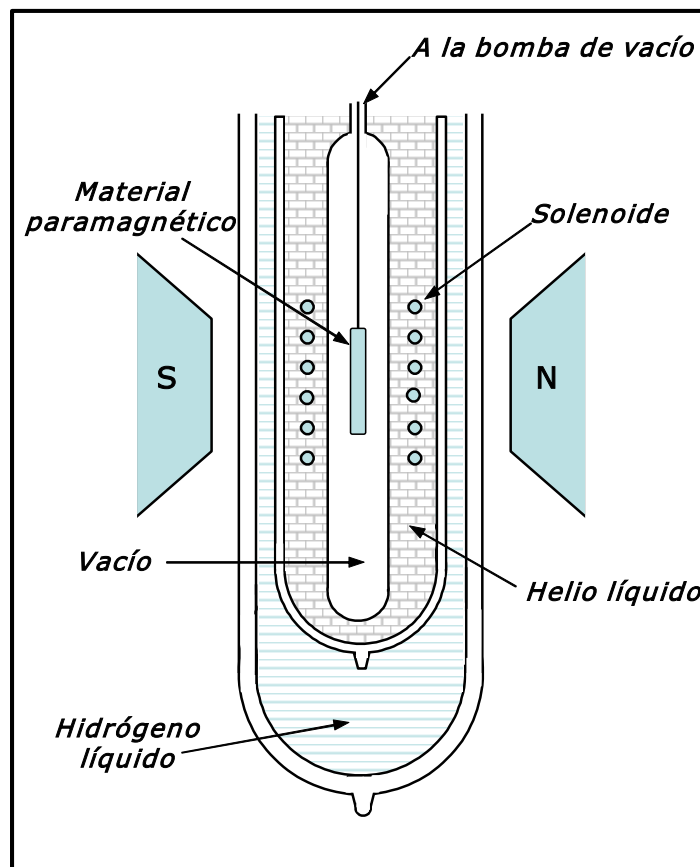


Figura 14 – 3. Dispositivo para enfriamiento por desimantación adiabática

En los últimos años, en lugar de emplear núclidos con electrones desapareados, se realiza el proceso de imantación isotérmica y desimantación adiabática con núclidos de alto espín nuclear, por ejemplo cobre, rhodio, plata, etc. Utilizando esta técnica conocida como desimantación adiabática nuclear se ha informado haber alcanzado una temperatura de 180 pK en sistemas estables.

En los últimos tiempos varios centros de investigación, entre ellos la Universidad Tecnológica de Helsinki, han informado haber alcanzado temperaturas absolutas negativas. Estas temperaturas corresponden a estados de “no equilibrio”. Aunque parezca paradójico, esto no contradice los principios de la Termodinámica, no sólo por corresponder a estados inestables sino que se puede demostrar teóricamente que un sistema que se encuentre a una temperatura absoluta negativa tiene una energía mayor que si estuviese a temperaturas por encima del 0 K. Por consiguiente, si se ponen en contacto dos sistemas iguales, uno que este a una temperatura $-z$ K y el otro a z K el que se encuentre a la temperatura negativa le cederá energía al que se encuentre a la temperatura positiva.

Como hemos comentado, la determinación de capacidades caloríficas a temperaturas cercanas al 0 K es muy complicada, de modo que es común emplear una aproximación consistente en considerar que para temperaturas inferiores a una cierta T_{INF} – que se encuentra por debajo de los 10 K – la entropía viene dada por $(C_P)_{T_{INF}}/3$, donde $(C_P)_{T_{INF}}$ es la capacidad calorífica del cristal a la temperatura T_{INF} . C_p se calcula mediante la expresión (14 – 3) y suponiendo que $C_V = C_p$.

El primer término del segundo miembro se puede escribir

$$\int_0^{T'} \frac{C_P}{T} dT = \frac{(C_P)_{T_{INF}}}{3} + \int_{T_{INF}}^{T'} \frac{C_P}{T} dT \quad (14 - 4)$$

La última integral se obtiene fácilmente representando gráficamente los valores de C_P en función de la temperatura y calculando el área bajo la curva entre las temperaturas correspondientes.

En Termodinámica, los valores de las propiedades se tabulan en las llamadas condiciones estándar. Estas condiciones son 1 bar de presión, 25 °C, la estructura cristalina más estable en el caso de sólidos y bajo comportamiento ideal si son gases. Por ello, cuando se evalúa la entropía de una sustancia gaseosa a 25 °C y 1 bar debe efectuarse una corrección debido a que muchos gases, en esas condiciones se desvían del comportamiento ideal. Para ello se utiliza la ecuación (12 – 47) dada en la Sección 12 – 13.

$$S_{1bar}^0 - S_{1bar} = \int_{P^*}^{1bar} \left(\left(\frac{\partial V^M}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right) dP \quad (12 - 47)$$

la que se resuelve por los métodos ya comentados.

En la Tabla de la Figura 14 – 4 se dan los valores de la entropía del cloruro de hidrógeno gaseoso a 25 °C y 1 atm sobre la base de medidas calorimétricas.

Con posterioridad se determinó la entropía del cloruro de hidrógeno en condiciones estándar (25 °C, 1 bar y comportamiento ideal) por mediciones espectroscópicas encontrándose un valor de $44,66 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Intervalo de temperaturas (K)	Método de determinación	Entropía ($\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
0 – 16	extrapolación	0,30
111 –98,36	gráfico	7,06
98,36 (Transición cristalina)	calorimétrico $\Delta H_p = 284,3 \text{ cal/mol}$	2,89
98,311 –158,91	gráfico	5,05
158,91 (Fusión)	calorimétrico $\Delta H_f = 476,0 \text{ cal/mol}$	3,00
158,91 – 188,07	gráfico	2,36
188,07 (vaporización)	calorimétrico $\Delta H_v = 3860 \text{ cal/mol}$	20,52
188,07 – 298,16	gráfico	3,36
	Corrección por gas imperfecto	0,10
Entropía del HCl a 298,16 K y 1 bar		44,64

Figura 14 – 4. Entropía del HCl (g) a 25 °C y 1 atm. Giauque & Wiebe. J. Am. Chem. Soc. **51**. 101 (1928)

Aplicando el método utilizado para el HCl con otras sustancias y comparando los valores obtenidos con los que se obtienen por medidas espectroscópicas, se encuentra una concordancia casi perfecta. Esto nos permite no sólo afirmar como válida la suposición de Nernst de que todos los cristales perfectos de las sustancias puras tienen la misma entropía en el cero absoluto sino, además, que esa entropía es cero.

14 – 3. Enunciado de inaccesibilidad del Tercer Principio

En la sección anterior hemos mencionado que una de las formas de alcanzar temperaturas próximas al cero absoluto es la de provocar compresiones isotérmicas seguidas de expansiones adiabáticas que lleven al sistema que se enfría desde una presión p_A a un presión p_B y la regresen a p_A . Si suponemos que tanto las compresiones como las expansiones son reversibles y las representamos en un diagrama entrópico como el de la Figura 14 – 5 encontraremos un proceso constituido por una serie finita de escalones entre las dos isobaras que finaliza cuando las dos isobaras confluyen en un mismo punto. Utilizamos este método pues es el que daría una eficiencia máxima.

En los diagramas entrópicos de las sustancias los puntos de confluencia de las isobaras están prácticamente sobre el cero absoluto – lo que indica que en el cero absoluto, o en sus proximidades la entropía es independiente de la presión.

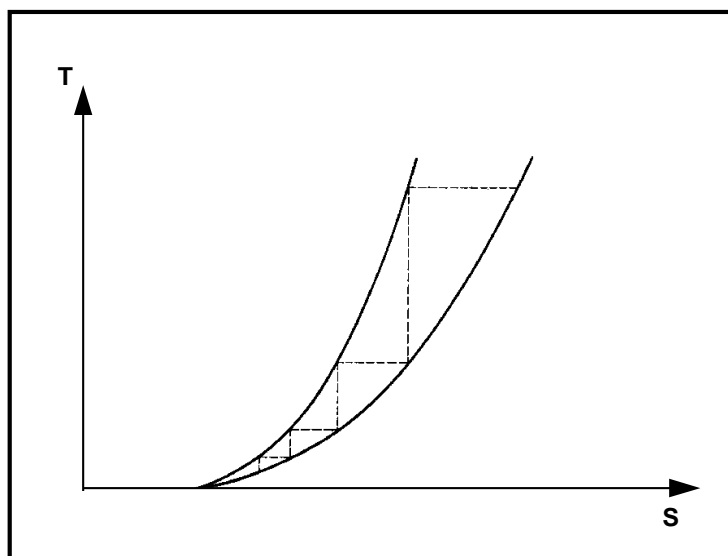


Figura 14 – 5. Inaccesibilidad al cero absoluto si se cumple el Tercer Principio de la Termodinámica.

Como cuando la temperatura se hace cero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=0} = 0$$

resulta imposible alcanzar el cero absoluto por una serie finita de compresiones isotérmicas y expansiones adiabáticas reversibles.

Como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (12 - 44)$$

resulta que en el cero absoluto

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

Es decir, la velocidad de dilatación de una sustancia con la temperatura debe ser cero en el cero absoluto. Esto está plenamente de acuerdo con las observaciones experimentales de los valores de $(\partial V/\partial T)_P$ para un gran número de sólidos — por ejemplo, oro, plata, cloruro de sodio, aluminio, cobre, dióxido de silicio, fluoruro de calcio, etc. — que tienden a cero cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto.

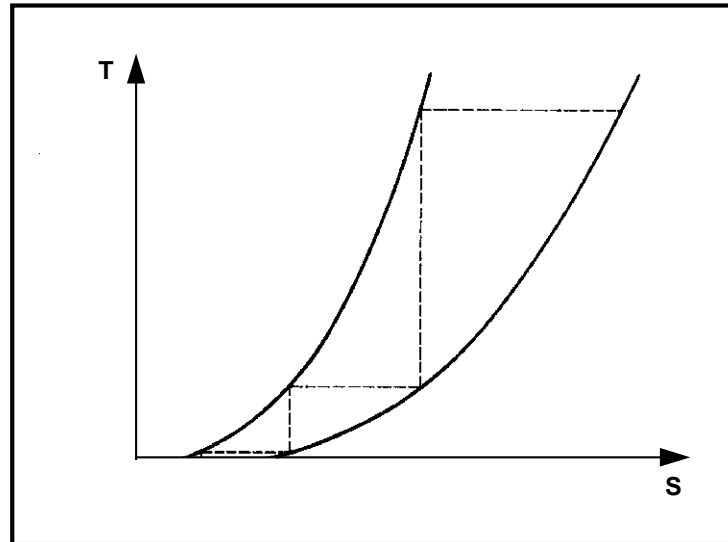


Figura 14 – 6. Accesibilidad del cero absoluto si no se cumple el Tercer Principio de la Termodinámica.

Si el punto de confluencia de las isobaras no estuviera en el 0 K, el diagrama entrópico adoptaría la forma que indica la Figura 14 – 6 permitiendo que el sistema alcance el cero absoluto por una sucesión finita de compresiones isotérmicas y expansiones adiabáticas.

En virtud de estas consideraciones, Fowler y Guggenheim¹⁵⁵ enunciaron el Tercer Principio de la Termodinámica como principio de impotencia

Es imposible, por idealizado que sea, cualquier procedimiento que pueda llevar a un sistema a un estado estable en el cero absoluto mediante un número finito de transformaciones.

La imposibilidad de tener un sistema estable en el cero absoluto le da al enunciado anterior el carácter de *principio* y no de ley, tal como hemos comentado al enunciar el Primer y el Segundo Principio.

Por resaltar, una imposibilidad, al enunciado de Fowler y Guggenheim se lo considera la “versión débil” del Tercer Principio, mientras que, por efectuar una afirmación (aunque imposible de corroborar experimentalmente) el enunciado de Nernst–Plack se suele llamar “versión fuerte” de este principio.

¹⁵⁵ Fowler, R. H. - Guggenheim, E. A. *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1940, p. 224.

Referencias Bibliográficas:

Abriata, J.P. – Laughlin, D.E., (2004): “The Third Law of Thermodynamics and low temperature phase stability,” *Progress in Materials Science* 49, 367–387,

Aston, J. G. "The Third Law of Thermodynamics and Statistical Mechanics". En Taylor, H. S – Glasstone S. (Editores) *A Treatise on Physical Chemistry*. Vol I, 3th Edition, D. Van Nostrand Co, New York. 1948.

Buchdahl, H., (1966): *The Concepts of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge MA.

Denbigh K., (1981): *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4a. edición, Capítulo 13, Cambridge University Press. Cambridge MA.

Goldstein, M. – Inge F., (1993):*The Refrigerator and the Universe*, Harvard Univ. Press, New York, Capítulo 14.

Lewis, G. N. – Randall, M., (1961): *Thermodynamics* (rev. por K.S. Pitzer y L. Brewer), McGraw – Hill, New York.

Wilks, J., (1961): *The Third Law of Thermodynamics*, Oxford University Press, London.

Cuestionario

- 14 – 1** ¿Qué establece el Enunciado de Nernst–Planck?
- 14 – 2** Explique por qué el Enunciado de Nernst se refiere a cristales perfectos de sustancias puras.
- 14 – 3** Suponiendo que la entropía en el cero absoluto de un cristal perfecto de NO_2 es cero ¿Mediante qué expresión podría calcularse la entropía del $\text{NO}_2(g)$ en condiciones estándar? El $\text{NO}_2(s)$ tiene una única estructura cristalina.
- 14 – 4** ¿Mediante qué expresión se estima la entropía de las sustancias puras por debajo de los 10 K?
- 14 – 5** ¿Qué valor toma el coeficiente de dilatación isobárico para el cloruro de sodio en las proximidades del 0 K?
- 14 – 6** ¿Cómo enunciaron Fowler y Guggenheim el Tercer Principio de la Termodinámica?

No hay problema lo suficientemente sencillo como para que no lleve a un resultado erróneo.

Ejercicios y problemas

14 – 1 En un cristal molecular, las moléculas se pueden orientar de tres maneras diferentes. Calcular la entropía de esa sustancia en el cero absoluto suponiendo que las orientaciones moleculares en sus cristales son perfectamente aleatorias.

14 – 2 A temperaturas inferiores a la mitad de la temperatura de Debye, la función de trabajo de una sustancia simple sólida viene dada, con buena aproximación, por

$$A_{V,T,N} = E^0 - \frac{Nk_B\pi^4 T}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

donde E^0 es la energía de enlace a 0 K

Encuentre la expresión que da la entropía en función de la temperatura a volumen constante en esas condiciones.

14 – 3 En 1948, Walter Kauzmann publicó “The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low temperaturas”; (Chemical Reviews 43 (2), 1948) en donde demostró que es posible obtener un líquido sobreenfriado con una entropía menor que la que corresponde a la misma masa en estado cristalino. Esto se conoce como “paradoja de Kauzmann” ya que un líquido cuyas partículas últimas están desordenadas debería tener una entropía mayor que si esas partículas están ordenadas en un cristal. Extendiendo esta conclusión al caso en que el líquido sobreenfriado se encuentre en el cero absoluto, se estaría violando el enunciado de Nernst–Planck. Sobre la base de lo explicado en las Secciones 14 – 2 y 14 – 3, exponga un argumento que muestre que la paradoja de Kauzmann no viola el Tercer Principio.

14 – 4 Al calcular la entropía de un cristal conteniendo 0,5 moles de moléculas idénticas se encontró un valor de 4,567 J/K a 0 K ¿Cuántas orientaciones tiene cada molécula en ese cristal?

14 – 5 Demuestre que el límite $T \rightarrow 0$, el coeficiente de dilatación térmica a presión constante de un cristal perfecto de una sustancia pura tiende a cero.

14 – 6 Demuestre que el límite $T \rightarrow 0$, la capacidad calorífica a presión constante de un cristal perfecto de una sustancia pura es igual a su capacidad calorífica a volumen constante e igual a cero.

14 – 7 Demuestre que el límite $T \rightarrow 0$, el coeficiente de compresibilidad isotérmica de un cristal perfecto de una sustancia pura tiende a cero

XV. Termodinámica de sistemas abiertos

15 – 1. Propiedades termodinámicas y sistemas abiertos

Hasta ahora hemos considerado las distintas propiedades termodinámicas y su variación en sistemas cerrados o térmicamente aislados. En estos sistemas, la variación de cualquier propiedad termodinámica se debe a los cambios de estado del sistema y no a la variación de su masa. Sin embargo, cuando se trata de estudiar las propiedades de sistemas homogéneos formados por varios constituyentes — como pueden ser las soluciones líquidas o gaseosas, o sistemas heterogéneos donde las distintas fases pueden ser distintos modos de agregación de una misma sustancia, soluciones en equilibrio con algún soluto sin disolver, etc. — se hace necesario considerar sistemas abiertos para analizar como influye el agregado o la extracción de algún constituyente sobre el valor de las propiedades termodinámicas.

Siendo las propiedades termodinámicas magnitudes extensivas sus valores, aún cuando la presión y la temperatura permanezcan constantes depende de la masa del sistema y de su composición.

15 – 2. Propiedades parciales molares

El concepto de propiedades parciales molares fue desarrollado por Gilbert Newton Lewis en 1907 y tiene una enorme importancia en el estudio de la Termodinámica de sistemas abiertos.

Los sistemas termodinámicos se caracterizan por sus variables de estado y, en función de ellas se definen las coordenadas termodinámicas. En particular, interesa considerar las coordenadas termodinámicas extensivas de sistemas homogéneos. Si elegimos como variables de estado la presión, la temperatura y la composición, el valor de cualquier coordenada termodinámica extensiva ξ queda unívocamente determinado por una expresión del tipo

$$\xi = f(p, T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots) \quad (15 - 1)$$

donde $n_A, n_B, \dots, n_I, \dots$ son los números de moles de los respectivos constituyentes A, B, ... I, ... del sistema.

La expresión más general para un cambio infinitesimal en las variables de estado del sistema que provoca un cambio infinitesimal en el valor de la propiedad ξ será

$$d\xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dp + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dT + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B, \dots, n_I, \dots} dn_A + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, \dots, n_I, \dots} dn_B + \dots + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_I} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots} dn_I + \dots$$

La derivada parcial $(\partial \xi / \partial n_i)_{p, T, n_A, \dots}$ se llama propiedad parcial molar del componente i y la representaremos escribiendo una barra sobre el símbolo de la propiedad considerada. De modo que las propiedades molares de los componentes A, B, ..., I, ..., en un mezcla se expresan

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_A &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B, \dots, n_I, \dots} \\ \bar{\xi}_B &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, \dots, n_I, \dots} \end{aligned} \quad (15-3)$$

y

$$\bar{\xi}_i = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots}$$

Sobre esta base, la ecuación (15-2) toma la forma

$$\begin{aligned} d\xi &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right) dp_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) dT_{p, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \dots + \bar{\xi}_I dn_I + \dots \\ &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right) dp_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) dT_{p, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \sum \bar{\xi}_i dn_i \end{aligned} \quad (15-4)$$

En muchos procesos termodinámicos, — especialmente en las reacciones químicas — tanto la presión como la temperatura del estado final coinciden con los respectivos valores del estado inicial, de modo que esos cambios pueden considerarse como efectuados a presión y temperatura constantes.

Para una transformación isobárica e isotérmica, $dp = dT = 0$ y

$$d\xi_{P,T} = \bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \cdots + \bar{\xi}_I dn_I + \cdots = \sum \bar{\xi}_I dn_I \quad (15-5)$$

Para un sistema de composición definida, formado por n_A moles del componente A, n_B moles del componente B, ... , n_I moles del componente I, ... , la integración de la (15-5) nos lleva a

$$\xi_{P,T,N} = n_A \bar{\xi}_A + n_B \bar{\xi}_B + \cdots + n_I \bar{\xi}_I + \cdots = \sum n_I \bar{\xi}_I \quad (15-6)$$

en la que el subíndice N indica que la composición es constante.

Supongamos ahora que en ese sistema, en el cual la coordenada termodinámica extensiva ξ está dada por la expresión (15-6), se produce una variación infinitesimal de la composición manteniéndose constantes la presión y la temperatura. Obviamente, el valor de la coordenada ξ del sistema sufrirá una variación $d\xi$. Ese cambio infinitesimal se obtiene por diferenciación de la (15-6) y

$$\begin{aligned} d\xi_{P,T} &= (n_A d\bar{\xi}_A + \bar{\xi}_A dn_A) + (n_B d\bar{\xi}_B + \bar{\xi}_B dn_B) + \cdots + (n_I d\bar{\xi}_I + \bar{\xi}_I dn_I) + \cdots \\ &= (n_A d\bar{\xi}_A + n_B d\bar{\xi}_B + \cdots + n_I d\bar{\xi}_I + \cdots) + (\bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \cdots + \bar{\xi}_I dn_I + \cdots) \\ &= \sum n_I d\bar{\xi}_I + \sum \bar{\xi}_I dn_I \end{aligned} \quad (15-7)$$

Esta es una expresión general, que da la dependencia de una propiedad termodinámica del sistema con la composición y que es válida tanto para sistemas de composición variable como para sistemas de composición constante que evolucionan a presión y temperaturas constantes. Resulta obvio, de la comparación con la (15-5), que para un sistema de composición constante que evoluciona a presión y la temperatura constantes

$$n_A d\bar{\xi}_A + n_B d\bar{\xi}_B + \cdots + n_I d\bar{\xi}_I + \cdots = \sum n_I d\bar{\xi}_I = 0$$

15 – 3. Significado físico de la propiedad parcial molar

Supongamos que la propiedad termodinámica extensiva ξ de los párrafos anteriores es la entalpía. De la definición (15-3) resulta que la entalpía parcial molar de un componente i en una mezcla (homogénea o heterogénea) es el incremento en el valor total de la entalpía del sistema resultante de la adición — a temperatura y presión constantes — de un mol de ese componente a una cantidad tan grande del sistema que su composición se pueda considerar virtualmente invariable.

Otra manera de interpretar el significado físico de una propiedad parcial molar surge de la expresión (15-6). En efecto, de esta expresión se deduce que la propiedad parcial molar ξ de cualquier constituyente en una mezcla es la contribución que por mol hace dicho constituyente a la propiedad total del sistema a presión y temperatura constante.

Resulta evidente que la suma de las propiedades parciales de todos los constituyentes en una mezcla es igual al valor de la propiedad del sistema. Pero esto no nos debe llevar a afirmar que el valor de la propiedad parcial molar es igual al valor de la propiedad para un mol de ese componente al estado puro. Más adelante veremos que esto sólo es cierto en el caso de algunas soluciones que llamaremos ideales y que en las soluciones reales el valor de la propiedad parcial molar es diferente del valor que adquiere esa propiedad cuando se tiene un mol de ese componente en estado puro. Como ejemplo mencionaremos que al mezclar medio litro de agua con medio litro de alcohol etílico, en forma isotérmica e isobárica, no se obtiene un litro de solución acuosa de alcohol sino un volumen ligeramente menor. Esto significa que el volumen molar de alcohol puro es diferente al volumen parcial molar del alcohol en la solución, aún a la misma presión y temperatura. Lo mismo ocurre con el volumen molar del agua.

Debemos notar que, al igual que las demás propiedades de la materia que están referidas a la unidad de masa — como el volumen específico, el calor específico, la superficie específica, etc., — las propiedades parciales molares son propiedades específicas¹⁵⁶ y, por lo tanto, no son coordenadas extensivas sino que se asimilan a las coordenadas intensivas.

15 – 4. La energía libre parcial molar. El potencial químico

La energía libre molar de un componente en una mezcla fue llamada por J.W. Gibbs potencial químico molar o, en forma abreviada, potencial químico. Por una cuestión de tradición el potencial químico de un componente en una mezcla se representa con la letra griega μ . De modo que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots} = \mu_i \quad (15 - 8)$$

y para el potencial químico la expresión general (15 – 4) toma la forma

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right) dp_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT_{p, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \sum \mu_i dn_i \quad (15 - 9)$$

Como hemos visto en el capítulo XIII, para un sistema de composición definida

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (13 - 20)$$

y

¹⁵⁶ Si bien la acepción más general de *mol* es la del Número de Avogadro de partículas, se la suele asimilar también a la *masa* de esa cantidad de partículas.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (13-19)$$

de donde

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (15-10)$$

Expresión deducida independientemente por J.W. Gibbs en 1875 y Pierre Duhem en 1886 y que por ello se conoce como ecuación de Gibbs – Duhem. La principal utilidad de esta ecuación reside en su aplicación a equilibrios entre fases, particularmente líquido – vapor y es empleada para los cálculos en los procesos industriales de destilación.

Para un sistema de composición definida en una transformación a presión y temperatura constantes, la ecuación de Gibbs – Duhem toma la forma sencilla

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (15-11)$$

15 – 5. Equilibrio en sistemas heterogéneos

La condición general de equilibrio para un sistema cerrado está dada por

$$dG_{P,T} = 0$$

si el sistema está constituido por dos o más fases, la condición de que el sistema sea cerrado no excluye la posibilidad de intercambio de materia entre las distintas fases.

Consideremos el caso más sencillo en el cual se encuentran en equilibrio las fases líquida y vapor de una sustancia pura. Sea μ_L el potencial químico de la fase líquida y μ_V el potencial químico de la fase vapor. Supongamos que el sistema se encuentra en equilibrio a una temperatura T y a una presión p en un cilindro provisto de un émbolo de masa despreciable. Supongamos que se levanta el émbolo para provocar una disminución de la presión en el interior del sistema. Se observa experimentalmente que una parte del líquido se vaporiza lo que provoca un aumento de la presión del vapor. Consideremos el caso en que para alcanzar la presión original hubo una transferencia de 1 mol de líquido a la fase vapor. Alcanzado el nuevo equilibrio, para esta transformación finita

$$\Delta G_{P,T} = 0$$

pero para alcanzar este equilibrio, la fase vapor incrementó su potencial químico en μ_V y el líquido disminuyó su potencial químico en μ_L . De aquí deducimos que la variación de energía libre es

$$\Delta G_{P,T} = \mu_V - \mu_L = 0$$

luego

$$\mu_V = \mu_L \quad (15 - 12)$$

Esto implica que

En un sistema en equilibrio los potenciales químicos de un componente en distintas fases tiene el mismo valor.

Ejemplo 15.1

A 319,4 K y 1 atm, las entropías molares del sulfuro del carbono líquido y vapor son, respectivamente, 156,1 y 239,8 J/K mol. El calor molar de vaporización en esas condiciones es 26,74 kJ/K mol. Demuestre que el sistema está en equilibrio. Sabiendo que, en esas condiciones, el calor molar de formación del sulfuro de carbono líquido es 89,96 kJ/K mol, calcule el potencial químico de esta sustancia en ambas fases.

Solución:

La condición general de equilibrio a presión y temperatura constante es $\Delta G = 0$. A partir de la ecuación (13 - 30)

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = 26,74 - 319,4 \times (239,8 - 156,1) \times 10^{-3} \\ &= 0 \end{aligned}$$

Por lo tanto, el sistema está en equilibrio.

El potencial químico del sulfuro de carbono líquido en estas condiciones viene dado por

$$\begin{aligned} \mu_{liq.} &= \bar{H}_{liq.} - T\bar{S}_{liq.} \\ &= 89,96 - 319,4 \times 156,1 \times 10^{-3} = 40,10 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Dado que el sistema está en equilibrio, el potencial químico del sulfuro de carbono vapor tiene el mismo valor.

15 - 6. Relación entre el potencial químico de un componente en una mezcla y la temperatura

Dada la definición de potencial químico

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_A,n_B,\dots} = \mu_i \quad (15-8)$$

la variación del potencial químico de un constituyente en un sistema con la temperatura se obtiene derivando esta ecuación respecto de la temperatura

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N} \quad (15-13)$$

y como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (13-19)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_A,n_B,\dots} \quad (15-14)$$

Pero, de acuerdo con la definición general (15-3), el segundo miembro de esta ecuación es la entropía molar parcial del componente i con signo negativo. De modo que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N} = -\bar{S}_i \quad (15-15)$$

Es decir, el incremento del potencial químico de un componente con la temperatura viene medido por la disminución de su entropía parcial molar.

Es fácilmente demostrable que

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (15-16)$$

de modo que introduciendo la (15-15) en la (15-16) y reordenando

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{P,N} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (15-17)$$

que es una de las formas de la ecuación de Gibbs – Helmholtz. Esta ecuación da la variación del potencial químico con la temperatura a presión y composición constantes de un constituyente en una solución.

15 – 7. Variación del potencial químico de un componente en una mezcla con la presión

De manera similar a la demostración de la variación del potencial químico con la temperatura se puede demostrar que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \bar{V}_i \quad (15-18)$$

La velocidad de variación del potencial químico con la presión de un componente determinado de un sistema, a temperatura constante, es igual al volumen parcial del dicho componente.

Ejemplo 15.2

Se tiene una mezcla de 0,5 moles de He y 0,5 moles de Ar a ejerciendo una presión total de 0,8 atm a una temperatura de 613,15 K. Se comprime la mezcla de manera isotérmica hasta alcanzar una presión de 2,5 atm. Calcular la variación del potencial químico de cada gas (expresadas en $J.mol^{-1}$) suponiendo que la mezcla gaseosa es ideal.

Solución:

La dependencia del potencial químico de un componente en una mezcla viene dada por la ecuación (15 – 18)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \bar{V}_i$$

Por lo tanto, para cada componente

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,N} dp$$

Como la mezcla gaseosa es ideal,

$$V = n_i \frac{RT}{p}$$

y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,N} = \frac{RT}{p}$$

Por lo tanto

$$d\mu_i = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

Integrando a temperatura constante para cada gas

$$\begin{aligned}\Delta\mu_i &= RT \ln \frac{p_f}{p_i} \\ &= 8,314 \times 613,15 \times \ln \frac{2,5}{0,8} = 5808,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Ejemplo 15.3

Los cálculos muestran que el valor de la energía libre molar del vapor de agua a 25 °C y 1 bar es $-228,57 \text{ kJ/mol}$. En las mismas condiciones, la energía libre molar del agua líquida es $-237,14 \text{ kJ/mol}$. ¿Puede haber equilibrio entre ambas fases en esas condiciones? En caso de que las fases no se encuentren en equilibrio ¿Cuál debe ser la presión de vapor del agua a 25 °C? Considere comportamiento ideal del vapor de agua en el equilibrio.

Solución

Dado que la condición de equilibrio es que la energía libre molar en ambas fases tenga el mismo valor, la diferencia entre los valores demuestra que las fases no pueden coexistir en equilibrio.

Para que el vapor esté en equilibrio con el líquido la presión debe tener un cierto valor p_V que haga que la energía libre molar del vapor sea $-237,14 \text{ kJ/mol}$.

Siendo

$$dG^M = V^M dp - S^M dT$$

a temperatura constante es

$$dG^M = V^M dp$$

y como el vapor se comporta idealmente

$$V^M = \frac{RT}{p}$$

Por lo que

$$dG^M = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

Integrando

$$\Delta G^M = RT \ln \frac{P}{p_v}$$

Para que la energía libre molar del vapor de agua se haga igual a la del líquido, ΔG^M debe variar en $-237,14 - (-228,57) \text{ kJ/mol}$, es decir

$$\Delta G^M = -8,57 \text{ kJ/mol}$$

Por lo que, expresando la presión en pascales y ΔG^M en J/mol

$$RT \ln 10^5 - RT \ln p_v = 8570$$

y

$$\begin{aligned} -\ln p_v &= \frac{8570}{RT} - \ln 10^5 = \frac{8570}{8,314 \times 298,15} - 11,5129 \\ &= -8,05563 \end{aligned}$$

de donde

$$P_v = 3151,5 \text{ Pa} \equiv 23,6 \text{ torr}$$

15 – 8. Volumen de control

En los sistemas cerrados la masa permanece constante. Por ello estos son llamados, a veces, *sistemas de masa de control*, ya que no hay transferencia de materia a través de las fronteras. Un ejemplo de tal tipo de sistemas lo constituye un recipiente herméticamente cerrado, aunque la superficie limitante no necesita ser rígida como ocurre en un globo de goma; o puede ser un cilindro cuyo volumen cambia por compresión o expansión.

En cambio, los sistemas abiertos, permiten el intercambio de materia con el entorno. En la mayoría de los casos se torna imposible seguir las transformaciones que sufre una masa dada de control en un sistema abierto. Por lo tanto, se requiere una forma diferente de encarar el estudio de las variables termodinámicas extensivas — especialmente la entalpía, la entropía y la energía libre — a fin de poder tener en cuenta las cantidades de energía transportadas a través de las diversas partes de la frontera del sistema por las masas que el mismo intercambia con el entorno, así como el calor y el trabajo asociados a esos intercambios.

La transferencia de materiales desde o hacia el medio exterior genera un proceso de flujo de materia. Para analizar los procesos de flujo de materia se elige una región espacial denominada *volumen de control*. La superficie límite que encierra dicho volumen de control puede ser una barrera física real o una envoltura imaginaria. Dicha superficie se llama *superficie de control*.

El volumen de control debe tener forma y tamaño constantes y su posición respecto del observador debe ser también constante. Un volumen de control puede ser un tubo abierto en sus extremos, a través del cual circula un fluido; o puede ser un reactor químico continuo donde ingresan continuamente los reactivos que se transforman en el reactor y del que salen continuamente los productos de la reacción.

El flujo de materia a través de la superficie de control puede ocurrir en régimen estacionario o no estacionario. En ambos casos se cumplen leyes de transporte de materia similares a las del flujo de calor que se han desarrollado en el Capítulo IV. Pero para el análisis por volumen de control se requiere que el flujo sea estacionario.

En el flujo estacionario a través del volumen de control se cumplen dos condiciones:

La cantidad de materia que por unidad de tiempo atraviesa perpendicularmente la unidad de área de superficie de control en cualquier sección de la misma es constante.

La masa total en el volumen de control se mantiene constante con el transcurso del tiempo.

Las condiciones mencionadas implican que, en un proceso de flujo estacionario, las velocidades de flujo y las coordenadas termodinámicas de los materiales que circulan — tales como temperatura, presión, composición densidad y velocidad de transporte — permanecen constantes a lo largo del tiempo en cualquier punto del volumen del control incluyendo los lugares de entrada y salida de materiales. Estas magnitudes pueden variar (y de hecho ocurre casi siempre así) de un punto a otro del volumen de control, pero en cualquier lugar determinado no varían.

Debido a las condiciones impuestas al flujo en el volumen de control, no hay acumulación ni vaciamiento de la masa o de la energía en su interior, lo que facilita su estudio termodinámico así como el balance de energía o de materia. Estos balances adquieren la forma sencilla

$$\textit{Entrada} = \textit{Salida}$$

A diferencia de los sistemas cerrados, en los que generalmente no se toma en cuenta la energía del sistema en el campo gravitatorio, cuando se analiza un volumen de control deben analizarse las variaciones de energía potencial ya que, en muchos casos, la entrada y la salida de materiales se encuentran a distintos niveles. Además, como las velocidades de entrada y de salida de los materiales pueden ser diferentes, al efectuar un balance de energía también debe tomarse en cuenta la variación de la energía cinética de los materiales.

Cuando en un volumen de control se toman en cuenta la energía interna de la masa (constante) en él encerrada y las energías cinética y potencial de todos los materiales, —los de entrada, salida y los encerrados por la superficie de control — se puede aplicar el principio de la conservación de la energía de la misma manera en que se aplica a los sistemas cerrados o de masa de control.

15 – 9. El Primer Principio aplicado a sistemas abiertos

Sean Q y W el calor y el trabajo que el volumen de control intercambia con su entorno en un intervalo de tiempo $\Delta\tau$. En ese intervalo, el volumen de control experimentará una variación de energía interna $E_2 - E_1$ y una variación en su energía mecánica total W' . Dividiendo Q , W y $E_2 - E_1$ por $\Delta\tau$ y haciendo

$$\frac{Q}{\Delta\tau} = \dot{Q};$$

$$\frac{W}{\Delta\tau} = \dot{W};$$

$$\frac{E_2 - E_1}{\Delta\tau} = \dot{E}_2 - \dot{E}_1$$

y

$$\frac{W'}{\Delta\tau} = \dot{W}'$$

resulta

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{E}_2 - \dot{E}_1 + \dot{W}'$$

La variación de la energía mecánica total en ese intervalo $\Delta\tau$ será igual a la diferencia entre la suma de las energías cinética y potencial que sale del volumen de control y la suma de las energías cinética y potencial que entran al volumen de control y el trabajo neto interno debido a las diferencias de presiones entre los puntos de entrada y de salida

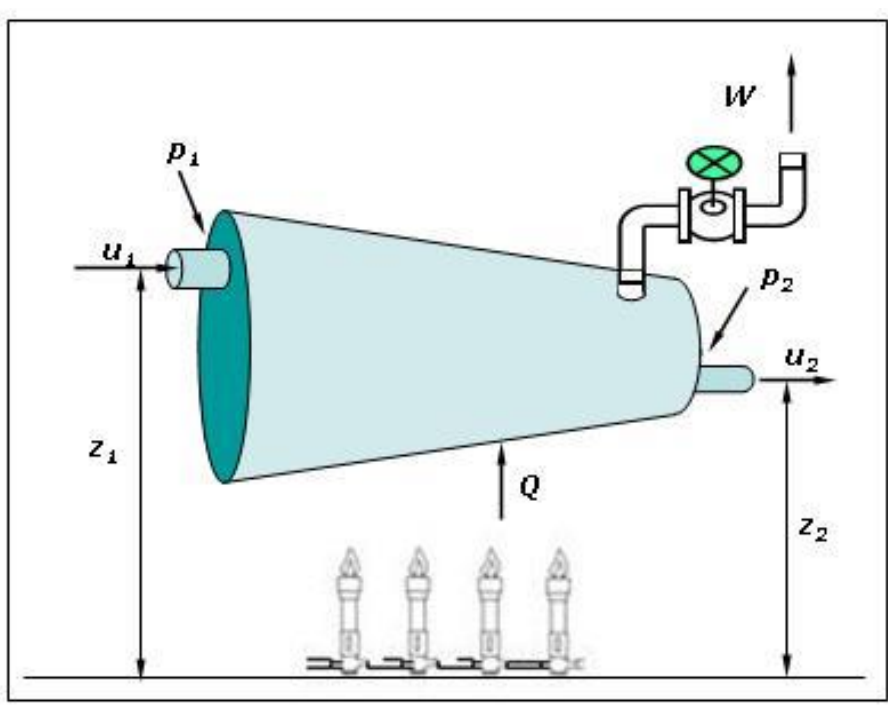


Figura 15 – 1. Esquema de interacciones energéticas en un volumen de control

Supóngase que por el volumen de control circula un fluido homogéneo que no experimenta interacciones eléctricas, magnéticas o superficiales. Sean: m la masa que ingresa al (o que egresa del) volumen de control en un intervalo dado de tiempo, u_1 , p_1 y z_1 la velocidad en la dirección del flujo, presión y altura en la zona de ingreso, y u_2 , p_2 y z_2 la velocidad, presión y altura en la zona de egreso Figura (15 – 1). El trabajo de las fuerzas de presión, vendrá dado por $p_2V_2 - p_1V_1$, donde V_1 y V_2 son los volúmenes de esa masa a la entrada y la salida del volumen de control.

La variación de energía mecánica total en el interior del volumen de control durante el intervalo $\Delta\tau$ será

$$W' = p_2V_2 - p_1V_1 + \left(\frac{1}{2}mu_2^2 + mgz_2\right) - \left(\frac{1}{2}mu_1^2 + mgz_1\right)$$

Por lo tanto, haciendo $m/\Delta\tau = \dot{m}$

$$\dot{W}' = p_2\dot{V}_2 - p_1\dot{V}_1 + \dot{m} \left[\left(\frac{1}{2}u_2^2 + gz_2\right) - \left(\frac{1}{2}u_1^2 + gz_1\right) \right]$$

y

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{E}_2 - \dot{E}_1 + p_2\dot{V}_2 - p_1\dot{V}_1 + \dot{m} \left[\left(\frac{1}{2}u_2^2 + gz_2\right) - \left(\frac{1}{2}u_1^2 + gz_1\right) \right]$$

Pero

$$\dot{E}_2 + p_2\dot{V}_2 = \dot{H}_2 \quad \text{y} \quad \dot{E}_1 + p_1\dot{V}_1 = \dot{H}_1$$

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{H}_2 - \dot{H}_1 + \dot{m} \left[\left(\frac{1}{2}u_2^2 + gz_2\right) - \left(\frac{1}{2}u_1^2 + gz_1\right) \right] \quad (15 - 19)$$

En particular, si el fluido es una sustancia pura, la 15 – 19 se puede expresar en función del número de moles que circulan por unidad de tiempo a través del volumen de control

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{n} \left[\Delta\dot{H}^M + M \left(\frac{1}{2}u_2^2 + gz_2\right) - M \left(\frac{1}{2}u_1^2 + gz_1\right) \right] \quad (15 - 20)$$

donde $\Delta\dot{H}^M$ es la velocidad de variación de la entalpía molar del fluido al atravesar el volumen de control.

15 – 10. Toberas y difusores

En muchos procesos de flujo estacionario se requiere aumentar o disminuir la velocidad de una corriente de flujo. Un dispositivo que aumente la velocidad (y, por consiguiente, la energía cinética) de un fluido a expensas de una caída de presión en la dirección del flujo recibe el nombre de *tobera*.

Un dispositivo que provoca un aumento de la presión de una corriente de flujo a expensas de una disminución de la velocidad se denomina *difusor*.

Toberas y difusores se suelen esquematizar según muestra la Figura 15 – 2. Nótese que cuando el flujo de materia es subsónico la forma de la tobera difiere de la correspondiente al flujo de materia supersónico. Para un difusor esto es exactamente al revés.

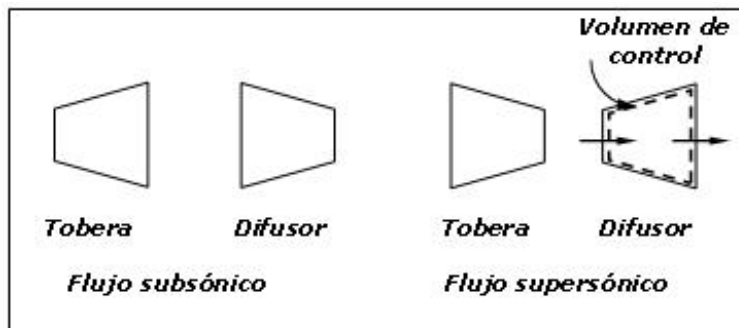


Figura 15 – 2. Esquemas de toberas y difusores

Se supone que el proceso de pasaje del fluido a través de la tobera es adiabático, lo que es razonable ya que el tiempo que emplea el fluido en pasar es tan corto que no alcanza a producirse intercambio de calor con el entorno.

Las toberas se usan para acelerar el movimiento del fluido, aumentando su velocidad a expensas de las energías de presión e interna. La disminución de la presión tiene como contrapartida una expansión. A pesar de las grandes velocidades que se alcanzan, las pérdidas de energía por rozamiento suelen despreciarse, porque en toberas bien construidas son mínimas, gracias a un cuidadoso diseño y acabado superficial interno.

El análisis de la tobera se basa en la ecuación (15 – 19).

Puesto que se trata de una evolución adiabática en la que no se realiza trabajo de ninguna naturaleza los términos del primer miembro de la (15 – 19) son nulos. Además, como el fluido circula a velocidades considerables, la variación de energía potencial es despreciable frente a la variación de energía cinética. En consecuencia

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 + \dot{m} \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} = 0 \quad (15 - 21)$$

Si el proceso no fuese estrictamente adiabático, el balance de energía sería

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 + \dot{m} \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} = \dot{Q} \quad (15 - 22)$$

La *eficiencia adiabática* (o *isentrópica*) de una tobera, η_{To} , se define por

$$\eta_{to} = \frac{u_r^2 / 2}{u_s^2 / 2} \quad (15 - 23)$$

El numerador de la (15 – 23) es la energía cinética verdadera del gas en la salida de la tobera y el denominador es la energía cinética que correspondería al gas en un flujo isentrópico desde el mismo estado inicial al estado final con la misma presión de salida. Las eficiencias de las toberas superan generalmente el valor 0,90 y en toberas convergentes de flujo subsónico suelen superar el valor 0,95.

15 – 11. Turbinas, bombas y compresores

Una turbina es dispositivo rotativo que convierte la energía de una corriente de fluido — generalmente agua, vapor de agua o gas — en energía mecánica. La pieza que caracteriza a una turbina es la rueda o rotor, que dispone de paletas o hélices alabeadas, cuchillas o cubos colocados alrededor de su circunferencia, de tal forma que el fluido en movimiento produce una fuerza tangencial que impulsa la rueda y la hace girar. Esta energía mecánica se transfiere a través de un eje para proporcionar el movimiento de una máquina, un compresor, un generador eléctrico o una hélice. En toda turbina hay otra pieza formada por álabes que está unida a la carcasa, el estator. Las turbinas se clasifican en turbinas hidráulicas o de agua, turbinas de vapor y turbinas de combustión.

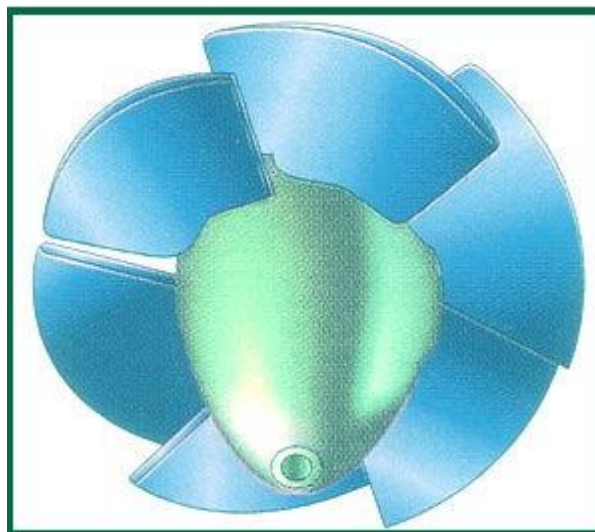


Figura 15 – 3. Esquema del rotor de una turbina Kaplan.

Las turbinas hidráulicas se utilizan para transformar la diferencia de energía potencial en los saltos de agua en energía eléctrica. Entre las que más se utilizan se encuentra la llamada *turbina Kaplan* diseñada originalmente por el ingeniero austríaco Víctor Kaplan. Esta es una turbina de hélice, que actúa de manera inversa a la hélice de un barco en la cual las palas pueden pivotar sobre su eje (Figura 15 – 3). Los distintos ángulos de las palas aumentan el rendimiento ajustando el ángulo al volumen de la caída de agua, lo que permite mantener constante el voltaje en la instalación hidro-

eléctrica a la cual la turbina está acoplada. 20 de este tipo de turbinas, cada una con una potencia máxima de 160 MW están instaladas en la represa de Yaciretá (Figura 15 – 4). Para saltos de agua grandes y caudales pequeños se instalan las llamadas turbinas Pelton y para saltos de agua más reducidos y caudales grandes se utilizan las turbinas Francis.



Figura 15 – 3. Imagen de una de las turbinas Kaplan, desarrolladas por IMPISA para la represa de Yaciretá.

La turbina de vapor es una máquina que transforma la energía asociada al flujo de vapor proveniente de una caldera en energía mecánica mediante un intercambio de cantidad de movimiento entre el fluido y un dispositivo en forma de rueda que hace girar un eje, llamado rotor. El rotor de toda turbina de vapor está formado por una o más filas de paletas alabeadas contra las cuales se dirigen chorros de vapor procedente de la caldera. Debido al empuje del vapor, las paletas originan un movimiento rotatorio arrastrando la rueda sobre la que están montadas. Cuando se emplea vapor a elevada presión, sobre la rueda se disponen muchas filas o coronas de paletas que son recorridas sucesivamente por el vapor para aprovechar mejor su energía (Figura 15 – 5). El escape del vapor se efectúa generalmente a través de un condensador, en el cual se produce la condensación por medio de circulación de agua fría. De esta manera, el enfriamiento y la condensación producen una disminución de la presión, con lo que se aprovecha mejor la disminución de la presión del fluido. Según el modo de utilizar el vapor, las turbinas de vapor son de dos tipos: turbinas de acción y turbinas de reacción. En las primeras, el vapor se expande completamente delante de las paletas en las bocas de admisión, por lo cual a su entrada en la rueda posee ya la energía cinética que intercambiará con el rotor. En las turbinas de reacción la energía mecánica se obtiene de la aceleración del vapor en expansión.

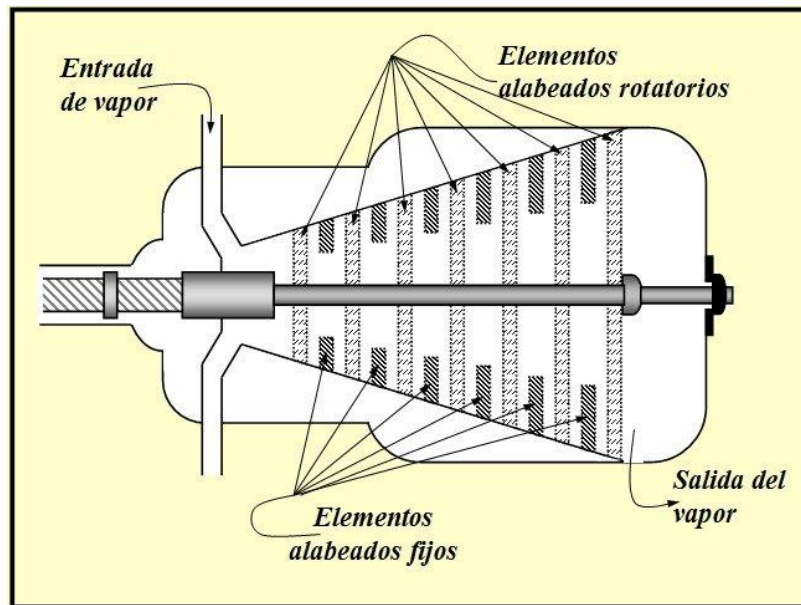


Figura 15 – 5. Esquema de una turbina de vapor.

Las *turbinas de gas* son turbinas cuyos productos de combustión actúan directamente sobre las paletas del rotor.

En las turbinas de gas, un turbocompresor aspira y comprime aire, enviándolo, a presión constante, a la cámara de combustión. Allí llega el combustible que, si es líquido, es enviado por una bomba, y si es gaseoso, es suministrado por un compresor especial. El aire es insuflado en exceso respecto a lo estrictamente necesario para la combustión, no solo para que la combustión sea completa sino para que ese exceso absorba parte del calor de combustión de manera de mantener la temperatura de los gases en el rotor de la turbina entre 600 y 700°C , límite máximo impuesto por la resistencia de los materiales. El calentamiento se efectúa a presión constante, por lo que el gas aumenta considerablemente su volumen y sale de la cámara de combustión por una o más toberas, adquiriendo una velocidad elevadísima, con la que atraviesa las paletas de la turbina, que son similares a las de vapor.

Una bomba es un dispositivo empleado para elevar, transferir o comprimir fluidos, especialmente líquidos. Dentro de la gran variedad de bombas, se suelen destacar las llamadas *bombas alternativas* formadas por un pistón que bascula dentro de un cilindro. Estas bombas están dotadas de válvulas que regulan el flujo del fluido hacia el cilindro o desde él. Hay bombas alternativas de acción simple, como las manuales que se usan para extraer el agua de la napa freática, en la cual el bombeo sólo se produce en un lado del pistón. En las llamadas de *doble acción* el bombeo se produce a ambos lados del pistón. Ejemplos de estas últimas son las bombas eléctricas o de vapor para la alimentación de calderas.

Otro tipo de bombas lo constituyen las llamadas *bombas centrífugas* o *rotativas* cuya característica es que poseen un rotor de paletas giratorio sumergido en un líquido. En ellas, el líquido ingresa cerca del eje del rotor y las paletas lo arrastran hacia la periferia a alta presión.

Las *bombas de chorro* utilizan una corriente relativamente pequeña de líquido o vapor, de gran velocidad, para ocasionar un flujo mayor en otro fluido. Cuando la corriente de alta velocidad pasa

a través del fluido, extrae parte del fluido de la bomba; a la vez que crea un vacío que absorbe líquido hacia la bomba. Las bombas de chorro se emplean a menudo para inyectar agua en calderas de vapor.

En todas estas bombas, el líquido no se descarga en forma continua sino en una serie de pulsos. Para evitar que aparezcan condiciones de resonancia en los conductos de salida que podrían dañar o destruir la instalación debe regularse cuidadosamente el caudal. En las bombas alternativas se colocan con frecuencia cámaras de aire en el conducto de salida para reducir la magnitud de estas pulsaciones y hacer que el flujo sea más uniforme.

La *eficiencia adiabática* (o *isentrópica*) de una bomba, η_B se define mediante la relación entre el trabajo isentrópico teórico, W_s , y el trabajo real, W_r , que efectúa el fluido en la bomba para el mismo estado inicial y la misma presión final.

$$\eta_B = \frac{W_s}{W_r} \quad (15 - 25)$$

Si el cambio de energía cinética es despreciable, la ecuación anterior se reduce a

$$\eta_B = \frac{h_{2s} - h_1}{h_{2a} - h_1} \quad (15 - 26)$$

Los *compresores* son dispositivos que permiten incrementar la presión con que fluye un material gaseoso disminuyendo considerablemente su volumen específico. El gas así comprimido posee una gran energía potencial y al provocarse la reducción de la presión exterior el gas se expande rápidamente suministrando la fuerza motriz para el funcionamiento de diversas máquinas tanto mecánicas como térmicas.

Se suele distinguir entre compresores alternativos y compresores rotatorios. Los primeros, también llamados *de desplazamiento*, se utilizan para generar altas presiones mediante un cilindro y pistón.

Los compresores rotativos (Figura 15 - 7) están compuestos por una rueda con paletas que gira en el interior de un recinto circular cerrado. El gas se introduce por el centro de la rueda y es acelerado por la fuerza centrífuga que produce el giro de las paletas.

La *eficiencia adiabática* (o *isentrópica*) de un compresor se define como el cociente del trabajo isentrópico W_s y el trabajo real W_r par el mismo estado inicial y la misma presión final.

$$\eta_C = \frac{W_s}{W_r}$$

que puede explicitarse

$$\eta_c = \frac{h_{2s} - h_1}{h_{2r} - h_1} + \Delta E_c \quad (15 - 27)$$

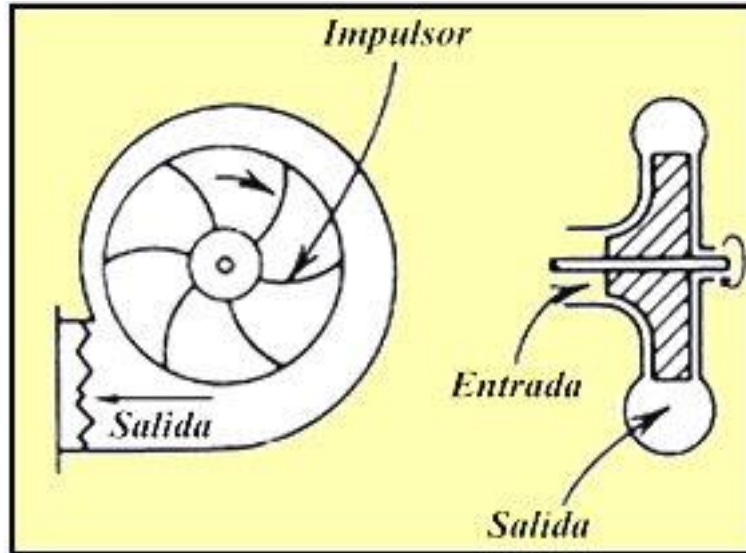


Figura 15 – 7. Esquema de un compresor rotatorio

En la ecuación (15 – 27), 1 y 2 representan los estados de entrada y salida respectivamente. En los compresores de gas, la eficiencia es muy fluctuante.

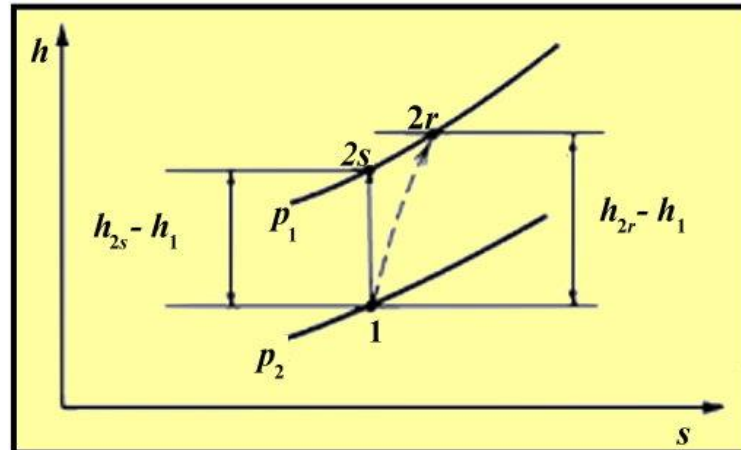


Figura 15 – 8. Diagrama entalpía – entropía de un compresor adiabático de gas

En la Figura 15 – 8 se representan las variaciones de entalpía específica en función de la entropía específica para un compresor de gas. El funcionamiento ideal está dado por la línea isentrópica 1 – 2s para la evolución del gas entre las presiones (constantes) p_1 y p_2 . El comportamiento adiabático real implica un aumento de entropía y está dado por la curva 1 – 2r. Obsérvese que h_{2r} es mayor que h_{2s} . Como a la salida del compresor el gas se expande, su velocidad final es mayor que la inicial, de modo que $\Delta E_c < 0$. Esto hace que la eficiencia sea menor que la unidad y que dependa de la diferencia de presiones.

Referencias bibliográficas:

Curzon, F. L., Ahlborn, B.: "Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output", *Am J Phys*, vol. 43, p. 22, (1975)

Fenn, J. B., (1982) : *Engines, Energy and Entropy*, W. H. Freeman & Co, San Francisco.

Glasstone, S., (1969) : *Termodinámica para Químicos*, 5ª Edición. Ed., Aguilar, Madrid.

Hougen, O. Watson, K. M. Ragatz, R. A., (1994) : *Principios de los procesos químicos*, Vol. II. *Termodinámica*, Ed. Reverté, Barcelona.

McCabe, W – Smith, J.C., (1968) : *Operaciones básicas de Ingeniería Química*, Ed. Reverté Barcelona.

Sherwin, K., (1995) : *Introducción a la Termodinámica*. Addison – Wesley– Longman, México 1995.

Wark, K. Jr., (1997) : *Termodinámica*, 5ª. Edición, McGraw–Hill, México.

Zemansky, M. W. – Dittman, R. H., (1997) : *Heat and Thermodynamics*, 7th edition, McGraw–Hill, New York.

Cuestionario

- 15 – 1 ¿A qué se llama propiedad parcial molar de un componente en una mezcla?
- 15 – 2 ¿Qué expresión general, válida tanto para sistemas de composición variable como para sistemas de composición constante, da la dependencia de una propiedad termodinámica de un sistema con la composición en transformaciones isobáricas e isotérmicas?
- 15 – 3 ¿Cuál es el significado físico de una propiedad parcial molar?
- 15 – 4 ¿Cómo se define potencial químico?
- 15 – 5 ¿Cuál es la expresión matemática de la ecuación de Gibbs – Duhem?
- 15 – 6 Escriba las expresiones que dan la dependencia del potencial químico con la temperatura a presión y composición constantes y del potencial químico con la presión a temperatura y composición constante.
- 15 – 7 ¿Qué forma toma la ecuación de Gibbs – Duhem para un sistema de composición definida que evoluciona a presión y temperatura constantes?
- 15 – 8 ¿Cuál es la condición más general de equilibrio para un sistema de un componente en varias fases?
- 15 – 9 ¿Cuál es la expresión de la ecuación de Gibbs – Helmholtz?
- 15 – 10 ¿Qué coordenada termodinámica le indica la velocidad de variación del potencial químico con la presión de un componente determinado de un sistema, en una transformación isotérmica?
- 15 – 11 ¿A qué se llama *volumen de control*? ¿Qué características debe reunir?
- 15 – 12 ¿Cuál es la expresión del Primer Principio de la Termodinámica para una sustancia pura fluida que circula a través de un volumen de control?
- 15 – 13 ¿Qué es una tobera? ¿Cuál es la expresión que da la eficiencia adiabática de una tobera?
- 15 – 14 ¿Qué es una turbina? ¿Qué tipos de turbinas conoce?
- 15 – 15 ¿Qué expresión da el rendimiento de una turbina en función de la entalpía específica y de la velocidad del fluido que circula a través de la misma?

15 – 16 ¿A qué se llama bomba? ¿Qué tipos de bombas conoce? ¿Cuál es la expresión de la eficiencia adiabática de una bomba?

15 – 17 ¿Qué es un compresor? ¿Qué tipos de compresores conoce? ¿Cuál es la expresión de la eficiencia adiabática de un compresor?

La lógica es un método sistemático para llegar a una conclusión errónea con entera confianza.

Miguel Katz

Ejercicios y Problemas

- 15 – 1** Indique si el potencial químico es una propiedad intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.
- 15 – 2** Demostrar que $\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$.
- 15 – 3** A partir de la (15 –16) deducir la (15 –17).
- 15 – 4** Utilizando las ecuaciones (15 –8) y (7 – 20) demostrar la (15 –18).
- 15 – 5** La presión de vapor de equilibrio del hielo a 263 K es 260 Pa y la del agua sobreenfriada a la misma temperatura es 286,5 Pa. Calcular la variación de energía libre asociada a la solidificación de 100 g de agua sobreenfriada a la misma presión total (atmosférica).
- 15 – 6** Encontrar la expresión que da la variación del potencial químico de un componente en una solución con la presión en un proceso isotérmico suponiendo que ese componente se comporta como gas ideal.
- 15 – 7** A una turbina ingresan 1,2 kg de aire por segundo con una velocidad de 200 m/s los que egresan en régimen estacionario con velocidad de 350 m/s. En el proceso se disipan 3 kJ/s como calor. Calcular la potencia de la turbina sabiendo que a la temperatura de entrada, 300 K, la entalpía específica del aire es 300 kJ/kg y a la temperatura de salida, 400 K, la entalpía específica es 400,19 kJ/kg. (Considerar la masa molecular relativa del aire como 28,8).
- 15 – 8** De una tobera egresan 0,7 kg de N₂ por segundo a 600 K en forma adiabática. Calcular la velocidad de ingreso sabiendo que la temperatura de ingreso es 700 K y suponiendo que el calor específico del gas es constante e igual a 1,039 J g⁻¹ K⁻¹.
- 15 – 9** Calcular la eficiencia isentrópica de una tobera a la que ingresa un gas con velocidad de 300 m s⁻¹ el que egresa a 350 m s⁻¹.

XVI. Equilibrio de fases

16 – 1. Introducción

En los capítulos precedentes hemos dado los fundamentos teóricos de la Termodinámica. Enunciamos los tres Principios, definimos las principales coordenadas termodinámicas: energía interna, entalpía, entropía, función de trabajo y energía libre y analizamos las principales relaciones que vinculan a las propiedades termodinámicas con las variables de estado, p , V y T . A partir de ahora estamos en condiciones de dar algunas aplicaciones prácticas de lo anteriormente estudiado. En este capítulo analizaremos una serie de procesos relacionados con los equilibrios entre dos o más fases de un sistema cerrado en su conjunto. Esos equilibrios pueden verificarse entre distintos modos de agregación de una sustancia o de una solución, por ejemplo, el equilibrio líquido – vapor de un sistema que contiene agua y alcohol etílico en el que ambas sustancias se encuentran presentes tanto en la fase líquida como en la fase vapor. Los equilibrios físicos que aquí se analicen son extensibles a las transiciones de estructura cristalina de sólidos.

Los casos más sencillos de estudiar son aquellos en los que el equilibrio físico se verifica entre dos fases diferentes de un mismo componente.

16 – 2. Equilibrios físicos en sistemas de un componente

Utilizando un razonamiento similar al empleado en la Sección 13 – 6, podemos encontrar la relación entre la energía libre por mol de una sustancia que se encuentra en un sistema cerrado en dos modos de agregación o estructura cristalina. Para este tipo de sistema, la condición más general de equilibrio es

$$\Delta G_{P,T} = 0 \quad (16 - 1)$$

Si, mediante algún procedimiento, transferimos un mol de esa sustancia de una fase a la otra manteniendo constantes la presión y la temperatura, alcanzado el equilibrio seguirá vigente la (16 – 1). Si G_A^M es la energía libre de un mol de la sustancia en la fase A y G_B^M la energía de un mol de sustancia en la fase B , la variación de energía libre será

$$\Delta G_{P,T} = G_B^M - G_A^M$$

Como el sistema está en equilibrio

$$G_B^M = G_A^M \quad (16-2)$$

Esto significa que

En un sistema en equilibrio formado por dos fases de una misma sustancia, a una presión y temperatura dadas la energía libre molar es la misma en cada fase.

Si las fases A y B no están en equilibrio y se transfiere una pequeña cantidad dn_A desde la fase A a la fase B en el sentido de alcanzar el equilibrio, a presión y temperatura constante se tendrá

$$dG_B^M - dG_A^M < 0 \quad (16-3)$$

y, en consecuencia

$$dG_B^M < dG_A^M \quad (16-4)$$

Por lo tanto

En un sistema formado por dos fases de una misma sustancia que no están en equilibrio, la sustancia tenderá a pasar espontáneamente de la fase donde tiene la energía libre por mol más elevada a la fase donde tenga la energía libre por mol más baja.

En el caso de que existiera más de una sustancia en el sistema bifásico que no está en equilibrio, se puede demostrar fácilmente que si una sustancia pasa espontáneamente de una fase a la otra a esa presión y temperatura es por que tiene potencial químico mayor en la fase original. En este aspecto el potencial químico se asemeja a los demás tipos de potencial, eléctrico, gravitatorio, etc. ya que el cambio espontáneo siempre va dirigido en el sentido de los potenciales decrecientes.

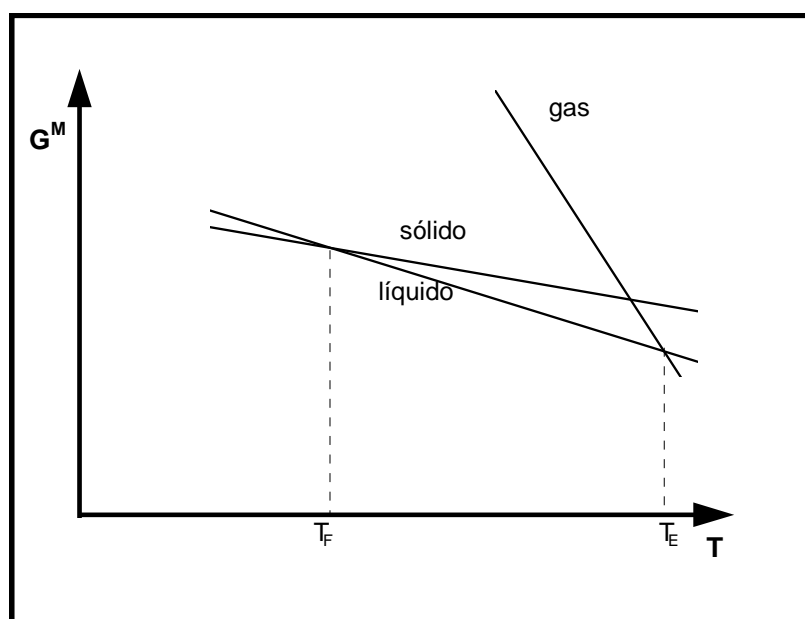


Figura 16 – 1. Dependencia de la energía libre molar de las fases sólida, líquida y vapor con la temperatura a presión constante.

El gráfico de la Figura 16 – 1 muestra la variación de la energía libre por mol con la temperatura para una sustancia dada

Las distintas rectas se obtienen a partir de

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (13 - 19)$$

A una presión y temperatura dadas, la entropía de la fase vapor es mayor que la de la fase líquida y esta es mayor que la de la fase sólida, lo que justifica la inclinación de las tres curvas. Si en dos fases la sustancia tiene la misma energía libre molar ambas fases coexisten en equilibrio. Si el componente tiene la misma energía libre molar en las tres fases, se encuentra en el llamado *punto triple*.

La dependencia de la energía libre molar con la presión, a temperatura constante, viene dada por

$$\left(\frac{\partial G^M}{\partial p}\right)_T = V \quad (13 - 20)$$

Como el volumen es siempre positivo, una disminución de la presión provoca un desplazamiento de las curvas tal como se ilustra en la Figura 16 – 2.

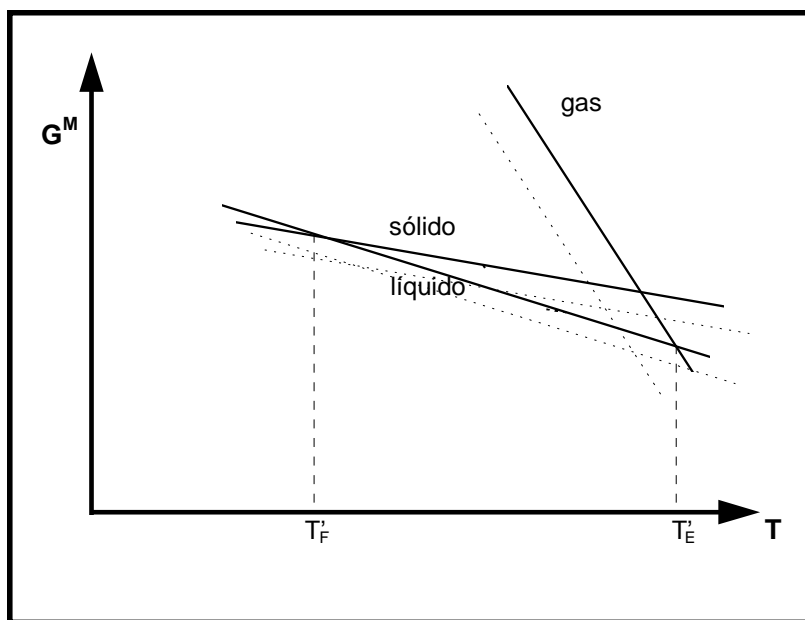


Figura 16 – 2. Dependencia de la energía libre molar de las fases sólida, líquida y vapor con la temperatura a presión constante. Las líneas punteadas corresponden a una presión menor.

Del gráfico de la Figura 16 – 2 se observa que una disminución de la presión provoca un descenso de las temperaturas de ebullición y de fusión. El descenso de la temperatura de ebullición es más notorio debido a la diferencia entre los volúmenes molares de ambas fases.

A una presión lo suficientemente baja, la curva del vapor intercepta a la del sólido antes de que esta corte a la del líquido. En ese punto el sólido se volatiliza en lugar de fundir.

A una presión en particular, las curvas del sólido, líquido y vapor se cortan en un punto. La presión y temperatura a la cual coexisten las tres fases definen el punto triple.

16 – 3. La ecuación de Clapeyron

En la sección anterior se ha visto que si dos fases de una misma sustancia pura se encuentran en equilibrio entre sí, poseen la misma energía libre molar a esa presión y temperatura. Si se modifica la presión a temperatura constante o la temperatura a presión constante, una de las fases se transforma en la otra. Por ejemplo, se puede tener en equilibrio agua líquida y su vapor a 1 atm y 100 °C, pero al llevar la temperatura a 150 °C manteniendo constante la presión todo el líquido se habrá vaporizado. Sin embargo, si se modifican la presión y la temperatura de manera tal que ambas energías libres molares sean iguales ambas fases continuarán coexistiendo.

En 1834 Benoit Paul Emile Clapeyron encontró la relación entre la presión y la temperatura que permite mantener iguales lo que en *términos modernos* son las energías libres molares (o los potenciales químicos) de dos fases de una misma sustancia.

Si las dos fases A y B de la misma sustancia están en equilibrio

$$G_B^M = G_A^M$$

y si en una transformación infinitesimal la presión y la temperatura varían de modo tal que ambas fases se mantengan en equilibrio

$$dG_B^M = dG_A^M \quad (16 - 5)$$

Como la energía libre molar depende de la presión y de la temperatura, la (16 – 5) puede escribirse

$$\left(\frac{\partial G_A^M}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G_A^M}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial G_B^M}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G_B^M}{\partial T}\right)_P dT \quad (16 - 6)$$

Dado que en un cambio entre fases no hay otro trabajo que no sea el de expansión, se pueden utilizar las ecuaciones (13 – 19) y (13 – 20) y la ecuación (16 – 6) se convierte en

$$V_A^M dp - S_A^M dT = V_B^M dp - S_B^M dT \quad (16 - 7)$$

o

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_B^M - S_A^M}{V_B^M - V_A^M} = \frac{\Delta S^M}{\Delta V^M} = \frac{\Delta H^M}{T\Delta V^M} \quad (16 - 8)$$

donde ΔS^M es la variación de entropía que acompaña a la transferencia de un mol de sustancia de la fase A a la B y, por lo tanto, es igual a $\Delta H^M / T$ la entalpía molar de transición a la temperatura T . ΔV^M es la diferencia entre los volúmenes molares de ambas fases.

Esta ecuación se conoce como *ecuación de Clapeyron* y se aplica al equilibrio entre dos fases cualquiera de una misma sustancia o la transición entre dos formas cristalinas.

16 – 4. Equilibrios sólido – líquido

La temperatura a la cual coexisten en equilibrio las fases sólida y líquida de una sustancia a una presión dada se llama *temperatura de fusión*. Cuando la presión es 1 atm esa temperatura se llama *punto de fusión*. Si se aplica la ecuación de Clapeyron a este caso, la temperatura T es la temperatura de fusión y la presión p es la presión exterior.

Escribiendo la (16 – 8) en forma invertida

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V^M}{\Delta H^M} \quad (16 - 9)$$

ΔV^M es la diferencia entre el volumen molar de la fase líquida y el volumen molar del sólido y ΔH^M es el calor molar de fusión a esa temperatura. Si se hubiesen tomado los volúmenes específicos, ΔH sería el calor de fusión por unidad de masa. De modo que la (16 – 9) se suele escribir

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_L - v_S)}{\Delta H_F} \quad (16 - 10)$$

A partir de los volúmenes específicos, o las densidades, de las fases sólida y líquida y del calor de fusión se puede determinar cuantitativamente la variación de la temperatura de fusión de una sustancia con la presión.

Siendo ΔH y T positivos, el signo de dT/dp queda determinado por ΔV . Si ΔV es positivo, o sea si el volumen específico del líquido es mayor que el del sólido, la temperatura de fusión aumenta con la presión. Si, en cambio, la densidad del líquido es mayor que la del sólido, la temperatura de fusión disminuye con la presión. Algunas sustancias como el agua, el bismuto, el antimonio, etc. tienen esta última característica.

16 – 5. Equilibrios líquido – vapor

La temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido se hace igual a la presión exterior se llama *temperatura de ebullición*. La temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido se hace

igual a 1 atmósfera se llama *punto de ebullición*. Para los equilibrios líquido – vapor la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_V - V_L)}{\Delta H_V} \quad (16 - 11)$$

da la variación de la temperatura de ebullición con la *presión exterior*.

Al utilizar la forma invertida se debe tener presente que se trata de determinar la relación entre la presión de vapor, y no de la presión exterior, con la temperatura.

$$\frac{dp_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T(V_V - V_L)} \quad (16 - 12)$$

16 – 6. Equilibrios de transición cristalina

La dependencia de la temperatura de transición entre dos formas cristalinas *A* y *B* de una misma sustancia con la presión, también viene dada por la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_B - V_A)}{\Delta H_{Trans}} \quad (16 - 13)$$

El primer miembro de esta ecuación representa la variación de la temperatura de transición con la *presión externa*. V_B y V_A son los volúmenes molares — o específicos — de las fases *B* y *A* y ΔH_{Trans} es el calor molar — o específico — de la transición.

16 – 7. La ecuación de Clausius – Clapeyron

Para el caso de la transición líquido – vapor, salvo que la temperatura sea muy próxima al punto crítico, el volumen molar — o específico — del líquido es muy pequeño comparado con el volumen molar — o específico — del vapor, por supuesto, medidos a la misma presión y temperatura. Debido a ello, el volumen molar del líquido puede despreciarse frente al volumen molar del vapor y la ecuación de Clapeyron puede escribirse

$$\frac{dp_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_V^M}{TV_V^M} \quad (16 - 14)$$

A presiones muy bajas respecto de la del punto crítico, la presión de vapor puede considerarse como siendo ejercida por un gas ideal. En este caso es aplicable la ecuación de estado de los gases

ideales $pV_v^M = RT$, donde V_v^M es el volumen molar de la fase vapor por lo que la ecuación (16 – 14) puede escribirse

$$\frac{1}{p_{vap}} \frac{dp_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (16-15)$$

o

$$\frac{d \ln p_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (16-16)$$

Esta expresión se conoce históricamente como *ecuación de Clausius – Clapeyron* y fue deducida por R. Clausius en 1850 en el desarrollo de una discusión sobre la ecuación de Clapeyron. Si bien es aproximada, ya que desprecia el volumen molar del líquido y considera que el vapor se comporta como ideal, tiene la ventaja de sencillez. Obviamente los resultados a los que se arriba son menos exactos que si se aplica la ecuación de Clapeyron.

16 – 8. Integración de la ecuación de Clausius – Clapeyron

Si además de los supuestos en la deducción de la ecuación de Clausius – Clapeyron se puede considerar que el calor de vaporización es independiente de la temperatura en un cierto intervalo térmico, su integración en dicho intervalo permite calcular fácilmente las presiones de valor correspondientes a ese intervalo. Sean T_1 y T_2 los límites de integración las respectivas presiones de vapor, p_1 y p_2 estarán relacionadas por

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v^M}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (16-17)$$

Si ΔH_v^M se expresa en $cal\ mol^{-1}$, $R = 1,987\ cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$ y la (16 – 17) en logaritmos decimales

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v^M}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (16-18)$$

16 – 9. Relación entre la presión de vapor y la temperatura

En el caso en que se pueda suponer que el calor de vaporización de una sustancia es independiente de la temperatura, la ecuación de Clausius – Clapeyron adopta la forma general

$$\log p = -\frac{\Delta H_v^M}{4,576T} + Cte \quad (16-19)$$

Si se representa gráficamente el logaritmo decimal de la presión de vapor en función de la inversa de la temperatura tendría que obtenerse una recta cuya pendiente es $-\Delta H_V^M / 4,576$. De este modo la pendiente de la recta puede suministrar una indicación aproximada del valor medio del calor molar de vaporización en el intervalo de temperaturas considerado. Pero ΔH_V^M no es constante y la (16 – 19) sólo es aplicable par un intervalo restringido de temperaturas. Si se desean conocer los valores de presión de vapor en intervalos amplios de temperaturas, debe tomarse en cuenta la dependencia del calor molar de vaporización con la temperatura.

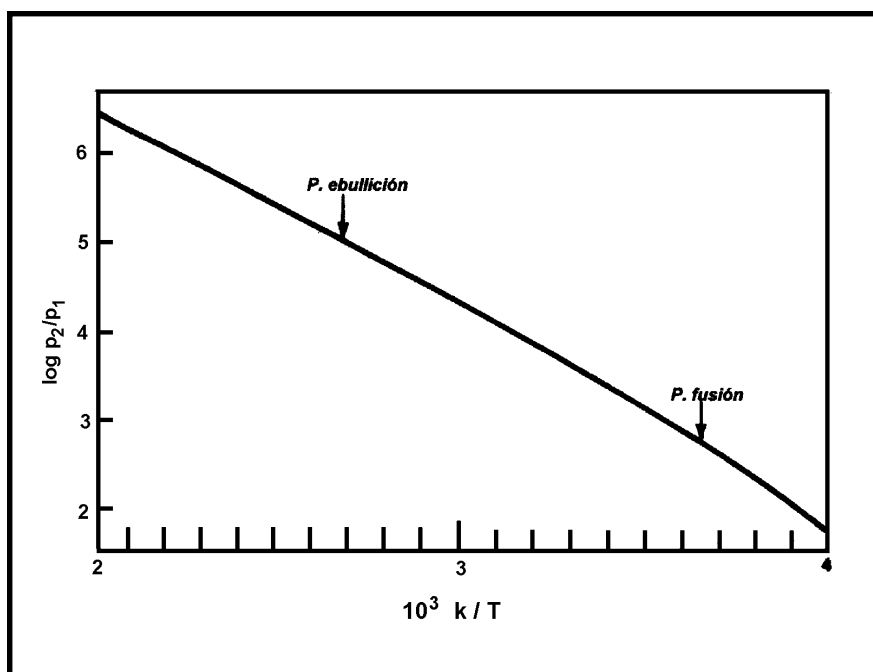


Figura 16 – 3. Dependencia de $\log p_2/p_1$ con $1/T$ para el equilibrio líquido – vapor del agua

En el gráfico de la Figura 16 – 3 se representan los valores reales de $\log p_2/p_1$ en función de la inversa de la temperatura absoluta para el equilibrio líquido – vapor del agua. Del mismo se observa que para regiones no muy amplias, la curva puede asimilarse a una recta.

En muchos casos, el calor molar de vaporización se puede expresar como un desarrollo en serie de una función de la temperatura absoluta, como

$$\Delta H_V^M = \Delta H_0^M + \alpha T + \beta T^2 + \dots \quad (16 - 20)$$

donde ΔH_0^M , α , β , ... son constantes para el líquido dado. Introduciendo esta expresión en la ecuación de Clausius – Clapeyron puede aplicarse la misma a un intervalo más amplio de temperaturas. No obstante ello, debe tenerse presente que aún así la ecuación es aproximada pues desprecia el volumen molar del líquido y considera que el vapor se comporta como ideal.

16 – 10. La ecuación de Clausius – Clapeyron y la regla de Trouton

En 1884, Frederick Thomas Trouton, encontró una relación empírica entre el calor de vaporización de muchos líquidos y su temperatura absoluta. Dicha relación es

$$\frac{\Delta H_V^M}{T_{ebull}} \cong 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (16 - 21)$$

Esta regla se cumple para un gran número de líquidos cuyas masas moleculares relativas sean de alrededor de 100 y siempre que no estén asociados en esa fase. Pese a ser aproximada, en algunos casos es muy útil, permitiendo el cálculo de la presión de vapor a una determinada temperatura conociendo el calor molar de vaporización en el punto de ebullición. Sabiendo que en el punto de ebullición la presión de vapor es 1 atm, la ecuación de Clausius – Clapeyron se puede escribir

$$\log 1 = \frac{\Delta H_V^M}{4,576 T_{ebull}} + Cte \quad (16 - 22)$$

Si es válida la regla de Trouton se puede despejar el valor de la constante, encontrando que la misma es $21 / 4,576 = 4,59$ (o, lo que es lo mismo $88/19,147$ si ΔH_V^M y R se expresan en el Sistema Internacional) De modo que la ecuación de Clausius – Clapeyrón se puede escribir en forma general

$$\log p(\text{atm}) = -\frac{\Delta H_V^M}{4,576 T} + 4,59 \quad (16 - 23)$$

que tiene, por supuesto, las limitaciones derivadas de las aproximaciones de Clausius y de Trouton.

16 – 11. Equilibrios sólido – vapor (volatilización)

En los equilibrios sólido – vapor se pueden aplicar los mismos razonamientos y utilizar ecuaciones similares a las correspondientes a los equilibrios líquido – vapor. Para este tipo de equilibrio, la ecuación de Clapeyron toma la forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{volat}^M}{T(V_V^M - V_S^M)}$$

También en este caso, es válido utilizar las aproximaciones de Clausius despreciando el volumen molar del sólido y considerar que el vapor se comporta idealmente.

Las curvas de presión de vapor de las fases sólida y líquida de una sustancia se cortan en un punto llamado *punto triple*. El diagrama de la Figura 16 – 4 representa los distintos equilibrios para

una sustancia pura. La curva AO representa el equilibrio sólido – vapor. La curva OB corresponde a los equilibrios líquido – vapor y la curva OC a los de sólido – líquido

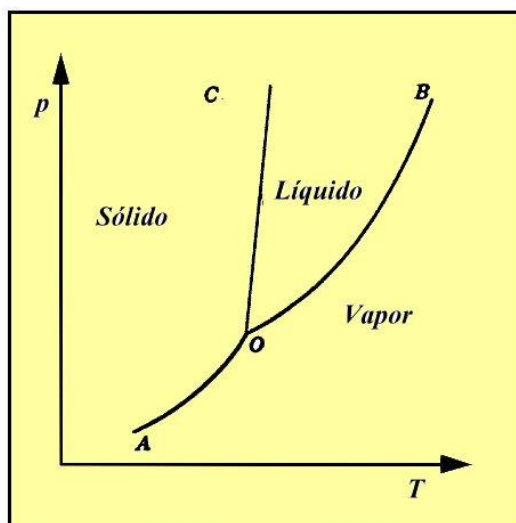


Figura 16 – 4. Diagrama de equilibrio de fases para una sustancia pura

Si bien no se representa en este diagrama, la curva líquido vapor es continua hasta un cierto punto llamado *punto crítico* cuya característica física observable es que en ese punto no hay superficie de discontinuidad entre las dos fases. Además, para temperaturas superiores a las correspondientes a ese punto es imposible licuar un gas por compresión isotérmica. Las variables de estado correspondientes a ese punto se llaman *presión crítica*, *volumen crítico* y *temperatura crítica*.

Las tres curvas antes mencionadas se encuentran en el punto triple donde coexisten en equilibrio las tres fases.

Se observa que en las cercanías del punto triple la curva de equilibrio sólido – vapor tiene una pendiente mayor que la curva de equilibrio líquido – vapor. La ecuación de Clausius – Clapeyron permite justificar esta característica.

Para la curva AO , la ecuación de Clausius – Clapeyron puede escribirse

$$\frac{dp_{vap-sol}}{dT} = p_{vapsol} \frac{\Delta H_{volat}}{RT^2}$$

mientras que para la curva OB

$$\frac{dp_{vap-liq}}{dT} = p_{vap-liq} \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

En el punto triple la presión de vapor del sólido es igual a la presión de vapor del líquido y como la temperatura es la misma, los valores relativos de las pendientes de ambas curvas estarán dados

por la relación entre los respectivos calores molares. Como establece la ley de Hess, la variación de entalpía para una determinada transición, en este caso sólido a vapor, a una determinada temperatura es independiente de si la misma se efectúa en una o varias etapas. De esto se deduce que el calor molar de volatilización a la temperatura del punto triple es igual al calor molar de fusión a esa temperatura más el calor molar de vaporización a la misma.

$$\Delta H^M_{\text{volatilización}} = \Delta H^M_{\text{fusión}} + \Delta H^M_{\text{vaporización}}$$

Siendo todos estos calores molares mayores que cero resulta que el calor molar de volatilización es mayor que el calor de vaporización, lo que explica porqué la pendiente de la curva AO es mayor que la pendiente de la curva OB .

16 – 12. Dependencia de la presión de vapor de una sustancia con la presión total

Cuando se vaporiza un líquido o un sólido en el vacío la presión que ejerce el vapor de dicha sustancia sobre la fase condensada se llama presión de vapor o presión de vapor saturado. Si mediante algún artificio, por ejemplo introduciendo un gas inerte respecto a las fases del sistema, se modifica la presión total se modifica el valor de la presión de vapor de la sustancia. Se analizará ahora cómo afecta a la presión de vapor de una sustancia, la variación de la presión total del sistema.

Sean A y B dos fases cualesquiera de una sustancia en equilibrio a una temperatura T . Sean p_A y p_B las respectivas presiones de las fases. Dado que ambas fases se encuentran en equilibrio, sus energías libres molares deben ser iguales. Si se efectúa una transformación infinitesimal que no afecte el equilibrio, la variación infinitesimal de la energía libre molar debe ser la misma en ambas fases. Es decir

$$dG_A^M = dG_B^M$$

Si lo que produjo ese pequeño cambio fue una variación dp_A en la presión de la fase A , para mantener el equilibrio debió producirse una variación dp_B en la presión de la fase B . En ese caso

$$dG_A^M = V_A^M dp_A \quad \text{y} \quad dG_B^M = V_B^M dp_B$$

Esto significa que

$$V_A^M dp_A = V_B^M dp_B$$

ecuación en la que V_A^M y V_B^M son los respectivos volúmenes molares. Como la temperatura se mantuvo constante

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial p_B} \right)_T = \frac{V_B^M}{V_A^M} \quad (16 - 24)$$

La (16 – 24) se conoce como *ecuación de Poynting*. Esta es una expresión bien general ya que no contiene restricción alguna acerca de la naturaleza de las fases o del modo de modificar la presión y fue desarrollada por John Henry Poynting en 1881.

En el caso particular en que A sea un líquido y B sea su vapor, conviene llamar p a la presión total ejercida sobre el líquido y p_{vap} a la presión de vapor y la ecuación de Poynting toma la forma

$$\left(\frac{\partial p_{vap}}{\partial p} \right)_T = \frac{V_{líq}^M}{V_{vap}^M}$$

Si, además, el vapor se comporta como ideal

$$\left(\frac{\partial p_{vap}}{\partial p} \right)_T = p_{vap} \frac{V_{líq}^M}{RT} \quad (16 - 25)$$

Los resultados experimentales demuestran que la variación de la presión de vapor de un líquido con la presión exterior (total) es lo suficientemente pequeña como para considerar que el primer miembro de la (2 – 43) es igual a $\Delta p_{vap} / \Delta p$ donde Δp_{vap} es la variación de la presión de vapor de la sustancia resultante de una variación finita Δp en la presión total que se ejerce sobre el líquido. Por ello, la ecuación de Poynting se suele escribir

$$\frac{\Delta p_{vap}}{p_{vap}} = \frac{V_{líq}^M}{RT} \Delta p \quad (16 - 26)$$

16 – 13. Condiciones de equilibrio en sistemas con más de un componente

En el caso de un sistema de dos o más fases formado por más de un componente, es también condición general de equilibrio que las energías libres molares de cada componente tengan el mismo valor en cada fase. Pero como cada fase puede contener dos o más componentes en distintas proporciones es necesario emplear las energías libres molares parciales o potenciales químicos en vez de las energías libres molares.

Sea un sistema bien general, cerrado y formado por P fases, A, B, \dots, P , que contiene un total de C componentes $1, 2, \dots, C$. El sistema está en equilibrio a una temperatura T y una presión p . Indicaremos con

$\mu_{1(A)}, \mu_{2(A)}, \dots, \mu_{C(A)}$ los potenciales químicos de los distintos componentes en la fase A

Por consiguiente

Dado un sistema cerrado de dos o más fases formado por dos o más componentes en estado de equilibrio total a una presión y temperatura dadas, el potencial químico de cada componente tiene el mismo valor en todas las fases.

Si, a determinadas presión y temperatura, el sistema no está en equilibrio de fases esto significa que los potenciales químicos de uno o varios componentes tienen valores diferentes en las distintas fases. Para cada uno de ellos en los que se verifique tal diferencia, habrá una tendencia espontánea a pasar de la fase a la cual el potencial químico es mayor hacia la fase a la cual el potencial químico es menor, hasta que ambos potenciales adquieran el mismo valor. Dicho de otra manera, la transferencia de materia entre fases se verifica espontáneamente en el sentido de los potenciales químicos decrecientes. Esta afirmación revela la analogía del potencial químico con otros potenciales como el eléctrico, el gravitatorio, etc.

16 – 14. La regla de las fases

Las conclusiones a las que se han arribado, permiten deducir la conocida *regla de las fases*. Esta regla establece la relación existente entre el número de componentes de un sistema, el número de fases que coexisten en equilibrio en el mismo y el número de variables, — llamadas grados de libertad o varianza — que se deben indicar para definir completamente su estado.

Conviene aquí repasar algunos conceptos

Fase es el conjunto de todas las porciones de un sistema heterogéneo en las cuales cada coordenada intensiva tiene el mismo valor. Cada fase de un sistema está separada de las otras por superficies de discontinuidad caracterizadas por un cambio brusco del valor de algunas de sus coordenadas intensivas.

Se ha mencionado que en el punto triple coexisten en equilibrio agua líquida, hielo y vapor de agua. Este es un ejemplo de un sistema de tres fases formado por una sola sustancia. Una amalgama de oro y mercurio es un sistema monofásico formado por dos sustancias distintas. Una solución acuosa de alcohol etílico en equilibrio con su vapor es un sistema bifásico formado por dos sustancias; una fase es líquida y está formada por agua y alcohol, la otra fase es gaseosa y está formado por las mismas dos sustancias.

Se llama número de componentes al menor número de constituyentes químicos independientes por medio de los cuales se puede expresar la composición de un sistema.

En el ejemplo anterior del sistema formado por agua en el punto triple, el número de componentes es 1: H_2O . Si el sistema fuese una salmuera el número de componentes sería 2: la sal común (NaCl) y el agua. El sulfato de cobre II (CuSO_4) y el agua pueden formar diversos sistemas en los cuales pueden existir distintos hidratos $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bien CuSO_4 an-

hidro, además de vapor de agua y hielo. Pero como la composición de tal sistema se puede expresar en función de 2 constituyentes independientes, el número de componentes es 2.

En el caso de tener en equilibrio



Este sistema tiene 3 fases. A primera vista, parecería que el número de componentes es 3: $\text{CaCO}_3(s)$, $\text{CaO}(s)$ y $\text{CO}_2(g)$. Sin embargo estas sustancias no son independientes como exige la definición ya que CaCO_3 es equivalente a $\text{CaO} + \text{CO}_2$. Por eso se considera que el número de componentes es 2: CaO y CO_2 . Para una mejor comprensión de esto consideremos que

el CaCO_3 se puede representar $x \text{CaO} + x \text{CO}_2$

el CaO se puede representar $y \text{CaO} + 0 \text{CO}_2$

y el CO_2 se puede representar $0 \text{CaO} + z \text{CO}_2$

La naturaleza real de los componentes no es importante el número si, ya que permite identificar a todas las sustancias presentes en el sistema.

Se llama grados de libertad o varianza de un sistema al menor número de factores variables como concentración, presión, temperatura que deben fijarse para que la condición de sistema en equilibrio quede completamente definida.

Un sistema que tiene un solo grado de libertad se llama univariante, el que tiene dos se llama bi-variante, el que tiene tres trivariante, etc.

La llamada regla de las fases vincula el número de fases, el número de componentes y el número de grados de libertad. Para su deducción debe recordarse que, para un sistema en equilibrio a temperatura y presión constante, el potencial químico de cualquier sustancia tiene el mismo valor en todas las fases en que se encuentre. Además, no interesa tanto la masa total de cada sustancia en una fase sino su composición. Si una fase de un sistema tiene C componentes, la composición queda definida por la concentración de $C - 1$ sustancias, ya que al conocer estas, la restante queda unívocamente determinada. Si en lugar de una fase se analizan las P fases del sistema, se deberán especificar $P(C - 1)$ concentraciones para que la composición quede completamente definida. Como en la mayoría de los casos la composición de un sistema varía con la presión y con la temperatura, deberían especificarse estas dos variables. Con lo que el número total de variables independientes para identificar a sistema es $P(C - 1) + 2$

La condición (16 - 30) debe cumplirse para los C componentes en las P fases. Para cada componente la (16 - 28) muestra que hay $P - 1$ relaciones de equilibrio $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$. Por ejemplo, si hay dos fases, sólo hay una única relación para cada componente que da su distribución entre ambas fases. Si hay C componentes en P fases habrá en total $C(P - 1)$ relaciones de equilibrio. El número de grados de libertad será igual al número total de variables menos las que quedan fijadas por las

relaciones de equilibrio termodinámico Si se indica con F al número de grados de libertad, se podrá escribir

$F = \text{Número total de variables} - \text{Número de variables determinadas por el equilibrio}$

$$= [P(C - 1) + 2] - [C(P - 1)]$$

De modo que

$$F = C - P + 2 \quad (16 - 31)$$

Esta es la expresión matemática de la regla de las fases y fue deducida por Josiah Willard Gibbs en 1876 aunque su aplicación a la Química – Física se atribuye a Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom en 1884. Es aplicable a todo sistema en el cual hay que determinar concentraciones, presiones y temperaturas de equilibrio. Se supone que no influyen otros factores como efectos eléctricos, magnéticos, superficiales, etc.

La regla de las fases se enuncia

En todo sistema en equilibrio en el cual solo influyen las concentraciones, la presión y la temperatura, el número de grados de libertad viene dado por el número de componentes menos el número de fases más dos.

Para el caso del agua en el punto triple el número de componentes es 1 el número de fases es 3 y por lo tanto el número de grados de libertad es 0. Esto significa que no hay que indicar el valor de ninguna variable para saber como coexisten las tres fases. Ese sistema es invariante. En ausencia de aire solo pueden coexistir las tres fases del agua a 0,0100 °C y 611 Pa.

En el caso de la descomposición del carbonato de calcio ya se ha visto que el número de componentes es 2. El número de fases es 3: dos son sólidas, carbonato de calcio y óxido de calcio y una gaseosa, el dióxido de carbono. Por lo tanto, para determinar el estado de equilibrio hace falta especificar un grado de libertad. Por ejemplo fijando la presión, quedan determinadas la temperatura y las concentraciones de los componentes en el equilibrio a esa presión.

Referencias bibliográficas:

Atkins, P. W., De Paula, J., (2010): *Physical Chemistry*, 9th. Edition, W.H. Freeman, New York.

Díaz Peña, M. Roig Muntaner, A., (1969): *Tratado general de Química Física*, Tomo IV. Ed. Alhambra. Madrid.

Glasstone, S., (1969): *Termodinámica para Químicos*. 5ª. Edición, Ed. Aguilar, Madrid.

Hougen, O. Watson, K. M. Ragatz, R. A. (1994): *Principios de los procesos químicos*, Vol. II. *Termodinámica*, Ed. Reverté, Barcelona.

Klotz, M. Rosenberg, R. M. (1994): *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*, 5th. Edition, John Wiley & Sons, New York.

Lewis, G.N. , Randall, M. Pitzer, K. S. (Ed.), Brewer, L. (Ed.), (1961): *Thermodynamics*, McGraw – Hill, New York.

Sherwin, K., (1995): *Introducción a la Termodinámica*, Addison – Wesley –Longman, México.

Zemansky, M. W., Dittman, R. H., (1997): *Heat and Thermodynamics*, 7th edition, McGraw–Hill, New York.

Cuestionario

16 – 1. Dado un sistema formado por dos fases de una misma sustancia que no está en equilibrio, indique en que sentido se producirá la transformación.

16 – 2. ¿Qué expresión toma la ecuación de Clapeyron para el equilibrio de las fases sólida y líquida de una sustancia?

16 – 3. ¿Qué expresión toma la ecuación de Clapeyron para el equilibrio de las fases líquida y vapor de una sustancia?

16 – 4. ¿Qué aproximaciones se utilizan para llegar a la ecuación de Clausius – Clapeyron?

16 – 5. ¿Qué establece la regla de Trouton? ¿En que casos se cumple?

16 – 6.Cuál es la expresión de la ecuación de Poynting?

16 – 7. Cuáles son las condiciones de equilibrio para un sistema cerrado de más de un componente?

16 – 8. ¿A qué se llama a) fase b) número de componentes c) varianza de un sistema?

16 – 19. ¿Cuál es la expresión de la regla de las fases?

Ejercicios y problemas

16 – 1. Para un sistema formado por dos fases de una sustancia, la presión de vapor depende solo de la temperatura y es independiente del volumen. A partir de la ecuación $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$, deducir la ecuación de Clapeyron.

16 – 2. A $0\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm , el volumen específico del hielo es $1,0906\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ y el del agua líquida es $1,0001\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ y el calor molar de fusión del hielo es $1436,4\text{ cal mol}^{-1}$. Calcular la velocidad de variación de la temperatura de fusión del hielo con la presión en K atm^{-1} .

16 – 3. La diferencia de volúmenes específicos del azufre rómbico (azufre α) y el azufre monoclinico (azufre β) es de $0,0126\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. La temperatura de transición a 1 atm — llamada punto de transición — es $95,5\text{ }^\circ\text{C}$. Calcular el calor de transición en cal g^{-1} sabiendo que en esas condiciones la velocidad de variación de la temperatura con la presión es $0,035\text{ K/atm}$

16 – 4. El punto de fusión del galio es de $30\text{ }^\circ\text{C}$. Las densidades del galio en estado sólido y líquido en ese estado son $5,885$ y $6,08\text{ g cm}^{-3}$ respectivamente y su calor de fusión es $18,5\text{ cal g}^{-1}$. Calcular la variación de la temperatura de fusión del galio por el incremento de la presión exterior en 1 atm .

16 – 5. La presión de vapor del titanio a 2500 K es de 1503 torr . El calor molar de vaporización en el punto de ebullición es de 104 kcal mol^{-1} . Empleando la ecuación de Clausius – Clapeyron calcular el punto de ebullición del titanio.

16 – 6. El calor medio de vaporización del agua entre $90\text{ }^\circ\text{C}$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$ es $542,0\text{ cal g}^{-1}$. Utilizando la ecuación integrada de Clausius – Clapeyron calcule la presión de vapor del agua a $90\text{ }^\circ\text{C}$. Compare el valor obtenido de esta manera con el experimental (520 torr).

16 – 7. Introduciendo la (16 – 20) en la ecuación de Clausius – Clapeyron expresar la ecuación que da el logaritmo de la presión de vapor en función de la temperatura absoluta.

16 – 8. En 1858, Gustav. R. Kirchhoff encontró una ecuación empírica que vincula la presión de vapor de un líquido con su temperatura. Esa ecuación es

$$\log p = \frac{A}{T} + B \log T + C$$

Demostrar que si el calor molar de vaporización de un líquido cumple con $\Delta H_V^M = \Delta H_0^M + \alpha T$ se puede llegar a una expresión similar a partir de la ecuación de Clausius – Clapeyron.

16 – 9. La presión de vapor del cloro líquido viene dada por $\log p = - 1414,8 / T + 9,91635 - 1,206 \cdot 10^{-3} T + 1,34 \times 10^{-5} T^2$. Donde p se expresará en equivalentes a cm de Hg. El volumen molar del vapor de cloro en el punto de ebullición ($239,05 K$) es $19,107 \text{ litros mol}^{-1}$ y el del cloro líquido en dicho punto es $0,0498 \text{ litros mol}^{-1}$. Calcular el calor molar de vaporización del cloro en su punto de ebullición.

16 – 10. El punto de ebullición del ácido pentanoico (valeriánico) es $186,0^\circ C$. Calcular la presión de vapor del mismo a $150^\circ C$ suponiendo válida la regla de Trouton.

16 – 11. La presión de vapor del agua a $40^\circ C$ es $55,32 \text{ torr}$. Calcular el porcentaje de variación de la presión de vapor de agua a esa temperatura si en el recinto que lo contiene se introduce He a 2 atm . Suponer comportamiento ideal del vapor de agua.

16 – 12. Se tiene un sistema formado por una solución acuosa que contiene $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en equilibrio con $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sin disolver, hielo y vapor de agua. Calcular el número de grados de libertad.

XVII. Exergía

17 – 1. Introducción

La energía es uno de los principales factores estratégicos para el desarrollo de cualquier nación. Los problemas energéticos no son inherentes a un país en particular y a un período especial, sino que son de carácter global y de ellos no escapa ningún país por poderoso que sea.

Hoy en día, uno de los temas centrales de la termodinámica es calcular cuál es la máxima cantidad de trabajo que puede obtenerse de un desequilibrio entre un sistema físico y su entorno. De esta manera se determina en forma cuantitativa el valor termodinámico de cualquier recurso, lo que permite analizar rigurosamente el desperdicio de los recursos en las actividades de una sociedad, estableciendo pautas cuantitativas para su ahorro y uso eficiente.

Cuanto mayor sea el trabajo que pueda obtenerse de un determinado recurso energético, tanto más valioso será ese recurso desde el punto de vista tecnológico y económico.

La crisis del petróleo desatada a partir de 1973, que catapultó el precio del barril a niveles insospechados, puso en primer plano tanto la necesidad del uso racional de la energía como la búsqueda de fuentes alternativas de energía y el mejor aprovechamiento de esas fuentes.

17 – 2. El concepto de exergía

El Primer Principio establece la equivalencia entre el calor y el trabajo. Por otro lado, el Segundo Principio marca una distinción entre ambos efectos exteriores afirmando que el calor generado por una única fuente con la misma temperatura en todos sus puntos no puede convertirse en trabajo mediante una transformación cíclica, mientras que el trabajo producido por una única fuente puede ser convertido siempre en calor.

Los esfuerzos de la ingeniería están orientados al diseño de equipos y procesos que produzcan un mayor rendimiento en trabajo así como el menor consumo de calor. El éxito de estos esfuerzos puede medirse comparando el trabajo realmente producido con el máximo trabajo que podría obtenerse en las mismas condiciones.

Todo sistema para la producción de trabajo debe operar en contacto con un entorno que, en teoría, es una masa de material homogéneo, de capacidad calorífica infinita, que se encuentra en reposo y cuya temperatura y presión son constantes en todos sus puntos (con independencia de su ubicación en el campo gravitatorio) y que no es afectado por campos eléctricos o magnéticos. Estas condiciones son necesarias para asegurar que por sí mismo el entorno es incapaz de servir como fuente de trabajo. Resulta obvio que, para la producción continua de trabajo, el sistema debe mantenerse siempre diferenciado del entorno, no difundiéndose en él, ni disolviéndose ni entrando en reacción química con él.

Un sistema que esté en reposo relativo a un entorno de este tipo, es decir, que esté en equilibrio bajo las condiciones exteriores que impone el entorno, es incapaz de producir trabajo por interacción con el medio que lo rodea. Si además especificamos que el sistema en sí mismo está en un estado de equilibrio estable, entonces no hay posibilidad de obtener trabajo del sistema, ni del entorno ni de la interacción entre ambos. A este estado del sistema en su entorno lo llamaremos “estado muerto”.

Si el sistema se encuentra en cualquier otro estado que no sea el estado muerto, evolucionará espontáneamente hacia el estado muerto y esta tendencia espontánea al cambio desaparecerá sólo cuando se alcanza dicho estado muerto. Como el cambio de cualquier estado dado hacia el estado muerto es espontáneo, para producir esta evolución no se requiere el suministro de trabajo de fuente externa al sistema y al medio. En consecuencia, el máximo valor del trabajo que pueden producir el sistema y el entorno durante la evolución del sistema hacia el estado muerto no puede ser negativo. Esto puede escribirse

$$W_{m\acute{a}x} \geq 0$$

$W_{m\acute{a}x}$ denota el máximo trabajo aprovechable — es decir, el la cantidad máxima de trabajo que puede ser entregada a objetos diferentes del sistema o del entorno. Este máximo trabajo aprovechable no necesariamente es producido sólo por el sistema, sino que es el trabajo neto producido por el sistema y su ambiente y se lo suele llamar *exergía* correspondiente al estado dado. La exergía puede entonces entenderse como *el máximo trabajo que pueden producir un sistema y su entorno a objetos externos por evolución de ese sistema hacia su estado muerto*. La exergía es, pues, una cantidad física que depende de las variables de dos sistemas, y no sólo de uno; tiene por ello una propiedad singular, pues vale cero cuando ambos sistemas están en equilibrio y es diferente de cero cuando están en desequilibrio. De esto podemos concluir que la exergía es la capacidad almacenada por dos sistemas en desequilibrio para la realización de trabajo.

Hay exergía acumulada en el mar tropical (por el contraste de temperatura entre la superficie y el fondo), en una masa de agua encerrada en una presa (por el contraste de alturas), en una masa de vapor de agua en el subsuelo, (por la diferencia de temperatura y presión con el aire de la atmósfera), en un cuerpo en rotación (por la diferencia de velocidad de giro con respecto a los cuerpos en reposo), en una masa de petróleo o carbón (por la diferencia en composición química con sus productos de combustión), etc. De cada uno de estos ejemplos puede obtenerse trabajo mecánico interponiendo una máquina térmica apropiada. Obviamente, una vez que la diferencia entre las variables

impulsoras se anula, no habrá desequilibrio entre el sistema y su entorno y la exergía almacenada habrá desaparecido.

Si en el proceso de evolución hacia el equilibrio el dispositivo utilizado para la producción de trabajo funciona con fricción y disipación, sólo una parte de la exergía se convertirá en trabajo, el resto se desperdicia. En cambio, si los dispositivos operan sin fricción ni disipación, (el caso ideal sería en forma reversible), entonces del desequilibrio se puede obtener el trabajo máximo o toda la exergía presente en el sistema y su entorno.

Podemos sintetizar lo anteriormente expuesto como

La exergía es una coordenada termodinámica de un sistema y su entorno que proporciona una medida de trabajo disponible de un fluido o masa, como resultado de su estado de no equilibrio relativo a alguna condición de referencia.

Los fundamentos teóricos del concepto de exergía fueron expuestos por Josiah Willard Gibbs¹⁵⁷ en 1875, quien la llamó "Available Energy of The Body and Medium" (energía disponible del cuerpo y del medio).

En 1889, M. Gouy¹⁵⁸ propuso el nombre de "Energie Utilisable" (energía utilizable) para esta función termodinámica, ya que generaliza el hecho conocido de que solamente una fracción de energía térmica puede ser convertida en energía mecánica.

En 1935 se publicó en Alemania un trabajo de termodinámica del científico yugoslavo F. Bosnjakovic¹⁵⁹, donde propuso la aplicación práctica del concepto de exergía y en la que nombraba a ésta como "*Technische Arbeitsfähigkeit*" (Capacidad de trabajo técnico).

En 1941, Joseph H. Keenan¹⁶⁰ desarrolló el concepto de Gibbs en forma más general. Propuso entonces una nueva función de estado equivalente a la exergía, a la que llamó "Availability" (disponibilidad).

En 1956, el científico yugoslavo Zoran Rant¹⁶¹ publicó un artículo en el que propuso el uso de la palabra exergía, presentando sus fundamentos y dando la siguiente definición: "Trabajo que puede ser extraído de un fluido o de un sistema como resultado de condición de no equilibrio relativo a alguna condición de referencia"

¹⁵⁷ Willard Gibbs, J. "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances". *Proc. Conn. Acad*, October 1875 - May 1876

¹⁵⁸ Gouy, M. (1889) Sur l'énergie utilisable. *Journal de physique*, 2e série, vol. 8, pp. 501-518

¹⁵⁹ Bosnjakovic, F. (1935) *Technische Thermodynamik*. 1te. ed., Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig.

¹⁶⁰ Keenan, J. H. (1941) *Thermodynamics*. John Wiley & Sons, New York.

¹⁶¹ Rant, Z. (1956) Exergie, ein neues Wort für technische Arbeitsfähigkeit *Forschung Ing. Wesens*, vol. 22, no. 1, pp. 36-37

Las condiciones de referencia a que alude la definición son las del entorno al sistema que se estudia. Si la evolución del sistema ocurre en función de un gradiente de temperaturas, la temperatura de referencia es la del entorno. Si la evolución ocurre debido a una diferencia de presión, la presión de referencia es la exterior, etc.

Supongamos que un sistema evoluciona reversiblemente entre dos estados 1 y 2 y que en una etapa infinitesimal de esa transformación el sistema intercambia una cierta cantidad δQ de calor. La única manera de que este intercambio sea considerado reversible es que entre el sistema y el medio ambiente se interponga una máquina térmica que opere reversiblemente (como podría ser una máquina de Carnot). El trabajo que puede entregar la máquina térmica al recibir ese calor δQ del sistema estará dado por

$$\frac{T_0 - T}{T} \delta Q$$

En esta expresión, T es la temperatura de la parte del sistema que entrega el calor δQ y T_0 es la temperatura del ambiente. Esta cantidad es siempre mayor que cero ya que δQ y $T_0 - T$ deben tener el mismo signo. El trabajo entregado por la máquina térmica no es el único trabajo producido durante la operación ya que el sistema puede efectuar trabajo por el movimiento de su frontera, o por el cambio en el área de su superficie, o debido al flujo de corriente eléctrica provocado por una diferencia de potencial, etc.

Sin embargo, cualquier cambio dV en el volumen del sistema es resistido por el medio por acción de una presión p_0 . De modo que de todo el trabajo que puede producir el sistema, la cantidad que pueden recibir otros objetos que no sea el entorno será

$$\delta W - p_0 dV$$

donde δW representa el trabajo de todas las clases que puede efectuar el sistema.

El trabajo neto intercambiado será entonces

$$\frac{T_0 - T}{T} \delta Q + \delta W - p_0 dV$$

o

$$T_0 \frac{\delta Q}{T} - \delta Q + \delta W - p_0 dV \quad (17 - 1)$$

Como $-\delta Q + \delta W = -dE$ el trabajo neto intercambiado por el sistema será

$$-dE - p_0 dV + T_0 \frac{\delta Q}{T} \quad (17 - 2)$$

y como el proceso es reversible $\delta Q/T = dS$

$$-dE - p_0 dV + T_0 dS$$

Por lo tanto, en cada etapa del proceso la cantidad máxima posible de trabajo que el sistema intercambia es igual a la disminución de la cantidad

$$E + p_0 V - T_0 S$$

Es decir, para cualquier estado de un sistema, la exergía es la máxima disminución posible de la cantidad $E + p_0 V - T_0 S$ si el sistema intercambia calor sólo con el entorno.

Como cuando el sistema evoluciona desde cualquier estado hacia el estado muerto la cantidad máxima de trabajo aprovechable no puede ser negativa (y puede ser mayor que cero), ese trabajo máximo sólo podrá concretarse si la evolución hacia el estado muerto es reversible ya que si el estado del sistema se detiene en cualquier otro estado existirá la posibilidad de adicionar trabajo llevándolo reversiblemente hacia el estado muerto. Indicando con el subíndice 0 a las propiedades del sistema en el estado muerto, tenemos para la exergía correspondiente al estado del sistema caracterizado por las coordenadas termodinámicas E , V y S

$$(E + p_0 V - T_0 S) - (E_0 + p_0 V_0 - T_0 S_0) \quad (17 - 3)$$

Aplicando esta ecuación a un proceso en el cual el sistema evoluciona desde un estado 1 a otro 2, la variación de la exergía será

$$(E_2 + p_0 V_2 - T_0 S_2) - (E_0 + p_0 V_1 - T_0 S_1) \quad (17 - 4)$$

cantidad que será menor o igual a cero a menos que el sistema absorba calor de alguna fuente que no sea el entorno (es decir, la variación de la exergía tendrá signo negativo)

La cantidad $(E + p_0 V - T_0 S)$ es, evidentemente, una coordenada termodinámica: su valor queda determinado por el estado del sistema para un par dado de valores p_0 y T_0 . Debemos notar que, en este caso, E representa la energía interna en su sentido más general ya que comprende la energía cinética, la energía potencial, la energía en el campo gravitatorio o en un campo eléctrico, la energía superficial, la de capilaridad, etc.

Si denotamos a la exergía con el símbolo B resulta, de la expresión (17 - 4);

$$-\Delta B = (E_2 + p_0 V_2 - T_0 S_2) - (E_0 + p_0 V_1 - T_0 S_1) \quad (17 - 5)$$

Recordando que la combinación de las variables $E + pV$ define a la función entalpía, podemos escribir

$$-\Delta B = (H_2 - H_0) - T_0 (S_2 - S_1) \quad (17 - 6)$$

En muchos casos, como cuando el sistema está constituido por fases condensadas, la presión exterior p_0 no es condición de referencia. En tales casos, la (17 – 6) se puede escribir

$$-\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (17 - 7)$$

Expresión que es válida cuando la única condición de referencia es la temperatura del entorno.

17 – 3. Pérdida de capacidad de realizar trabajo

La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema es una consecuencia directa del Segundo Principio de la Termodinámica. Se manifiesta cuando el sistema sufre una evolución irreversible, y se mide por el aumento de entropía del sistema. De esto se deducen las siguientes conclusiones.

1. La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema es cero si la evolución que experimenta el sistema es reversible.

2. La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema que experimenta una evolución irreversible es tanto mayor cuanto mayor sea el aumento de entropía del sistema.

En otras palabras, la pérdida de capacidad de realizar trabajo de un proceso es el consumo de trabajo cuando el proceso sufre una evolución irreversible. De esto se deduce que cuando la evolución es reversible el trabajo realizado por el sistema es el máximo posible.

Este valor depende en cada caso del sistema y del tipo de evolución que experimenta. Por ejemplo, si el sistema no realiza trabajo sino que lo consume, como sería el caso de un compresor, lo que interesa es el trabajo mínimo consumido.

La pérdida de capacidad de realizar trabajo se puede evaluar mediante la expresión.

$$W_{nu} = T_0 \Delta S \quad (17 - 8)$$

conocida como ecuación de Gouy – Stodola, propuesta en 1889 por Louis Georges Gouy y por el ingeniero checo Aurel Stodola¹⁶² que la usó posteriormente en la práctica. En ella W_{nu} es el trabajo no utilizable o pérdida de capacidad de realizar trabajo, T_0 la temperatura del entorno y ΔS es la variación de entropía del sistema.

¹⁶² Stodola, A. (1898) Die Kreisprozesse der Gasmaschine *Zeitschr. des VDI*, vol. 42, no. 38, pp. 1045 –1052 y no. 39, pp. 1086 – 1091.

La expresión $T_0 \Delta S$ se suele llamar entrogía, término acuñado por John Soma¹⁶³ para definir la energía asociada con un cambio de entropía que se produce en un proceso cualquiera, con respecto a una condición de referencia.

Como la capacidad de realizar trabajo es máxima cuando la evolución es reversible (no hay aumento de entropía del sistema) es fácil medir el trabajo máximo que puede hacer un sistema contra el medio ambiente cuando es capaz de realizar trabajo, o mínimo cuando lo consume.

Ejemplo 17.1.

Una matriz de acero cuyo calor específico es $c_p = 434 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ cuya masa es 40 kg se temple en aceite, enfriándose bruscamente desde su temperatura original de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. La masa de aceite que se encuentra a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) es de 150 kg y su calor específico es $c_p = 1820 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. ¿Cuál es la variación de entropía del molde, del aceite y del conjunto? ¿Cuál es la pérdida de capacidad de realizar trabajo de la energía térmica que intercambia con el medio?

Solución

En primer lugar debe calcularse la temperatura final del mediante un balance de energía. Sea t_f dicha temperatura; el calor entregado por el molde al aceite es: $Q = 40 \times 434 \times (450 - t_f)$

Como este calor es absorbido por el aceite, es: $40 \times 434 \times (450 - t_f) = 150 \times 1820 \times (t_f - 25)$.

$$t_f = \frac{40 \times 434 \times 450 + 150 \times 1820 \times 25}{150 \times 1820 + 40 \times 434} = 50,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

El cambio de entropía del molde se calcula de la ecuación (14 – 1), asumiendo que es un proceso reversible

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int \frac{q}{T} = m \int \frac{C_p dT}{T} = m C_p \int \frac{dT}{T} = m C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= 40 \times 434 \times \ln \frac{50,4 + 273}{450 + 273} \end{aligned}$$

El cambio de entropía del aceite se calcula del mismo modo:

¹⁶³ Soma, J. (1983) Nomenclature for exergy. *J. Ass. Energy Eng.*, vol. 80, no. 5, pp. 17-20

$$\Delta S_2 = 150 \times 1820 \times \ln \frac{50,4 + 273}{25 + 273} = 22,33 \frac{kJ}{K}$$

El cambio de entropía del sistema es, por supuesto, la suma de ambos:

$$\Delta S_s = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 22,3 - 13,97 = 8,36 \frac{kJ}{K}$$

La pérdida de capacidad de realizar trabajo de la energía del sistema se puede calcular de la siguiente ecuación referida a la temperatura del medio ambiente:

$$W_{pérd} = T(\Delta S_s) = (25 + 273) \times 8,36 = 2491 kJ$$

Esta energía ya no se puede usar para generar trabajo contra el medio porque se ha empleado en calentar el aceite, modificar la estructura cristalina del molde (ese es justamente el objetivo del proceso de templado) y otros cambios irreversibles que ocurrieron durante el proceso.

17 – 4. Evaluación de la irreversibilidad mediante el trabajo aprovechable.

El trabajo que efectúa un sistema inmerso en un ambiente dado resulta de la suma del trabajo aprovechable y el trabajo que el sistema le entrega al medio. Para un cambio de estado infinitesimal en el cual el volumen del sistema se incrementa en dV , el trabajo entregado al medio es $p_0 dV$. Si durante ese cambio infinitesimal el sistema efectúa un trabajo aprovechable δW_u el Primer Principio nos permite escribir

$$\delta Q = dE + p_0 dV + \delta W_u$$

Transponiendo y restándole $T_0 dS$ a ambos miembros

$$dE + p_0 dV - T_0 dS = \delta Q - T_0 dS - \delta W_u$$

que es la expresión que da el incremento de exergía cuando el calor δQ se recibe y el trabajo δW_u que entrega se intercambia con objetos que no son el entorno.

Las cantidades δQ y $T_0 dS$ están relacionadas por la desigualdad de Clausius

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación anterior

$$dE + p_0 dV - T_0 dS \leq \delta Q \frac{T - T_0}{T} - \delta W_u \quad (17 - 9)$$

Al igual que en la desigualdad de Clausius — manteniéndose constantes la masa y la composición del sistema — el signo igual corresponde a la transformación reversible mientras que la desigualdad vale para cualquier otro tipo de transformación.

Observemos que cuando se le entrega una cantidad de calor δQ a un sistema a una temperatura T mientras que el sistema efectúa un trabajo aprovechable δW_u la variación de exergía será igual o menor que la cantidad

$$\delta Q \frac{T - T_0}{T} - \delta W_u$$

Por lo tanto, esta cantidad es el máximo aumento posible de la exergía para el proceso en cuestión, máximo que se alcanza cuando la transformación es reversible.

La diferencia entre el máximo trabajo aprovechable posible y el trabajo aprovechable real obtenido en una transformación puede emplearse como una medida cuantitativa de la irreversibilidad. Si indicamos con I a la irreversibilidad

$$dI = \left[\delta Q \frac{T - T_0}{T} - \delta W_u \right] - (dE + p_0 dV - T_0 dS) \geq 0 \quad (17 - 10)$$

En su forma integrada, la irreversibilidad puede cuantificarse

$$I = \left[\int \frac{T - T_0}{T} \delta Q - \delta W_u \right] - \Delta(E + p_0 V - T_0 S) \quad (17 - 11)$$

$$I = \left[\int \frac{T - T_0}{T} \delta Q - \delta W_u \right] - \Delta(E + p_0 V - T_0 S)$$

Como

$$T_0 dS \geq T_0 \frac{\delta Q}{T} \quad (17 - 12)$$

la igualdad en la (17 - 10) debe ser idéntica a la igualdad en la (17 - 12), por lo que resulta

$$\begin{aligned} dI &= T_0 dS - T_0 \frac{\delta Q}{T} \\ &= d(T_0 S) - T_0 \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$I = \Delta(T_0 S) - T_0 \int \frac{\delta Q}{T} \quad (17-13)$$

Esta ecuación es más simple que la (17-11) y, en muchos casos, es más fácil de usar. Sin embargo, no muestra con claridad la naturaleza de esta cantidad llamada irreversibilidad.

17-5. Exergía en sistemas cerrados

Consideremos un sistema cerrado compresible que se encuentra a T_1 y p_1 . Sean T_0 y p_0 las condiciones del entorno. La exergía de ese sistema es el máximo trabajo útil que el sistema podría realizar (es decir, descontando el trabajo contra la presión atmosférica) si evoluciona hasta el estado muerto (cuando alcanza el equilibrio con el ambiente), interaccionando solamente con el ambiente. Para que ese trabajo sea máximo, el proceso debe ser reversible.

La Figura 17-1 representa un proceso de este tipo.

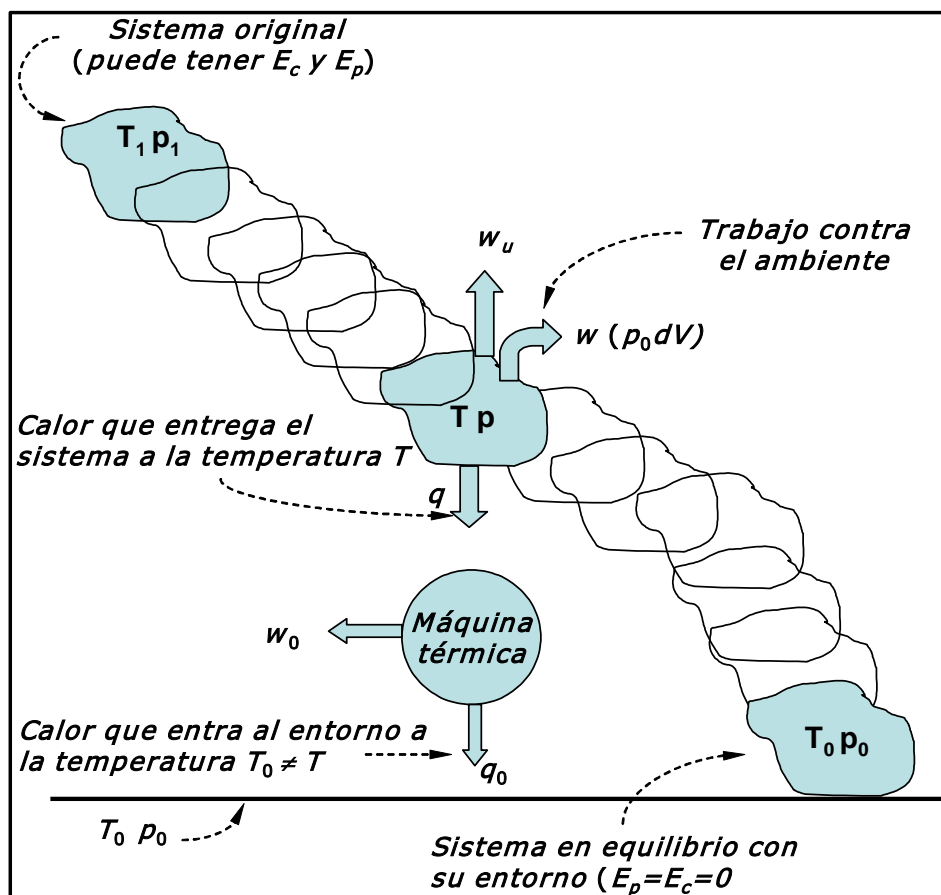


Figura 17.1 Esquema para el cálculo de la exergía de un sistema: evolución hasta el estado muerto, produciendo el máximo trabajo posible, pero intercambiando calor sólo con el medio ambiente.

Ya hemos dicho que para que el calor se intercambie de forma reversible, se debe intercalar una máquina biterma reversible.

En una etapa elemental del proceso, se cumple la siguiente relación entre el calor recibido por el entorno y el extraído del sistema:

$$\frac{\delta Q_0}{\delta Q} = \frac{T_0}{T}$$

o bien, como el sistema evoluciona reversiblemente

$$\delta Q_0 = T_0 \frac{\delta Q}{T} = T_0 dS \quad (17 - 14)$$

El trabajo total realizado por el sistema (a T y p) es la suma de tres términos: trabajo contra una fuerza externa, trabajo contra el entorno y trabajo asociado a la máquina térmica reversible:

$$\delta W_{total} = \delta W_e + p_0 dV + \delta W_0 \quad (17 - 15)$$

La exergía (o trabajo máximo útil o disponibilidad) es la suma del primer y tercer sumando de la ecuación (17 - 15)

Aplicando el Primer Principio al conjunto sistema - máquina reversible,

$$dE = \delta Q_0 - \delta W_{total} \quad (17 - 16)$$

La exergía se deduce combinando la (17 - 15) con la (17 - 16)

$$\delta W_{\text{útil máx}} = -dB = \delta W_e + \delta W_0 = -dE + \delta Q_0 - p_0 dV$$

o

$$\delta W_{\text{útil máx}} = -dB = -dE + T_0 dS - p_0 dV \quad (17 - 17)$$

Luego para el proceso completo del sistema, desde T_1, p_1, E_{c1}, E_{p1} a T_0, p_0 , con $E_{p0} = E_{c0} = 0$, la ecuación (17 - 17) integrada queda

$$\begin{aligned} W_{\text{útil máx}}(1 \rightarrow 0) &= B_0 - B_1 \\ &= -(E_0 - E_1) + T_0(S_0 - S_1) - p_0(V_0 - V_1) \end{aligned}$$

como convencionalmente la energía interna del estado muerto se considera nula y la exergía es cero

$$W_{\text{útil máx}}(1 \rightarrow 0) = -B_1 = E_1 + T_0(S_0 - S_1) - p_0(V_0 - V_1)$$

Para una evolución similar desde T_2, p_2, E_{c2}, E_{p2} a T_0, p_0 , con $E_{p0} = E_{c0} = 0$

$$W_{\text{útil máx}}(2 \rightarrow 0) = -B_2 = E_2 + T_0(S_0 - S_2) - p_0(V_0 - V_2)$$

Por consiguiente, para una transición del sistema entre dos estados cualesquiera cuando las condiciones exteriores son T_0 y p_0

$$\begin{aligned} W_{\text{útil máx}}(1 \rightarrow 2) &= -(B_2 - B_1) \\ &= (E_2 + p_0 V_2) - (E_1 + p_0 V_1) - T_0(S_2 - S_1) \end{aligned} \quad (17 - 18)$$

Este es el máximo trabajo útil que se podría extraer del sistema (incluyendo trabajo eléctrico, magnético, cinético, potencial, químico, etc.) en el proceso que lo lleve del estado 1 al estado 2. Este máximo trabajo útil, difícilmente puede alcanzarse debido a la naturaleza irreversible de los procesos termodinámicos. La pérdida de capacidad de realizar trabajo aprovechable depende en cada caso del sistema y del tipo de evolución que experimenta y puede evaluarse mediante la ecuación de Gouy – Stodola.

$$W_{\text{nu}} = T_0 \Delta S \quad (17 - 8)$$

Concluimos que el trabajo no aprovechable o entropía es la energía que se pierde como consecuencia de la producción entrópica ocasionada por las diferentes irreversibilidades de los procesos.

17 – 6. Exergía en sistemas abiertos

Al analizar la exergía en sistemas abiertos, la misma suele referirse a un estado estándar de referencia que es el del medio ambiente, o sea el del aire que lo rodea, y que se define como 25 °C y 1 bar. Por convención se toma el aire como saturado de humedad; aunque esto último no implica diferencias prácticas importantes con el aire a cualquier otra humedad.

Mientras que el estado muerto de un sistema cerrado implica, fundamentalmente equilibrio térmico y mecánico con el entorno, el estado muerto en los sistemas abiertos implica, además de equilibrio térmico y mecánico con las condiciones T_0 y p_0 de la atmósfera con la que el sistema está en contacto, que la energía cinética del volumen de control sea cero y que su energía potencial sea un mínimo. Esto implica que el volumen de control debe estar en reposo relativo a la atmósfera que lo rodea y que su elevación debe ser la misma que la del ambiente.

El caso más sencillo de analizar es el correspondiente a un fluido en flujo estacionario. La disminución de la exergía de corriente de un fluido en flujo estacionario se define como la producción máxima de trabajo que se puede obtener a medida que el fluido evoluciona reversiblemente desde un cierto estado hacia el estado muerto mientras que intercambia calor únicamente con la atmósfera.

Si indicamos con b la exergía de corriente por unidad de masa, su valor respecto del estado muerto estará dado por

$$-(b - b_0) = (h + E_c + E_p - T_0 s) - (h_0 + E_{p0} - T_0 s_0) \quad (17 - 19)$$

Notemos que la energía cinética del estado muerto es cero.

Para un volumen de control de un fluido que circula en régimen estacionario entre dos estados 1 y 2, es fácilmente deducible que la exergía por unidad de masa estará dada por

$$-(b_2 - b_1) = (h_2 - h_1) + (E_{c2} - E_{c1}) + (E_{p2} - E_{p1}) - T_0 (s_2 - s_1) \quad (17 - 20)$$

o, en forma más explícita

$$-(b_2 - b_1) = (h_2 - h_1) + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + (gz_2 - gz_1) - T_0 (s_2 - s_1) \quad (17 - 21)$$

donde c_1 y c_2 son las velocidades del fluido en los respectivos estados y z_1 y z_2 son las respectivas alturas del fluido respecto de un nivel de referencia.

Si el calor se intercambia en forma reversible, por ejemplo si en el ambiente se intercala una máquina térmica reversible,

$$T_0 (s_2 - s_1) = T_0 \sum \frac{\delta Q}{T}$$

$$-(b_2 - b_1) = (h_2 - h_1) + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + (gz_2 - gz_1) - T_0 \sum \frac{\delta Q}{T} \quad (17 - 22)$$

$$= \delta W_{\text{útil máx } 1 \rightarrow 2}$$

El trabajo útil máximo que puede producir un sistema abierto es el teórico generado en condiciones totalmente reversibles.

17 - 7. La exergía como cuasifunción de estado

A menudo se suele decir que la exergía es una función de estado de un sistema. En la sección 3 - 4, hemos dicho que una coordenada de un sistema se dice función de estado si su variación depende de las modificaciones que sufre y no de sus transformaciones. La exergía tiene una característica particular, su variación entre dos estados de un sistema depende no sólo de los cambios en los valores de las variables del sistema sino, además, del valor de alguna coordenada del entorno. Es por ello, que algunos autores prefieren decir que la exergía es una cuasifunción de estado.

Notemos que esta cuasifunción de estado permite analizar la capacidad de realizar trabajo de un sistema midiendo una propiedad externa a él, haciendo abstracción de sus características constructi-

vas y sólo observando como interactúa con el medio, es decir tratándolo como caja negra, sin interesar su naturaleza. El sistema podría ser, por ejemplo una turbina, de la que no se conocen sus características constructivas ni operativas. Puede ser de acción o de salto de velocidad, puede operar con vapor de agua o de alcohol. Sólo interesa conocer que entra vapor con las condiciones de presión y temperatura con que opera y la temperatura del ambiente.

17 – 8. Anergía y entropía

Para comprender el significado del término anergía, Pierre Le Goff¹⁶⁴ recomienda descomponer a la energía total en dos términos:

$$E = B + Q_{nu}$$

La exergía es la parte de la energía que puede ser utilizada como trabajo. Es obvio entonces que la anergía, que simbolizamos con Q_{nu} , constituye aquella porción de la energía total, de la cual no es posible la obtención de ningún trabajo.

$$Q_{nu} = E - B$$

Estos dos componentes de la energía son tales que todas y cada una de las transformaciones que ocurren en un proceso, se efectúan únicamente en el sentido $B \rightarrow Q_{nu}$, y nunca en sentido inverso.

Ya hemos mencionado que la entropía se define como la energía asociada con un cambio de entropía que se produce en un proceso cualquiera, con respecto a una condición de referencia:

$$Eg = T_0 S$$

La entropía es entonces la energía que se pierde como consecuencia de la producción entrópica ocasionada por las diferentes irreversibilidades de los procesos. Por lo tanto, la exergía es la diferencia entre la entalpía y la entropía:

$$B = (H - H_0) - (Eg - Eg_0)$$

De manera conceptual puede decirse entonces que la entropía es a la energía lo que la entalpía es a la energía total de un sistema.

Las unidades energéticas son indestructibles; de manera contraria, las unidades exérgicas pueden destruirse o consumirse en un proceso. El valor termodinámico está condicionado por el hecho de que una unidad exérgica puede hacer todo lo que una unidad energética es capaz de realizar, pero esta última no siempre hará todo lo que una unidad exérgica realice.

¹⁶⁴ Le Goff, P., (1977): Les Rendements d'utilisation de l'Energie par et pour les etres Humains. *Rev. Gen. Therm., France*, vol. 16, no. 181, pp. 11-28.

La definición de la energía como la “capacidad para realizar trabajo” es falsa, pues en rigor esta propiedad es inherente sólo a la exergía y no a la energía

Es necesario depurar el lenguaje cotidiano, y hablar propiamente de consumo de exergía y ahorro de exergía, y no de “consumo de energía”.

Referencias bibliográficas:

Anaya, A. Rivero, R. "Application of the concept Exergy to the Optimum Utilization of Energy In: Industrial Process and Equipment" *Proceedings of World Congress III of Chem.Eng*; vol1, pp 407–410. Tokyo (1986)

Bejan, A.,(1988): *Advanced engineering thermodynamics* John Wiley & Sons. New York

Black, W. Z., Hartley, J. G., (1985): *Thermodynamics*.Harper & Row, London

Borel, L., "General theory of exergy and practical applications. I. Exergy efficiency". *Entropie*, vol. 15, no. 87, pp. 4–16 (1979)

Curzon, F. L., Ahlborn, B.: "Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output", *Am J Phys*, vol. 43, p. 22, (1975).

Keenan J. "Availability and Irreversibility in Thermodynamics", *British Journal of Applied Physics*; vol 2 pp 183–192 (july 1951).

Le Goff, P.; Rivero, R.; Matsuda, H. (1990): Advances in Chemical Heat Pumps and Heat Transformers. Saito, Takamoto.; et al {eds} Heat pumps: *Solving Energy and Environmental Challenges*. Conf. 12–15 Mar. Publ. Oxford, Pergamon Press. Oxford.

Luca, G., (1991): *Exergy Analysis: Role and Didactic Importance of Standard Use of Basic Concepts, Terms and Symbols*, Termotecnica, Milan.

Moran M.J. & Shapiro H.N., (1993): *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, pp. 307–342.

Moran, M. J., (1982): *Availability Analysis: A Guide to Efficient Energy Use*. Prentice–Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Shavit, A. & Gutfinger, C., (1995) : *Thermodynamics. From concepts to applications*, Prentice Hall, London, pp. 176–186.

Willard Gibbs, J., (1906) : *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, Longmans Green and Co., New York

Cuestionario

17 – 1 ¿A qué se llama estado muerto de un sistema?

17 – 2 ¿Qué entiende por exergía?

17 – 3 ¿Cómo puede expresarse la variación de exergía en función de la variación de entropía del sistema y de la temperatura del entorno?

17 – 4 ¿Mediante qué expresión puede evaluarse la pérdida de capacidad de realizar trabajo aprovechable de un sistema?

17 – 5 ¿Cómo puede cuantificarse la irreversibilidad de un proceso termodinámico?

17 – 6 Discuta las siguientes afirmaciones: a) la exergía es una coordenada termodinámica; b) La exergía es función de estado.

17 – 7 ¿A qué se llaman anergía y entrogía?

17 – 8 Discuta la validez de la definición de la energía como la “capacidad para realizar trabajo” que suele figurar en muchos libros de texto.

Si la energía es la “capacidad” de producir trabajo, ¿sus cantidades se expresan en litros?

Alumno desorientado

Ejercicios y problemas

17 – 1 21,0 g de N_2 encerrados en un cilindro provisto de un pistón de masa despreciable se encuentran en equilibrio con su ambiente a 300 K. Mediante una resistencia eléctrica el gas se calienta cuasiestáticamente en forma isobárica llevando su volumen de 18,4 a 30 dm^3 alcanzando una temperatura de 489,1 K. El cilindro está adosado a una máquina térmica reversible a la que le entrega 4127 J de calor. Calcular: (a) el trabajo de expansión contra el ambiente suponiendo comportamiento ideal; (b) el trabajo que efectúa la máquina térmica y su rendimiento; (c) la variación de la energía interna asociada al proceso (d) la variación de la exergía (e) la entropía del estado final sabiendo que la entropía específica del N_2 a 300 K es $191,682 J kg^{-1} K^{-1}$

17 – 2 2 kg de agua sufren un proceso desde un estado inicial de vapor saturado a 120 °C, velocidad de 30 m/s, y elevación de 6 m hasta un estado final de líquido saturado a 10 °C, velocidad de 25 m/s y elevación de 3 m. Determinar en kJ, (a) la exergía en el estado inicial, (b) la exergía en el estado final, y (c) la variación de exergía. Tomar $T_0 = 25$ °C.

Solución: (a) 1000,1 kJ; (b) 3,9 kJ; (c) –996,2 kJ.

17 – 3 2 kg de un gas con comportamiento ideal llenan un cilindro rígido a $T = 305$ K. Se le suministran 21,1 kJ desde una fuente térmica que se encuentra a 380 K. Las características del gas son: $R = 317 J/kg K$; $k = 1,26$. La temperatura ambiente es $T_0 = 300$ K. Calcular: (a) variación de exergía del gas; (b) pérdida de exergía producida en el intercambio de calor.

Solución: (a) 0,63 kJ; (b) 3,81 kJ.

17 – 4 Cierta cantidad de aire se encuentra en el interior de un sistema adiabático cilindro–pistón sin rozamiento. El estado inicial del aire es $p_1 = 3 bar$, $T_1 = 400$ K y el estado del entorno es $p_0 = 1 bar$, $T_0 = 300$ K. Las propiedades del aire son $R = 0,2871 kJ/kgK$ y $k = 1,4$. Suponiendo que el proceso desde el estado inicial hasta el estado de equilibrio se verifica cuasiestáticamente, calcular: (a) la presión y temperatura que definen el estado de equilibrio del aire; (b) la exergía física específica final del aire; (c) la disminución de exergía del aire entre el estado inicial y el de equilibrio.

Solución: (a) $p_2 = 1 bar$, $T_2 = 292,24$ K; (b) $b_2 = 0,10 kJ/kg$; (c) $b_1 - b_2 = 31,72 kJ/kg$.

17 – 5 Un foco a 500 °C recibe 1000 kJ de calor. El ambiente es aire a 102 kPa, 20 °C. (a) Determinar la variación de exergía del foco. (b) ¿Se podría añadir calor al foco reversiblemente? Explicar brevemente.

17 – 6 Determinar el trabajo máximo y el trabajo máximo útil (exergía) que se puede hacer con respecto al medio ambiente a $0,1 \text{ MPa}$ y $27 \text{ }^\circ\text{C}$, por: (a) 5 kg de vapor a $360 \text{ }^\circ\text{C}$ y $0,5 \text{ MPa}$; (b) 5 kg de vapor a $360 \text{ }^\circ\text{C}$ y $0,1 \text{ MPa}$; (c) 5 kg de vapor a $360 \text{ }^\circ\text{C}$ y 10 MPa ; (d) 5 kg de vapor a $360 \text{ }^\circ\text{C}$ y 21 MPa .

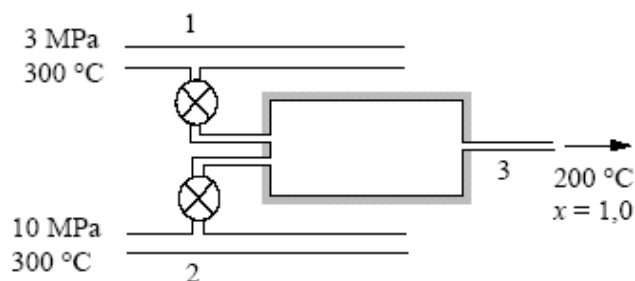
Solución: (a) $3306,4 \text{ kJ}$; $3017,1 \text{ kJ}$; (b) $3384,6 \text{ kJ}$; $1926,4 \text{ kJ}$; (c) $4665,9 \text{ kJ}$; $4654,8 \text{ kJ}$.

17 – 7 Un calentador de agua contiene 150 kg de agua a 6 bar , $15 \text{ }^\circ\text{C}$. El agua se debe calentar hasta 6 bar , a $75 \text{ }^\circ\text{C}$. (Suponer que la presión se mantiene constante gracias a un diafragma interno.) El medio ambiente se encuentra a $1,0 \text{ bar}$, $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Determinar: (a) la variación de exergía del agua; (b) la irreversibilidad, si el agua se calienta eléctricamente; (c) la irreversibilidad, si el agua se calienta con un vapor que está condensando a $p = 1,0 \text{ bar}$.

17 – 8 Determinar los componentes de temperatura y presión de la exergía de vapor de agua en flujo a $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ y $p = 7 \text{ bar}$. Datos: $T_0 = 293,15 \text{ K}$; $p_0 = 1 \text{ bar}$.

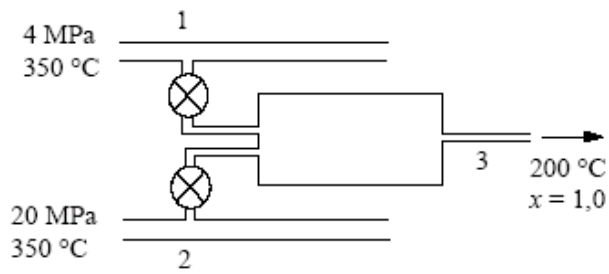
17 – 9 Vapor a 16 MPa y $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pasa por una válvula de estrangulación, saliendo a $0,3 \text{ MPa}$. Suponer despreciables la velocidad de entrada y de salida. Determinar la irreversibilidad para cada una de las siguientes condiciones del proceso: (a) la válvula es adiabática; (b) un foco térmico mantiene a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ el aire alrededor de la válvula.

17 – 10 En una planta que dispone de dos líneas de alimentación, una de vapor a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y $3,0 \text{ MPa}$, y otra de agua a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y 10 MPa , se necesita vapor saturado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ con un caudal de $2,5 \text{ kg/s}$. Se ha sugerido que se podría instalar una cámara adiabática de mezcla dotada de las válvulas adecuadas de reducción de presión, como se muestra en la figura, para generar el vapor saturado requerido. El ambiente se encuentra a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 101 kPa . Determinar: (a) los caudales máxicos de vapor y agua; (b) la exergía absoluta total que entra y sale de la cámara de mezcla; (c) el máximo trabajo útil que se podría obtener en el proceso; (d) la irreversibilidad generada en el proceso.



Solución: (a) $2,19 \text{ kg/s}$ vapor; $0,31 \text{ kg/s}$ agua; (b) $2416,75 \text{ kW}$ entrada; $2199,26 \text{ kW}$ salida; (c) $217,5 \text{ kW}$; (d) $217,5 \text{ kW}$.

17 – 11 En una planta que dispone de dos líneas de alimentación, una de vapor a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y $4,0 \text{ MPa}$, y otra de agua a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y 20 MPa , se necesita vapor saturado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ con un caudal de $1,5 \text{ kg/s}$. Se ha sugerido que se podría instalar una cámara de mezcla dotada de las válvulas adecuadas de reducción de presión, como se muestra en la figura, para generar el vapor saturado requerido. Se estima que la cámara, por su mal aislamiento térmico, tiene unas pérdidas de calor hacia el exterior de 1 kW . El ambiente se encuentra a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100 kPa .



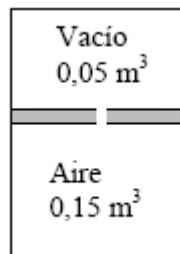
Representar el proceso en un diagrama $h-s$.

Determinar los caudales másicos de vapor y agua.

Calcular la exergía absoluta total que entra y sale de la cámara de mezcla.

Calcular la irreversibilidad generada en el proceso.

17 – 12 Un cilindro adiabático contiene $0,15 \text{ m}^3$ de aire (gas ideal, $M = 29$, $k = 1,4$) a 40 °C bajo un pistón que ejerce una presión igual a $1,2 \text{ MPa}$. El volumen por encima del pistón es de $0,05 \text{ m}^3$ y en él se ha hecho el vacío. En un momento determinado se hace un agujero en el pistón y éste cae hasta el fondo del cilindro. Determinar:



El cambio de entropía del aire.

La pérdida de exergía del sistema completo si el entorno es aire a 100 kPa y 22 °C .

XVIII. Dispositivos endorreversibles (o de Curzon-Ahlborn)

18 – 1. Artefactos endorreversibles.

Quando analizamos el ciclo de Carnot, nuestra atención primaria descansó en el rendimiento termodinámico de esa máquina térmica. Sin embargo, cuando se diseña una máquina térmica, el rendimiento termodinámico máximo no es necesariamente la principal preocupación. Suele ser más importante la potencia de salida, la simplicidad de su construcción o su costo.

En este capítulo analizaremos dispositivos que no son completamente reversibles pero cuyo rendimiento está maximizado. Estos artefactos se llaman endorreversibles y constituyen una buena aproximación al comportamiento de los artefactos reales.

Dado que la máquina de Carnot es reversible, todos los procesos deben ser cuasiestáticos. Teóricamente, esto es equivalente a que los intercambios de calor ocurran tan lentamente que las diferencias de temperaturas entre el material que experimenta el ciclo y las fuentes térmicas sean infinitesimales. A medida que aumenta el tiempo empleado por la máquina en producir un ciclo disminuye la potencia que la máquina entrega y, en límite del tiempo tendiendo a infinito, la potencia entregada tiende a cero.

En la práctica, las máquinas térmicas funcionan con velocidades finitas. Las etapas adiabáticas tienen tiempos de relajación muy breves, de modo que, a la velocidad con que se producen en la máquina pueden considerarse reversibles. No ocurre lo mismo con las etapas isotérmicas, en las que el tiempo de relajación es grande, especialmente cuando la diferencia de temperaturas entre el material que soporta el ciclo y las fuentes es grande. Por consiguiente, se puede considerar que un artefacto endorreversible tiene dos procesos reversibles, adiabáticos, y dos procesos de transferencia de calor irreversibles.

Supongamos que la fuente de calor está a la temperatura T_2 y que la fuente fría está a la temperatura T_1 . Para simplificar, supongamos que el calor entre las fuentes y el dispositivo se transfiere con la misma conductividad térmica κ . Consecuentemente, durante la expansión isotérmica la tempera-

tura del dispositivo es T_c y durante la compresión isotérmica la temperatura del dispositivo es T_f mientras que la temperatura de la fuente fría es T_1 . Durante el funcionamiento del dispositivo

$$T_2 > T_c > T_f > T_1$$

Si consideramos que, para la máquina térmica, la temperatura de la fuente caliente no es T_2 sino T_c y la de la fuente fría no es T_1 sino T_f podemos asimilar su comportamiento como cumpliendo un ciclo de Carnot reversible entre las temperaturas T_c y T_f . El rendimiento de tal dispositivo será

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

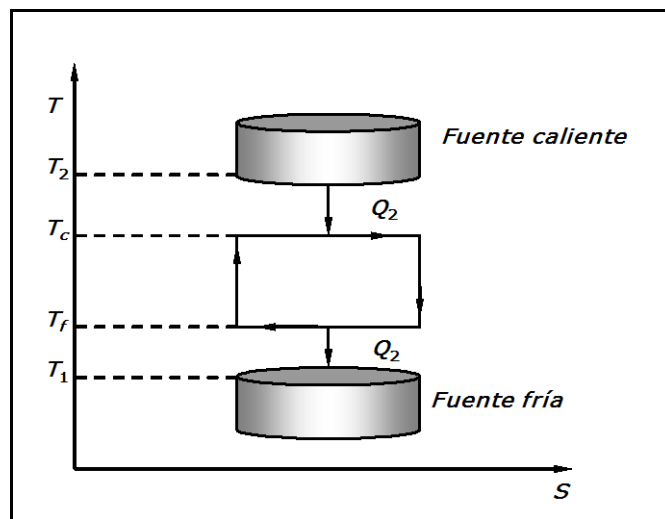


Figura 18 – 1. Esquema de un ciclo de Carnot que absorbe calor a T_c de una fuente que está a T_2 y cede calor a la temperatura T_f a un reservorio frío que se encuentra a T_1 .

De esta manera se supone que toda la irreversibilidad se concentra en las etapas de toma de energía desde la fuente caliente a T_c y la de ceder calor a la fuente fría que está a T_1 .

A diferencia del Ciclo de Carnot, que es general e independiente de la naturaleza y construcción de la máquina, en este tipo de dispositivo se requiere especificar una propiedad de los materiales que conforman la máquina, su conductividad térmica, que no sólo depende de su naturaleza sino también de su geometría. En muchísimos casos, cuando la máquina térmica opera en régimen estacionario, el flujo de calor también ocurre en régimen estacionario y lo hace en forma proporcional al gradiente de temperaturas, por lo que podemos escribir para la velocidad de transferencia de calor de la fuente caliente al dispositivo una expresión del tipo

$$\frac{dQ_2}{d\tau} = \kappa(T_2 - T_c) > 0$$

expresión en la que el primer miembro es la velocidad de transferencia de calor y κ es la "conductancia térmica" que depende del material y la geometría de la máquina. Del mismo modo Q_1 se transfiere desde la máquina a la fuente fría a una tasa:

$$\frac{dQ_1}{d\tau} = \kappa(T_1 - T_f) < 0$$

(Al usar el mismo valor de κ estamos suponiendo que la máquina es de un material homogéneo y de construcción simétrica)

Las temperaturas intermedias T_f y T_c no son independientes. En efecto, al considerar que la máquina opera reversiblemente entre T_c y T_f el balance de entropía para un ciclo debe dar cero, es decir:

$$\frac{Q_1}{T_f} + \frac{Q_2}{T_c} = 0$$

que al derivar con respecto al tiempo y reemplazar las expresiones para dQ/dt queda:

$$\frac{T_1 - T_f}{T_f} + \frac{T_2 - T_c}{T_c} = 0$$

o bien

$$\frac{T_1}{T_f} + \frac{T_2}{T_c} = 2$$

que define una de ellas en función de la otra, ya que T_1 y T_2 , las temperaturas de las fuentes térmicas, están dadas. Conviene introducir la variable auxiliar x como el cociente entre las temperaturas intermedias: $x = T_f/T_c$, que al reemplazar en la ecuación anterior conduce a:

$$T_c = \frac{T_1/x + T_2}{2} \quad (18 - 1)$$

y

$$T_f = \frac{T_1 + T_2 x}{2} \quad (18 - 2)$$

Nótese que: $T_1/T_2 < x < 1$

La potencia entregada por la máquina es

$$\text{Potencia} = \left| \frac{dW}{d\tau} \right|$$

Como al cabo de un ciclo no hay variación de energía interna, el Primer Principio nos permite escribir

$$W = Q_2 - Q_1$$

Luego

$$\left| \frac{dW}{d\tau} \right| = \kappa(T_2 - T_c) - \kappa(T_1 - T_f)$$

Reemplazando T_c y T_f por los valores dados en (18 - 1) y (18 - 2) obtenemos

$$\begin{aligned} \left| \frac{dW}{d\tau} \right| &= \kappa \left(T_2 - \frac{T_1/x + T_2}{2} \right) - \kappa \left(T_1 - \frac{T_1 + T_2 x}{2} \right) \\ &= \kappa \left(\frac{T_2 - T_1/x}{2} \right) - \kappa \left(\frac{T_1 + T_2 x}{2} \right) \\ &= \kappa \left(\frac{T_2 + T_1}{2} \right) - \kappa \left(\frac{T_1/x + T_2 x}{2} \right) \end{aligned} \quad (18 - 3)$$

Encontramos entonces que:

a) la potencia de esta máquina es una función de x .

b) En particular, si $x = 1$ las temperaturas máxima y mínima de la máquina son iguales y esta no trabaja, es decir, el rendimiento es cero y también $|dW/d\tau| = 0$.

c) Si x asume el valor máximo 1, el rendimiento es el de Carnot $(1 - T_1/T_2)$, pero la potencia es

$$\frac{dW}{d\tau} = \kappa \left(\frac{T_2 + T_1}{2} \right) - \kappa \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) = 0$$

d) Debe existir un valor de x que hace que la potencia sea máxima

Planta	Lugar	T_1 °C	T_2 °C	Tipo	η real	η de Carnot	η de Curzon - Ahlborn
					η	$\eta_C = 1 - T_1/T_2$	$\eta' = 1 - (T_1/T_2)^{1/2}$
West Thurrock	UK	25	565	Carbón	0,36	0,64	0,40
Canada		25	300	Nuclear	0,30	0,48	0,28
Italia		80	250	Geotérmica	0,16	0,32	0,18
Suiza		25	690	Turbina	0,32	0,69	0,44
Francia		25	680	Turbina	0,34	0,69	0,44

Rendimiento de otros procesos

Proceso	Desde ("forma")	Hacia ("forma")	Real %	Teoría %
Generación eléctrica	Química	Calor	85–95	100
a partir de	Calor	Mecánica	40–48	63
Combustibles	Mecánica	Eléctrica	95–98	100
TOTAL	Química	Eléctrica	32–42	63
Hidroeléctrica	Potencial	Rotación	85–90	100
	Rotación	Eléctrica	95–98	100
TOTAL	Potencial	Eléctrica	81–88	100

Planta de generación eléctrica	T_c [°C]	T_h [°C]	η_{rev}	$\eta_{endorrev}$	$\eta_{observado}$	$\frac{\eta_{observado}}{\eta_{endorrev}}$
West Thurrock (U.K.) planta de vapor a partir de carbón	~25	565	0.64	0.40	0.36	90%
CANDU (Canada) reactor nuclear PHW	~25	300	0.48	0.28	0.30	93%
Lardello (Italy) planta de vapor geotérmico	80	250	0.32	0.175	0.16	91%

Figura 18 – 1. Referencias de dispositivos endorreversibles y tablas: F. L. Curzon and B. Ahlborn, "Efficiency of a Carnot engine at maximum power output", *Amer. J. Phys.* **43**, 22 (18 75)

18 – 2. Rendimiento a potencia máxima

El modelo es interesante en la medida que permite determinar las temperaturas intermedias que hacen máxima la potencia entregada por la máquina. Al derivar la (18 – 3) con respecto a x se encuentra que el máximo para $|dW/dt|$ se obtiene cuando $x^2=T_1/T_2$, es decir

$$x = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

En este caso el rendimiento a potencia máxima es:

$$\eta_{\text{Curzon-Ahlborn}} = 1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} < \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Si las conductividades térmicas de las superficies en contacto con las fuentes calientes y frías fueran diferentes, o manifestasen variaciones importantes con la temperatura la expresión de la potencia máxima toma formas más complicadas, aunque el rendimiento toma la misma expresión.

Este análisis fue hecho por primera vez por Curzon y Ahlborn de Universidad de Columbia en 1875, y por esta razón $1 - (T_c/T_h)^{1/2}$ se llama a menudo la eficiencia de Curzon y Ahlborn.

18 – 3. Valor predictivo

El rendimiento de una máquina reversible de Carnot tiene validez general, pero carece de valor predictivo, ya que las máquinas reales operan muy por debajo del rendimiento de Carnot. Por el contrario, el modelo mostrado aquí, aunque muy particular, permite estimar mejor el rendimiento real de una máquina térmica cuando ésta opera a potencia máxima.

La tabla de la figura 18 – 1 muestra el rendimiento real de plantas de generación eléctrica de potencia de diferentes tipos. Nótese que los rendimientos reales se aproximan mejor por el rendimiento de Curzon–Ahlborn. Por supuesto, es posible encontrar una máquina con rendimiento superior, lo que significa que no está funcionando a potencia máxima, pero es imposible encontrar una máquina con rendimiento superior al de Carnot.

18 – 4. Rendimiento real de Plantas de Potencia

Curzon y Ahlborn puntualizaron que esta eficiencia es, en la práctica, muy parecida a las grandes plantas generadoras de potencia. Esto sugiere que una transferencia finita ΔT es una de las irreversibilidades más grandes que se producen en las plantas de potencia reales y que por eso, se las diseña para lograr una potencia máxima para unas temperaturas T_h y T_c . Esto sugiere, a su vez, que el factor dominante para determinar cuantos generadores de energía deben diseñarse en una planta es el costo del capital y no del combustible. (Si el costo del combustible fuese el factor dominante, tendría sentido operar por debajo de la potencia máxima donde la eficiencia es mayor. Para producir la potencia requerida, deben construirse plantas de potencia más grandes (y más caras)

Referencias bibliográficas

Curzon, F.L., Ahlborn, B., "Efficiency of a Carnot engine at maximum power output", *Am. J. Phys.*, 43 (18 75), 22–24

Chen, J., "The maximum power output and maximum efficiency of an irreversible Carnot heat engine", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 27 (18 94), 1144–1149.

Hoffmann, K.H., Burzler, J.M., Shubert, S., "Endoreversible thermodynamics", *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 22 (18 97), 311–355.

Wark, K., (18 97):*Termodinámica*. Quinta edición. McGraw – Hill Interamericana de México S.A., México.

Cuestionario

- 18 – 1** ¿Qué entiende por artefacto endorreversible?
- 18 – 2** ¿Qué potencia suministra una máquina que opera según un ciclo de Carnot reversible?
- 18 – 3** Explique porqué en una máquina de Carnot real las etapas adiabáticas pueden considerarse reversibles y las isotérmicas no.
- 18 – 4** Explique porqué en una máquina de Carnot real las temperaturas de contacto con las fuentes caliente y fría no son independientes.
- 18 – 5** ¿Qué expresión toma el rendimiento de Curzon – Alhborn?

¿Sabía Carnot que su máquina térmica ideal tenía potencia cero?

M.K.

Ejercicios y problemas

18 – 1 En cada ciclo de su funcionamiento, una máquina endorreversible absorbe $6,8 \text{ kJ}$ de un intercambiador de calor y cede $2,4 \text{ kJ}$ al refrigerante. Calcular la temperatura de contacto con el refrigerante sabiendo que la temperatura de contacto con el intercambiador es $390,0 \text{ K}$.

18 – 2 Una máquina térmica operando en régimen estacionario con un calderín a 422 K y un refrigerador a 302 K tiene una temperatura de 316 K en la zona de contacto con el refrigerador. ¿Cuál es la temperatura de la máquina en la zona de contacto con el calderín?

18 – 3 Una máquina a vapor opera con dos fuentes a 420 y 305 K . Calcular su rendimiento a potencia máxima. Comparar este rendimiento con el de un ciclo reversible.

18 – 4 Calcule la potencia que genera una máquina térmica que opera entre dos fuentes a 450 y 300 K sabiendo que la superficie de contacto es de aleación de aluminio 2024 ($\kappa=196 \text{ W/K}$) y que las temperaturas de contacto son 400 y 320 K .

18 – 5 A partir del análisis del cuadro “Rendimiento Real de Plantas de Potencia”. Suponga que todas tienen un costo de construcción similar ¿Cuál es la más económica?

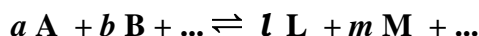
XIX. Energía libre y reacciones químicas

19 – 1. Sistemas en equilibrio químico

Un sistema se encuentra en equilibrio respecto de una transformación posible dada cuando, bajo las condiciones en que se observa y manteniéndose constantes las condiciones exteriores, no se verifica ningún cambio en el mismo. Dado que el equilibrio debe ser definido siempre respecto de una determinada modificación, estos se clasifican en equilibrios físicos y químicos según lo sean respecto a una modificación física o química. Los equilibrios químicos se refieren a la constancia de las concentraciones de distintas especies químicas que se encuentran en contacto en sistemas aislados. El equilibrio químico no debe considerarse un equilibrio estático. Si bien la Termodinámica no permite predecir con qué velocidad transcurren las reacciones químicas, ciertas consecuencias observadas al modificar las variables de estado de un sistema en equilibrio químico, permiten suponer que dicho estado se corresponde con un equilibrio dinámico en el cual la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa. El empleo de las funciones termodinámicas, especialmente de la energía libre, ha permitido esclarecer diversos problemas relativos al equilibrio químico y la variación de las concentraciones de las sustancias actuantes cuando se modifican las condiciones del equilibrio.

19 – 2. La constante de equilibrio

Supongamos un sistema *cerrado* en el cual se verifica una reacción general del tipo



Alcanzado el estado de equilibrio, a una temperatura y una presión exterior total dadas, este se caracterizará por una constancia de las concentraciones de todas las sustancias actuantes. Consideremos el caso en el que al producir una modificación infinitesimal en alguna de las variables de estado, se produce una modificación, también infinitesimal, en la composición del sistema que regenera el equilibrio y que restituye los valores de la temperatura y de la presión a los que el sistema tenía originalmente. En este caso se puede considerar que la reacción ha ocurrido a presión y tempe-

ratura constantes. Supongamos que esa transformación virtual ha ocurrido en el sentido de izquierda a derecha de la ecuación química. La variación de energía libre asociada a este proceso se podrá expresar

$$dG_{P,T} = (\mu_L dn_L + \mu_M dn_M + \dots) - (\mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \quad (19-1)$$

En esta expresión μ_i representa el potencial químico del componente i y dn_i la variación en el número de moles del componente i al pasar de un estado de equilibrio al otro. En sección 13-6, hemos encontrado que la condición general de equilibrio para un sistema cerrado está dada por

$$dG_{P,T} = 0$$

Por lo tanto, la expresión (19-1) toma la forma

$$(\mu_L dn_L + \mu_M dn_M + \dots) - (\mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) = 0 \quad (19-2)$$

Como la reacción ocurre siempre en la relación dada por la ecuación química, las variaciones dn_i de las distintas sustancias actuantes son proporcionales a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es decir $dn_A = k a$, $dn_B = k b$, ..., $dn_L = k l$, $dn_M = k m$... Esto permite reescribir la (19-2) como

$$(l\mu_L + m\mu_M + \dots) - (a\mu_A + b\mu_B + \dots) = 0 \quad (19-3)$$

El primer miembro de esta ecuación es la sumatoria de las energías libres parciales molares de los productos multiplicada cada una de ellas por su respectivo coeficiente estequiométrico menos la sumatoria de las energías libres parciales molares de los reactantes multiplicada cada una de ellas por su respectivo coeficiente estequiométrico. En resumen, es la energía libre de los productos menos la energía libre de los reactantes o, para ser más concisos, la variación de energía libre ΔG que acompaña a la reacción completa bajo las condiciones de equilibrio y por esa misma condición de equilibrio que expresa la ecuación estequiométrica y es.

$$\Delta G = 0 \quad (19-4)$$

Tanto la (19-3) como la (19-4) son las condiciones fundamentales del equilibrio químico.

En los cursos elementales de Química, se suele expresar la condición de equilibrio químico mediante una relación matemática que vinculan las concentraciones de las sustancias actuantes, que se indica como K_c

$$K_c = \frac{c_L^l \times c_M^m \times \dots}{c_A^a \times c_B^b \times \dots}$$

Esta expresión es sólo válida para aquellos equilibrios en los que las sustancias actuantes se encuentran en soluciones muy diluidas. Para obtener una expresión que sea válida no sólo cuando el equilibrio es en solución diluida sino a cualquier concentración se ha definido una magnitud para

cada especie i llamada *actividad*, a_i , vinculada a la concentración c_i de cada componente mediante la expresión

$$a_i = \gamma_i c_i$$

donde γ_i se llama *coeficiente de actividad* y debe determinarse experimentalmente. La vinculación del potencial químico de un componente con la actividad del mismo en una mezcla, viene dada por

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (19 - 3 \text{ a})$$

Expresión en la que μ_i^0 es el potencial químico de dicho componente en condiciones estándar.

Esto permite escribir la (19 - 3) de la forma

$$l(\mu_L^0 + RT \ln a_L) + m(\mu_M^0 + RT \ln a_M) + \dots + a(\mu_A^0 + RT \ln a_A) + b(\mu_B^0 + RT \ln a_B) + \dots = 0$$

y

$$RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} = (a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + \dots) - (l\mu_L^0 + m\mu_M^0 + \dots) \quad (19 - 5)$$

El segundo miembro de la (19 - 5) es la variación de energía libre, cambiada de signo, que acompaña a la reacción completa en las condiciones estándar. Esto habilita escribir

$$RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} = - \Delta G^0 \quad (19 - 6)$$

Para una reacción determinada, ΔG^0 es constante. Por lo tanto, a temperatura constante

$$\frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} = \text{constante} = K_a \quad (19 - 7)$$

La (19 - 7) es la expresión matemática de la llamada *ley de equilibrio químico* y suministra una relación sencilla entre las actividades de todas las sustancias actuantes cuando se alcanza el equilibrio en una reacción química. Esta expresión es válida tanto para equilibrios homogéneos como para equilibrios heterogéneos. En este último caso, es aplicable al sistema en su conjunto y no a cada fase por separado. La constante K_a recibe el nombre de *constante de equilibrio en función de las actividades*. Para cada reacción química, sus unidades dependen de la misma y de la forma en que se escribe la ecuación. Por ello, es de práctica dar únicamente su valor numérico, sobrentendiéndose que tiene unidades.

Si todas las sustancias actuantes son gases, la reacción transcurre en un medio homogéneo. La presión de cada componente en el equilibrio se sustituye por una magnitud llamada *fugacidad* cuya vinculación con la presión para cada componente i está dada por

$$f_i = \gamma_i p_i$$

siendo γ_i el llamado *coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla* que debe determinarse experimentalmente.

La relación entre la actividad de un componente i y su fugacidad está dada por

$$a_i = \frac{f'_i}{f_i}$$

donde f'_i es la fugacidad del componente puro y f_i la fugacidad del componente i en la solución. Para los gases se suele tomar como estado estándar de fugacidad igual a 1, el comportamiento del gas como ideal cuando la presión que ejerce es 1 atm.

Reemplazando en la (19 – 7) las actividades por las fugacidades

$$\frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} = \frac{f'_L \times f'_M \times \dots}{f'^a_A \times f'^b_B \times \dots} \times \frac{f^a_A \times f^b_B \times \dots}{f^l_L \times f^m_M \times \dots} = K_a$$

Pero $\frac{f'_L \times f'_M \times \dots}{f'^a_A \times f'^b_B \times \dots}$ es una relación entre las fugacidades de los componentes puros, que para cada reacción es constante y

$$\frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} = cte \times \frac{f^a_A \times f^b_B \times \dots}{f^l_L \times f^m_M \times \dots} = K_a$$

De aquí se encuentra que

$$\frac{f^l_L \times f^m_M \times \dots}{f^a_A \times f^b_B \times \dots} = \frac{cte}{K_a} = K_f \quad (19 - 8)$$

Los factores f_i representan las respectivas fugacidades. La constante K_f se denomina *constante de equilibrio en función de las fugacidades*.

En el equilibrio, la fugacidad de cualquier sustancia actuante puede expresarse en función de su presión parcial. De modo que la (19 – 8) se puede transformar en

$$K_f = \frac{p^l_L \times p^m_M \times \dots}{p^a_A \times p^b_B \times \dots} \times \frac{\gamma^l_L \times \gamma^m_M \times \dots}{\gamma^a_A \times \gamma^b_B \times \dots} \quad (19 - 9)$$

19 – 4. Regla de Lewis y Randall

La determinación de coeficientes de fugacidad en mezclas gaseosas es, a menudo, complicada. Por ello se utiliza una aproximación planteada por Gilbert Newton Lewis y Merle Randall en 1923.

Se puede demostrar que, para una mezcla de gases que se forme sin variación de volumen

$$f_i = \chi_i f_i^* \quad (19 - 10)$$

f_i representa la fugacidad del componente i en la mezcla, χ_i su fracción molar y f_i^* la fugacidad del componente puro.

La aproximación de Lewis y Randall consiste en considerar que esto es válido *para todos los sistemas gaseosos formados por más de una sustancia*. En la práctica, la formación de una mezcla homogénea gaseosa (y también líquida) va acompañada por una variación de volumen, es decir, el volumen de la solución no es igual a la suma de los volúmenes de los componentes, a la misma presión y temperatura. Una solución gaseosa (y también líquida) que se forma con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes se llama *solución ideal*.

La determinación de los valores reales de fugacidades demostraron que, para una gran variedad de gases, la regla (19 - 10) es válida con un grado aceptable de precisión en mezclas gaseosas que ejercen presiones de hasta unas 100 atm.

19 - 5. Constante de equilibrio en función de las concentraciones

Dado que muchas veces no se dispone de datos para el cálculo de coeficientes de fugacidad de gases en una mezcla gaseosa, se recurre a otro procedimiento para establecer la constante de equilibrio. Para ello se utiliza la regla de Lewis y Randall. Reemplazando las respectivas fugacidades en la constante de equilibrio (19 - 8) por su expresión (19 - 10)

$$K'_f = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots \cdot f_L^l \times f_M^m \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots \cdot f_A^a \times f_B^b \times \dots} \quad (19 - 11)$$

En este caso se emplea el símbolo K'_f en lugar de K_f para explicitar que la (19 - 11) se basa sobre una aproximación lo que hace que K_f no sea estrictamente constante.

Si se reemplaza la fugacidad de cada constituyente puro f_i^* por $\gamma_i p$, la (19 - 11) toma la forma

$$K'_f = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots \cdot \gamma_L^l \times \gamma_M^m \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots \cdot \gamma_A^a \times \gamma_B^b \times \dots} \cdot p^{\Delta n} \quad (19 - 12)$$

donde Δn es igual a $(l + m + \dots) - (a + b + \dots)$.

Los factores primero y tercero de la (19 - 12) se pueden determinar experimentalmente con relativa facilidad. Esto permite definir un coeficiente K'_p

$$K'_p = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots} p^{\Delta n} \quad (19 - 13)$$

este coeficiente se suele llamar *constante de equilibrio en función de las presiones*. Es preferible llamarlo *coeficiente de equilibrio en función de las presiones* pues su valor es solamente constante en el caso en que no sólo los componentes se comportan como gases ideales sino que, además, la solución es ideal, en el sentido que en su formación los volúmenes son estrictamente aditivos.

Reemplazando K'_p en la (19 - 12)

$$K'_f = K'_p \cdot \frac{\gamma_L^l \times \gamma_M^m \times \dots}{\gamma_A^a \times \gamma_B^b \times \dots}$$

y haciendo

$$\frac{\gamma_L^l \times \gamma_M^m \times \dots}{\gamma_A^a \times \gamma_B^b \times \dots} = J_{\gamma'}^{165} \quad (19 - 14)$$

se tiene

$$K'_f = K'_p \cdot J_{\gamma'} \quad (19 - 15)$$

Si todos los gases de la mezcla fuesen ideales, sus coeficientes de actividad serían unitarios y la función $J_{\gamma'}$ también sería igual a 1. Con lo que K'_p sería igual a K'_f y el coeficiente de equilibrio en función de las presiones sería igual a la constante de equilibrio en función de las fugacidades. En este caso la (19 - 13) podría aplicarse en mezclas gaseosas en equilibrio a presiones de hasta unas 100 atm. Además, si la mezcla gaseosa se comporta idealmente K'_p es constante a cualquier presión y temperatura.

19 - 6. La ley de acción de masas

La presión parcial de un gas ideal en una mezcla gaseosa viene dada por $p_i = n_i RT/V$. Recordando que n_i/V es la concentración molar c_i del componente i , $p_i = c_i RT$. Reemplazando estos valores en la (19 - 9) se obtiene

$$K_f = \frac{c_L^l \times c_M^m \times \dots}{c_A^a \times c_B^b \times \dots} \cdot J_{\gamma'} \cdot RT^{\Delta n} \quad (19 - 16)$$

La función

¹⁶⁵ Las expresiones como la de este cociente, que relaciona magnitudes de manera similar a la que se encuentran en la constante de equilibrio las abreviaremos mediante un símbolo J_x

$$\frac{c_L^l \times c_M^m \times \dots}{c_A^a \times c_B^b \times \dots} = K'_c \quad (19-17)$$

fue encontrada experimentalmente en 1867 por Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage y enunciada como *ley de acción de masas* ya que en esa época se llamaba *masa activa* a lo que hoy entendemos por concentración. Durante muchos años se supuso que su valor es constante para una reacción dada a una temperatura dada y a K'_c aún hoy se la llama *constante de equilibrio en función de las concentraciones*. Determinaciones precisas demostraron que sólo es válida para soluciones gaseosas ideales o soluciones líquidas diluidas no conductoras de la electricidad. Reemplazando K'_c en la (19-16) se llega a

$$K_f = K'_c \cdot J_\gamma \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (19-18)$$

Comparando la (19-18) con la (19-15) se llega a

$$K'_p = K'_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (19-19)$$

que es la clásica relación entre la constante de equilibrio en función de las presiones y la constante de equilibrio en función de las concentraciones estudiada en los cursos de Química General. Resulta obvio que si la reacción química transcurre sin variación de volumen, es decir, si el número de moles de reactantes es igual al número de moles de productos, Δn es igual a cero y K'_p es igual a K'_c .

En términos rigurosos, la constante de equilibrio viene dada por K_a de la ecuación (19-7). Como la actividad de un constituyente es proporcional a su concentración y que el factor de proporcionalidad es el coeficiente de actividad γ , se puede establecer la relación

$$K_a = K'_c \cdot J_\gamma \quad (19-20)$$

19-7. Equilibrios químicos en sistemas homogéneos líquidos

Cuando la reacción tiene lugar en un medio líquido homogéneo, se suele tomar como estado estándar de actividad unitaria, la actividad de cada sustancia pura al estado líquido a la temperatura de la reacción y a la presión de 1 atm. De esta manera, la actividad de cada constituyente en el equilibrio se hace igual a su fracción molar por el respectivo coeficiente de actividad. Esto es

$$a_i = \chi_i \gamma_{\chi_i} \quad (19-21)$$

de modo que la constante de equilibrio (19-7) toma la forma

$$K_a = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots \cdot (\gamma_\chi)_L \times (\gamma_\chi)_M^m \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots \cdot (\gamma_\chi)_A^a \times (\gamma_\chi)_B^b \times \dots} \quad (19-22)$$

si se hace

$$K'_x = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots} \quad (19 - 23)$$

que se conoce como *constante de equilibrio en función de las fracciones molares* y que es aproximadamente constante

$$K_a = K'_x \cdot J_{\gamma_x} \quad (19 - 24)$$

En muchos casos J_{γ_x} no difiere demasiado de la unidad y puede utilizarse K_x en lugar de K_a .

19 – 8. Equilibrios químicos en solución diluida

Un elevado número de reacciones químicas se llevan a cabo en solución diluida donde los constituyentes que alcanzan el equilibrio están disueltos en un solvente inerte.

Supóngase que alcanzado el equilibrio en solución diluida, en la misma se encuentran n_A moles del constituyente A, n_B moles del constituyente B, ... , n_L moles del constituyente L, n_M moles del constituyente M, ..., todos disueltos en n_S moles del solvente S. Sea V el volumen de la solución.

La fracción molar χ_i de cualquier componente i será

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n} \quad (19 - 25)$$

la concentración molar de cada constituyente de la solución (número de moles o masas fórmula – gramo por litro de solución) se expresará

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (19 - 26)$$

Si se indican con M_A , M_B , ... , M_L , M_M , ... , las masas molares (o masas fórmula – gramo) de los constituyentes y M_S a la masa molar del solvente, la masa de la solución será

$$m = \sum nM \quad (19 - 27)$$

Para obtener el volumen de la solución en litros, basta dividir la masa en gramos de la solución por su densidad (δ). Esto da el volumen en cm^3 que al multiplicarlo por 1000 lo da en litros. Por lo tanto

$$V = \frac{\sum nM}{1000 \delta} (\text{litros}) \quad (19 - 28)$$

Una vez obtenido el volumen, se puede expresar la concentración c_i del componente i como

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i 1000 \delta}{\sum nM} \quad (19 - 29)$$

Combinando esta ecuación con la (19 - 25)

$$\chi_i = \frac{c_i}{1000 \delta} \frac{\sum nM}{\sum n} \quad (19 - 30)$$

Esta es la expresión más general que da la fracción molar de un componente en una solución con la concentración molar del mismo.

En el caso de soluciones diluidas se puede hacer una simplificación. Dado que este caso el número de moles de solvente es mucho mayor que el de las sustancias actuantes disueltas se puede aproximar considerando

$$\sum nM \approx n_s M_s \quad (19 - 31)$$

y

$$\sum n \approx n_s \quad (19 - 32)$$

con lo que la ecuación (19 - 30) se reduce a

$$\chi_i = \frac{M_s}{1000 \delta} c_i \quad (19 - 33)$$

Siendo la solución diluida, su densidad δ no diferirá mucho de la densidad del solvente puro δ_s . Como a una temperatura dada, la densidad del solvente puro es una constante, $M_s/(1000 \delta_s)$ es constante. Esto muestra que en una solución diluida la fracción molar de un soluto es aproximadamente proporcional a su concentración molar. Sobre esta base, se puede modificar la ecuación (19 - 22), que da la constante de equilibrio en función de las fracciones molares. Si la solución es diluida (y es no conductora de la electricidad) la función de los coeficientes de actividad se puede tomar

como igual a 1 e introduciendo la relación entre fracciones molares y concentraciones molares de la (19 – 33) se llega a

$$K'_z = \frac{c_L^l \times c_M^m \times \dots}{c_A^a \times c_B^b \times \dots} \left(\frac{M_s}{1000\delta_s} \right)^{\Delta n} \quad (19 - 34)$$

o

$$K'_z = K'_c \left(\frac{M_s}{1000\delta_s} \right)^{\Delta n} \quad (19 - 35)$$

19 – 9. Equilibrios químicos en sistemas heterogéneos

Los equilibrios químicos heterogéneos más comunes son los que se verifican entre una fase gaseosa y fases sólidas o aquellos que involucran una solución líquida en equilibrio con sólidos.

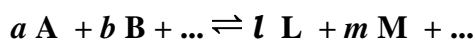
Si bien en todos los casos se puede aplicar la constante (19 – 7) los cálculos se simplifican enormemente gracias a una convención que se adopta universalmente. Según esta convención

La actividad de una sustancia pura al estado sólido o líquido es unitaria a la presión de 1 atm.

La ventaja de adoptar esta convención radica en que se puede omitir el factor correspondiente en la expresión de la constante de equilibrio. A presiones distintas de 1 atm, la actividad de sólidos o líquidos puros es constante pero sus valores no son unitarios.

19 – 10. Variación de energía libre asociada a una reacción química

Considérese una vez más la reacción general



Para cualquier mezcla de a moles de A, b moles de B, ..., la energía libre de estos reactantes — a una temperatura, presión y composición constantes — viene dada por

$$G_{P,T,N} \text{ (reactantes)} = a\mu_A + b\mu_B + \dots$$

y para una mezcla de l moles de L, m moles de M, ..., la energía libre de estos productos a una temperatura, presión y composición constantes viene dada por

$$G_{P,T,N} \text{ (productos)} = l\mu_L + m\mu_M + \dots$$

Las expresiones anteriores son aplicables a un sistema de reactantes y productos a cualesquiera concentraciones arbitrarias — que no tienen que ser las concentraciones de equilibrio. La variación de energía libre que acompaña a la reacción, a una temperatura y presión determinadas estará dada por

$$\Delta G_{P,T} = G_{P,T,N} \text{ (productos)} - G_{P,T,N} \text{ (reactantes)}$$

por lo tanto

$$\Delta G_{P,T} = (l \mu_L + m \mu_M + \dots) - (a \mu_A + b \mu_B + \dots) \quad (19 - 36)$$

como el potencial químico de cualquier componente está dado por

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

resulta

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0_T + RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} \quad (19 - 37)$$

donde las actividades son *valores arbitrarios cualesquiera*.

Al tratar las ecuaciones (19 - 6) y (19 - 7) se ha encontrado

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_a$$

de modo que la (19 - 37) se puede escribir

$$\Delta G_{P,T} = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} \quad (19 - 38)$$

El cociente del segundo término de la (18 - 38) relaciona actividades arbitrarias de reactantes y productos y no necesariamente las unitarias o las del equilibrio. Por ello se lo designará con J_a .

$$\Delta G_{P,T} = - RT \ln K_a + RT \ln J_a \quad (19 - 39)$$

La expresión (19 - 39) se conoce históricamente como isoterma de reacción y fue deducida originalmente por Jacobus Henricus van't Hoff en 1886, quien obtuvo el primer Premio Nobel de Química en 1901 por sus trabajos sobre Termodinámica. La isoterma de reacción da la variación de energía libre que acompaña a la transformación de reactantes, a actividades (o concentraciones) arbitrarias cualesquiera, en productos a actividades (o concentraciones) arbitrarias cualesquiera. Resulta obvio que, si las concentraciones arbitrarias se eligen de modo que coincidan con las del estado de equilibrio, J_a es igual a K_a y $\Delta G_{P,T}$ es igual a cero.

La (19 - 39) suministra un criterio rápido para determinar la ocurrencia o no de una reacción. Si se la escribe

$$\Delta G_{P,T} = RT \ln (J_a / K_a)$$

y J_a es menor que K_a , el segundo miembro es negativo, lo que indica que la reacción ocurre espontáneamente. Si en cambio J_a es mayor que K_a , $\Delta G_{P,T}$ es mayor que cero y la reacción no ocurre espontáneamente en esas condiciones.

19 – 11. Energía libre estándar de reacción

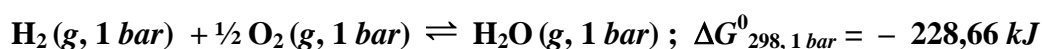
La variación de la energía libre estándar de reacción ΔG^0 es la variación de energía libre asociada a una transformación química que transcurre en condiciones tales que cada una de las sustancias actuantes está en su estado estándar. Si la reacción ocurre en fase gaseosa, los estados estándar de reactantes y productos son los de comportamiento ideal a la presión parcial de 1 atm. También hemos visto que la actividad de las sustancias puras al estado sólido o líquido se toma como igual a uno. Para transformaciones químicas se toma como estado estándar el que se verifica a 25 °C y 1 bar.

No hay manera de determinar los *valores absolutos* de energía libre, pero esto no es realmente importante pues para la resolución de cualquier problema termodinámico lo que interesa es la variación de energía libre y no los valores absolutos. De manera que si le asigna un valor arbitrario de energía libre estándar a determinadas sustancias, midiendo experimentalmente las variaciones de energía libre se le puede asignar valores en otros estados. Sobre la base de que no se puede determinar el valor absoluto de energía libre estándar a una sustancia se recurre a la siguiente convención:

La energía libre de toda sustancia simple en su estado estándar es nula a cualquier temperatura.

Para las sustancias simples sólidas y líquidas, los estados estándar son sus formas más estables a 25 °C y 1 bar. Para las sustancias simples que en esas condiciones son gases, se toma como estado estándar el de comportamiento ideal a 1 bar de presión, es decir, a fugacidad unitaria.

Sobre la base de esta convención, la energía libre estándar de una sustancia compuesta será igual a su energía libre estándar de formación, esto es, a la variación de energía libre que acompaña a la formación de 1 mol (o una masa fórmula – gramo) a partir de las respectivas sustancias simples, estando todas ellas en sus respectivos estados estándar. Así para la formación de vapor de agua a 25 °C



siendo las fugacidades en los estados estándar de los gases unitarias, la energía libre estándar de formación del vapor de agua a 25 °C es menor en 228,66 kJ que la suma de las energías libres estándar de 1 mol de hidrógeno y medio mol de oxígeno en sus respectivos estados estándar a esa temperatura.

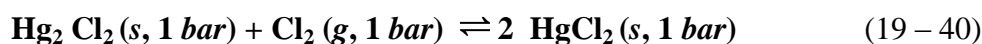
$$\Delta G^0_{298, 1 \text{ bar}} = G^0_{(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 1 \text{ bar})} - [G^0_{(\text{H}_2, \text{g}, 1 \text{ bar})} + \frac{1}{2} G^0_{(\text{O}_2, \text{g}, 1 \text{ bar})}] = - 228,66 \text{ kJ}$$

Pero como, por convención, $G^0_{(\text{H}_2, \text{g}, 1 \text{ bar})} = 0$ y $G^0_{(\text{O}_2, \text{g}, 1 \text{ bar})} = 0$, la energía libre estándar de 1 mol de vapor de agua será igual a su energía libre estándar de formación a partir de sus respectivas sustancias simples.

Esta forma de calcular energías libres estándar de sustancias compuestas tiene enorme importancia, ya que si se tabulan las energías libres estándar de formación de una gran variedad de sustancias compuestas, pueden estimarse las energías libre asociadas a diversas reacciones entre ellas de manera análoga a la que se han descrito para los calores de reacción.

En la Tabla de la Figura 19 – 1, se dan las energías libres estándar de algunas sustancias compuestas.

El hecho de que la energía libre sea una función de estado permite que se calcule su variación en una determinada modificación suponiendo que ocurre mediante una transformación en la que se conocen sus variaciones. Así, ejemplo, si se desea calcular la variación de energía libre estándar que acompaña a la siguiente reacción:



Se puede utilizar el siguiente esquema



y la variación de energía libre que acompaña a la reacción (19 – 40) será

$$2 \times (- 176,56 \text{ kJ}) - [- 210,45 \text{ kJ} + 0 \text{ kJ}] = - 142,68 \text{ kJ}$$

De esta manera, se puede operar con ecuaciones químicas como si fueran ecuaciones algebraicas. Los procedimientos son análogos a los descritos en el capítulo de Termodinámica. La evaluación de energías libres estándar de reacción y el conocimiento de la dependencia de la energía libre con la temperatura y la presión, permite el cálculo de energías libres en otras condiciones.

Sustancia	ΔG^0_f (kJ/mol)	Sustancia	ΔG^0_f (kJ/mol)	Sustancia	ΔG^0_f (kJ/mol)
Ag ⁺ (aq)	77,11 ⁽²⁾	C ₂ H ₆ (g)	- 32,82 ⁽²⁾	H ₂ O(l)	-237,17 ⁽²⁾
AgCl(s)	-109,79 ⁽²⁾	C ₂ H ₄ (g)	68,4 ⁽⁵⁾	H ₂ O(g)	-228,57 ⁽²⁾
Ba ²⁺ (aq)	-560,77 ⁽²⁾	C ₂ H ₂ (g)	209,9 ⁽⁵⁾	I ₂ (s)	0
BaSO ₄ (α,s)	-1362,20 ⁽⁴⁾	CH ₃ CH ₂ I(g)	19,2 ⁽⁵⁾	HI(g)	1,70 ⁽²⁾
NH ₄ Br(s)	-175,2 ⁽⁵⁾	C ₂ H ₅ SH(l)	- 5,5 ⁽⁵⁾	NH ₃ (g)	-16,45 ⁽²⁾
BaBr ₂ (s)	-736,80 ⁽⁴⁾	CH ₃ COOH(l)	-389,90 ⁽⁵⁾	NH ₄ Cl(s)	-202,87 ⁽²⁾
BH ₃ (g)	48,65 ⁽⁵⁾	C ₂ O ₄ H ₂ (s)	- 697,9 ⁽⁵⁾	N ₂ H ₄ (g)	159 ⁽⁴⁾

B ₂ H ₆ (g)	86,7 ⁽⁵⁾	C ₃ H ₆ O ₃ (s)	-327,20 ⁽⁵⁾	HNO ₃ (l)	80,7 ⁽²⁾
HBO ₂ (s)	-723,4 ⁽⁵⁾	C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	149,1 ⁽⁶⁾	O ₂ (g)	0
B ₂ O ₃ (s)	-1194,3 ⁽⁵⁾	<i>o</i> -C ₆ H ₅ NH ₂ (NO ₂ (s)	178,2 ⁽³⁾	Pb ²⁺ (aq)	-24,43 ⁽²⁾
Br ₂ (l)	0	CCl ₄ (l) ¹	-58,241 ⁽⁵⁾	PbI ₂ (s)	-173,6 ⁽⁵⁾
Br ₂ (g)	3,1 ⁽⁵⁾	(NH ₂) ₂ CO(s)	-197,33 ⁽²⁾	PbS (s)	-98,7 ⁽⁵⁾
HBr(g)	-53,45 ⁽²⁾	Cl ⁻ (aq)	-121,33 ⁽²⁾	PbS ₂ (s)	ND
Br ₃ B(g)	-232,5 ⁽⁵⁾	ClO ₂ (g)	120,5 ⁽⁵⁾	PbCl ₂ (s)	-314,1 ⁴
CBr ₄ (s)	47,7 ⁽⁵⁾	HCl(g)	-95,30 ⁽²⁾	P(blanco, s)	0
PbBr ₂ (s)	-261,90 ⁽³⁾	Fe (α,s)	0	P (g)	278,25 ⁽⁵⁾
Ca ²⁺ (aq)	-553,58 ⁽²⁾	FeS (α,s)	-100,4 ⁽²⁾	PH ₃ (g)	13,4 ⁽⁵⁾
CaI ₂ (s)	-528,9 ⁽⁵⁾	Fe(CO) ₅ (s)	-866,570 ⁽⁵⁾	Cl ₃ P (g)	-267,8 ⁽⁵⁾
Ca(OH) ₂ (s)	-897,5 ⁽⁵⁾	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-982,62 ⁽¹⁾	Cl ₃ PO (s)	-512,9 ⁽⁵⁾
CaCO ₃ (calcita,s)	-1128,8 ⁽²⁾	Fe ₂ O ₃ (s)	-742,2 ⁽⁵⁾	P ₄ O ₁₀ (s)	-2697,0 ⁽²⁾
CO (g)	-117,370 ⁽²⁾	Fe(OH) ₂ (s)	-600,02 ⁽⁴⁾	S(α,s)	0 ⁽²⁾
CO ₂ (g)	-394,36 ⁽²⁾	Fe(OH) ₃ (s)	-853,79 ⁽⁴⁾	SnO(s)	-519,6 ⁽⁶⁾
CO ₃ ²⁻ (aq)	-527,81 ⁽²⁾	FeCl ₃ (s)	-334,0 ⁽⁵⁾	SH ₂ (g)	-33,4 ⁽⁴⁾
CH ₄ (g)	-50,72 ⁽²⁾	H ₂ (g)	0	H ₂ SO ₄ (l)	-690,00 ⁽²⁾
H ₂ CO (g)	-102,53 ⁽²⁾	H ⁺ (aq)	0	SO ₃ (l)	-370,4 ⁽²⁾

⁽¹⁾Chase, M. W. J. *Phys. Chem. Ref. Data* (1998) Monograph N 9. pp. 1 – 1951.

⁽²⁾NASA Glenn Research Center. Chemical equilibrium. En:

<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>

⁽³⁾Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (1991) *Thermodynamic properties of individual substances*. Vol. II. Hemisphere Publishing Corporation. New York.

⁽⁴⁾Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock Ch.B., (1996) *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, BegellHouse, Inc., New York.

⁽⁵⁾Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (Editores) (1986) *Thermodynamic properties of individual substances*. Fourth edition. Hemisphere Publishing Corporation. New York.

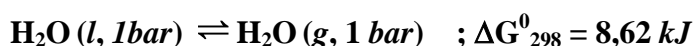
⁽⁶⁾"*Libro del Web de Química del NIST*" (National Institute of Standards and Technology). En todos aquellos casos en que hay varios registros para una misma propiedad hemos tomado la más reciente.

Figura 19 – 1. Energías libres estándar de algunas sustancias.

De esta manera se puede no sólo predecir la ocurrencia o no de una reacción en determinadas condiciones sino además determinar *a priori* las actividades de las sustancias actuantes en esas condiciones.

Conocida la energía libre de reacción en determinadas condiciones de presión y temperatura se pueden calcular constantes de equilibrio en esas condiciones mediante las expresiones (19 – 38) o (19 – 39).

Si bien se ha dado un ejemplo de la utilización de energías libres estándar para una modificación química, el procedimiento descrito es válido para modificaciones físicas. Así por ejemplo, a partir de los datos de la Tabla de la Figura 19 – 1 puede estimarse que para



De modo que se puede operar con ecuaciones químicas como si fueran ecuaciones algebraicas. Los procedimientos son análogos a los descritos en el capítulo de Termoquímica. La evaluación de energías libres estándar de reacción y el conocimiento de la dependencia de la energía libre con la temperatura y la presión, permite el cálculo de energías libres en otras condiciones.

19 – 12. Energía libre y procesos espontáneos

La isoterma de reacción (19 – 39) tiene una importancia fundamental para predecir si una transformación química puede ocurrir o no en determinadas condiciones. En efecto, para que un proceso ocurra espontáneamente deberá estar acompañado por una disminución de la energía libre, esto es, $\Delta G_{p,T} < 0$.

Si bajo las condiciones que se establecen $\Delta G_{p,T}$ es mayor que cero la reacción no ocurrirá. Por lo tanto, deberán elegirse las condiciones apropiadas para que el valor de $\Delta G_{p,T}$ sea negativo. Si observamos la ecuación (18 – 39)

$$\Delta G_{p,T} = - RT \ln K_a + RT \ln J_a \quad (19 - 39)$$

El valor de $\Delta G_{p,T}$ depende de los valores relativos de K_a y J_a . Sólo en el caso en que J_a sea menor que K_a , $\Delta G_{p,T}$ será negativo. Por lo tanto habrá que variar las actividades arbitrarias de las sustancias actuantes para lograr ese resultado. Esto se puede lograr disminuyendo las actividades de los productos, aumentando las actividades de los reactantes o ambas cosas a la vez. Otra manera de lograr que $\Delta G_{p,T}$ sea negativa consiste en variar la temperatura de manera que aumente K_a y, sin alterar el valor de J_a , lograr que esta última sea menor que K_a .

El concepto de energía libre estándar de reacción analizado en el párrafo anterior tiene un significado análogo al que acabamos de describir. Si para una transformación dada $\Delta G^0 < 0$ la transformación, con todas las sustancias actuantes en sus estados estándar, tendrá lugar espontáneamente. Si, en cambio, ΔG^0 es positivo, la misma no podrá verificarse en esas condiciones.

De esta manera la Termodinámica suministra un criterio sencillo referido a las condiciones que determinan la dirección del cambio químico y le correspondió a J.H. van't Hoff el mérito de haberlo explicitado en 1883.

19 – 13. Variación de la constante de equilibrio con la presión

La ecuación (18 – 6) puede escribirse

$$\ln K_a = - \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (19 - 41)$$

si se deriva respecto de la presión total p a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial p}\right]_T$$

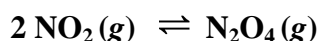
pero como los estados estándar se definen de manera que sean independientes de la presión la derivada de ΔG^0 respecto de la presión es cero y

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (19 - 42)$$

Esto implica que

Para una transformación dada, la constante de equilibrio es independiente de la presión.

El hecho de que la constante de equilibrio sea independiente de la presión no significa que las concentraciones de las sustancias actuantes sean indiferentes ante la variación de la presión exterior, y esto es particularmente notable en aquellas reacciones químicas en que algunas o todas las sustancias actuantes son gases y la reacción va acompañada por una variación de volumen. Así, por ejemplo, para la reacción



que va acompañada por una contracción de volumen, si la presión total no es muy elevada, digamos inferior a 20 atm, la constante de equilibrio puede escribirse, de acuerdo con la ecuación (19 - 13)

$$K_f = \frac{\chi_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\chi_{\text{NO}_2}^2} \cdot p^{\Delta n}$$

en este caso, $\Delta n = -1$, lo que implica que un aumento en la presión total del sistema debe ir acompañado por un incremento en la fracción molar del producto y una disminución en la fracción molar del reactante. De esta manera, el segundo miembro permanecerá constante.

19 - 14. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

Para estimar la variación de la constante de equilibrio con la temperatura basta derivar la (19 - 41) respecto de la temperatura

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{d(\Delta G^0 / T)}{dT}$$

donde se omite el símbolo de derivada parcial debido a que ΔG^0 es independiente de la presión. Recordando la expresión de la ecuación de Gibbs – Helmholtz

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

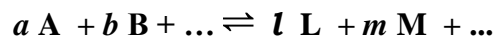
Se puede escribir

$$\frac{d(\Delta G^0/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (19-43)$$

y

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (19-44)$$

donde ΔH^0 es el calor estándar de reacción, es decir, para la reacción general



$$\Delta H^0 = [l H^0_{\text{L}} + m H^0_{\text{M}} + \dots] - [a H^0_{\text{A}} + b H^0_{\text{B}} + \dots]$$

La expresión (19 – 44) se llama *ecuación de van't Hoff* debido a que fue este científico quien hizo por primera vez su deducción rigurosa. De acuerdo con la forma de expresar la constante (en función de actividades, fracciones molares, fugacidades) o de los coeficientes aproximados que se han comentado al principio del capítulo, la ecuación de van't Hoff adopta distintas formas.

19 – 15. Reacciones en sistemas heterogéneos. Influencia de la temperatura

Las ecuaciones expuestas para sistemas homogéneos son también válidas para los sistemas heterogéneos. Los calores de reacción se refieren a reacciones completas. Debe tenerse presente que en el caso de que en la fase sólida se encuentren presentes sustancias puras, su actividad es, por definición, unitaria. Para el caso de una reacción del tipo



siendo la actividad de los sólidos unitaria, la constante de equilibrio K_f es igual a la fugacidad del dióxido de carbono en equilibrio con los sólidos bajo una presión total de 1 bar. Sin embargo, en la práctica se determina la presión parcial del CO_2 y se calcula K_p . La variación de la presión parcial con la temperatura, viene dada en este caso por

$$\frac{d \ln p_{CO_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

donde no se utiliza el superíndice cero, pues la reacción se lleva a cabo a una presión parcial cualquiera que puede ser distinta de 1 *bar*.

Para el caso de equilibrios físicos como la vaporización, si la presión de vapor es 1 *bar* la (19 – 44) puede escribirse

$$\left(\frac{\partial \ln f_v}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_v^0}{RT^2} \quad (19 - 45)$$

Mediante las suposiciones de que el vapor se comporta como ideal y que la actividad del líquido es unitaria se puede reemplazar la fugacidad por la presión parcial y se obtiene

$$\frac{d \ln p_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (16 - 16)$$

que es la ecuación de Clausius – Clapeyron.

19 – 16. Integración de la ecuación de van't Hoff

Para intervalos pequeños de temperaturas ΔH^0 puede suponerse constante y la integración de la ecuación de van't Hoff nos lleva a una expresión del tipo

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + cte \quad (19 - 46)$$

cuya representación gráfica en un diagrama de $\ln K = f(1/T)$ debe dar una recta de pendiente negativa. Si se integra entre dos valores T_1 y T_2

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (19 - 47)$$

Mediante esta ecuación se puede calcular el calor de reacción medio entre estas dos temperaturas si se conocen las constantes de equilibrio a las mismas. También, si se conoce la constante de equilibrio a una temperatura dada y el calor de reacción, se puede calcular el calor de reacción a otra temperatura, lo suficientemente próxima como para considerar que ΔH^0 es constante.

Dado que los calores de reacción varían con la temperatura, los valores obtenidos mediante la ecuación (19 – 46) o la (19 – 47) son aproximados. Sin embargo, las entalpías estándar se pueden expresar como funciones de la temperatura del tipo

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3 + \frac{1}{4}\Delta\delta T^4 - \frac{\Delta\varepsilon}{T} + \Delta\phi - \Delta\varphi \quad (19-48)$$

donde $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$, ..., se deducen de las capacidades caloríficas de las sustancias actuantes y su variación con la temperatura. Reemplazando esta expresión en la (19-44)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_0^0}{RT^2} + \frac{\Delta\alpha}{RT} + \frac{\Delta\beta}{2R} + \frac{\Delta\gamma}{3R} T - \frac{\Delta\varepsilon}{RT^3} + \frac{\Delta\phi}{RT^2} - \frac{\Delta\varphi}{RT^2} \quad (19-49)$$

cuya integración da

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{\Delta\alpha}{R} \ln T + \frac{\Delta\beta}{2R} T + \frac{\Delta\gamma}{6R} T^2 + \frac{\Delta\delta}{12R} T^3 + \frac{\Delta\varepsilon}{2RT^2} - \frac{\Delta\phi}{RT} + \frac{\Delta\varphi}{RT} \quad (19-50)$$

donde el símbolo K representa, según el caso, la constante de equilibrio en función de las fugacidades, de las actividades o de las fracciones molares.

A partir del conocimiento de la dependencia de las capacidades caloríficas a presión constante con la temperatura pueden evaluarse $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$, ..., y ΔH_0^0 . Si se conoce el valor de la constante de equilibrio K a una temperatura se puede calcular el valor de la constante de integración Γ .

19-17. Variación de la energía libre estándar con la temperatura

Al multiplicar la ecuación (19-50) por RT el resultado es $-\Delta G^0$. Por lo tanto

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 - \Delta\alpha T \ln T - \frac{\Delta\beta}{2} T^2 - \frac{\Delta\gamma}{6} T^3 - \frac{\Delta\delta}{12} T^4 - \frac{\Delta\varepsilon}{2T} + \Delta\phi + \Delta\varphi \quad (19-51)$$

Esta es la expresión más general que da la dependencia de la energía libre con la temperatura.

19-18. Energía libre estándar y variación de entropía

La energía libre estándar puede expresarse en función de la entalpía y la entropía mediante la expresión general

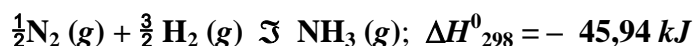
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (19-52)$$

Si se disponen de datos de calores estándar y entropías estándar, puede evaluarse la energía libre estándar. La variación de entalpía es lo más fácil de determinar. Si se conocen las entropías estándar de todas las sustancias actuantes se puede calcular la variación de entropía que acompaña al proceso

y a partir de ello, calcular la variación de energía libre estándar. Recíprocamente, si se puede determinar la constante de equilibrio y el calor de reacción, puede calcularse ΔS^0 .

19 – 19. La síntesis del amoníaco

Una aplicación práctica de lo estudiado más arriba lo constituye la síntesis del amoníaco



La reacción es exotérmica. Las variaciones de capacidades caloríficas de las sustancias actuan-tes con la temperatura a 1 bar vienen dadas por ¹⁶⁶

$$C_{PH_2} = 33,066178 - 11,363417 \times 10^{-3}T + 11,432816 \times 10^{-6}T^2 - 2,772874 \times 10^{-9}T^3 - 0,158558 \times 10^6 T^{-1}$$

$$C_{PN_2} = 28,98641 + 1,853978 \times 10^{-3}T - 9,647459 \times 10^{-6}T^2 + 16,63537 \times 10^{-9}T^3 - 0,000117 \times 10^6 T^{-1}$$

$$C_{PNH_3} = 19,99563 + 49,77119 \times 10^{-3}T - 15,37599 \times 10^{-6}T^2 + 1,921168 \times 10^{-9}T^3 + 0,189174 \times 10^6 T^{-1}$$

Los valores empíricos de ϕ y φ son

$$\phi_{H_2} = -9,980797; \quad \varphi_{H_2} = 0$$

$$\phi_{N_2} = -8,671914; \quad \varphi_{N_2} = 0$$

$$\phi_{NH_3} = -53,30667 \quad \varphi_{NH_3} = -45,89806$$

La entropía estándar del amoníaco a 298,15 K es $192,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ⁽¹⁶⁷⁾, la del nitrógeno es $191,609 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ⁽³⁾ y la del hidrógeno es $130,684 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ⁽³⁾. Por lo tanto, la variación de entropía que acompaña a la síntesis de un mol de amoníaco será:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{298,15} &= S^0_{298,15}(\text{NH}_3) - \left(\frac{1}{2}S^0_{298,15}(\text{N}_2) + \frac{3}{2}S^0_{298,15}(\text{H}_2) \right) \\ &= [192,77 - (\frac{1}{2} 191,609 + \frac{3}{2} 130,684)] \text{ J K}^{-1} \\ &= -99,060 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Con estos datos se puede calcular que a 298,15 K y 1 bar.

¹⁶⁶ Chase, M.W., Jr., (1998): *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*. Valores aplicables entre 273 y 1300 K.

⁽¹⁶⁷⁾ Cox, J.D.; Wagman, D.D.; Medvedev, V.A., (1984): *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York.

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{298,15} &= \Delta H^0_{298,15} - T \Delta S^0_{298,15} \\ &= [-45940 - 298,15 (-99,055)] \\ &= -16407 \text{ J}\end{aligned}$$

La constante de equilibrio a 298,15 K y 1 bar vendrá dada por

$$-\ln K_f = -\frac{-16407}{8,3145 \times 298,15} = -6,6185$$

y

$$K_f = 748,8$$

Si bien $\Delta G < 0$ indica que la reacción en condiciones estándar es termodinámica posible, en esas condiciones, se comprueba, empíricamente que la velocidad de la reacción es tan baja que no resulta económico realizarla. Para aumentar la velocidad de reacción se recurre a un aumento de temperatura y para desplazar el equilibrio hacia la formación de amoníaco se trabaja a presiones elevadas.

La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura puede expresarse mediante una ecuación del tipo

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta \alpha}{RT} + \frac{\Delta \beta}{2R} + \frac{\Delta \gamma}{3R} T + \frac{\Delta \delta}{4R} T^2 + \frac{\Delta \epsilon}{RT^3} + \frac{\Delta \phi - \Delta \varphi}{RT^2} \quad (19 - 49)$$

$$\Delta \alpha = \alpha_{\text{NH}_3} - \left(\frac{1}{2} \alpha_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} \alpha_{\text{H}_2}\right) = 19,99563 - \left(\frac{1}{2} 28,98641 + \frac{3}{2} 33,066178\right) = -44,096842$$

$$\Delta \beta = \beta_{\text{NH}_3} - \left(\frac{1}{2} \beta_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} \beta_{\text{H}_2}\right) = [49,77119 - \left(\frac{1}{2} 1,853978 - \frac{3}{2} 11,363417\right)] \times 10^{-3} = 65,889327 \times 10^{-3}$$

$$\Delta \gamma = \gamma_{\text{NH}_3} - \left(\frac{1}{2} \gamma_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} \gamma_{\text{H}_2}\right) = [-15,37599 - \left(-\frac{1}{2} 9,647459 + \frac{3}{2} 11,432816\right)] \times 10^{-6} = -27,70148 \times 10^{-6}$$

$$\Delta \delta = \delta_{\text{NH}_3} - \left(\frac{1}{2} \delta_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} \delta_{\text{H}_2}\right) = [1,921168 - \left(\frac{1}{2} 16,63537 - \frac{3}{2} 2,772871\right)] \times 10^{-9} = -2,2372105 \times 10^{-9}$$

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{NH}_3} - \left(\frac{1}{2} \epsilon_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} \epsilon_{\text{H}_2}\right) = [0,189174 - \left(\frac{1}{2} 0,000117 + \frac{3}{2} 0,158558\right)] \times 10^6 = -0,048722 \times 10^6$$

$$\Delta \phi = \phi_{\text{NH}_3} - \left(\frac{1}{2} \phi_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} \phi_{\text{H}_2}\right) = -53,30667 - \left(-\frac{1}{2} 8,671914 - \frac{3}{2} 9,980797\right) = -33,999518$$

$$\Delta \varphi = \varphi_{\text{NH}_3} - \left(\frac{1}{2} \varphi_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} \varphi_{\text{H}_2}\right) = -45,89806 - \left(-\frac{1}{2} 0 - \frac{3}{2} 0\right) = -45,89806$$

cuya integración entre 298,15 K y 723 K

$$\ln K_{723} = \ln K_{298,15} - \frac{\Delta H_0^0}{R} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{298,15} \right) + \frac{\Delta \alpha}{R} \ln \frac{723}{298,15} + \frac{\Delta \beta}{2R} (723 - 298,15) +$$

$$+ \frac{\Delta \gamma}{6R} (723^2 - 298,15^2) - \frac{\Delta \delta}{12R} (723^3 - 298,15^3) + \frac{\Delta \epsilon}{2R(723^2 - 298,15^2)} - \frac{\Delta \phi - \Delta \varphi}{R(723 - 298,15)}$$

$$\ln K_{723} = -20,77421586$$

$$K_{723} = 9,503 \times 10^{-10}$$

Este valor es sensiblemente menor que la constante a 298 K pero permite que la reacción transcurra a una velocidad económicamente rentable. Dado que la reacción transcurre con contracción de volumen, un incremento de presión producirá un desplazamiento de la posición de equilibrio hacia la formación de productos. Si se parte de una relación estequiométrica de 3 moles de hidrógeno por cada mol de nitrógeno, tendremos que en el equilibrio, la relación de fugacidades será

$$\frac{f_{H_2}}{f_{N_2}} = 3$$

si se reemplazan las fugacidades por las presiones parciales

$$\frac{p_{H_2}}{p_{N_2}} = 3$$

y la presión total p de la mezcla en el equilibrio, será igual a la suma de las presiones parciales de las sustancias actuantes.

$$p = p_{H_2} + p_{N_2} + p_{NH_3}$$

Indicando con ξ a la presión parcial del amoníaco en el equilibrio

$$p = p_{H_2} + p_{N_2} + \xi$$

y

$$p - \xi = p_{H_2} + p_{N_2} = 4p_{N_2} = \frac{4}{3} p_{H_2}$$

pues

$$p_{N_2} = \frac{p - \xi}{4}$$

y

$$p_{H_2} = \frac{3}{4} (p - \xi)$$

a 723 K, $K_{723} = 9,503 \times 10^{-10}$. Por lo tanto,

$$\frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} = 9,503 \times 10^{-10}$$

$$\frac{\xi}{\left(\frac{p-\xi}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{4}(p-\xi)\right)^{3/2}} = 9,503 \times 10^{-10}$$

y para $p = 500 \text{ bar}$

$$\frac{\xi}{\left(\frac{500-\xi}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{4}(500-\xi)\right)^{3/2}} = 9,503 \times 10^{-10}$$

resolviendo la ecuación de segundo grado se encuentra para ξ un valor de 66,37 atm. Si la reacción fuese completa, al reducirse el volumen a la mitad, la presión también tendría que reducirse a la mitad. De modo que el rendimiento teórico solo alcanza al 26.55 %. En la práctica es de apenas el 50 %. Esto se debe a que hemos utilizado presiones parciales en lugar de fugacidades. Los estudios realizados por Larson y Dodge encontraron para K_f a 723 K y a 500 atm, un valor de $6.56 \cdot 10^{-3}$. Si en lugar de trabajar a 500 atm el sistema operase a 900 atm (como en el Proceso Claude) el rendimiento teórico rondaría el 72 %.

Referencias bibliográficas:

- Díaz Peña, M. Roig Muntaner, A., (1969): *Tratado general de Química Física* Tomo I - IV, Ed. Alhambra, Madrid.
- Glasstone, S., (1969): *Termodinámica para Químicos*. 5ª. Edición, Ed. Aguilar, Madrid.
- Hougen, O. Watson, K. M. Ragatz, R. A., (1994): *Principios de los procesos químicos*. Vol. II. *Termodinámica*, Ed. Reverté, Barcelona.
- Klotz, M. Rosemberg, R. M., (1994): *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*. 5th. Edition, John Wiley & Sons, New York.
- McCabe, W – Smith, J.C., (1968): *Operaciones básicas de Ingeniería Química*, Ed. Reverté, Barcelona.
- Sherwin, K., (1995): *Introducción a la Termodinámica*, Addison – Wesley– Longman, México.
- Wark, K. Jr., (1997): *Termodinámica*, 5ª. Edición, McGraw– Hill, México.
- Zemansky, M. W. – Dittman, R. H., (1997): *Heat and Thermodynamics*. 7th edition, McGraw– Hill New York.

Cuestionario

- 19 – 1** ¿A qué se llama propiedad parcial molar de un componente en una mezcla?
- 19 – 2** ¿Qué expresión general, válida tanto para sistemas de composición variable como para sistemas de composición constante, da la dependencia de una propiedad termodinámica de un sistema con la composición en transformaciones isobáricas e isotérmicas?
- 19 – 3** ¿Cuál es el significado físico de una propiedad parcial molar?
- 19 – 4** ¿Cómo se define potencial químico?
- 19 – 5** ¿Cuál es la expresión matemática de la ecuación de Gibbs – Duhem?
- 19 – 6** Escriba las expresiones que dan la dependencia del potencial químico con la temperatura a presión y composición constantes y del potencial químico con la presión a temperatura y composición constante
- 19 – 7** ¿Qué forma toma la ecuación de Gibbs – Duhem para un sistema de composición definida que evoluciona a presión y temperatura constantes?
- 19 – 8** ¿Cuál es la condición más general de equilibrio para un sistema de un componente en varias fases?
- 19 – 9** ¿Cuál es la expresión de la ecuación de Gibbs – Helmholtz?
- 19 – 10** ¿Qué coordenada termodinámica le indica la velocidad de variación del potencial químico con la presión de un componente determinado de un sistema, en una transformación isotérmica?
- 19 – 11** Dado un sistema formado por dos fases de una misma sustancia que no está en equilibrio, indique en que sentido se producirá la transformación.
- 19 – 12** ¿Qué expresión toma la ecuación de Clapeyron para el equilibrio de las fases sólida y líquida de una sustancia?
- 19 – 13** ¿Qué expresión toma la ecuación de Clapeyron para el equilibrio de las fases líquida y vapor de una sustancia?
- 19 – 14** ¿Qué aproximaciones se utilizan para llegar a la ecuación de Clausius – Clapeyron?
- 19 – 15** ¿Qué establece la regla de Trouton? ¿En que casos se cumple?

- 19 – 16** Cuál es la expresión de la ecuación de Poynting?
- 19 – 17** Cuáles son las condiciones de equilibrio para un sistema cerrado de más de un componente?
- 19 – 18** ¿A qué se llama a) fase b) número de componentes v) varianza de un sistema?
- 19 – 19** ¿Cuál es la expresión de la regla de las fases?
- 19 – 20** ¿Qué criterio se utiliza para establecer el estado de referencia para la fugacidad de los gases reales?
- 19 – 21** Dada la ecuación $RT d \ln f = V^M dp$ ¿Qué expresión se obtiene por su integración que permita calcular la fugacidad en función de las variables de estado de un sistema?
- 19 – 22** ¿Cómo se define el “factor de compresibilidad”?
- 19 – 23** ¿Qué ventaja otorga utilizar la ecuación
- $$\ln \frac{f}{p} = \int_0^{\pi} \frac{\kappa - 1}{\pi} d\pi$$
- para el cálculo de fugacidades de gases reales?
- 19 – 24** ¿Qué expresión da la dependencia de la fugacidad de un mol de gas con la temperatura en transformaciones reversibles e isobáricas?
- 19 – 25** ¿Qué expresión da la dependencia de la fugacidad de un mol de gas con la presión en transformaciones reversibles e isotérmicas?
- 19 – 26** ¿Qué forma toma la expresión del potencial químico de un componente en una mezcla de gases ideales en función de su concentración?
- 19 – 27** ¿A qué se llama actividad de un componente en una mezcla de gases reales? ¿que relación tiene con su potencial químico?
- 19 – 28** ¿Qué relación existe entre la actividad de un componente en una mezcla de composición constante y la presión en transformaciones reversibles e isotérmicas?
- 19 – 29** Cuál es la expresión matemática de la ley del equilibrio químico?
- 19 – 30** Escriba la expresión de la constante de equilibrio en función de las fugacidades.
- 19 – 31** ¿Qué relación existe entre la constante de equilibrio de una reacción y la variación de energía libre asociada a la misma?

- 19 – 32** ¿Qué establece la regla de Lewis y Randall?
- 19 – 33** ¿Qué valor se le asigna a la actividad de una sustancia pura al estado sólido o líquido a la presión de 1 bar?
- 19 – 34** ¿Cómo define concentración molar de una especie química en una solución?
- 19 – 35** ¿Cuál es la expresión de la isoterma de reacción de van't Hoff?
- 19 – 36** ¿Qué valor toma la energía libre estándar de una sustancia simple?
- 19 – 37** Demostrar que la constante de equilibrio de una reacción es independiente de la presión?
- 19 – 38** Escriba la expresión de la ecuación de van't Hoff para el equilibrio químico e intégrele para un intervalo $T_1 - T_2$ lo suficientemente amplio para tomar en consideración las variaciones de las entalpías estándar de las sustancias actuantes con la temperatura.

La lógica es un método sistemático para llegar a una conclusión errónea con entera confianza.

Miguel Katz

Ejercicios y problemas

- 19 – 1** Indique si el potencial químico es una propiedad intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.
- 19 – 2** Demostrar que $\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$
- 19 – 3** La presión de vapor de equilibrio del hielo a 263 K es 260 Pa y la del agua sobreenfriada a la misma temperatura es 286,5 Pa. Calcular la variación de energía libre asociada a la solidificación de 100 g de agua sobreenfriada a la misma presión total (atmosférica)
- 19 – 4** Encontrar la expresión que da la variación del potencial químico de un componente en una solución con la presión en un proceso isotérmico suponiendo que ese componente se comporta como gas ideal.
- 19 – 5** Para un sistema formado por dos fases de una sustancia, la presión de vapor depende solo de la temperatura y es independiente del volumen. A partir de la ecuación $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$, deducir la ecuación de Clapeyron.
- 19 – 6** A 0 °C y 1 atm, el volumen específico del hielo es $1,0906 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y el del agua líquida es $1,0001 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y el calor molar de fusión del hielo es $1436,4 \text{ cal mol}^{-1}$. Calcular la velocidad de variación de la temperatura de fusión del hielo con la presión en K atm^{-1} .
- 19 – 7** La diferencia de volúmenes específicos del azufre rómbico (azufre α) y el azufre monoclinico (azufre β) es de $0,0126 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La temperatura de transición a 1 atm – llamada punto de transición – es 95,5 °C. Calcular el calor de transición en cal g^{-1} sabiendo que en esas condiciones la velocidad de variación de la temperatura con la presión es $0,035 \text{ K/atm}$.
- 19 – 8** El punto de fusión del galio es de 30 °C. Las densidades del galio en estado sólido y líquido son $5,885$ y $6,08 \text{ g cm}^{-3}$ respectivamente y su calor de fusión es $18,5 \text{ cal g}^{-1}$. calcular la variación de la temperatura de fusión del galio por el incremento de la presión exterior en 1 atm.

19 – 9 La presión de vapor del titanio a 2500 K es de 1503 *torr*. El calor molar de vaporización en el punto de ebullición es de 104 *kcal mol⁻¹*. Empleando la ecuación de Clausius – Clapeyron calcular el punto de ebullición del titanio.

19 – 10 El calor medio de vaporización del agua entre 90 °C y 100 °C es 542,0 *cal g⁻¹*. Utilizando la ecuación integrada de Clausius – Clapeyron calcule la presión de vapor del agua a 90 °C. Compare el valor obtenido de esta manera con el experimental (520 *torr*).

19 – 11 Introduciendo la (2 – 38) en la ecuación de Clausius – Clapeyron expresar la ecuación que da el logaritmo de la presión de vapor en función de la temperatura absoluta.

19 – 12 En 1858, Gustav. R. Kirchhoff encontró una ecuación empírica que vincula la presión de vapor de un líquido con su temperatura. Esa ecuación es

$$\log p = \frac{A}{T} + B \log T + C$$

Demstrar que si el calor molar de vaporización de un líquido cumple con $\Delta H^M_v = \Delta H^M_0 + \alpha T$ se puede llegar a una expresión similar a partir de la ecuación de Clausius – Clapeyron.

19 – 13 La presión de vapor del cloro líquido viene dada por $\log p = - 1414,8 / T + 9,91635 - 1,206 \cdot 10^{-3} T + 1,34 \times 10^{-5} T^2$. Donde *p* se expresará en equivalentes a *cm* de Hg. El volumen molar del vapor de cloro en el punto de ebullición (239,05 K) es 19,107 *litros mol⁻¹* y el del cloro líquido en dicho punto es 0,0498 *litros mol⁻¹*. Calcular el calor molar de vaporización del cloro en su punto de ebullición.

19 – 14 El punto de ebullición del ácido pentanoico (valeriánico) es 186,0 °C. Calcular la presión de vapor del mismo a 150 °C suponiendo válida la regla de Trouton.

19 – 15 La presión de vapor del agua a 40 °C es 55,32 *torr*. Calcular el porcentaje de variación de la presión de vapor de agua a esa temperatura si en el recinto que lo contiene se introduce He a 2 *atm*. Suponer comportamiento ideal del vapor de agua.

19 – 16 Se tiene un sistema formado por una solución acuosa que contiene CuSO₄ · H₂O, CuSO₄ · 3H₂O, CuSO₄ · 5H₂O en equilibrio con CuSO₄ · 5H₂O sin disolver, hielo y vapor de agua. Calcular el número de grados de libertad.

19 – 17 La dependencia del factor de compresibilidad del nitrógeno a 0 °C con la presión, se puede expresar mediante

$$\kappa = 1,00 - 5,314 p + 4,276 p^2 - 3,292 p^3$$

Calcular la fugacidad del nitrógeno a 0 °C y 300 *atm*.

19 – 18 Estimar la fugacidad del oxígeno a 0 °C y 50 *atm* sabiendo que su volumen molar en esas condiciones es 0,431 *litros / mol*.

19 – 19 Demostrar que para un gas que cumple con la ecuación de van der Waals, la fugacidad viene dada por

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

19 – 20 Para el amoníaco $a = 4,70 \text{ litros}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0,03707 \text{ litro mol}^{-1}$. Calcular su fugacidad a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ y 600 atm .

19 – 21 Amagat determinó el volumen molar del CO_2 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y a las siguientes presiones

$p \text{ (atm)}$	13,01	35,42	53,65	74,68	85,35
$V \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	2000	666,7	400,0	250,0	200,0

Calcular el valor del coeficiente de fugacidad $\gamma = f/p$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $10, 20, 40$ y 80 atm .

19 – 22 La presión de vapor del cloro líquido es $3,66 \text{ atm}$ a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y el volumen molar del vapor, bajo estas condiciones, es $6,01 \text{ L mol}^{-1}$. Calcular la fugacidad del cloro líquido a 0°C mediante el método aproximado.

19 – 23 La diferencia entre las energías libres molares del agua líquida y del vapor de agua a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm es $259,0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcular la fugacidad del vapor de agua en esas condiciones suponiendo que se comporta según la ecuación $p = RT/(V - 0,14 \text{ litros} \cdot \text{mol}^{-1})$

19 – 24 Sabiendo que para un componente i en una mezcla gaseosa

$$\alpha_i = \frac{RT}{p} - \bar{V}_i$$

donde p es la presión total del sistema. Demostrar que, para una transformación isotérmica entre una presión p^* cercana a cero y una presión p , la variación de la fugacidad de ese gas viene dada por

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \ln \chi_i + \ln \frac{p}{p_i^*} - \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p \alpha_i dp$$

en la que $\chi_i = p_i^*/p^*$ es la fracción molar del componente i .

19 – 25 Calcular la fugacidad del agua líquida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm , sabiendo que el vapor de agua en equilibrio en esas condiciones tiene un volumen específico de $1675 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$. Calcule, asimismo, la variación de energía libre asociada a la condensación de 1 mol de vapor de agua en esas condiciones suponiendo fugacidad unitaria a dicha temperatura. Discuta la importancia de la magnitud del resultado.

19 – 26 En un recinto cerrado que se encuentra a 600 K transcurre la siguiente reacción



Alcanzado el equilibrio, la concentración de NO_2 es $0,0146 \text{ M}$, la del NO es $0,00382 \text{ M}$ y la del O_2 , $0,00191 \text{ M}$. Calcular el valor de las constantes K_c y K_p para esa reacción suponiendo comportamiento ideal.

19 – 27 En un recipiente cerrado se introducen 2 moles de $\text{H}_2(g)$ y 2 moles de $\text{I}_2(g)$. Ambos gases reaccionan formando $\text{HI}(g)$. La reacción transcurre a 730,75 K. Calcular la composición de equilibrio sabiendo que a esa temperatura $K_c = 4,87$

19 – 28 Se llena un recipiente con $\text{CH}_4(g)$ a 0°C y 1 atm. Al calentarlo a volumen constante hasta los 1000°C la presión se eleva inicialmente a 4,66 atm cumpliendo con la ley de Gay Lussac. Sin embargo, manteniendo constante esa temperatura la presión comienza a aumentar hasta alcanzar las 6,34 atm debido a la disociación del metano según



Calcular las constantes de equilibrio K_c y K_p para ese proceso suponiendo comportamiento ideal.

19 – 29 En un matraz de 1,000 litro se colocan 4,166 g (0,0200 moles) de $\text{PCl}_5(s)$. se hace el vacío, se sella y se eleva su temperatura hasta los 480 K. El PCl_5 se volatiliza y se disocia en un 46,19 % dando PCl_3 y Cl_2 . Calcular el desplazamiento del punto del equilibrio por el agregado de 0,0100 moles de cloro a ese sistema y a esa temperatura. Suponer comportamiento ideal.

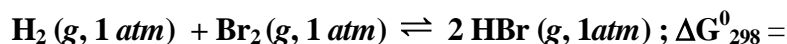
19 – 30 En un recipiente cerrado se introducen un mol de ácido acético y un mol de alcohol etílico. Ambos líquidos reaccionan formando acetato de etilo y agua. La reacción transcurre a 298 K. Calcular la composición de equilibrio sabiendo que a esa temperatura $K'_c = 4,0$. Suponiendo que K_a es igual a K'_c calcular a) las concentraciones de las sustancias actuantes en el equilibrio y b) la variación de energía libre asociada a ese proceso.

19 – 31 Cuando se lleva a cabo a 1 atm el proceso



se descompone el $2,0 \times 10^{-3}\%$ a 1000 K y 1,27 % a 1400 K. Suponiendo que la variación de entalpía en ese rango de temperaturas es independiente de la temperatura, calcular la energía libre y la entropía estándar para esa reacción a 1400 K.

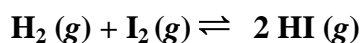
19 – 35 Utilizando los valores de la tabla de la Figura 19 – 6, calcular ΔG^0_{298} para la reacción



Calcular la constante de equilibrio K_c a 1 atm y 298 K y la concentración de HBr en el equilibrio si se parte de concentraciones equimoleculares de H_2 y Br_2 .

19 – 36 El calor estándar de formación del benceno líquido a 298 K es 11,72 kcal/mol, su entropía estándar de formación es $-60,48\text{ cal/K mol}$. Calcular la energía libre estándar de formación a 25°C .

19 – 37 En un recipiente de acero inoxidable de 20 litros de capacidad, se colocan 0,500 moles de $\text{H}_2(g)$ y 0,500 moles de $\text{I}_2(g)$ a 700 K. Sabiendo que para la reacción



$K'_c = 54,3$ (a esa temperatura) Calcular

- Las concentraciones de las sustancias actuantes en el equilibrio.
- Las presiones parciales de esas sustancias suponiendo comportamiento ideal
- La variación de energía libre asociada a ese proceso suponiendo que $K_a = K'_c$

XX. Mecánica estadística y Termodinámica*

20 – 1. Introducción

El objeto de la Termodinámica es deducir, a partir de un conjunto de principios, relaciones matemáticas que conecten diferentes propiedades de sistemas macroscópicos en equilibrio – sistemas que, en general, contienen más de 10^{20} partículas. Si bien tienen importantes aplicaciones prácticas, las interconexiones de la Termodinámica no nos dan información alguna concerniente a la interpretación o explicación, en un nivel molecular, de las propiedades experimentales observadas.

La Termodinámica nos muestra que, si un sistema está constituido por una sustancia gaseosa que se comporta idealmente sus capacidades caloríficas molares a presión y volumen constante están relacionadas por la llamada relación de Mayer

$$C_P^M - C_V^M = R \quad (20 - 1)$$

en la que R es la constante universal de los gases.

Sin embargo, la Termodinámica es incapaz de proveer alguna explicación del porqué deben ser observados valores experimentales particulares tanto de C_P^M como de C_V^M tomados separadamente. Tal explicación cae en el campo de la Termodinámica Estadística.

El objeto de la Termodinámica Estadística es el de proveer la teoría molecular que explique las propiedades de equilibrio de sistemas macroscópicos.

Volviendo a la relación de Mayer, las determinaciones experimentales de la diferencia de capacidades caloríficas molares para gases reales en condiciones próximas a la idealidad dan valores que oscilan alrededor de $2,0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, es decir valores próximos a R ¹⁶⁸, confirmando la validez de la (20 – 1). Más aún, los resultados experimentales muestran que para todos los gases, en condicio-

* Para un buen entendimiento de los temas que se desarrollan en este Capítulo se requiere el conocimiento de los conceptos fundamentales de Mecánica Cuántica.

¹⁶⁸ Recordemos que R expresada en calorías equivale a $1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

nes próximas a la idealidad, la capacidad calorífica molar a volumen constante es independiente del volumen y la capacidad calorífica molar a presión constante es independiente de la presión.

Lo notorio es que, para gases monoatómicos – tales como He, Ne, Ar, Kr, y los vapores metálicos, Na, Cd, Hg – la capacidad calorífica molar a presión constante tiene un valor próximo a $4,97 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (que equivale a $5R/2$), en un intervalo muy amplio de temperaturas. La capacidad calorífica a volumen constante para gases monoatómicos toma valores muy próximos a $2,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (que equivale a $3R/2$).

Para gases diatómicos – tales como N_2 y O_2 – la capacidad calorífica molar a presión constante, determinada en el mismo rango de presiones que los monoatómicos, alcanza un valor próximo a los $6,95 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ mientras que la capacidad calorífica a volumen constante ronda los $4,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Es decir, su diferencia también puede tomarse como igual a R .

En los gases poliatómicos los valores de las capacidades caloríficas molares a presión y a volumen constantes son notoriamente diferentes a la de los gases mono o diatómicos, aunque su diferencia – en las condiciones en que se comportan idealmente – sigue siendo, aproximadamente igual a R .

La experimentación nos muestra que las capacidades caloríficas molares a presión constante de todos los gases de la misma atomicidad – en condiciones de idealidad – tienen valores similares y lo mismo ocurre con las capacidades caloríficas molares a volumen constante. Pero esta regularidad empírica no puede deducirse de consideraciones termodinámicas.

Nos encontramos así en la necesidad de tomar en cuenta la naturaleza corpuscular de la materia para “explicar” la similitud de ciertas propiedades termodinámicas no deducibles de la Termodinámica, ya que la similitud de los valores para gases ideales de la misma atomicidad sugieren que debe existir alguna relación entre capacidades caloríficas y número de átomos en la molécula de gas. Más aún, de los datos experimentales se puede inferir que las capacidades caloríficas molares de los gases no sólo dependen de la atomicidad sino también de su geometría molecular

Mientras que la Termodinámica prescinde de cualquier suposición acerca de la estructura de la materia que forma un sistema, la Termodinámica Estadística utiliza los conceptos derivados de la Mecánica Cuántica referidos a las estructuras atómicas y moleculares para inferir, mediante un proceso estadístico, las propiedades macroscópicas de los sistemas termodinámicos.

Los primeros intentos de vincular el comportamiento corpuscular de la materia con sus propiedades macroscópicas son anteriores en casi un siglo al descubrimiento de que el calor es una forma de energía.

Debido a la influencia de Newton los científicos de fines del siglo XVII y principios del siglo XVIII, adhirieron sin reservas a la concepción corpuscular de la materia. Es así como en 1730, el físico suizo Daniel Bernoulli, desarrolló un modelo de comportamiento de los gases para explicar sus propiedades macroscópicas. Su modelo fue aceptado por John Dalton, el padre de la teoría atómica clásica, y perfeccionado, ya avanzado el siglo XIX, por John Clerck Maxwell y por Lud-

wig Boltzmann. Ese modelo de comportamiento propuesto por ellos, se conoce históricamente con el nombre de teoría cinética del gas monoatómico.

20 –2. La teoría cinética del gas ideal monoatómico

La teoría cinética de los gases se basa sobre los siguientes postulados:

Los gases están constituidos por un vasto número de corpúsculos (las moléculas) en continuo movimiento aleatorio.

Para las moléculas monoatómicas, sólo interesan sus movimientos de traslación. En cambio, si estuvieran formados por varios átomos, deberían tenerse en cuenta, además, tanto los movimientos de rotación de las moléculas como los de vibración de los átomos en cada molécula.

Los choques de las moléculas contra la superficie del recipiente que las contiene son los responsables de la presión que ejerce el gas encerrado en el mismo.

Aunque extraordinariamente pequeñas, las moléculas tienen cierto volumen, y al chocar entre sí originan un movimiento caótico. Entre dos choques consecutivos, las moléculas se desplazan en línea recta.

Dado que los gases no sedimentan, las partículas no interactúan excepto cuando colisionan entre sí. Los choques entre moléculas y con las paredes del recipiente son perfectamente elásticos. En un choque perfectamente elástico se conserva la energía cinética de traslación y el momentum del par pero, en general varían las energías cinéticas y los momentum de las partículas que chocan.

*El calor es una manifestación de la energía mecánica de las moléculas. La energía cinética media de traslación de las moléculas de **un gas ideal monoatómico** es directamente proporcional a la temperatura absoluta.*

Estos postulados explican cualitativamente el comportamiento macroscópico de los gases. Así, por ejemplo, un aumento de la temperatura provocaría un aumento de la energía cinética media de las moléculas, y por ende de sus velocidades. Si se mantiene constante el volumen del recipiente, al intensificarse el número de choques por unidad de tiempo contra sus paredes, la presión aumentará. Por otra parte, si se mantiene constante la temperatura y se reduce el volumen del recipiente, los choques de las moléculas contra sus paredes será más frecuente y la presión aumentará.

Estas conclusiones cualitativas están de acuerdo con los resultados experimentales. Trataremos de ver si la teoría predice cuantitativamente el comportamiento de los gases. Para ello comenzaremos suponiendo que el gas monoatómico que estudiaremos se comporta idealmente, ya sea por que la presión es lo suficientemente baja o la temperatura lo suficientemente alta. En estas condiciones, siendo las moléculas tan pequeñas, su “volumen propio” es despreciable frente al volumen del reci-

piente que las contiene y, además, la distancia media que las separa es tan grande respecto de sus propias dimensiones que no ejercen atracción alguna entre sí.

20 –2.a. Valores medios

Ante la imposibilidad de conocer exactamente en cada instante las posiciones, velocidades, energías, etc., de cada una de las moléculas, recurriremos al empleo de valores medios para cada una de esas magnitudes.

Si nuestro sistema gaseoso se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, no habrá direcciones preferenciales de movimiento de modo que la velocidad media (vectorial) del conjunto de todas las moléculas será nula.

En cada choque elástico entre moléculas se producen intercambios de energía y cantidad de movimiento, de modo que al cabo de cada choque la velocidad de cualquiera de ellas variará tanto en dirección como en módulo. Por ello, en cada instante habrá moléculas con distintas velocidades, energías, cantidad de movimiento, etc., por lo que habrá que tomar en consideración el promedio espacial de cada una de estas magnitudes, sumando los valores correspondientes a todas las moléculas y dividiendo esta suma por el número de moléculas. Para cada magnitud g el valor medio espacial será

$$\bar{g}_e = \frac{\sum n_i g_i}{\sum n_i} \quad (20 - 2)$$

donde n_i es el número de moléculas que tienen el valor g_i .

El valor medio temporal, es decir, el promedio temporal de los valores que toma la magnitud g para una sola molécula durante un cierto intervalo de tiempo, vendrá dado por

$$\bar{g}_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau g d\tau \quad (20 - 3)$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio, ambos valores deben ser iguales.

20 –2.b. Energía y velocidad

Si bien la suma vectorial de las velocidades moleculares debe ser nula, no ocurrirá lo mismo con la suma de los módulos de velocidad. El promedio de estos se llama velocidad media de las moléculas. Aplicando la (20 – 2) para el cálculo de la energía cinética media de traslación de las moléculas encontramos

$$\bar{e} = \frac{\sum n_i e_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \mu_i u_i^2 / 2}{\sum n_i} \quad (20-4)$$

donde u_i es el módulo de la velocidad de cada molécula y μ_i su masa. Si, en particular, el gas es una sustancia pura, la masa de todas las moléculas es la misma. En este caso, la (20-4) se puede escribir

$$\frac{2\bar{e}}{\mu_i} = \frac{\sum n_i u_i^2}{\sum n_i} = \bar{u}^2 \quad (20-5)$$

La expresión \bar{u}^2 recibe el nombre de *velocidad cuadrática media*, o también, *velocidad eficaz*, y no coincide con el promedio de los módulos de las velocidades.

Llamando u_x , u_y y u_z a las proyecciones del vector velocidad sobre los ejes de un sistema arbitrario de coordenadas cartesianas ortogonales se podrá escribir:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad (20-6)$$

y también

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2 \quad (20-7)$$

Como no existe una dirección preferencial para el movimiento, resulta evidente que

$$\bar{u}_x^2 = \bar{u}_y^2 = \bar{u}_z^2$$

de donde

$$\bar{u}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{u}^2 \quad (20-8)$$

20-2.c. Presión del gas

La teoría postula que la presión que el gas ejerce es el resultado macroscópico del choque de innumerables moléculas sobre las paredes del recipiente. Al producirse dichos choques en un instante dado, la fuerza que ejercen las moléculas al impactar sobre las paredes del recipiente será

$$F = \sum f_i$$

donde f_i es la fuerza que ejerce cada molécula en ese instante. La presión que en ese instante ejerce el gas sobre una superficie A será

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\sum f_i}{A} \quad (20-9)$$

El esfuerzo que realiza una molécula durante el choque contra la pared depende de sus propiedades elásticas y de la velocidad con que se aproxima a la pared. Estas magnitudes son desconocidas. Es por ello que recurriremos al siguiente razonamiento:

Consideremos un cubo de arista L en el que existe una sola molécula de masa μ que se mueve con una velocidad u cuyas componentes son u_x , u_y y u_z . Estudiaremos primero el caso más sencillo, en el que la molécula se mueve en la dirección del eje x chocando alternativamente con las paredes perpendiculares al mismo (Figura 20-1). La presión media¹⁶⁹ que ejerce la molécula sobre la pared depende de la fuerza aplicada a la pared en cada choque y del intervalo de tiempo entre dos colisiones consecutivas. La fuerza sobre la pared perpendicular al eje x , f_x , puede expresarse

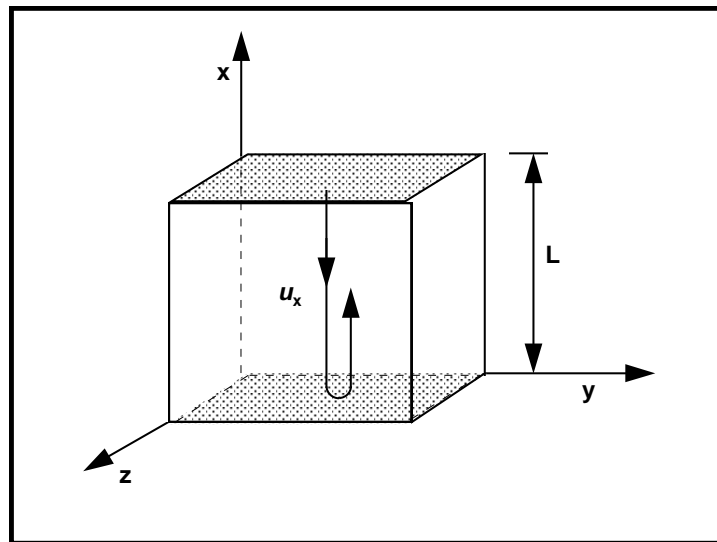


Figura 20-1.

$$\begin{aligned} f_x &= \mu a_x \\ &= \mu \frac{du_x}{d\tau} = \frac{d}{d\tau}(\mu u_x) \end{aligned}$$

Por lo tanto, para un intervalo de tiempo $\Delta\tau$

$$f_x \Delta\tau = \Delta(\mu u_x) \quad (20-10)$$

¹⁶⁹ Obviamente, carece de sentido hablar de presión media cuando se tiene una sola molécula, empleamos este concepto por analogía con la presión ejercida por un gran número de moléculas.

Como el choque es perfectamente elástico y normal a la pared la velocidad cambia de $-u_x$ a $+u_x$, mientras que las componentes u_y y u_z de la velocidad no experimentan variaciones. Por lo tanto, la variación de la cantidad de movimiento será

$$\Delta(\mu u_x) = \mu u_x - (-\mu u_x) = 2\mu u_x$$

Además

$$f_x = p_x A = p_x L^2$$

En el tiempo $\Delta\tau$ la molécula recorre una distancia $2L$ con movimiento rectilíneo y uniforme. Reemplazando f_x , $\Delta\tau$ y $\Delta\mu u_x$ de la ecuación (20 – 10) por los valores hallados se tiene

$$\Delta\tau = \frac{\Delta L}{u_x}$$

$$p_x L^2 \cdot \frac{2L}{u_x} = 2\mu u_x$$

de donde

$$p_x = \frac{\mu u_x^2}{L^3} \quad (20 - 11)$$

Análogamente se puede demostrar que

$$p_y = \frac{\mu u_y^2}{L^3} \quad (20 - 12)$$

y

$$p_z = \frac{\mu u_z^2}{L^3} \quad (20 - 13)$$

Si en vez de una molécula hubiera N moléculas

$$p_x = N \frac{\mu \bar{u}_x^2}{L^3} \quad (20 - 14)$$

En esta expresión \bar{u}_x^2 es la velocidad cuadrática media según el eje x. Debemos utilizar la velocidad eficaz ya que no podemos suponer que todas las moléculas tengan la misma velocidad.

La experiencia nos muestra que la presión p que ejerce un gas encerrado en un recipiente tiene el mismo valor en cualquiera de las paredes, por lo tanto

$$p = p_x = p_y = p_z \quad (20 - 15)$$

y, de acuerdo con la (20 – 8)

$$p = \frac{N}{3} \frac{\mu \bar{u}^2}{L^3}$$

Siendo $L^3 = V$, el volumen de la caja, la expresión anterior toma la forma

$$p \cdot V = \frac{N}{3} \mu \bar{u}^2 \quad (20 - 16)$$

Supongamos ahora que la energía cinética de cualquier molécula sea

$$e = \frac{\mu u^2}{2}$$

Si promediamos para todas las moléculas los valores de sus energías cinéticas y velocidades, podemos escribir

$$\bar{e} = \frac{\mu \bar{u}^2}{2}$$

Aplicando este resultado a la ecuación (20 – 16)

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{e} \quad (20 - 17)$$

Comparemos la ecuación (20 – 17) con la ecuación general de estado de los gases ideales

$$pV = nRT \quad (20 - 18)$$

Si la ecuación (20 – 18) describe el comportamiento macroscópico de un gas ideal, y este modelo fuese correcto, debería cumplirse que nRT depende de la energía cinética media de las N moléculas. Es decir

$$nRT = \frac{2}{3} N \bar{e}$$

Como el número de moles está vinculado al número de moléculas por la expresión

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$RT = \frac{2}{3} N_A \bar{e}$$

$N_A \bar{e}$ representa la energía cinética media de un mol de gas ideal, \bar{E}

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \quad (20 - 19)$$

La ecuación (20 – 19), que resulta de conectar un resultado empírico, la ecuación de estado de un gas ideal, con la teoría cinética suministra una interpretación de la temperatura absoluta. Expresa que la energía cinética media de *un gas ideal monoatómico* es directamente proporcional a la temperatura absoluta. De aquí se diga que la temperatura absoluta sea una medida de la energía cinética media de ese gas ideal monoatómico. Que la temperatura absoluta sea una medida o indicador de ese gas hipotético no significa una definición de temperatura, sino solamente una relación entre una propiedad mecánica de un determinado tipo de sistema y una propiedad termodinámica aplicable a cualquier tipo de sistema.

De la ecuación (20 – 19) se desprende que:

A una temperatura dada todos los gases ideales monoatómicos tienen la misma energía cinética media.

En el cero absoluto la energía cinética media de un gas ideal monoatómico sería nula.

20 –2.d. Leyes de los gases

Veamos cómo, utilizando los postulados de la teoría cinética y la ecuación (20 –20) pueden explicarse algunas de las leyes experimentales antes estudiadas.

Consideremos una masa gaseosa ideal que se encuentra a una presión p_1 ocupando un volumen V_1 y que se la expande isotérmicamente hasta alcanzar el volumen V_2 a la presión p_2 . En su estado inicial, de acuerdo con la ecuación (20 – 17)

$$p_1 V_1 = \frac{2}{3} N \bar{e}$$

al alcanzar el estado final

$$p_2 V_2 = \frac{2}{3} N \bar{e}$$

Como el número de moléculas (N) es el mismo y a temperatura constante la energía cinética media de cada molécula no varía

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

que es la expresión de la ley de Boyle – Mariotte

En una mezcla de gases ideales la presión total estará dada por la suma de las fuerzas que por unidad de área producen los choques de cada clase de moléculas sobre las paredes del recinto. Cada clase de moléculas contribuye a la presión total con un término del tipo

$$p_i V = \frac{2}{3} N_i \bar{e}$$

Como $\sum N_i = N_T$ y \bar{e} es constante a T constante, como $pV = \frac{2}{3} N_T \bar{e}$

$$p = \sum p_i$$

que es la expresión de la ley de Dalton de las presiones parciales.

Además, si en volúmenes iguales de gases ideales distintos, medidos a la misma presión y temperatura, tenemos N_1 y N_2 moléculas, resulta de la (20 –16)

$$p \cdot V = \frac{N_1 \mu_1 \bar{u}_1^2}{3}$$

y

$$p \cdot V = \frac{N_2 \mu_2 \bar{u}_2^2}{3}$$

Como a la misma temperatura

$$\mu_1 \bar{u}_1^2 = \mu_2 \bar{u}_2^2$$

$$N_1 = N_2$$

Es decir, volúmenes iguales de gases ideales distintos, a la misma presión y temperatura tienen el mismo número de moléculas (Principio de Avogadro).

La ecuación de estado (20 –18) para un mol puede escribirse

$$pV^M = RT = \frac{1}{3} N_A \mu \bar{u}^2$$

y como el producto de la masa de una molécula por el número de Avogadro es la masa del mol (M)

$$RT = \frac{1}{3} M \bar{u}^2$$

Por lo tanto

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (20 - 20)$$

Ecuación que establece que la raíz cuadrada de velocidad cuadrática media de las moléculas que constituyen un gas ideal es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar

Si se conoce la masa molar de un gas, se puede calcular la velocidad cuadrática media a cualquier temperatura en que el gas se comporte idealmente.

20 – 3. Distribución de velocidades en un gas ideal monoatómico.

Hemos visto que el número de choques contra una superficie y la presión que ejerce un gas sobre una superficie dependen solamente de la velocidad media y de la velocidad cuadrática media, respectivamente. Es decir, son independientes de las velocidades máximas o mínimas y de cómo se distribuyen las velocidades.

En 1858, J.C. Maxwell resolvió el problema de cómo se distribuyen las velocidades encontrando lo que se denomina función de distribución.

Imaginemos que, en un cierto instante, todos los vectores velocidad de todas las moléculas presentes en una masa gaseosa se trasladan a un origen común. Construyamos un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales como el de la Figura 20 – 2, donde los tres ejes representan las componentes X , Y y Z de la velocidad. Sea u la magnitud de la velocidad o velocidad numérica. Si llamamos u_x , u_y y u_z a las componentes de la velocidad en las tres direcciones X , Y y Z , para cada vector velocidad

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

Cada vector velocidad de la Figura 20 – 2 queda determinado por las coordenadas de su extremo (la punta de la flecha del vector). Podemos, por lo tanto, utilizar estos puntos en lugar del vector para identificar la posición de las moléculas. De esta manera nos planteamos el problema de cómo determinar la forma en que estos puntos representativos están distribuidos en el espacio de velocidad de la Figura 20 – 2.

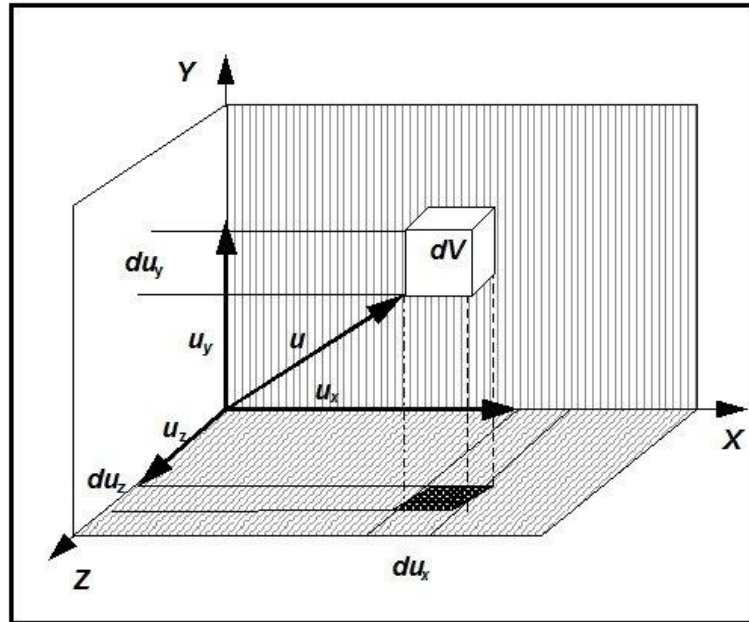


Figura 20 – 2.

Consideremos un cierto volumen elemental dV orientado en el espacio de manera tal que

$$dV = du_x du_y du_z$$

El número de puntos en ese volumen elemental nos da el número de moléculas presentes en el mismo. Esas moléculas tienen velocidades cuyas componentes están comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; u_y y $u_y + du_y$ y u_z y $u_z + du_z$.

Supongamos que el volumen dV es lo suficientemente grande como para contener un número relevante de moléculas, pero lo suficientemente pequeño respecto del volumen V que ocupa el gas como para ser considerado infinitesimal.

Del número total de moléculas o puntos representativos interesa saber cuantos tienen la componente según el eje X comprendida entre u_x y $u_x + du_x$; es decir, cuántos puntos representativos en la Figura 20 – 2 se encuentran en la capa de espesor du_x paralela al plano $u_y - u_z$ y a una distancia u_x de ese plano. Si llamamos dN_{u_x} a ese número y N al número total de moléculas, la fracción del total que hay en esa capa es

$$\frac{dN_{u_x}}{N}$$

Esta fracción dependerá, obviamente, de la velocidad de las moléculas en la dirección X , es decir

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = \varphi(u_x)$$

Pero, además, la fracción depende también del espesor de la capa que estamos considerando, esto es

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = \phi du_x$$

Por lo tanto

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = f(u_x) du_x$$

con lo cual

$$dN_{u_x} = Nf(u_x) du_x \quad (20 - 21)$$

Para justificar que la presión del gas en todas las direcciones es la misma, debemos asumir que

$$\frac{dN_{u_y}}{N} = f(u_y) du_y \quad (20 - 22)$$

y que

$$\frac{dN_{u_z}}{N} = f(u_z) du_z \quad (20 - 23)$$

Uno de los primeros problemas que se plantearon fue calcular qué fracción de las moléculas con componentes X de velocidad comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$ tienen componentes de velocidad comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$. Maxwell supuso que si el número de moléculas en el elemento de volumen es suficientemente grande¹⁷⁰ el número de moléculas que tendrán componentes comprendidas en ese intervalo será igual al número de moléculas que tengan componentes comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$.

Si llamamos $d^2N_{u_x u_y}$ al infinitésimo de segundo orden que representa el número de moléculas que simultáneamente tienen componentes X comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; y componentes Y comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$, la fracción del total de las N moléculas que tienen esas características será

$$\frac{d^2N_{u_x u_y}}{dN_{u_x}}$$

¹⁷⁰ Si el volumen es, por ejemplo, de $1 \mu^3$, puede considerarse elemental. Sin embargo aún en ese volumen el número de moléculas es de miles de millones.

Pero, de acuerdo con la (20 – 22)

$$\frac{dN_{u_y}}{N} = f(u_y) du_y$$

igualando estas fracciones

$$d^2 N_{u_x u_y} = dN_{u_x} f(u_y) du_y \quad (20 - 24)$$

Pero, por la (20 – 21)

$$dN_{u_x} = N f(u_x) du_x$$

de modo que

$$d^2 N_{u_x u_y} = N f(u_x) f(u_y) du_x du_y \quad (20 - 25)$$

Geoméricamente, $d^2 N_{u_x u_y}$ es el número de puntos representativos en aquella región del espacio de velocidad que es común a las dos franjas perpendiculares a los ejes u_x y u_y , respectivamente. Las líneas de puntos de la Figura 20 – 2 indican una parte de ese volumen común. Tiene la forma de un paralelepípedo rectángulo que – si du_x es igual a du_y , es de base cuadrada – se extiende desde $-\infty$ a $+\infty$.

Mediante el mismo razonamiento, el número de moléculas que tienen simultáneamente componentes X de la velocidad comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; componentes Y comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$ y componentes Z comprendidas entre u_z y $u_z + du_z$ será:

$$d^3 N_{u_x u_y u_z} = N f(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x du_y du_z \quad (20 - 26)$$

Este es el número de puntos representativos en el elemento de volumen $du_x du_y du_z$ de la Figura 20 – 2, o sea el elemento de volumen común al prisma vertical y a la franja entre u_x y $u_x + du_x$.

El número de puntos representativos por unidad de volumen se llama densidad de puntos en el espacio de velocidades, se indica mediante la letra griega δ y estará dada por

$$\delta = \frac{d^3 N_{u_x u_y u_z}}{du_x du_y du_z} = N f(u_x) f(u_y) f(u_z) \quad (20 - 27)$$

Como la distribución de velocidades no puede arrojar una dirección preferente, es decir, es isótropa, la densidad de puntos tiene que tener el mismo valor para todos los elementos de volumen que estén a la misma distancia radial del origen de coordenadas. Esto significa que la densidad es la misma en todos los puntos del interior de una capa esférica con centro en el origen de coordenadas.

Consideremos ahora otro elemento de volumen, dV' , próximo a dV , en el que la densidad es distinta.

Siendo δ función de las velocidades de las componentes en las direcciones X , Y y Z , podemos escribir

$$d\delta = \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_x} \right) du_x + \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_y} \right) du_y + \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_z} \right) du_z \quad (20-28)$$

$d\delta$ es diferencial exacta, pues su variación no depende de la trayectoria que provoca su modificación.

Como $f(u_x)$ es, por hipótesis, función exclusiva de u_x ; $f(u_y)$ y $f(u_z)$ son independientes de u_x , se tiene por la (20-27)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta}{\partial u_x} &= N \left[\frac{d}{du_x} f(u_x) \right] f(u_y) f(u_z) \\ &= N f'(u_x) f(u_y) f(u_z) \end{aligned}$$

en la que

$$f'(u_x) = \frac{d}{du_x} f(u_x) \quad (20-29)$$

Mediante un razonamiento similar, encontramos que

$$\frac{\partial \delta}{\partial u_y} = N f'(u_y) f(u_x) f(u_z)$$

y

$$\frac{\partial \delta}{\partial u_z} = N f'(u_z) f(u_x) f(u_y)$$

Consideremos ahora el caso especial en que las variaciones de du_x ; du_y y du_z sean tales que el segundo elemento de volumen (dV') se halla en la misma capa esférica que el primero (dV). En este caso $d\delta = 0$ y

$$N f'(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x + f'(u_y) f(u_x) f(u_z) du_y + N f'(u_z) f(u_x) f(u_y) du_z = 0$$

y

$$\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} du_x + \frac{f'(u_y)}{f(u_y)} du_y + \frac{f'(u_z)}{f(u_z)} du_z = 0 \quad (20-30)$$

La (20 – 30) recibe el nombre de *ecuación de condición* y nos dice que si todas las moléculas están en la misma capa esférica concéntrica con el origen de coordenadas de manera que la densidad de puntos representativos es la misma, es decir que $d\delta = 0$, los diferenciales du_x , du_y y du_z no son independientes, si lo fueran, la única condición para que la ecuación pudiera satisfacerse siempre sería que el coeficiente de cada uno en la (20 – 30) fuese nulo.

Empleando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, podemos combinar la (20 – 29) con la (20 – 30) y así obtener una ecuación que se cumpla para cualesquiera sean los valores de du_x , du_y y du_z . Para ello multiplicaremos la ecuación (20 –30) por un coeficiente indeterminado λ y la sumaremos a la (20 –29)

$$\left[\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} + \lambda u_x \right] du_x + \left[\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y \right] du_y + \left[\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z \right] du_z = 0 \quad (20-31)$$

Asignaremos a λ un valor tal que haga

$$\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} + \lambda u_x = 0 \quad (20-32)$$

asignando tal valor, la (20 –31) se reduce a

$$\left[\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y \right] du_y + \left[\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z \right] du_z = 0 \quad (20-33)$$

du_x , du_y y du_z no pueden ser independientes pues implicaría que los coeficientes de la (20 – 30) son todos nulos, pero dos variables sí pueden serlo. En este caso, se anulan los coeficientes de cada una y

$$\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y = 0 \quad (20-34)$$

$$\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z = 0 \quad (20-35)$$

Resulta así, que la (20 – 31) se satisface para valores cualesquiera de u_x , u_y y u_z ya que los tres coeficientes son nulos.

Recordando que

$$f'(u_x) = \frac{d}{du_x} f(u_x)$$

reemplazando en la (20 – 32)

$$\frac{1}{f(u_x)} \frac{d}{du_x} f(u_x) + \lambda u_x = 0$$

y

$$\frac{d[f(u_x)]}{f(u_x)} = -\lambda u_x du_x$$

cuya integración conduce a

$$\ln f(u_x) = -\frac{\lambda u_x^2}{2} + \ln \alpha$$

en la que a la constante de integración la denotamos con $\ln \alpha$. La ecuación anterior, en forma exponencial es

$$f(u_x) = \alpha \exp\left(-\frac{\lambda u_x^2}{2}\right)$$

y haciendo $\lambda / 2 = \beta^2$

$$f(u_x) = \alpha \exp(-\beta^2 u_x^2) \quad (20 - 36)$$

Dado que $f(u_y)$ y $f(u_z)$ obedecen a la misma ecuación diferencial que $f(u_x)$ tenemos

$$f(u_y) = \alpha \exp(-\beta^2 u_y^2) \quad (20 - 37)$$

$$f(u_z) = \alpha \exp(-\beta^2 u_z^2) \quad (20 - 38)$$

Hemos encontrado la forma de la función $f(u_x)$; quedando por establecer el significado de las constantes α y β .

Si reemplazamos $f(u_x)$, $f(u_y)$ y $f(u_z)$ en la ecuación (20 – 36), obtenemos para el número de puntos representativos de un elemento de volumen $du_x du_y du_z$ del espacio de velocidades

$$d^3 N_{u_x u_y u_z} = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)] du_x du_y du_z$$

o sea

$$d^3 N_{u_x u_y u_z} = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] du_x du_y du_z \quad (20 - 39)$$

y el número de puntos representativos por unidad de volumen

$$\delta = \frac{d^3 N_{u_x u_y u_z}}{du_x du_y du_z} = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (20 - 40)$$

De acuerdo con la hipótesis inicial de una distribución isótropa de las velocidades, la densidad es función exclusiva de la velocidad numérica u . En la Figura 20 - 3 se representa la densidad δ en función de la velocidad numérica u . Siendo $u \geq 0$, la curva tendrá un valor máximo para $u = 0$ y disminuirá exponencialmente con u^2 .

La expresión

$$\delta = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (20 - 41)$$

recibe el nombre de *función de distribución de Maxwell*.

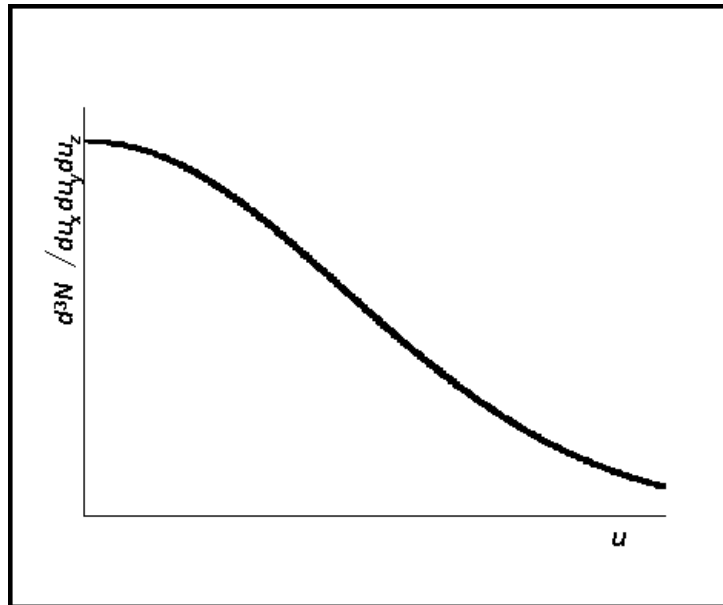


Figura 20 - 3. Curva de la función de distribución de Maxwell

Si se desea calcular el número de moléculas con velocidades cuyo módulo esté comprendido entre u y $u + du$, basta recordar que la densidad de puntos representativos es la misma en cualquier capa esférica delgada de radio u .

La superficie esférica de radio u es $4\pi u^2$ y si tiene un espesor du su volumen es $4\pi u du$.

Siendo la densidad

$$\delta = \frac{dN_u}{4\pi u^2 du} = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (20-42)$$

resulta

$$dN_u = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \times 4\pi u^2 du \quad (20-43)$$

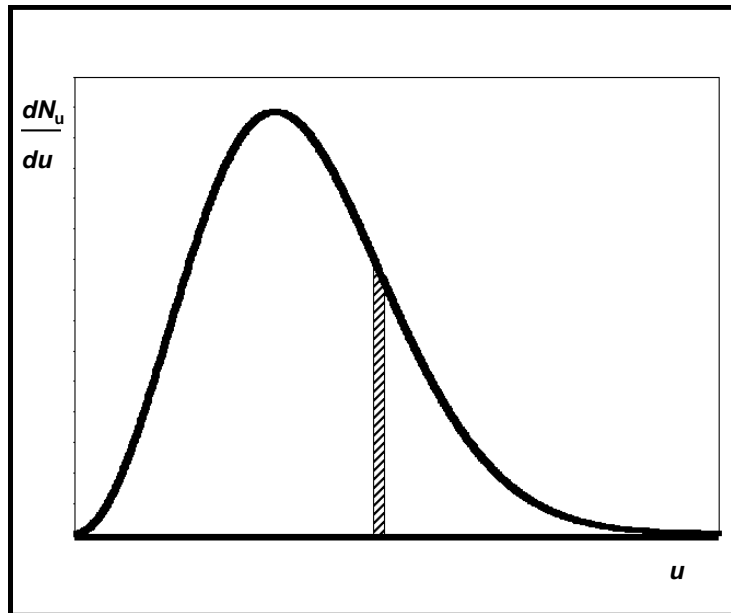


Figura 20 – 4. Función de distribución de velocidades escalares

La ecuación

$$\frac{dN_u}{du} = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \times 4\pi u^2 \quad (20-44)$$

es la función de distribución de Maxwell de velocidades numéricas. A diferencia de la función (20 – 41), no representa el número de puntos por unidad de volumen sino el número de puntos representativos por unidad de intervalo de módulos de velocidad du .

En la Figura 20 – 4, se representa la función de distribución de velocidades escalares. Dado que en la ecuación (20 – 44) figura u^2 , para $u = 0$ la función vale cero. La curva alcanza un máximo para un cierto valor de u y para valores mayores la curva decrece debido a la influencia decreciente del factor exponencial.

La región sombreada representa el número de moléculas con velocidades numéricas comprendidas entre u y $u + du$.

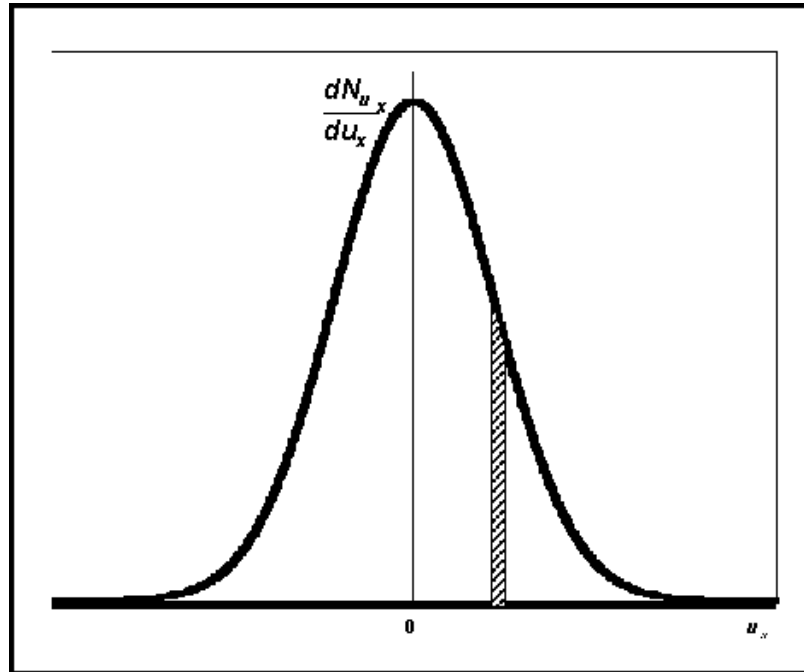


Figura 20 – 5. Función de distribución de Maxwell para una sola componente de la velocidad

El número de moléculas con componentes X de velocidad comprendidas en un entorno de u_x se encuentra reemplazando la (20 – 41) en la ecuación

$$dN_{u_x} = Nf(u_x)du_x \quad (20 - 45)$$

obteniéndose

$$dN_{u_x} = N\alpha \exp[-\beta^2 u_x^2] du_x \quad (20 - 46)$$

de donde

$$\frac{dN_{u_x}}{du_x} = N\alpha \exp[-\beta^2 u_x^2] \quad (20 - 47)$$

El primer miembro de la (20 – 47) representa el número de moléculas por unidad de intervalo de velocidades en la dirección X . Si se la representa en función de las velocidades en la dirección X , se obtiene una curva como la esquematizada en la Figura 20 – 5. La curva es simétrica y se extiende desde $u_x = -\infty$ hasta $+\infty$ con un valor máximo para $u_x = 0$. La región sombreada representa el número de moléculas con velocidades comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$

El mismo tipo de curva que el de la Figura 20 – 5 se obtiene para las componentes de la velocidad según los ejes Y y Z .

Trataremos ahora de determinar el valor de las constantes α y β . Para ello, utilizaremos el hecho de que la integral de dN_u para todos los valores de u desde 0 hasta infinito es, precisamente, el número total de moléculas N .

$$N = \int_0^{\infty} dN_u = 4\pi N \alpha^2 \int_0^{\infty} u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (20-48)$$

En este caso, el exponente de u en la integral definida es 2, por lo tanto, de acuerdo con la Tabla 20-1, el valor de la integral definida es

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} = \frac{1}{4\beta^3} \sqrt{\pi}$$

valor que reemplazado en la (20-48) permite calcular α ,

n	$f(n)$	n	$f(n)$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{x}{a}}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{x}{a^5}}$
1	$\frac{1}{2a}$	5	$\frac{1}{a^3}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{x}{a^3}}$	6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{x}{a^7}}$
3	$\frac{1}{2a^2}$	7	$\frac{3}{a^4}$

Tabla 20-1 $f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$

$$\alpha^3 = \frac{\beta^3}{\sqrt{\pi^3}} \quad (20-49)$$

Por lo tanto, la función de distribución de las velocidades numéricas puede expresarse completamente en función de β .

$$dN_u = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (20-50)$$

La velocidad media es

$$\bar{u} = \int \frac{u dN_u}{N} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} u^3 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (20-51)$$

En este caso el exponente de u en la integral es 3, por lo tanto, de la tabla 20-1 se encuentra que la integral vale

$$\frac{1}{2\beta^4}$$

De esta manera, la velocidad media es

$$\bar{u} = \frac{2}{\beta\sqrt{\pi}} \quad (20 - 52)$$

y

$$\beta = \frac{1}{\bar{u}} \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

La raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media, en cambio es

$$\begin{aligned} \sqrt{\bar{u}^2} &= \left[\int \frac{u^2 dN_u}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} u^4 \exp(-\beta^2 u^2) du \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

En este caso, siendo 4 el exponente de u , a partir de la Tabla 20 – 1, la integral vale

$$\frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^5}$$

Por lo tanto, la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media es

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\beta} \quad (20 - 53)$$

y

$$\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\bar{u}^2}}$$

Comparando las ecuaciones (20 – 53) y (20 – 52) se encuentra que

$$\frac{\sqrt{\bar{u}^2}}{\bar{u}} = 1,0854 \quad (20 - 54)$$

Lo que justifica haber usado la velocidad media en algún razonamiento para simplificar los cálculos.

La velocidad más probable u_m es la correspondiente al radio de la capa esférica en el espacio de las velocidades que contiene el mayor número de moléculas. Es decir, hay más moléculas con velocidad u_m que con cualquier otra velocidad. Para poder determinar u_m se requiere hallar el valor de u que hace máxima a la función de distribución de velocidades numéricas, anulando su primera derivada respecto de u

$$\frac{d}{du} \left[\frac{4N}{\sqrt{\pi}} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) \right] = 0 \quad (20-55)$$

Recordando que si n es par

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = 2f(n)$$

y si n es impar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = 0$$

se obtiene

$$u_m = \frac{1}{\beta}$$

de donde

$$\beta = \frac{1}{u_m} \quad (20-56)$$

Si bien la constante β se puede expresar en función de cualquiera de estas velocidades, conviene expresarla en función de magnitudes macroscópicas determinables con mayor facilidad. En la sección 20-2.d, hemos encontrado que

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (20-57)$$

lo que nos permite escribir

$$\beta = \sqrt{\frac{M}{2RT}} = \sqrt{\frac{\mu}{2kT}} \quad (20-58)$$

Observamos que para una masa de un gas monoatómico que se comporta idealmente β es una constante que solo depende de la temperatura absoluta.

Problema 20.1

Calcular la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media, la velocidad promedio y la velocidad más probable de una molécula de oxígeno a 300 K y a 1000 K. Comparar estos valores con los correspondientes al hidrógeno.

Solución:

La velocidad cuadrática media, está dada por la ecuación

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

A 300 K

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 300}{32,0}} = 15,29 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 1000}{32,0}} = 27,92 \text{ m s}^{-1}$$

La velocidad media está dada por

$$\bar{u} = \frac{2}{\beta\sqrt{\pi}}$$

con

$$\beta = \sqrt{\frac{M}{2RT}}$$

Con lo que

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

A 300 K

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 300}{3,1416 \times 32,0}} = 14,0 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 1000}{3,1416 \times 32,0}} = 25,72 \text{ m s}^{-1}$$

La velocidad más probable está dada por

$$u_m = \frac{1}{\beta}$$

Por lo tanto

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

A 300 K

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 300}{32,0}} = 12,49 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 1000}{32,0}} = 22,80 \text{ m s}^{-1}$$

Observamos que para diferentes gases a las mismas temperaturas, las diferencias de sus velocidades se deben a sus diferentes masas molares. Por lo tanto

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{O}_2}}} \quad \text{y} \quad \sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}}$$

A partir de estas ecuaciones

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) \sqrt{\frac{32,0}{2,0}}$$

y

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = 4\sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2)$$

De la misma manera

$$\bar{u}(\text{H}_2) = 4\bar{u}(\text{O}_2)$$

y

$$\bar{u}_m(\text{H}_2) = 4\bar{u}_m(\text{O}_2)$$

A partir de la (20 – 58) y del valor de α encontrado en la (20 – 49) se obtiene

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu}{2kT}$$

La determinación experimental de las velocidades de los gases fue encarada por Otto Stern en 1921 quien calentaba un alambre de platino recubierto por plata a temperaturas cercanas al punto de fusión de este metal donde comenzaba la evaporación del metal. El alambre coincidía con el eje de un cilindro provisto de ranuras a través de las cuales podían pasar los átomos de plata que incidían sobre una pantalla de latón concéntrica con el cilindro, sobre la que se condensaba una delgada banda de plata. El dispositivo estaba encerrado por una campana de cristal en la que se había hecho el vacío para evitar el choque con las moléculas de los gases constituyentes del aire. Al hacer girar el cilindro a altas velocidades, la banda de plata se desplazaba respecto de su ubicación en reposo. Midiendo ese desplazamiento, y conocidos el diámetro del cilindro, su velocidad angular y la distancia desde la ranura hasta el blanco, Stern pudo determinar con bastante aproximación la velocidad de los átomos de plata a altas temperaturas. Posteriormente Zartmann y Ko, y el mismo Stern conjuntamente con Estermann y Simpson, perfeccionaron los métodos de determinación de velocidades moleculares para gases monoatómicos a altas temperaturas (bajo comportamiento ideal) estableciendo una excelente concordancia entre la teoría y los resultados experimentales

20 – 4. El principio de equipartición de la energía

Consideremos un gas monoatómico en condiciones de idealidad. La energía cinética de traslación de una molécula de ese gas asociada a la componente X de su velocidad vendrá dada por

$$\mathcal{E}_x = \frac{1}{2} \mu u_x^2 \quad (20 – 59)$$

donde μ es la masa de la molécula. El valor medio del cuadrado de las componentes X de velocidad de las moléculas que tienen la distribución de Maxwell, es

$$\bar{u}_x^2 = \frac{\int u_x^2 dN_{u_x}}{N} = \frac{1}{3} \bar{u}^2 = \frac{kT}{\mu}$$

Por lo tanto, la energía cinética media asociada con la componente X de sus velocidades viene dada por

$$\bar{\mathcal{E}}_x = \frac{1}{2} \mu \bar{u}_x^2 = \frac{1}{2} kT \quad (20 - 60)$$

y valores similares se obtienen para las energías cinéticas medias asociadas con las componentes Y y Z de sus velocidades. Pero como hemos encontrado que para un mol de gas ideal se cumple

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \quad (20 - 61)$$

Para una molécula será

$$\bar{e} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad (20 - 62)$$

Siendo las direcciones X , Y y Z equivalentes, la energía cinética media de traslación de un gas monoatómico que se comporta idealmente es un tercio de la energía cinética media total. Cada variable independiente que se requiere especificar para determinar la energía de una molécula se llama grado de libertad. Como la energía cinética de traslación de una molécula queda determinada por las tres componentes de velocidad de su baricentro de masa, esa molécula tiene tres grados de libertad e inferimos que la energía cinética de traslación se divide por igual entre ellas. Por ello se habla de la equipartición de la energía, que es un “principio” en tanto que no se puede comprobar experimentalmente sino que se ratifica por sus consecuencias. Pero las moléculas no son puntos geométricos sino que tienen dimensiones finitas. Tienen, por lo tanto, momentos de inercia y energía cinética de rotación y de vibración. Si las moléculas tienen dos o más átomos, el número de grados de libertad aumenta. En resumen, las moléculas tienen varios “grados de libertad” de los cuales tres son debidos a su traslación, cualquiera sea la atomicidad de la molécula.

20 – 5. Teoría clásica de las capacidades caloríficas molares

En esta sección trataremos de encontrar una justificación de los valores que tienen las capacidades caloríficas molares a volumen y a presión constante para gases de la misma atomicidad bajo comportamiento ideal.

De acuerdo con la teoría cinética de la propiedad macroscópica “energía interna” de un gas es el resultado de la suma de las energías de movimiento de las partículas que lo forman.

Para un gas en condiciones de idealidad, la contribución de cada molécula a la energía del conjunto está dada por una expresión del tipo

$$\bar{e} = \frac{1}{2} f k T$$

donde f es el número de grados de libertad de la molécula. Para las N_A moléculas que integran un mol, será

$$\bar{E}^M = \frac{1}{2} f k N_A T = \frac{1}{2} f R T$$

La Termodinámica nos muestra que

$$C_V^M = \left(\frac{\partial \bar{E}^M}{\partial T} \right)_V$$

luego, a partir de la hipótesis cinética

$$C_V^M = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} f R T \right)_V = \frac{f}{2} R \quad (20 - 63)$$

La relación de Mayer establece que

$$C_p^M - C_V^M = R$$

de aquí se deduce que

$$C_p^M = R + \frac{f}{2} R \quad (20 - 64)$$

Además

$$\gamma = \frac{C_p^M}{C_V^M} = \frac{f + 2}{f} \quad (20 - 65)$$

De manera que, mientras la Termodinámica sólo nos predice valores de la diferencia o el cociente de las capacidades caloríficas molares, la teoría cinética – junto con el principio de equipartición – nos permiten establecer los valores individuales de estas magnitudes utilizando el número de grados de libertad. De las ecuaciones (20 – 63) y (20 – 64) se establece que las capacidades caloríficas molares de los gases ideales son independientes de la temperatura.

Supongamos que el gas que se comporta idealmente es monoatómico para el cual la energía sea totalmente energía cinética de traslación. Como en este caso hay sólo tres grados de libertad, $f = 3$. De aquí que

$$C_V^M = \frac{3}{2}R \quad C_p^M = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

valores que coinciden notablemente con los resultados experimentales.

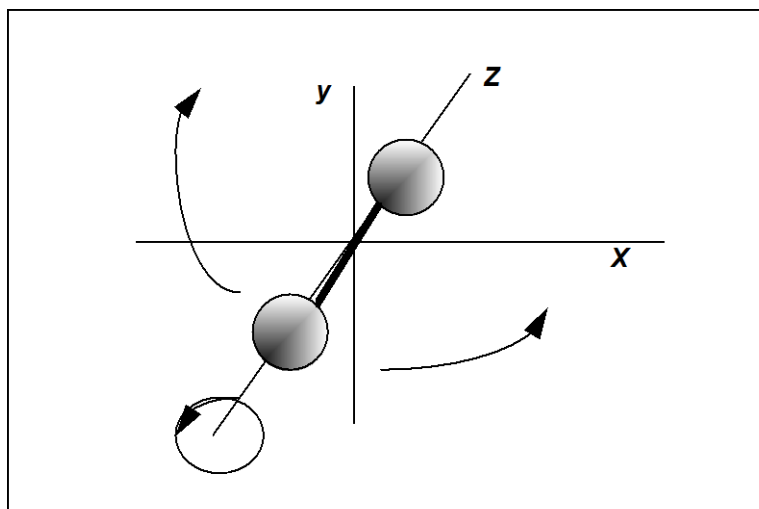


Figura 20 – 6. Molécula diatómica simétrica.

Si el gas que se comporta idealmente es diatómico, cobra importancia la rotación que puede experimentar la molécula alrededor del eje de unión. En la Figura 20 – 6 se representa una molécula diatómica orientada según un sistema arbitrario de ejes cartesianos.

Los momentos de inercia respecto de los ejes X e Y son mucho mayores que alrededor del eje Z , y si despreciamos este último, la molécula tiene dos grados de libertad de rotación y las dos cantidades que especifican la energía cinética de rotación son los componentes de la velocidad angular alrededor de los ejes X e Y . Además, como la unión química entre los átomos no es perfectamente rígida, los átomos pueden vibrar según la línea que los une. Esto introduciría dos grados de libertad vibracionales. Sin embargo, el efecto vibracional, en moléculas diatómicas, es bastante menor que el rotacional alrededor del eje Z , y puede despreciarse. Contabilizando 5 grados de libertad

$$C_V^M = \frac{5}{2}R \quad C_p^M = \frac{7}{2}R \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

lo que coincide muy bien con los resultados experimentales para la mayoría de los gases diatómicos (el cloro es una excepción notable)

A medida que aumenta la complejidad de la molécula, los valores experimentales se van apartando de las predicciones teóricas, tanto por los efectos rotacionales y vibracionales como por el hecho que para gases con más de un átomo las capacidades caloríficas molares varían notablemente la temperatura. Así, el H_2 que a temperatura ambiente tiene un valor de $\gamma = 1,40$, cuando está a 20 K

este valor aumenta a 1,67. Es decir, se comporta como monoatómico, lo que indicaría que a temperaturas muy bajas las rotaciones y vibraciones de los átomos no influyen para nada en el valor de la capacidad calorífica molar.

La teoría clásica resulta inadecuada para explicar sus diferencias con los resultados experimentales en gases con más de un átomo, aún bajo condiciones ideales. En cambio, la Mecánica Cuántica permite su explicación. Según esta teoría, todas las formas de energía están cuantificadas, es decir, la molécula no modifica su energía en forma continua sino que lo hace en cantidades definidas o cuantos. Los cuantos de traslación son muy pequeños, los de rotación algo mayores y los de vibración mucho mayores. Aún a las temperaturas más cercanas al cero absoluto en la que la sustancia sigue siendo gaseosa, todas sus moléculas tienen energía de traslación pero se encuentran en sus niveles cuánticos de vibración y de rotación más bajos – esto justifica, por ejemplo que a 3,5 K el H_2 se comporte como monoatómico – A medida que aumenta la temperatura pueden absorber energía del medio ambiente para provocar una modificación en el nivel de su energía rotacional, y sólo a temperaturas moderadamente elevadas pueden sufrir modificaciones en su nivel de energía vibracional. Esto explica por qué para la mayoría de los gases diatómicos a temperatura ambiente la energía de vibración no afecta las capacidades caloríficas molares. A medida que se eleva la temperatura aumenta el número de moléculas que absorben cuantos de energía vibracional con lo que su contribución a la capacidad calorífica molar aumenta. Esto explica por qué los valores de C_v^M de los gases diatómicos aumentan con el aumento de temperatura tendiendo a un valor de $7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, tal como se muestra en la Tabla 20 – 3.

Gas	0 °C	100 °C	200 °C	500 °C	1200 °C	2000 °C
H_2	4,87	4,93	5,05	5,16	5,67	6,29
N_2 , O_2	4,99	5,05	5,15	5,47	6,13	6,3
HCl	5,00	5,09	5,27	5,46	6,13	6,9
Cl_2	5,95	6,3	6,7	6,9	7,1	7,2

Tabla 20 – 3. Capacidades caloríficas molares a volumen constante en $\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Las moléculas poliatómicas pueden ser lineales o no lineales. Las lineales, al igual que las diatómicas, tienen dos tipos de rotación mientras que las no lineales pueden rotar alrededor de los tres ejes. Para una molécula poliatómica lineal de n átomos hay 5 clases de movimientos debidos a traslación y rotación y, por consiguiente, $3n - 5$ modos de vibración. Para las no lineales estos modos son $3n - 6$. La capacidad calorífica molar a volumen constante máxima de una molécula poliatómica será la suma de los grados de libertad debido a los distintos tipos de movimientos posibles recordando que cada uno de ellos contribuye con $\frac{1}{2}$ de R .

20 – 6. Gases reales, desviaciones del comportamiento ideal

Las leyes de los gases ideales fueron deducidas de la teoría cinética sobre la base de dos suposiciones importantes: que el volumen propio de las moléculas es despreciable frente al volumen total que ocupa la masa gaseosa y que las moléculas no se atraen ni se repelen por fuerzas gravitatorias o

electrostáticas (postulado del choque elástico). Ninguna de estas dos suposiciones puede considerarse aplicable a los gases reales en todo el intervalo de temperaturas o presiones y, por lo tanto, por debajo de determinadas condiciones de presión o temperatura, éstos presentan desviaciones respecto del comportamiento ideal.

Si las moléculas no se atrajeran entre sí, difícilmente podría el gas condensarse. Una de las propiedades más notorias de los líquidos es su cohesión y esta es atribuida a la atracción molecular, tanto en el líquido como en el gas. Además de las fuerzas de atracción, se puede demostrar que también deben existir fuerzas de repulsión entre las moléculas.

Por otra parte, la misma teoría cinética toma en cuenta el tamaño de las moléculas al desarrollar el estudio de los diámetros de choque. Precisamente, el diámetro de choque es la distancia entre moléculas a la cual la fuerza de atracción se hace igual a la fuerza de repulsión.

Para tomar en cuenta estos factores que apartan a los gases del comportamiento ideal, es que introducen correcciones a la ecuación de estado del gas ideal. Precisamente, la constante b de la ecuación de van der Waals – llamada covolumen – se debe a que las moléculas tienen volumen propio. En dicha ecuación el término a/V^2 – llamado presión interna – es el factor de corrección que toma en cuenta las interacciones entre las moléculas.

20 – 7. Los métodos de la Termodinámica Estadística

El ejemplo dado en la sección anterior nos muestra un intento de relacionar propiedades mecánicas de un conjunto de partículas (energía cinética, velocidad, masa, cantidad de movimiento, etc.) con propiedades termodinámicas macroscópicas (por ejemplo, la temperatura). El desarrollo de la Termodinámica durante la segunda mitad del siglo XIX llevó a muchos científicos, entre ellos a Rudolf Clausius, a tratar de encuadrar los principios de la Termodinámica dentro de los principios de la Mecánica newtoniana. Pero todos los intentos chocaban con un inconveniente insalvable: desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, las leyes del movimiento son, en principio, reversibles. Más aún, la Mecánica no objeta la reversibilidad temporal de ciertas transformaciones. Por lo tanto no se podía encontrar una justificación teórica a fenómenos tan sencillos como el efecto Joule – Thomson (expansión adiabática estrangulada de un gas). Si todos los movimientos de las moléculas de un gas son reversibles, ¿porqué un fenómeno espontáneo como la expansión estrangulada de un gas hacia una presión menor (o hacia el vacío) es irreversible?

Todos los intentos de derivar los principios de la Termodinámica a partir de los principios de la Mecánica han fracasado, solo se ha logrado una compatibilización parcial de ambas disciplinas para el caso de sistemas en equilibrio con el auxilio de la Estadística y de dos principios adicionales.

En teoría, si se conocieran simultáneamente las posiciones y velocidades de todas las partículas de un sistema dado, se podría determinar su estado en ese instante y aplicando las leyes de la Mecánica (Clásica y Cuántica) se podría establecer su evolución posterior. Sin embargo, esto es imposible, tanto por el principio de incertidumbre como por la imposibilidad fáctica de establecer simul-

táneamente las coordenadas termodinámicas de la enorme cantidad de partículas existentes aún en la masa más pequeña de materia detectable con una balanza

Dado lo insalvable de ese problema, para predecir el comportamiento más probable de un conjunto grande de partículas se recurre a métodos estadísticos.

Los métodos que se emplean tratan esencialmente de encontrar la distribución de una cierta cantidad de energía entre un conjunto de N partículas idénticas o entre \mathcal{N} sistemas formados cada uno de ellos por conjunto de N partículas idénticas. El primero de estos métodos estadísticos fue desarrollado por Ludwig Boltzmann a partir de los trabajos de John Clerk Maxwell sobre distribución de velocidades moleculares de un gas ideal. El segundo, fue empleado por vez primera por Josiah Willard Gibbs en 1902 su libro *Elementary Principles in Statistical Mechanics*.

En 1866 Boltzmann, en un trabajo titulado "*On the mechanical meaning of the second law of thermodynamics*", había intentado "deducir" el Segundo Principio de la Termodinámica a partir de los principios de la Mecánica. Sin embargo, al hacerse pública la famosa carta de Maxwell a Tait en la que analizaba la hipotética forma de violar el Segundo Principio — mediante lo que Lord Kelvin llamaría "el demonio de Maxwell"¹⁷¹ — quedó muy impresionado con la conclusión de Maxwell según la cual el Segundo Principio es un enunciado meramente estadístico. Entusiasmado con esa idea desarrolló un método estadístico para estimar la distribución de energías de un sistema formado por N moléculas de un gas ideal. Esas moléculas tendrán, en general, distintas energías y por lo tanto estarán en distintos "estados". Boltzmann postuló que el número de moléculas en un estado dado es proporcional a $\exp(-\varepsilon_i/k_B T)$ donde ε_i es la energía del estado i y k_B es la constante de Boltzmann, que es la constante universal de los gases R dividida por el Número de Avogadro. La suma de los términos $\exp(-\varepsilon_i/k_B T)$ en todos los estados de energía se conoce como *función de partición*. Estas funciones de partición se utilizan para obtener los valores de las propiedades termodinámicas, por ejemplo, entropía, entalpía y energía libre, función de trabajo. Se pueden calcular funciones de partición para las distintas formas de energía de movimiento de átomos y moléculas. En la práctica la función de partición total de un sistema de moléculas se obtiene evaluando por separado las funciones de partición traslacional, rotacional, vibracional, electrónica y nuclear de las mismas para lo cual se deben disponer los datos necesarios acerca de las moléculas, en particular se requiere conocer la masa, los momentos de inercia, las frecuencias vibracionales y los niveles electrónicos de energía.

El método de Boltzmann, si bien constituyó un avance en su época, tiene una restricción importante: sólo es aplicable a sistemas en los cuales las partículas no interactúen entre sí, con lo que virtualmente sólo es aplicable a gases que se comporten idealmente. No es aplicable a sistemas que no consistan en un gran número de constituyentes idénticos con energías "propias". En un sólido la interacción con las partículas vecinas es tan fuerte que es imposible dividir mentalmente la energía entre esas partículas.

¹⁷¹ Una restricción que impediría que las moléculas de un gas pasasen de un recinto a otro de temperatura menor pero permitía el pasaje inverso, con lo cual en lugar de uniformarse la temperatura de los recintos en contacto, uno se calentase y el otro se enfriase.

El método de Gibbs consiste en una aplicación diferente de los mismos resultados matemáticos del método de Boltzmann y es aplicable, en forma general, a la casi totalidad de los sistemas termodinámicos. Consiste en imaginar mentalmente la existencia de un conjunto enormemente grande de \mathfrak{N} sistemas similares al sistema en estudio el cual es el promedio estadístico de esos \mathfrak{N} sistemas.

20 – 8. Conjuntos y postulados

Las propiedades macroscópicas de los sistemas se suelen clasificar en propiedades “*mecánicas*” y propiedades “*no mecánicas*” o “*termodinámicas*”. Por propiedades “*mecánicas*” queremos significar, por ejemplo, presión, energía, volumen, número de moléculas, etc., todas las cuales pueden ser definidas en términos puramente mecánicos (cuánticos o clásicos) sin introducir, por ejemplo, el concepto de temperatura. Ejemplos de variables termodinámicas “*no mecánicas*” son la temperatura, la entropía, la energía libre (de Gibbs o de Helmholtz), el potencial químico, etc.

Consideremos una variable mecánica típica como la presión. Si quisiéramos calcular la presión de un sistema termodinámico a partir de consideraciones moleculares tendríamos que calcular la fuerza por unidad de área ejercida sobre las paredes del sistema teniendo en cuenta los cambios de estado del sistema con el tiempo. La fuerza en sí misma sería una función del tiempo. Por lo tanto, necesitaríamos conocer cual sería el tiempo promedio en el que la fuerza ejercida sobre las paredes tiene un determinado valor. Para ello deberíamos tomar un período de tiempo lo suficientemente grande para alisar todas las fluctuaciones. Ese lapso debería ser lo suficientemente grande como para que el promedio temporal de la fuerza sea independiente del valor de la fuerza en el instante inicial τ_0 . Debido al enorme número de partículas presentes en un sistema típico y al hecho que están interactuando unas con otras, tal cálculo hipotético está, por supuesto, completamente fuera del alcance tanto en la Mecánica Clásica como en la Cuántica. El método del conjunto de sistemas de Gibbs obvia estas dificultades sobre la base de aceptar la vigencia de dos postulados. La validez de esos postulados radica en la concordancia entre las conclusiones que de ellos se deducen y los resultados experimentales. Hasta ahora no hay evidencia experimental disponible que arroje dudas sobre la corrección de los postulados de la Termodinámica Estadística.

Antes de establecer los postulados debemos introducir el concepto de un “*ensamble*” o “*conjunto*” de sistemas. Un conjunto de sistemas es, simplemente, una colección (mental) de un gran número \mathfrak{N} de sistemas, cada uno construido para ser una réplica de un nivel termodinámico (macroscópico) del sistema termodinámico real cuyas propiedades estamos investigando. Por ejemplo, supongamos que el sistema de nuestro interés tiene un volumen V , contiene N moléculas de un componente simple y está inmerso en un gran baño a la temperatura T . Los valores asignados N , V y T son suficientes para determinar el estado termodinámico del sistema. En este caso el conjunto consistiría en \mathfrak{N} sistemas, todos los cuales están contruidos para duplicar el estado termodinámico (N , V , T) y el ambiente (sistema cerrado inmerso en un baño calorífico) del sistema original. Si bien desde el punto de vista termodinámico todos los sistemas del conjunto son idénticos, desde el nivel molecular no lo son. Esto no es de extrañar, de hecho, hay un número extremadamente grande de estados cuánticos (o clásicos) diferentes que pueden dar como promedio un estado termodinámico dado.

Para dar un ejemplo, si el sistema consiste en un miligramo de gas hidrógeno, en él se encuentran unas 3×10^{20} moléculas. Obviamente tres números, por decir los valores de N , V y T son realmente inadecuados para especificar el estado molecular (o microscópico) detallado de un sistema que contiene tantas moléculas.

Debemos notar que cuando usamos el término “*estado cuántico*” debe entenderse que nos referimos específicamente a estados energéticos (por ejemplo, autoestados de energía o estados estacionarios).

En un conjunto construido por replicación de un sistema termodinámico dado en un ambiente dado, y en cualquier instante del tiempo, están representados muchos estados cuánticos diferentes de los distintos sistemas del conjunto. En esos estados cuánticos diferentes, la presión instantánea calculada sería, en general, diferente. El “*conjunto promedio*” de la presión es entonces el promedio de los valores instantáneos de las presiones, dando el mismo peso a cada sistema del conjunto al calcular el promedio. Un conjunto promedio similar puede ser calculado para cualquier variable mecánica que pueda tener valores diferentes en los distintos sistemas del conjunto.

Establecemos ahora el primer postulado:

El promedio temporal (para un tiempo lo suficientemente grande) de una variable mecánica M del sistema termodinámico real es igual al conjunto promedio de M , en el límite de $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ siempre que los sistemas en el conjunto repliquen el estado termodinámico y el ambiente del sistema real en estudio.

Esto es, este postulado — llamado a veces hipótesis ergódica — nos dice que podemos reemplazar un promedio temporal de un sistema real por un promedio instantáneo de un gran número de sistemas “representativos” del sistema real. El primer postulado necesita además alguna información sobre la probabilidad relativa de ocurrencia de diferentes estados cuánticos en los sistemas del conjunto para poder computar realmente el conjunto promedio. Esta información es suministrada a través de un segundo postulado.

Notemos que el conjunto promedio de M en el límite de $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ a que nos referimos más arriba debe ser independiente del tiempo. De otro modo, el sistema original que el conjunto “representa” no estaría en equilibrio.

En este capítulo, estableceremos los detalles para los tres entornos más importantes:

un sistema aislado (N , V y E , constantes, donde E es la energía del sistema);

un sistema cerrado isotérmico (N , V y T constantes) y

un sistema isotérmico abierto (N es variable mientras que μ , V y T , donde μ es el potencial químico, son constantes)

(En general escribimos N y μ para el número de partículas, pero se sobreentiende que si el sistema está formado por más de un componente debe reemplazarse N por N_1, N_2, \dots y μ por μ_1, μ_2, \dots)

En los tres casos anteriores, los conjuntos representativos se llaman microcanónico, canónico y gran canónico, respectivamente.

El segundo postulado afirma:

En un conjunto ($\mathcal{N} \rightarrow \infty$) representativo de un sistema termodinámicamente aislado, los sistemas del conjunto están distribuidos uniformemente, esto es, con igual probabilidad o frecuencia, sobre los estados cuánticos posibles compatibles con los valores especificados de N , V y E del sistema real.

En otras palabras, cada estado cuántico está representado por el mismo número de sistemas en el conjunto o, si se selecciona al azar un sistema del conjunto, la probabilidad que se lo encuentre en un estado cuántico particular es la misma para todos los estados cuánticos posibles. Una implicación relacionada con este postulado, cuando se lo combina con el primer postulado, es que el sistema simple aislado de interés real (que sirve como prototipo para los sistemas del conjunto) pasa, en un período largo de tiempo, igual cantidad de tiempo en cada uno de los estados cuánticos disponibles. Este segundo postulado se llama usualmente “principio de probabilidades iguales *a priori*”.

El valor de E a que hace referencia el segundo postulado debe ser uno de los niveles de energía del sistema mecánico–cuántico definido por N y V . Dado que N es extremadamente grande, los niveles de energía para tales sistemas deben estar tan próximos que prácticamente son continuos y más aún, cada uno de esos niveles tendrá una degeneración extremadamente alta. En general, vamos a denotar con $\Omega(N, V, E)$ el número de estados cuánticos asociados con el nivel de energía E de un sistema mecánico–cuántico definido por N y V . Así el “número de estado cuánticos posibles” que indica el segundo postulado es Ω .

Se podrá argumentar que desde el punto de vista operacional E no se puede conocer con precisión sino que hay cierta indeterminación ΔE en el valor de E . Para todos los propósitos termodinámicos, esta complicación es completamente irrelevante. Por eso, en aras de la simplicidad, la ignoraremos.

A partir de los dos postulados anteriores se pueden derivar las propiedades esenciales de los conjuntos canónico y gran canónico.

20 – 9. El factor de Boltzmann

Presentaremos ahora una manera sencilla (y aproximada) de llegar al factor de Boltzmann sobre la base de la energía de un conjunto microcanónico. Como vimos en la sección anterior tal conjunto se caracteriza por estar formado por un elevado número \mathcal{N} de sistemas idénticos aislados. En el sis-

tema real E , N y V son constantes. Cada uno de los sistemas del conjunto replica el estado termodinámico y el ambiente del sistema real en estudio.

De acuerdo con el primer postulado, el promedio temporal (para un tiempo lo suficientemente grande) de la energía E del sistema termodinámico real es igual al conjunto promedio de E . Esto significa que si E es la energía del sistema real, su valor será igual al promedio de las energías $E_1, E_2, \dots, E_j \dots$ de los sistemas que forman el conjunto (siempre que el número de sistemas sea suficientemente grande). Si $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j, \dots$ son los números de sistemas que forman el conjunto que tienen las respectivas energías $E_1, E_2, \dots, E_j \dots$ tendremos

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_j + \dots = \sum n_i = \mathfrak{N}$$

y

$$\frac{n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots + n_j E_j + \dots}{\mathfrak{N}} = \frac{\sum n_i E_i}{\mathfrak{N}} = E$$

A su vez, la energía E_i de cualquiera de los sistemas del conjunto microcanónico es el resultado de la suma de las energías de los átomos, moléculas o iones individuales que lo forman. La energía de cada una de estas partículas está cuantificada y los autovalores (discretos) de la misma se pueden calcular a partir de la Mecánica Cuántica.

Cada sistema del conjunto tiene uno de los valores de la energía. Para encontrar la distribución de la energía aceptamos que:

La probabilidad de encontrar un sistema con la energía E_i es $P_i = n_i/\mathfrak{N}$. Esa probabilidad depende de la energía E_i ; por consiguiente,

$$P_i = f(E_i) \quad (20 - 66)$$

Asimismo la probabilidad de encontrar un sistema con la energía E_j es

$$P_j = f(E_j) \quad (20 - 67)$$

Supongamos que escogemos dos sistemas del conjunto; la probabilidad P_{ij} de que un sistema tenga energía E_i y que el otro tenga energía E_j es el producto de las probabilidades individuales.

$$P_{ij} = P_i P_j = f(E_i) f(E_j) \quad (20 - 68)$$

Supongamos que apareamos sistemas al azar para formar $\mathfrak{N}/2$ pares de sistemas. La probabilidad de que un par tenga energía $E_i + E_j$ es también P_{ij} y debe ser la misma función de la energía para la pareja que el P_{ij} es del sistema individual; P_{ij} diferirá, como máximo, en una constante multiplicativa B , ya que el número total de sistemas implicados es diferente. Por lo tanto

$$P_{ij} = B f(E_i + E_j) \quad (20 - 69)$$

Combinando esto con el resultado expresado por la ecuación (20 - 68) obtenemos la ecuación funcional

$$f(E_i) f(E_j) = B f(E_i + E_j) \quad (20 - 70)$$

La ecuación (20 - 70) se satisface si $f(E_i)$ tiene la forma

$$f(E_i) = B e^{-\beta E_i} \quad (20 - 71)$$

En esta ecuación β es una constante positiva y el signo negativo del exponencial se escoge a fin de evitar una probabilidad infinita de encontrar sistemas con energía infinita. La constante β debería ser la misma para todos los sistemas del conjunto, de otra manera no se satisfaría la relación funcional (20 - 70). Si bien los sistemas tienen energías diferentes, el hecho que se encuentren en equilibrio indica que están todos a la misma temperatura. La temperatura es una propiedad “no mecánica” común a todos los sistemas. Como β es una propiedad mecánica común a todos los sistemas establecemos la siguiente correspondencia.

$$\beta \leftrightarrow 1 / k_B T \quad (20 - 72)$$

k_B recibe el nombre de constante de Boltzmann¹⁷².

Nótese que en la (20 - 72) no hemos empleado el signo igual. El signo que figura en la misma nos dice que hemos establecido una correspondencia (arbitraria) entre dos propiedades de un sistema, una mecánica y otra “no mecánica”

Finalmente, la probabilidad es

$$P_i = B e^{-E_i/k_B T} \quad (20 - 73)$$

La constante B se determina mediante la condición de que la suma de las probabilidades de todos los estados posibles de energía es la unidad.

$$\sum P_i = 1 \quad (20 - 74)$$

Por lo tanto

$$B \sum e^{-E_i/k_B T} = 1 \quad (20 - 75)$$

La sumatoria de la (20 - 75) se denomina *función de partición*, o suma de estados y se representa por el símbolo Q .

¹⁷² El valor numérico de k_B ($= R/N_A$) se puede obtener a partir de la distribución de velocidades moleculares de un gas monoatómico ideal desarrollada por Maxwell.

$$Q = \sum e^{-E_i / k_B T} \quad (20 - 76)$$

En consecuencia $B = 1/Q$ y

$$P_i = \frac{e^{-E_i / k_B T}}{Q} \quad (20 - 77)$$

Conociendo la probabilidad de encontrar al sistema con energía E_i se puede calcular la energía termodinámica U del sistema que es el promedio de la energía del conjunto.

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_i n_i E_i}{N}$$

Como $n_i/N = P_i$, esto resulta

$$U = \sum_i P_i E_i \quad (20 - 78)$$

Por el mismo razonamiento, cualquier propiedad $Y(E_i)$ de un sistema que sea función de la energía tiene un promedio $\langle Y \rangle$ dado por

$$\langle Y \rangle = \sum P_i Y(E_i) \quad (20 - 79)$$

El argumento supone que las probabilidades de elegir un sistema con energía E_i y otro con energía E_j son independientes. La independencia de las probabilidades implica que la distribución es aleatoria.

20 – 10. Conjunto canónico

En un conjunto canónico, el sistema real — que no es aislado sino cerrado — tiene un volumen fijo V , un número fijo N de moléculas (que haremos N_1, N_2, \dots si el sistema es multicomponente) y está inmerso en una gran fuente de calor a la temperatura T . La fuente de calor se supone “muy grande” para que sea consistente con el uso que haremos más adelante del límite $\mathfrak{N} \rightarrow \infty$. Nuestro primer objetivo es establecer el método necesario para calcular los valores medios de las variables mecánicas del sistema, tales como energía y presión. En vista del primer postulado, esto significa que necesitamos poder calcular el conjunto promedio de tales variables. Esto a su vez, se puede hacer si conocemos el valor de la variable particular en cuestión en un dado estado cuántico y la fracción del conjunto de sistemas que están en ese estado cuántico. Notemos que debido a que en este caso el sistema termodinámico no está aislado sino que está en contacto con una fuente de calor, la energía del sistema puede fluctuar, por lo tanto, deberán ajustarse los valores de los estados cuánticos pertenecientes a los distintos niveles de energía E_i .

Dado que en un determinado estado cuántico las variables mecánicas tienen valores bien definidos (de hecho se puede usar esta propiedad como definición de “variable mecánica”), la tarea que queda es determinar la fracción de sistemas en el conjunto que tienen un estado cuántico dado (o la probabilidad de que un sistema del conjunto elegido arbitrariamente se encuentre en un estado cuántico determinado). Este es el problema que consideraremos ahora.

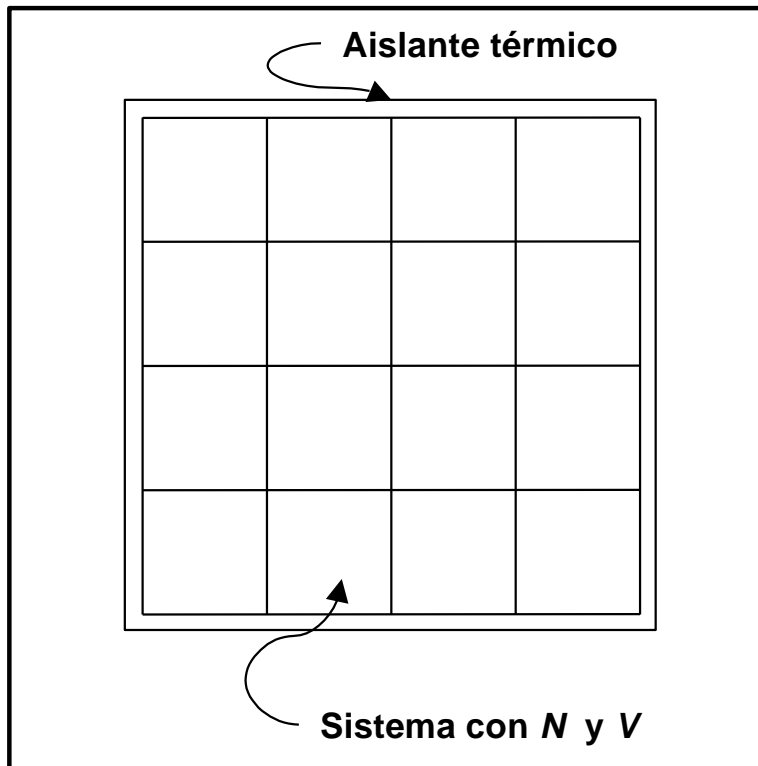


Figura 20 – 7 Conjunto canónico de \mathfrak{N} sistemas cada uno con N y V .

Como hemos establecido que el sistema experimental se encuentra inmerso en un gran reservorio de calor a la temperatura T , cada sistema del conjunto representativo del real debe encontrarse también en un gran reservorio de calor a la temperatura T . Específicamente contemplemos la siguiente disposición que satisface este requerimiento. Imaginemos \mathfrak{N} sistemas macroscópicos como los de nuestro conjunto cada uno de ellos con N y V (duplicando los valores del sistema experimental) agrupados juntos en un entramado (Figura 20 – 7). Las paredes entre los diferentes sistemas del conjunto son conductoras del calor pero impermeables a las partículas. Para establecer la temperatura T imaginamos que el grupo entero de sistemas (es decir, el conjunto) está inmerso en un gran reservorio de calor a la temperatura T . Después que se alcanza el equilibrio se coloca un aislante térmico en las paredes exteriores del conjunto (representado esquemáticamente en la Figura 20 – 7 por la doble línea) y el conjunto es sacado de la fuente térmica. Todo el conjunto es ahora un sistema aislado de volumen $\mathfrak{N}V$, de $\mathfrak{N}N$ partículas y una energía total que simbolizaremos con E_t ($t = \text{total}$). Observemos que cada sistema del conjunto está inmerso en una gran fuente térmica a la temperatura T , como se requiere para que el conjunto sea representativo del sistema termodinámico original. De

esta manera, los restantes $\mathfrak{N} - 1$ sistemas del conjunto sirven como fuente térmica para cualquier sistema seleccionado.

Como el conjunto en sí mismo es un sistema aislado podemos aplicar el segundo postulado a todo el conjunto. Así, el conjunto canónico completo mostrado en la Fig. 20 – 7, es estimado ahora como un sistema termodinámico caracterizado por las variables $\mathfrak{N}V$, $\mathfrak{N}N$ y E_t . Nos referiremos a este sistema como un “supersistema” a fin de evitar confundirlo con el sistema cerrado isotérmico original. El segundo postulado nos dice entonces que cada estado cuántico posible de este supersistema es igualmente probable y, por consiguiente, debe dársele igual peso en los cálculos de los valores promedio que nos interesen.

Volvamos ahora a un sistema individual del conjunto canónico. Como sistema mecánico-cuántico está caracterizado por N y V . Hagamos una lista de todos los valores de las energías posibles en orden creciente de autovalores de energía $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$. Aquí, por conveniencia, ponemos en la lista cada estado en forma separada, de modo que cuando ocurre degeneración algunos valores sucesivos E_j tendrán el mismo valor numérico.

Como cada sistema en el conjunto canónico tiene los mismos N y V , todos los sistemas tienen el mismo conjunto de estados de energía, representados por $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$. Supongamos ahora que observamos simultáneamente los estados de energía de cada sistema en el conjunto y contamos el número de sistemas encontrados en cada uno de los estados listados. Llamemos n_1 al número de sistemas encontrados en el estado E_1 , ..., n_j en el estado E_j , etc. El conjunto de los números $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ es una “distribución”. Por supuesto, será posible observar muchas distribuciones, pero obviamente todas tienen que satisfacer las relaciones

$$\sum_j n_j = \mathfrak{N} \quad (20 - 80)$$

$$\sum_j n_j E_j = E_t \quad (20 - 81)$$

Al disponer en un cierto orden a los sistemas individuales (de tamaño macroscópico) en el supersistema (conjunto canónico) los hemos “individualizado”. Entonces, el estado energético de todo el supersistema puede ser completamente especificado si indicamos los estados de energía de cada uno de los sistemas que lo forman (por ejemplo, $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$).

Para dar un ejemplo simple, supongamos que hemos formado el supersistema mediante cuatro sistemas A, B, C y D ($\mathfrak{N} = 4$) y que los estados posibles de energía para cada sistema sean E_1, E_2 y E_3 . Entonces uno de los posibles estados de energía del supersistema podría ser:

$$\begin{array}{cccc} A & B & C & D \\ E_2 & E_3 & E_2 & E_1 \end{array}$$

Por supuesto, que (por la ecuación 20 – 81)

$$E_1 + 2 E_2 + E_3 = E_t$$

Aquí $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, $n_3 = 1$. Realmente, hay en el supersistema 12 estados posibles consistentes con esta distribución. Tres de ellas son

$$\begin{array}{cccc} A & B & C & D \\ E_2 & E_2 & E_3 & E_1 \\ E_2 & E_3 & E_2 & E_1 \\ E_3 & E_2 & E_2 & E_1 \end{array}$$

Pero hay cuatro conjuntos de este tipo, correspondientes a las cuatro posibles asignaciones de E_1 (E_1 en A, en B, en C y en D). En general el número de estados del supersistema $\Omega_t(n)$ compatible con una dada distribución $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ está dado por la conocida fórmula combinatoria

$$\Omega_t(n) = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots)!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} = \frac{\mathfrak{N}!}{\prod_j n_j!} \quad (20 - 82)$$

Estamos intentando encontrar la probabilidad de observar un estado cuántico determinado (por ejemplo E_j) en un sistema elegido del conjunto canónico (o la fracción de sistemas de ese conjunto que tienen el estado E_j). Para una distribución particular $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ esta probabilidad o fracción es, para el estado E_j n_j / \mathfrak{N} . Pero en general hay muchas distribuciones posibles para N, V, \mathfrak{N} y E_j . Lo que necesitamos es la probabilidad general, esto es un valor promedio de n_j / \mathfrak{N} para esas distribuciones basado sobre la asignación de igual peso a cada estado del supersistema. La asignación de igual peso a los estados del supersistema implica inmediatamente que el peso asignado a cada distribución, al calcular el promedio sobre diferentes distribuciones, debe ser proporcional a $\Omega_t(n)$ para esa distribución.

Consideremos ahora el ejemplo numérico anterior y supongamos además que hay sólo dos distribuciones que satisfacen la condición de las ecuaciones (20 – 80) y (20 – 81), a saber

$$n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 1, \quad \Omega_t(n) = \frac{(1 + 2 + 1)!}{1! 2! 1!} = 12$$

$$n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 2, \quad \Omega_t(n) = \frac{(2+0+2)!}{2!0!2!} = 6$$

La probabilidad de observar E_3 en la primera distribución es $3/12 = \frac{1}{4}$ y en la segunda distribución es $3/6 = \frac{1}{2}$, mientras que la probabilidad general es $\frac{1}{3}$

$$\bar{n} = \frac{1 \times 12 + 2 \times 6}{12 + 6} = \frac{4}{3}, \quad \bar{\mathfrak{N}} = \frac{1}{3}$$

En general la probabilidad requerida para observar un estado cuántico dado E_j en un sistema arbitrario del conjunto canónico es

$$P_j = \frac{\bar{n}_j}{\bar{\mathfrak{N}}} = \frac{1}{\bar{\mathfrak{N}}} \frac{\sum_n \Omega_t(n) n_j(n)}{\sum_n \Omega_t(n)} \quad (20 - 83)$$

donde $n_j(n)$ es el valor de n_j en la distribución n . La sumatoria es sobre todas las distribuciones que satisfacen las ecuaciones (20 - 80) y (20 - 81). Por supuesto, por definición, $\sum_j P_j = 1$.

Un cálculo directo de la suma de la (20 - 82) cuando \mathfrak{N} es muy grande es imposible. Sin embargo al ser \mathfrak{N} muy grande, se puede demostrar¹⁷³ que sólo el término máximo contribuye efectivamente a la suma. En consecuencia se puede tomar para Ω el término mayor en lugar de la suma, con lo que el problema se reduce a calcular el valor máximo de la función

$$\Omega_t(n) = \frac{\mathfrak{N}!}{\prod_j n_j!}$$

Por comodidad operatoria, haremos los cálculos utilizando $\ln \Omega_t$ que por ser función monótona de Ω_t , tendrá sus máximos coincidentes con los de esta:

$$\ln \Omega_t(n) = \ln \mathfrak{N}! - \sum_j \ln n_j!$$

Dado que \mathfrak{N} es muy grande, podemos utilizar la aproximación de Stirling para el cálculo de factoriales

¹⁷³ Esta demostración no es inmediata. Su desarrollo puede verse en **Rushbrooke, G.S.**, *Introduction To Statistical Mechanics*. Oxford Univ. Press (1960). Pág. 334 al 347

$$\ln \mathfrak{N}! \cong \mathfrak{N}(\ln \mathfrak{N} - 1)$$

y

$$\ln \Omega_t(n) \cong \mathfrak{N} \ln \mathfrak{N} - \mathfrak{N} - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j$$

y, como

$$\sum_j n_j = \mathfrak{N}$$

$$\ln \Omega_t(n) \cong \mathfrak{N} \ln \mathfrak{N} - \sum_j n_j \ln n_j$$

como la probabilidad $P_j = n_j/\mathfrak{N}$ podemos escribir

$$\ln \Omega_t(n) \cong \mathfrak{N} \ln \mathfrak{N} - \mathfrak{N} \sum_j \frac{n_j}{\mathfrak{N}} \ln n_j = \mathfrak{N} \ln \mathfrak{N} - \mathfrak{N} \sum_j P_j \ln (\mathfrak{N} P_j)$$

Desarrollando $\ln (\mathfrak{N} P_j)$ y sabiendo que $\sum_j P_j = 1$

$$\ln \Omega_t(n) = - \mathfrak{N} \sum_j P_j \ln P_j$$

Esta expresión vincula el número de estados del supersistema formado por \mathfrak{N} sistemas réplicas del sistema cerrado real con el estado cuántico más probable y de acuerdo con la (20 – 81) debe ser proporcional a la energía media del supersistema. Por lo tanto podemos escribir

$$- \mathfrak{N} \sum_j P_j \ln P_j \propto \bar{E}_t \quad (20 - 84)$$

Tendremos que postular una constante de proporcionalidad para transformar la (20 – 84) en una igualdad. Observamos que si bien los sistemas que forman el supersistema tienen distintos valores de energía, se encuentran todos a la misma temperatura T . Siendo T una propiedad “no mecánica” común a todos que se mantiene constante elegimos como constante de proporcionalidad a la propiedad mecánica β dada por la (20 – 72) y

$$\begin{aligned} \ln \Omega_t(n) &= - \mathfrak{N} \sum_j P_j \ln P_j = \beta \bar{E}_t \\ &= \frac{\bar{E}_t}{k_B T} \end{aligned} \quad (20 - 85)$$

Haciendo $\bar{E}_t / T = S_t$ y reordenando

$$S_t = k_B \ln \Omega_t(n)$$

El valor de la propiedad S del sistema se obtiene dividiendo S_t / \mathfrak{N}

$$S = k_B \ln \Omega(n) \quad (20 - 86)$$

Donde hemos reemplazado el número de estados del supersistema $\Omega_t(n)$ por el número de estados del sistema $\Omega(n)$

La función S se llama *entropía lógica* o *entropía matemática* del sistema en estudio. Tiene las mismas dimensiones que la entropía termodinámica y los resultados experimentales muestran total coincidencia entre los valores numéricos correspondientes a las variaciones de ambas entropías. Debido a ello se las suele identificar bajo el nombre genérico de *entropía*.

Mientras que la entropía termodinámica se define por $dS = (\delta Q/T)_{rev}$, por lo que sólo se pueden establecer variaciones de esa función, la entropía lógica al definirse por la (20 - 86) permite establecer valores absolutos de la misma. Tales valores se estiman hoy en día a partir de medidas espectroscópicas que reflejan los estados cuánticos de las partículas constituyentes de los sistemas.

Otra manera de expresar la entropía lógica en función de la probabilidad de encontrar al sistema en un estado de energía E_i para el cual la probabilidad es P_i , se obtiene combinando la (20 - 86) con la (20 - 85) para un solo sistema

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (20 - 87)$$

20 - 11. Funciones termodinámicas en términos de la función de partición

Al derivar la (20 - 76) respecto de la temperatura a volumen constante¹⁷⁴

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}$$

¹⁷⁴ Si bien los valores E_i de las energías que se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger son independientes de la temperatura, pueden serlo del volumen

de donde

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \sum_i E_i e^{-E_i/k_B T} \quad (20-88)$$

Observamos que, de la ecuación (20-77)

$$e^{-E_i/k_B T} = Q P_i$$

Por consiguiente

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \sum_i E_i Q P_i = Q \sum_i E_i P_i \quad (20-89)$$

De acuerdo con la (20-78) la sumatoria de la (20-89) es la energía interna U ¹⁷⁵. Encontramos entonces que

$$U = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (20-90)$$

La (20-90) establece la relación entre la energía interna del sistema y la función de partición.

Para encontrar la relación entre la entropía y la función de partición, tomamos logaritmos en la (20-76)

$$\ln P_i = -\frac{E_i}{k_B T} - \ln Q$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (20-87)

$$S = -k_B \sum_i P_i \left[-\frac{E_i}{k_B T} - \ln Q \right] = -k_B \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i P_i E_i - \ln Q \sum_i P_i \right]$$

como $\sum_i P_i = 1$ y $\sum_i P_i E_i = U$

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

Combinando este resultado con la (20-90)

¹⁷⁵ En este capítulo utilizamos el símbolo U para la energía interna para diferenciarlo de la energía en general que representamos mediante la letra E .

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right] \quad (20 - 91)$$

La capacidad calorífica a volumen constante de un sistema es

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Derivando la (20 - 48) respecto de la temperatura a volumen constante

$$C_V = k_B T \left[T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V + 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] \quad (20 - 92)$$

La función de trabajo está definida por $A = U - TS$ luego, a partir de la (20 - 90) y la (20 - 91)

$$A = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V - \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V + k_B T \ln Q$$

$$A = -k_B T \ln Q \quad (20 - 93)$$

La expresión del Primer Principio para una transformación infinitesimal, reversible en la que no hay trabajo útil es

$$dU = TdS - pdV$$

Si, además, la transformación es isotérmica

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

y

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

$$= T \left[\frac{k_B T}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} + k_B \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] - \frac{k_B T^2}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V}$$

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (20 - 94)$$

La función de estado entalpía está definida por $H = U + pV$. Por lo tanto, a partir de la (20 - 90) y la (20 - 94)

$$H = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

O sea

$$H = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] \quad (20 - 95)$$

La función de estado energía libre está definida por $G = H - TS$. Por lo tanto, a partir de la (20 - 95) y la (20 - 91)

$$G = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] - k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - \ln Q \right] \quad (20 - 96)$$

Las ecuaciones (20 - 90) a (20 - 96) vinculan las propiedades termodinámicas con la función de partición Q . Esta última está relacionada con los niveles energéticos del sistema. A su vez, los niveles energéticos del sistema están relacionados con los niveles de energía de las partículas (átomos, iones o moléculas) que forman el sistema. En consecuencia, si encontramos las expresiones que den la función de partición en función de las energías de las moléculas habremos encontrado el nexo entre las propiedades macroscópicas del sistema y sus propiedades moleculares.

Problema 20.2.

Utilizando la función de partición, establecer expresiones para S , A y G para un gas monoatómico en función de M , V y T . Calcúlense estas funciones para un mol de argón a 1 atm y 298,15 K y a 1 atm y 1000 K.

Solución:

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

Como para el gas ideal monoatómico

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N$$

que se puede reordenar

$$\ln Q = N \frac{3}{2} \ln T + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln m + \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - N \ln N + N$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{N}{T} \text{ y } T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{3N}{2}$$

y

$$S = k_B N \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - \ln N + 1 \right) + \frac{3}{2} k_B N$$

Como se trata de 1 mol de argón $N = N_A$; $k_B N_A = R$ y $V = RT/p$ y $m = M/N_A$

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} &= \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{M}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - \ln N_A + 1 + \frac{3}{2} \\ &= \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{M}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} + \frac{5}{2} \end{aligned}$$

Como la masa de una molécula de argón será el cociente entre la su masa molar (M) y el número de Avogadro

$$\frac{S}{R} = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{N_A h^2} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} &= \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2 \times 3,1416 \times 1,3806 \times 10^{-23}}{6,022 \times 10^{23} \times [6,62 \times 10^{-34}]^2} \right) \\ &= 70,86 \end{aligned}$$

$$70,86 + 2,5 = 73,36$$

$$\frac{S}{R} = 73,36 + \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V$$

La función de trabajo A es

$$A = -k_B T \ln Q$$

Como

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

es

$$\ln Q = \frac{S}{k_B} - T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{S}{k_B} - \frac{3N}{2}$$

y

$$A = -k_B T \left[\frac{S}{k_B} - \frac{3N}{2} \right] = \frac{3}{2} k_B N T - S T$$

$$\frac{A}{N k_B T} = \frac{3}{2} - \frac{S}{N k_B T}$$

Siendo

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - \ln Q \right]$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{N}{V}$$

es

$$G = k_B N T - k_B N \ln Q = A + k_B N T$$

Para un mol de argón ($M = 39,948$) a $298,15$ K y 101325 Pa y siendo $V = RT/p$

$$\frac{S}{R} = 73,36 + \frac{3}{2} \ln 39,948 + \frac{3}{2} \ln 298,15 + \ln \frac{8,314 \times 298,15}{101325}$$

$$S = 83,738 \times 8,314 \text{ J/K mol} = 696,2 \text{ J/K mol}$$

Para un mol de argón a $298,15$ K y 1 atm, la función de trabajo A

$$\frac{A}{R} = T \left(\frac{3}{2} - \frac{S}{R} \right) = 298,15 \times \left(\frac{3}{2} - \frac{83,738}{8,314} \right) = -2555$$

$$A = -2555 \times 8,314 \text{ J/K mol} = -21,242 \text{ kJ/K mol}$$

$$G = A + RT = -21242 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 298,15 \text{ K} = -18,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Para un mol de argón a 1000 K y 1 atm

$$\frac{S}{R} = 73,36 + \frac{3}{2} \ln 39,948 + \frac{3}{2} \ln 1000 + \ln \frac{8,314 \times 1000}{101325}$$

$$= 86,753$$

$$S = 86,753 \times 8,314 \text{ J/K mol} = 721,26 \text{ J/K mol}$$

$$\frac{A}{R} = T \left(\frac{3}{2} - \frac{S}{R} \right) = 1000 \times \left(\frac{3}{2} - \frac{86,753}{8,314} \right) = -8935$$

$$A = -8935 \times 8,314 \text{ J/K mol} = -74,285 \text{ kJ/K mol}$$

$$G = A + RT = -74285 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 1000 \text{ K} = -65,972 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

20 – 12. Función de partición molecular

En esta sección y en las siguientes utilizaremos algunos de los conceptos fundamentales de la Mecánica Cuántica. Dado que no siempre el lector ha cursado las disciplinas que estudian dichos conceptos haremos una breve síntesis de las conclusiones que se obtienen de la Mecánica Cuántica e indicando en la referencias del final del capítulo la bibliografía ampliatoria de estos temas.

Una de las conclusiones a las que llega la Mecánica Cuántica es que toda partícula cuyos movimientos están sometidos a alguna restricción tienen cuantificada su energía. En cambio las partículas en movimiento libre pueden tener cualquier valor de su energía. Consecuentemente, si tenemos moléculas (mono o poliatómicas) encerradas en un recipiente, las paredes del recinto proporcionan una restricción que cuantifican su energía de traslación. En el caso de que las moléculas estén formadas por dos o más átomos, las interacciones electrostáticas entre ellos restringen sus movimientos vibratorios y rotatorios. De modo que la energía de vibración y rotación de tales moléculas también están cuantificadas. De manera similar las interacciones electrón – núcleo restringen sus movimientos relativos, con lo que las energías de los electrones también están cuantificadas. Por último, los nucleones en un átomo interactúan de tal manera que la energía nuclear está cuantificada. A medida que vayamos analizando las diversas energías cuantificadas daremos las ecuaciones que se deducen de la Mecánica Cuántica cuyas deducciones se encuentran en la bibliografía indicada.

Supongamos que nuestro sistema en estudio está formado por un número N de partículas y que en un instante dado su energía sea E_i . Esta energía será la resultante de sumar las energías individuales de todas las partículas $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$ más la energía debida a la interacción entre ellas, que podemos denotar con W . De este modo podemos escribir

$$E_i = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N + W \quad (20 - 97)$$

Las interacciones entre las partículas podrán ser de cualquier intensidad e inclusive, como en el caso del gas ideal, nulas. Se puede demostrar que para un sistema de N partículas indistinguibles que no interactúen entre sí, la relación entre la función de partición del sistema y la función de partición de las partículas es

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \quad (20 - 98)$$

En la que la función de partición de las partículas q es

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (20 - 99)$$

En esta última sumatoria están incluidos todos los estados cuánticos de las partículas. Se la denomina, en general, función de partición molecular. Para explicitar que puede haber g_i estados cuánticos degenerados, la (20 - 99) se suele escribir

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (20 - 100)$$

Tomando logaritmos en la (20 - 98)

$$\ln Q = -\ln N! + N \ln q$$

Aplicando la aproximación de Stirling

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N \quad (20 - 101)$$

Esta es la relación que vincula a Q con q . Reemplazando $\ln Q$ por su equivalente (20 - 101) en las ecuaciones (20 - 90) a (20 - 96) se obtienen todas las propiedades termodinámicas macroscópicas de un sistema en función de la distribución de las energías de las partículas que lo forman.

Problema 20.3.

Dos sistemas son idénticos en todos sus aspectos excepto que en uno de ellos las moléculas son distinguibles y en el otro no lo son. Calcule la diferencia entre sus entropías molares.

Solución:

La expresión de la entropía en términos de la función de partición es

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

para moléculas distinguibles

$$\ln Q = N \ln q$$

y

$$S_{dis} = k_B N \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + \ln q \right]$$

Para moléculas indistinguibles

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N$$

y

$$S_{indis} = k_B N \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + \ln q - \ln N + 1 \right]$$

Por lo tanto

$$S_{dis} - S_{indis} = N k_B (\ln N + 1)$$

Para 1 mol $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ y $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, de donde

$$N k_B = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} S_{dis} - S_{indis} &= 8,3145 [(\ln 6,022 \times 10^{23}) - 1] = \\ &= 446,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

20 – 13. Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal

Un caso sencillo de vinculación de una propiedad macroscópica de un sistema con la función de partición molecular lo constituye el potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal

El potencial químico de un componente i en cualquier mezcla se define como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,N}$$

Expresión en la que n_i es el número de moles del componente i en la mezcla. Se puede demostrar que para gases ideales $dG_{p,T} = dA_{V,T}$. En consecuencia, para una mezcla gaseosa ideal podemos escribir

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,N}$$

El número de moles n_i está dado por la relación entre el número de moléculas del componente N_i y el número de Avogadro, que indicaremos con N_0 , $n_i = N_i/N_0$. Luego

$$\mu_i = N_0 \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V,T,N}$$

Consideremos una mezcla gaseosa ideal formada por N_A moléculas del componente A y N_B moléculas del componente B. En este caso, la función de partición Q del sistema de la (20 – 98) deberá escribirse

$$Q = \frac{q_A^{N_A} q_B^{N_B}}{N_A! N_B!}$$

y

$$\ln Q = N_A \ln q_A + N_B \ln q_B - \ln N_A! - \ln N_B!$$

Aplicando la aproximación de Stirling, $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\ln Q = N_A \ln q_A + N_B \ln q_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B$$

Derivando respecto a N_A a V , T y N constantes

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = \ln q_A - \ln N_A - 1 + 1 = \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right)$$

$$\mu_A = N_0 \left(\frac{\partial A}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = -N_0 k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = -N_0 k_B T \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right)$$

y como $N_0 k_B = R$, la constante universal de los gases

$$\mu_A = -RT \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right) \quad (20 - 102)$$

Esta ecuación vincula el potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal con la función de partición por molécula.

20 – 14. La función de partición de un gas monoatómico

En esta sección trataremos de explicitar la función de partición para un gas monoatómico. Este es el caso más sencillo debido a que, si despreciamos los efectos del campo gravitatorio, las moléculas monoatómicas poseen únicamente energía traslacional y electrónica. La contribución de esta última a las propiedades del sistema es solo importante en las condiciones próximas a la ionización. De modo que si el gas se encuentra lejos de estas condiciones podemos considerar que los átomos del mismo solo poseen energía de traslación. Si llamamos ϵ_t a la energía de traslación de un átomo podemos escribirla en función de las energías de cada componente del movimiento

$$\epsilon_t = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$$

Dado que estas energías son aditivas, la función de partición traslacional q_t puede expresarse como un producto de tres factores:

$$q_t = q_x q_y q_z \quad (20 - 103)$$

Podemos considerar que cada átomo gaseoso en el recinto que lo contiene se comporta como una partícula en una caja. Para simplificar el razonamiento supondremos que el átomo se mueve únicamente en una dirección x pudiendo recorrer, en esa dirección, todo el ancho de la caja, que identificaremos con L_x . Al tratar el problema de una partícula en una caja que restringe su traslación, la Mecánica Cuántica demuestra que los distintos valores de energía traslacional ϵ_x que puede tener la partícula que se mueve en una cierta dirección x en esas condiciones están dados por

$$\epsilon_x = \frac{n^2 h^2}{8mL_x^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (20 - 104)$$

donde m es la masa de la partícula, L_x la longitud de la caja en la dirección x , h la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) y n un número entero positivo llamado número cuántico principal. Se puede demostrar que a medida que aumenta el tamaño de la caja el espaciamiento entre los niveles de energía se va achicando hasta que se hace imposible distinguirlos mediante los métodos de observación usuales. Por ello escogeremos un nuevo conjunto de niveles de energía, los separaremos en bandas de ancho $d\epsilon$ y consideraremos que todos los g_i niveles de energía comprendidos entre ϵ_i y $\epsilon_i + d\epsilon_i$ tienen todos la misma energía ϵ_i . Esto es, ese nivel de energía tiene una degeneración g_i .¹⁷⁶ Sobre esta base, y de acuerdo con la ecuación (20 – 100), podemos escribir

¹⁷⁶ Dos o más estados diferentes de un sistema se dicen degenerados si tienen la misma energía.

$$q_x = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (20-105)$$

Para calcular g_i debemos calcular el espaciamiento entre dos niveles consecutivos mediante la (20-104)

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \left[(n+1)^2 - n^2 \right] \frac{h^2}{8mL_x^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL_x^2}$$

Si n es muy grande, entonces $2n+1 \approx 2n$.

De la (20-104) tenemos

$$n^2 = \frac{4L_x^2}{h^2} \times 2m\varepsilon$$

y

$$2n = \frac{8L_x}{h} \left(\frac{m\varepsilon}{2} \right)^{1/2}$$

Por lo tanto

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n \cong \frac{8L_x}{h} \left(\frac{m\varepsilon}{2} \right)^{1/2} \frac{h^2}{8mL_x^2} = \frac{h}{L_x} \left(\frac{\varepsilon}{2m} \right)^{1/2}$$

El número de estados de energía degenerados g_i que se encuentran en un intervalo de energía $d\varepsilon$ se obtiene dividiendo el intervalo $d\varepsilon$ por el espaciamiento entre los niveles $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$

$$g = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n} = \frac{L_x}{h} \left(\frac{2m}{\varepsilon} \right)^{1/2} d\varepsilon$$

Reemplazando el valor de g en la función de partición y cambiando la sumatoria por la integral para los valores de ε entre 0 e ∞ en la ecuación (20-105)

$$q_x = \int_0^\infty \frac{L_x}{h} \left(\frac{2m}{\varepsilon} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon \quad (20-106)$$

Haciendo $y^2 = \varepsilon/k_B T$ resulta $d\varepsilon = 2k_B T y dy$. Reemplazando este valor en la (20-106)

$$q_x = \frac{2L_x}{h} (2mk_B T)^{1/2} \int_0^\infty e^{-y^2} dy$$

De la tabla de integrales se obtiene que

$$\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{2} \pi^{1/2}$$

De aquí encontramos que

$$q_x = \frac{L_x}{h} (2\pi m k_B T)^{1/2}$$

De manera análoga, si las dimensiones de la caja en las direcciones y y z son L_y y L_z

$$q_y = \frac{L_y}{h} (2\pi m k_B T)^{1/2}$$

$$q_z = \frac{L_z}{h} (2\pi m k_B T)^{1/2}$$

De acuerdo con la (20 – 103) la función de partición traslacional q_t será el producto de las funciones en las tres direcciones y como $L_x L_y L_z = V$, el volumen de la caja

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (20 – 107)$$

Hemos visto que la (20 – 101) es la relación que vincula a Q con q . Podemos ahora explicitarla reemplazando en ella q_t por su equivalente de la (20 – 107)

$$\ln Q = N \ln q_t - N \ln N + N$$

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N \quad (20 – 108)$$

Las ecuaciones (20 – 90) a (20 – 96) vinculan las propiedades termodinámicas con la función de partición Q . De modo que combinando cualquiera de ellas con la (20 – 108) obtenemos los valores de las propiedades termodinámicas macroscópicas de un gas ideal monoatómico en función de las propiedades moleculares del mismo. A modo de ejemplo, calculemos la energía interna de N moléculas de gas ideal monoatómico.

La energía interna vendrá dada por

$$\begin{aligned} U &= \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \\ &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (20 – 90)$$

Derivando la (20 – 108) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = \frac{3N}{2T} \quad (20 - 109)$$

y

$$U = \frac{3}{2}k_B NT$$

Si en particular, la cantidad de gas ideal es un mol, el número de moléculas es el número de Avogadro, cuyo producto por k_B es la constante R y la energía interna molar es

$$U^M = \frac{3}{2}RT \quad (20 - 110)$$

Valor que coincide con el encontrado, mediante la teoría cinética del gas ideal monoatómico, para la energía cinética media de dicho gas.

$$\bar{E} = \frac{3}{2}RT \quad (20 - 20)$$

La capacidad calorífica a volumen constante del gas ideal monoatómico es

$$C_V = k_B T \left[T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V + 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] \quad (20 - 92)$$

A partir del resultado de la (20 – 109)

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{3N}{2T^2}$$

Por lo tanto

$$C_V = \frac{3}{2}k_B N$$

Si, en particular, la cantidad de gas ideal es un mol, el número de moléculas es el número de Avogadro, cuyo producto por k_B es la constante R y la capacidad calorífica molar es

$$C_V^M = \frac{3}{2}R \quad (20 - 111)$$

Valor que coincide con el calculado a partir de la teoría cinética y con los experimentos.

Derivando la (20 – 108) respecto del volumen a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{V} \quad (20 - 112)$$

Hemos visto que la presión viene dada por

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \quad (20 - 94)$$

por lo tanto

$$p = \frac{k_B N T}{V}$$

Para un mol de gas ideal, el número de moléculas es el número de Avogadro y el volumen es el volumen molar V^M . De aquí se tiene

$$p V^M = R T \quad (20 - 113)$$

Que es la ecuación de estado del gas ideal.

20 – 15. Función de partición de vibración

Si las partículas que componen el sistema sólo presentan movimiento vibracional, la Mecánica Cuántica demuestra que las energías permitidas están dadas por

$$\varepsilon_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v = 0, 1, 2, \dots,$$

donde ν_0 es la frecuencia natural del oscilador¹⁷⁷. Usando este valor de la energía la función de partición molecular de vibración toma la forma

$$q_v = \sum e^{-\varepsilon_v / k_B T} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{(v+1/2)h\nu_0 / k_B T}$$

¹⁷⁷ ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ donde k_h es la constante que deriva de la ley de Hooke y m la masa de la partícula que oscila.

En esta sumatoria se incluyen todos los valores de ν desde cero hasta infinito. Haciendo

$$e^{-h\nu_0/k_B T} = y$$

$$q_\nu = y^{1/2} \sum_{\nu=0}^{\infty} y^\nu = y^{1/2} (1 + y + y^2 + \dots)$$

Como $(1 + y + y^2 + y^3 + \dots) = 1 / (1 - y)$

$$q_\nu = \frac{y^{1/2}}{1 - y}$$

o

$$q_\nu = \frac{e^{-h\nu_0/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_0/k_B T}} \quad (20 - 114)$$

La relación $h\nu_0/k_B$ tiene las dimensiones de una temperatura y, como se trata de valores constantes para cada oscilador se la llama temperatura característica del oscilador, θ ,

$$\theta = \frac{h\nu_0}{k_B}$$

La temperatura característica de una sustancia es del orden de los 300 K y la frecuencia de vibración suele ser del orden de 10^{12} s^{-1}

Expresada en términos de la temperatura característica la (20 - 114) presenta la forma

$$q_\nu = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}} \quad (20 - 115)$$

Cuando la temperatura del oscilador es muy alta respecto de θ , es decir cuando $T \gg \theta$

$$q_\nu \rightarrow \frac{1 - \theta/2T + \dots}{1 - [1 - \theta/T + \dots]} \rightarrow \frac{T}{\theta} e^{-\theta/2T} \rightarrow \frac{T}{\theta} = \frac{k_B T}{h\nu_0} \quad (20 - 116)$$

A una temperatura lo suficientemente baja respecto de T , $T \ll \theta$, cada oscilador se encuentra en su estado fundamental y

$$q_\nu = e^{-\theta/2T} \quad (20 - 117)$$

20 – 16. Función de partición y capacidad calorífica de un sólido monoatómico.

En un sólido monoatómico los átomos sólo pueden vibrar alrededor de su posición de equilibrio. En estos sólidos, la función de partición puede expresarse como el producto de las funciones de partición de sus átomos constituyentes y un factor exponencial que incluye la energía de interacción W entre los átomos.

$$Q = e^{-W/Nk_B T} q_1 q_2 q_3 \dots q_N \quad (20 - 118)$$

Cada uno de los átomos del sólido tiene tres grados de libertad vibracionales. De modo que la función de partición de cada átomo podrá expresarse como el producto de tres funciones de partición vibracionales. Siendo N el número de átomos, Q contendrá un producto de $3N$ funciones de partición

$$Q = e^{-W/Nk_B T} q_{v1} q_{v2} q_{v3} \dots q_{v3N} \quad (20 - 119)$$

Como para cada función de partición habrá una frecuencia natural ν_0 para el sólido habrá $3N$ frecuencias naturales. Analizaremos primero qué ocurre con la función de partición total a temperaturas lo suficientemente altas respecto de la temperatura característica. Tomando logaritmos en la (20 – 119)

$$\ln Q = -\frac{W}{Nk_B T} + \ln q_{v1} + \ln q_{v2} + \ln q_{v3} + \dots + \ln q_{v3N} \quad (20 - 120)$$

Como en este caso $T \gg \theta$, de acuerdo con la (20 – 116)

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln \theta + \ln T \quad (20 - 121)$$

Derivando la (20 – 121) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{1}{T} \quad (20 - 122)$$

La ecuación (20 – 90) nos da la relación entre la energía interna y la función de partición. Como cada átomo sólo tiene energía de vibración, u_v , podemos identificar esta energía con su energía interna. De modo que podemos expresar la relación entre la energía interna y la función de partición de cada átomo del cristal mediante la ecuación

$$u_v = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v \quad (20 - 123)$$

Combinando esta ecuación con la (20 – 122)

$$u_v = \frac{1}{2}k_B\theta + k_B T = \frac{1}{2}h\nu_0 + k_B T \quad (20 - 124)$$

En la ecuación (20 – 120) Q es la función de partición de la energía total del sólido, el primer término del segundo miembro se debe a la contribución que hacen las interacciones entre los átomos a la energía total del sólido y cada uno de los siguientes términos involucran las funciones de partición de cada uno de los átomos. En consecuencia podemos escribir para la energía total del sólido

$$U = W + \sum_{v=1}^{3N} u_v$$

que, de acuerdo con la (20 – 124) toma la forma

$$U = W + \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2}h\nu_{0i} + \sum_{i=1}^{3N} k_B T$$

Para un sólido dado W es constante. Lo mismo ocurre con las sumatorias de todas las energías del punto cero de todos los átomos. Luego, podemos englobar a los dos primeros términos del segundo miembro bajo una constante U_0 . El tercer término del segundo miembro es $3k_B NT$ y

$$U = U_0 + 3 k_B NT \quad (20 - 125)$$

Derivando la (20 – 125) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = 3k_B N$$

Para el caso en que el número de átomos sea el número de Avogadro, tendremos la capacidad calorífica molar a volumen constante

$$C_V^M = 3R \quad (20 - 126)$$

que concuerda perfectamente con la regla establecida en 1820 por Pierre Louis Dulong (1782 – 1838) y Alexis Thérèse Petit (1791 – 1820)

La (20 – 126) es adecuada cuando la temperatura es lo suficientemente alta respecto de la temperatura característica. Sin embargo, a medida que la temperatura se acerca a la característica, el valor de la capacidad calorífica molar es cada vez menor que $3R$. Para poder explicar los valores de la capacidad calorífica a temperaturas moderadas o bajas, Einstein propuso que las $3N$ frecuencias naturales tienen el mismo valor ν_E . En este caso, la función de partición (20 – 98) toma la forma

$$Q = e^{-W / Nk_B T} q_v^{3N} \quad (20 - 127)$$

donde q_v tiene la forma dada por la ecuación (20 - 114) para la cual la frecuencia natural es ν_E . El modelo de Einstein concuerda bastante bien con los valores experimentales de capacidades caloríficas a temperaturas intermedias y altas pero predice valores demasiados pequeños para temperaturas bajas.

Petrus Debye propuso la existencia de una distribución continua de frecuencias que van desde $\nu = 0$ hasta $\nu = \nu_0$. A partir de esta suposición se encuentra

$$U = \frac{N\varphi(0)}{2} + \frac{9Nk_B T}{u^3} \int_0^u \left(\frac{x}{2} + \frac{x}{e^x - 1} \right) x^2 dx$$

En esta ecuación $\varphi(0)$ es el potencial que genera cada átomo en el estado fundamental. $x = h\nu/k_B T$ y $u = h\nu_0/k_B T$. Sobre esta base, cuando la temperatura tiende a cero

$$C_V \rightarrow \frac{12Nk_B \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad \text{cuando } T \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \Theta_D = \frac{h\nu_0}{k_B} \quad (20 - 128)$$

Θ_D se llama temperatura de Debye. Para altas temperaturas la ecuación de Debye

$$C_V \rightarrow 3Nk_B \left(4 - \frac{3u}{1+u+\dots-1} \right) \rightarrow 3Nk_B \quad \text{cuando } T \rightarrow \infty$$

20 - 17. La función de partición rotacional

La Mecánica Cuántica demuestra que la energía rotacional para una molécula lineal rígida viene dada por

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

con $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ En la que J es el número cuántico rotacional e I es el momento de inercia y \hbar es la constante de Planck dividida por 2π .

Como la componente del momento angular en una dirección puede tomar valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Por consiguiente habrá $2J + 1$ orientaciones del vector momento angular, esto es, habrá una degeneración $g_i = 2J + 1$. La función de partición rotacional

$$q_r = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} = \sum_i (2J+1) e^{-J(J+1)\hbar^2/2Ik_B T} \quad (20 - 129)$$

Se define temperatura rotacional característica θ_r por

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (20 - 130)$$

entonces

$$q_r = \sum_i (2J + 1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (20 - 131)$$

A partir de esta ecuación y de la (20 - 92) se encuentra

$$C_{V(\text{rot})} = Nk_B T \left(2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln q_r}{\partial T^2} \right)_V \right) \quad (20 - 132)$$

Se ha podido resolver la (20 - 132) para diversos casos. Cuando $T \gg \theta_r$ las moléculas lineales no simétricas, por ejemplo, las moléculas que son diatómicas heteronucleares:

$$q_r = \frac{T}{\theta_r} \quad (20 - 133)$$

Para moléculas diatómicas homonucleares en las mismas condiciones

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r} \quad (20 - 134)$$

20 - 18. La función de partición electrónica

Para la función de partición electrónica podemos escribir

$$q_e = \sum_i g_{ei} e^{-\epsilon_{ei}/k_B T} = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}/k_B T} + \dots, \quad (20 - 135)$$

Sacando factor común el primer término de esta sumatoria

$$q_e = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} \left[1 + \frac{g_{e2}}{g_{e1}} e^{-(\epsilon_{e2}-\epsilon_{e1})/k_B T} + \dots \right]$$

Para la mayoría de los átomos y moléculas el salto cuántico de energía entre el primer y el segundo estado electrónico es considerable. Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno a 300 K es de

$1,08936 \times 10^{-18} J$ con lo que el exponente de e es tan bajo que hace que el segundo término del paréntesis y los siguientes sean despreciables frente a 1. De esta manera

$$q_e = g_e e^{-\varepsilon_{e1}/k_B T} \quad (20 - 136)$$

Para átomos, la degeneración está vinculada al momento angular total. El momento angular total viene dado por el número cuántico total $J = L + S$. En esta expresión L es la suma de los números cuánticos azimutales de todos los electrones atómicos y S es la suma de todos los números cuánticos magnéticos de espín de todos los electrones. Los niveles degenerados debido al momento angular total son

$$g_e = 2J + 1 \quad (20 - 137)$$

Para moléculas la degeneración es

$$g_e = 2\Omega + 1 \quad (20 - 138)$$

donde Ω es el número cuántico para el momento angular total de la molécula. Para la inmensa mayoría de las moléculas que cumplen con la regla del octeto, $\Omega = 0$, por lo que $q_e = 1$. El oxígeno es una excepción, para estas moléculas $\Omega = 1$ y $q_e = 3$. Las moléculas con número impar de electrones, como las de NO y NO₂ tienen valores de $\Omega \neq 0$.

Cuando se requiere usar la expresión (20 - 136) para el cálculo de las funciones de partición de las sustancias actuantes en una reacción química que alcanza el equilibrio químico, se escoge una energía de referencia para todas las especies involucradas en la reacción a la que se le asigna valor cero. Convencionalmente se le asigna valor cero a la energía de una molécula aislada (es decir, en el estado gaseoso) a 0 K.

En el diagrama de la Figura 20 - 8 se ilustran los niveles de energía para una molécula diatómica en función de la distancia internuclear. El mínimo de la curva, indicada con $-D_e$ en el diagrama, corresponde a los dos átomos en unidos a la distancia de equilibrio R_0 en sus estados de menor energía supuesto que la distancia entre ellos permanece fija. Sin embargo, los átomos vibran alrededor de la posición de equilibrio y al vibrar alrededor de esa posición se comportan como un oscilador armónico de modo que aún en su estado fundamental, su energía no es nula. Tal como hemos expresado al inicio de la sección 20 - 12, la energía del oscilador armónico en el estado de menor energía es $\frac{1}{2} h \nu_0$. Por consiguiente el origen de la energía vibracional de la molécula está $\frac{1}{2} h \nu_0$ por encima del valor mínimo. Para disociar esa molécula se requerirá el suministro externo de una energía igual a $-D_e + \frac{1}{2} h \nu_0$. Llamando D_0 a esa energía de disociación tendremos

$$-D_0 = -D_e + \frac{1}{2} h \nu_0 \quad (20 - 139)$$

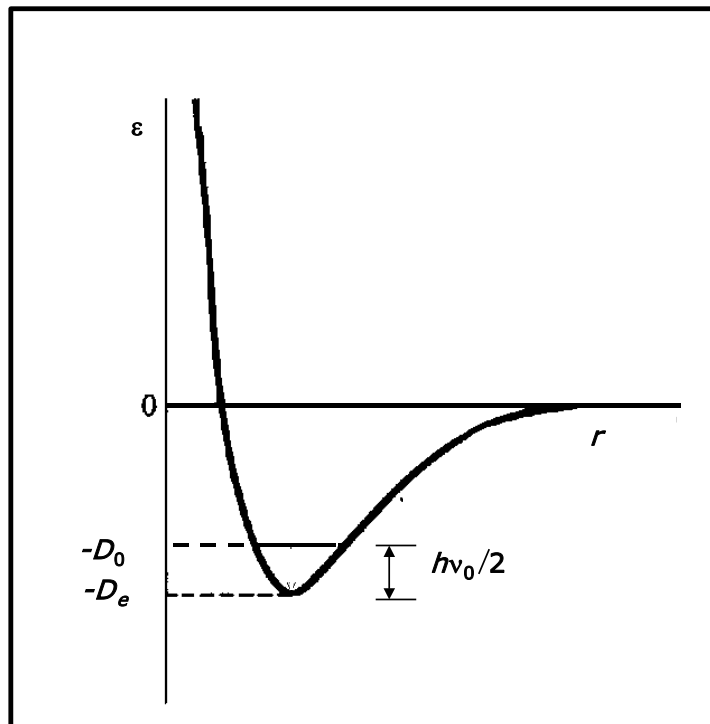


Figura 20 – 8. Energías electrónicas de una molécula diatómica

En general, una molécula puede tener más de un grado de libertad vibracional, por lo que conviene escribir la (20 – 139) como

$$-D_0 = -D_e + \sum_i \frac{1}{2} h\nu_i \quad (20 - 140)$$

En esta expresión $\varepsilon_{e1} = -D_e$ es la energía del primer estado electrónico de la molécula y D_0 es la energía requerida para que en una molécula $A_x B_y$ se verifique



a 0 K. Se han tabulado los valores de D_0 para una gran variedad de sustancias. Calculando la frecuencia natural de las mismas puede obtenerse el valor de D_e recurriendo a la (20 – 102). Si la molécula es poliatómica y tiene varios movimientos vibracionales independientes, conviene combinar el producto de las funciones de partición electrónica y vibracional. Para q_v se tiene, a partir de las ecuaciones (20 – 115) y (20 – 136)

$$q_v q_e = \left(\prod_i \frac{e^{-\theta_i/2T}}{1 - e^{-\theta_i/T}} \right) g_{e1} e^{-\varepsilon_{e1}/k_B T}$$

Donde $\theta_i = h\nu_i/k_B$. Siendo

$$\prod_i e^{-\theta_i/2T} = e^{-\sum_i \theta_i/2T}$$

resulta

$$\begin{aligned} q_v q_e &= \left(\frac{e^{-\sum_i \theta_i/2T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})} \right) g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} = \frac{g_{e1} e^{-\left(\epsilon_{e1} + \sum_i \frac{1}{2} h \nu_{0i}\right)/k_B T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})} \\ &= \frac{g_{e1} e^{D_0/k_B T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})} \end{aligned} \quad (20 - 141)$$

Problema 20.4.

Calcular las contribuciones a las funciones termodinámicas U , H , S , A y G de la traslación, rotación y vibración a 1 atm y 298,15 K para el N_2 . Datos: $\theta_v = 3340$ K; $\theta_r = 2,86$ K $r_e = 109,5$ pm $D_0 = 15,637 \times 10^{-20}$ J. Comparar con los valores a 1000 K.

Solución:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

La función de partición vibracional es

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta/T})$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

La contribución de la vibración a la energía interna de cada molécula será

$$\begin{aligned}
 u_v &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = k_B \left(\frac{\theta}{2} + \theta \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right) \\
 &= 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/298,15}}{1 - e^{-3340/298,15}} \right) \\
 &= 2,30567 \times 10^{-20} \text{ J}
 \end{aligned}$$

Para 1 mol de gas a 298,15 K

$$U_v = u_v N_A = 2,30567 \times 10^{-20} \text{ J} \times 6,022 \times 10^{23} = 13884,7 \text{ J / mol}$$

Si la temperatura es de 1000 K

$$u_v = 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/1000}}{1 - e^{-3340/1000}} \right) = 2,47501 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$U_v = u_v N_A = 2,47501 \text{ J} \times 6,022 \times 10^{23} = 149045 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La contribución de la traslación a la energía interna de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

$$u_v = 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/1000}}{1 - e^{-3340/1000}} \right) = 2,47501 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$u_T = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_T}{\partial T} \right)_V$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{1}{T}$$

y

$$u_t = \frac{3}{2} k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$U_t = u_t N_A = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8,314 \times 298,15 = 3718,2 \frac{J}{mol}$$

Para un mol a 1000 K

$$U_t = u_t N_A = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8,314 \times 1000 = 12471 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la rotación a la energía interna de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía rotacional

La función de partición rotacional de la molécula

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r}$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_r = \ln T - \ln 2\theta_r$$

de donde

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$u_r = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$U_r = u_r N_A = RT = 8,314 \times 298,15 = 2481,7 \frac{J}{mol}$$

Para un mol a 1000 K

$$U_r = u_r N_A = RT = 8,314 \times 1000 = 8314 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la vibración a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía vibracional. Más arriba hemos visto que

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_V = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

La contribución a la entalpía de la energía de vibración de una molécula será

$$h_v = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V}\right)_T \right]$$

En el movimiento vibratorio armónico, el valor medio del volumen permanece constante. Luego

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$h_v = k_B T \left[T \left(\frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right) \right] = k_B \left(\frac{\theta}{2} + \theta \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right) = u_v$$

Para un mol a 298,15 K

$$H_v = u_v N_A = U_v = 138847 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para un mol a 1000 K

$$H_v = u_v N_A = U_v = 149045 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La contribución de la traslación a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

$$h_t = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V}\right)_T \right]$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$$

$$h_t = k_B T \left[\frac{3}{2} + 1 \right] = \frac{5}{2} k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$H_t = h_t N_A = \frac{5}{2} \times 1,3806 \times 10^{-23} \times 6,022 \times 10^{23} \times 298,15 = 6197,0 \frac{J}{mol}$$

Para un mol a 1000 K

$$H_t = h_t N_A = \frac{5}{2} \times 1,3806 \times 10^{-23} \times 6,022 \times 10^{23} \times 1000 = 20785,0 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la rotación a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía rotacional

La función de partición rotacional de la molécula

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r}$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_r = \ln T - \ln 2\theta_r$$

de donde

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V}\right)_T = 0$$

Luego, encontramos que $H_r = U_r$. Por lo tanto:

Para un mol a 298,15 K

$$H_r = 2481,7 \frac{J}{mol}$$

Para un mol a 1000 K

$$H_r = 8314 \frac{J}{mol}$$

La energía libre se expresa por

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - \ln Q \right]$$

Si suponemos que la molécula tiene únicamente energía de vibración, su energía libre será

$$g_v = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T - \ln q_v \right]$$

La función de partición vibracional es

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta/T})$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T = 0$$

La contribución de la vibración a la energía libre de cada molécula será

$$g_v = k_B T \left[\frac{\theta}{2T} + \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right]$$

De modo que para una molécula a 298,15 K

$$g_v = 1,3806 \times 10^{-23} \times 298,15 \left[\frac{3340}{2 \times 298,15} + \ln \left(1 - e^{-\frac{3340}{298,15}} \right) \right] = 2,30559 \times 10^{-20} J$$

y para un mol

$$G_v = g_v N_A = 2,30559 J \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 138843 \frac{J}{\text{mol}}$$

Para una molécula a 1000 K

$$g_v = 1,3806 \times 10^{-23} \times 1000 \left[\frac{3340}{2 \times 1000} + \ln \left(1 - e^{-\frac{3340}{1000}} \right) \right] = 2,2558 \times 10^{-20} J$$

y para un mol

$$G_v = g_v N_A = 2,2558 \times 10^{-20} \times 6,022 \times 10^{23} = 135844 \frac{J}{\text{mol}}$$

La contribución de la traslación a la energía libre de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

Si suponemos que la molécula tiene únicamente energía de traslación, su energía libre será

$$g_t = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T - \ln q_t \right]$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V}$$

Reemplazando

$$g_t = k_B T \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V \right]$$

Para un mol a 298,15 K y 1 atm, $V = RT/p$ y siendo $M = 28,0134$ es $m = M/N_A = 4,652 \times 10^{-23}$ gramos

$$G_t = g_t N_A = RT \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \frac{RT}{p} \right] = -1929498 J$$

Para un mol a 1000 K y 1 atm

$$G_t = g_t N_A = RT \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \frac{RT}{p} \right] = -6773444 J$$

20 – 19. Orto y para – hidrógeno

La función de onda total, Ψ , de la molécula de hidrógeno es el producto de las funciones de onda para todas las formas de movimiento de la molécula. Por lo que

$$\Psi = \Psi_{el} \Psi_{rot} \Psi_{vib} \Psi_{nucl} \quad (20 - 142)$$

En esta expresión, Ψ_{el} es la función de onda electrónica, Ψ_{rot} es la función de onda rotacional, Ψ_{vib} es la función de onda vibracional y Ψ_{nucl} es la función de onda del espín nuclear. El Principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda sea antisimétrica para el intercambio de dos partículas idénticas cualesquiera. Esto es, si se intercambian los protones entre los dos átomos la función total debe cambiar de signo. Las funciones Ψ_{el} y Ψ_{vib} son simétricas respecto del intercambio de los núcleos. En consecuencia, el producto de las funciones $\Psi_{rot} \Psi_{nucl}$ debe ser antisimétrico. Esta condición la cumplen dos tipos diferentes de hidrógeno: el orto-hidrógeno (o-H₂) — para el cual la función de onda rotacional es simétrica¹⁷⁸ y la función de espín nuclear es antisimétrica — y el para-hidrógeno (p-H₂) — para el cual la función de onda rotacional es antisimétrica¹⁷⁹ y la función de espín nuclear es simétrica.

El número cuántico de espín nuclear para el protón es 1/2. Como en la molécula hay dos protones, según la combinación de las funciones de espín nuclear, la función resultante puede surgir de la suma o de la resta de esos números de espín. En el caso de la suma, el valor 1 de la misma da lugar a 3 valores distintos del número cuántico para el momento angular nuclear (-1, 0 y 1). En el caso de la resta ese valor es uno solo. De aquí se deduce que, en ausencia de cualquier otra influencia, cuando los átomos de hidrógeno se combinan dan o-H₂ y p-H₂ en una relación de 3 a 1, ya que hay tres funciones de onda para el momento magnético nuclear que son simétricas y una que es asimétrica. Efectivamente, esta relación de 3 a 1 se observa experimentalmente a altas temperaturas.

¹⁷⁸ Esto se da cuando el número cuántico rotacional J es par

¹⁷⁹ Esto se da cuando el número cuántico rotacional J es impar

La función de partición rotacional para el p-H₂ es

$$q_r(\text{para}) = \sum_{J=\text{par}} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (20-143)$$

$$q_r(\text{orto}) = 3 \sum_{J=\text{impar}} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (20-144)$$

Para el o-H₂ a 0 K, $J = 1$ de modo que $2J + 1 = 3$, habrá pues tres estados rotacionales para cada estado nuclear. Como hay tres valores para el momento magnético nuclear total son posibles 9 combinaciones diferentes, esto es hay 9 estados cuánticos diferentes. De no mediar influencias exteriores $\frac{3}{4}$ de la cantidad total de moléculas de H₂ tienen la configuración de o-H₂ y sus 9 estados cuánticos tienen una distribución uniforme. En cambio, para el p-H₂, a 0 K, $J = 0$ y $2J + 1 = 1$. Hay un solo estado rotacional y un solo estado de espín nuclear, de manera que solo hay un único estado cuántico disponible para la molécula de p-H₂. Por lo tanto, en el 0 K, aún teniendo H₂ normal, formando un cristal perfecto, el mismo no se puede considerar una “sustancia pura” sino una mezcla de $\frac{3}{4}$ partes de o-H₂ distribuido uniformemente en sus 9 estados cuánticos diferentes y $\frac{1}{4}$ de p-H₂. Entonces la entropía de ese cristal de hidrógeno no será cero, ya que debe considerarse que hay una entropía residual, la entropía de mezcla. La termodinámica suministra una relación para el cálculo de la entropía de mezcla. Esa expresión es

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = -R \sum n_i \ln \chi_i \quad (20-145)$$

En la que R es la constante universal de los gases, n_i el número de moles del componente i en la mezcla y χ_i su fracción molar.

Si consideramos un mol de H₂ normal en el 0 K, la fracción molar de cada estado cuántico de o-H₂ será

$$\frac{3}{4} \times \frac{1}{9} = \frac{1}{12} \text{ mol}$$

La fracción molar del p-H₂ será

$$\frac{1}{4} \text{ mol}$$

Luego, la entropía de mezcla será

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mezcla}} &= R \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{1}{12} \right) = 2,21 R \\ &= 18,38 \frac{J}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Como el espín nuclear de cada átomo puede orientarse de 2 maneras diferentes esto provee una entropía de mezcla de $R \ln 2$ por cada mol de núcleo, es decir, $2 R \ln 2$ por mol de moléculas. Como esta contribución a la entropía persiste cualesquiera sean los cambios, no se toma como parte de la entropía residual sino que se la debe restar a la entropía de mezcla calculada anteriormente. Con lo que la entropía residual del hidrógeno normal en el cero absoluto es $18,38 - 2 R \ln 2 = 6,8 \text{ J/mol K}$. El valor experimental es $6,2 \text{ J/mol K}$ lo que muestra buena concordancia con los valores calculados.

Referencias bibliográficas:

Atkins, P.W., - De Paula, J., (2009) : *Physical Chemistry*, 9th. Ed., Oxford University Press, Oxford.

Beiser, A., (1965): *Conceptos de Física Moderna*. McGraw–Hill. Madrid.

Hecht, C.E., (1990) : *Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory*. Dover Publications Inc. New York.

Hill, T. L., (1986): *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications Inc., New York.

Semat, H., (1962) : *Física Atómica y Nuclear*.Ed. Aguilar S.A. Madrid.

Wichmann, E. H., (1974) : *Berkeley Physics Course – Vol 4. Física Cuántica*. Ed. Reverté S.A. Barcelona .

Cuestionario

- 20 – 1 Enuncie los postulados de la teoría cinética del gas ideal monoatómico.
- 20 – 2 ¿Mediante qué expresiones se calculan los valores medios espaciales y temporales de una coordenada termodinámica? ¿Cuál es la condición de equilibrio?
- 20 – 3 ¿Cómo se define velocidad cuadrática media de las moléculas de un gas?
- 20 – 4 Relacione la energía cinética media de un gas ideal monoatómico calculada mediante la Teoría Cinética con la ecuación experimental de los gases ideales.
- 20 – 5 Suponga que un gas monoatómico cumple con la ecuación de van der Waals ¿Qué relación encuentra entre su energía cinética media y la temperatura absoluta?
- 20 – 6 ¿Qué relaciones existen entre la velocidad cuadrática media, la velocidad media y la velocidad más probable de un gas ideal monoatómico?
- 20 – 7 Porqué se denomina “principio” a la equipartición de la energía?
- 20 – 8 ¿A qué se llama función de partición?
- 20 – 9 ¿Qué limitaciones tiene el método de Boltzmann para calcular funciones de partición?
- 20 – 10 ¿Qué establece la hipótesis ergódica?
- 20 – 11 ¿Qué establece el principio de probabilidades iguales *a priori*?
- 20 – 12 ¿A qué se llama conjunto canónico?
- 20 – 13 ¿Cuál es la expresión de la entropía lógica o entropía matemática?
- 20 – 14 Expresar las coordenadas termodinámicas, U , S , G , A , p y C_v en función de la función de partición.
- 20 – 15 ¿Qué relación vincula la función de partición macroscópica con la función de partición molecular?

20 – 16 ¿Cuál es la expresión de la función de partición molecular vibracional de una especie cuya temperatura es muy inferior a su temperatura característica?

20 – 17 ¿Qué expresión toma la función de partición molecular rotacional para especies diatómicas homonucleares cuando la temperatura es muy elevada respecto de la característica?

20 – 18 ¿A que se debe la existencia de dos tipos diferentes de átomos de hidrógeno? ¿Cómo influye esto en la entropía del H_2 en el cero absoluto?

La mejor solución de un problema consiste en encontrar a alguien que lo resuelva.

Ejercicios y problemas

20 – 1 Calcular la proporción de moléculas en sus estados vibracionales fundamental, primer excitado y segundo excitado a 25 °C. El número de onda vibracional es $214,5 \text{ cm}^{-1}$. R: $p_0 = 0,645$
 $p_1 = 0,229$ $p_2 = 0,081$

20 – 2 Calcular la diferencia de energías entre el estado basal y el primer estado excitado de un electrón que interactúa con dos átomos situados a una distancia promedio de $1,43 \times 10^{-3} \text{ m}$. Suponga que la trayectoria del electrón es rectilínea. $m_e = 0,9109 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

20 – 3 Calcular la función de partición traslacional a 25 °C de una molécula de H_2 encerrada en un recipiente de 100 cm^3 . $m_{\text{H}_2} = 3,346 \times 10^{-27} \text{ kg}$. R: $q = 2,77 \times 10^{26}$.

20 – 4 La entropía molar de un gas monoatómico ideal puede obtenerse mediante la ecuación de Sackur – Tetrode

$$S^M = R \ln \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{N_A h^3} V \right) + \frac{5}{2} R$$

Siendo m la masa de un átomo. Calcular la entropía molar del argón a 25 °C y 1 bar ($m = 39,95 \text{ uma}$)

20 – 5 La separación internuclear en la molécula de hidrógeno es $0,074 \text{ nm}$. Calcular la función de partición rotacional molecular a 300 K. R: $q_r = 1,707$.

20 – 6 Obtenga una expresión para la presión p en términos de la función de partición molecular q para a) moléculas diferenciables y b) para moléculas no diferenciables. Expresar los resultados en términos del número de moles de sustancia.

20 – 7 La distancia internuclear en el N_2 es $0,1095 \text{ nm}$. Determine la función de partición rotacional molecular q_r para el N_2 a 300 K.

20 – 8 La molécula de CO tiene un momento de inercia de $1,45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ y su frecuencia vibracional es $6,50 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Calcular las contribuciones traslacional, rotacional y vibracional a la entropía molar del CO a 25 °C y presión de 1 atm.

INDICE ALFABÉTICO

- A**
- Absorbancia, vii, 136, 137
- Andrews, T., 177
- Anergía, xii, 453
- B**
- Bernoulli, D., 174, 503
- Berthelot, 180, 182, 183, 199, 212, 349, 377
- Black, 58, 454
- Boltzmann, L., vii, xiii, 1, 2, 139, 140, 143, 145, 149, 152, 288, 333, 383, 503, 533, 534, 537, 539, 579
- bomba, 3, 268, 294, 346, 410, 411, 415
- bombas centrífugas, 410
- Born, M., 340, 341, 347
- Boyle, R., vii, viii, 22, 157, 161, 162, 166, 168, 169, 195, 197, 248, 253, 294, 510
- Bridgman, P., 18, 234, 288, 344, 373, 378
- Bryan, H., 288
- C**
- calor, v, vi, vii, viii, ix, 1, 4, 5, 9, 17, 19, 20, 27, 51, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 125, 128, 139, 147, 148, 150, 171, 198, 201, 213, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 225, 226, 232, 233, 236, 237, 240, 241, 242, 246, 251, 261, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 309, 310, 314, 317, 326, 327, 330, 331, 332, 333, 337, 338, 346, 348, 350, 353, 357, 372, 396, 398, 403, 404, 407, 410, 416, 423, 424, 425, 426, 427, 429, 436, 437, 439, 442, 443, 445, 447, 449, 451, 452, 456, 457, 458, 460, 461, 462, 468, 485, 486, 488, 496, 497, 500, 503, 540, 541
- Calor, 8, vi, ix, 1, 57, 61, 66, 217, 265, 266, 268, 335, 464
- calor específico, 63, 65, 67, 77, 78, 261, 445
- calores de atomización, 268, 270, 285
- calores de combustión, 268
- caloría, vi, 64
- Calorimetría, vi, 69
- calorímetro de las mezclas, 70
- capacidad calorífica, xiii, 66, 71, 72, 76, 77, 236, 237, 239, 240, 241, 246, 248, 249, 250, 252, 253, 256, 260, 261, 262, 263, 276, 277, 294, 296, 311, 312, 318, 350, 381, 382, 383, 385, 392, 440, 502, 531, 532, 548, 560, 562, 564
- Capacidades caloríficas molares, 532
- Carathéodory, x, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 344, 347

Carnot, S., ix, 59, 293, 294, 298, 299, 300, 301, 302, 304, 306, 308, 326, 345, 346, 413, 442, 454, 460, 461, 463, 465, 466, 467, 468

caudal, 106, 108, 121, 411, 457, 458

Celsius, v, 20, 21, 22, 25, 26, 46, 48, 58, 74, 163, 166

centipoise, 105

Ch

Charles, J. J., vii, 23, 25, 45, 162, 163, 166, 168, 171

C

Clausius, R., x, xi, 180, 229, 288, 301, 302, 303, 306, 329, 330, 331, 332, 333, 345, 346, 363, 424, 425, 426, 427, 428, 435, 437, 447, 486, 494, 497, 533

coeficiente de conductibilidad térmica, 87, 88, 91, 93, 99, 100, 101, 114, 120

coeficiente de viscosidad, 6, 15, 104, 105, 108, 109, 119

Cohen–Tannoudji, H., 45

compresores, xi, 407, 411, 412, 415

condiciones exteriores, 7, 14, 17, 224, 226, 229, 291, 440, 450, 469

conducción, vi, 60, 84, 85, 86, 87, 89, 91, 94, 95, 97, 99, 125, 148, 300, 330

conductancia., 91

conjunto canónico, 540, 542, 543, 544, 579

constante de equilibrio, xii, 469, 471, 472, 473, 474, 475, 477, 478, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 495, 500

convección, vii, 60, 73, 74, 78, 85, 103, 110, 111, 112, 113, 114, 119, 120, 121, 125, 147, 148

coordenada termodinámica, 6, 54, 328, 394, 395, 414, 441, 443, 455, 493, 579

coordenadas extensivas, 7, 15, 58, 242, 249, 396

cuasiestático, 230, 249, 289, 334, 339

cuerpo negro, 2, 43, 127, 132, 133, 135, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147, 149, 151

Curvas de compresibilidad, viii, 180, 181

Curzon–Ahlborn, xii, 460, 465

D

Dalton, J., 59, 172, 173, 503, 511

Davy, H., 58

Descartes, R., 154

desplazamiento, 15, 31, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 60, 99, 104, 105, 106, 107, 141, 144, 200, 201, 202, 203, 211, 213, 226, 262, 411, 420, 490, 499, 527

diagramas de estado, 10, 206

diagramas entrópicos, 308, 386

difusores, xi, 406

dilatación cúbica, 83, 84, 100

dilatación lineal, 14, 80, 81, 82, 83, 84, 100

dilatación superficial, 81, 82

Duhem, P., 397, 414, 493

-
- Dulong, P., 65, 77, 564
- E**
- ecuación de Beattie - Bridgeman, 187
- ecuación de Benedict-Webb-Rubin, 191
- ecuación de Clapeyron, xi, 421, 422, 423, 424, 425, 427, 435, 436, 493, 496
- ecuación de estado, 3, 9, 14, 168, 169, 171, 176, 197, 199, 214, 244, 246, 249, 254, 272, 320, 322, 348, 349, 424, 509, 511, 532, 561
- ecuación de Lee-Kesler, 191
- ecuación de Peng-Robinson, 186, 187, 189
- ecuaciones cúbicas en V^M , 182
- ecuaciones viriales, viii, 193
- Eddington, A. S., 292
- eficiencia adiabática, 407, 411, 415
- Einstein, A., 1, 292, 564
- energía, vi, vii, x, xi, xii, xiii, 4, 8, 14, 15, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 64, 67, 75, 76, 79, 85, 86, 87, 89, 90, 96, 97, 103, 116, 117, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 149, 151, 152, 201, 212, 217, 218, 219, 221, 222, 223, 232, 233, 236, 237, 240, 241, 242, 243, 244, 246, 247, 257, 261, 262, 265, 266, 271, 277, 285, 287, 289, 294, 295, 297, 299, 300, 301, 303, 307, 314, 315, 317, 318, 323, 330, 331, 332, 333, 337, 338, 341, 347, 350, 352, 353, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 365, 366, 367, 368, 369, 372, 375, 376, 377, 378, 380, 384, 391, 396, 398, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 411, 416, 418, 419, 420, 421, 422, 429, 439, 441, 443, 445, 446, 450, 451, 453, 454, 455, 456, 461, 463, 466, 469, 470, 471, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 487, 488, 495, 496, 499, 500, 503, 504, 505, 508, 509, 510, 527, 528, 529, 530, 531, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 545, 546, 547, 549, 553, 556, 557, 558, 559, 561, 562, 563, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 579
- Energía libre, x, xii, 352, 359, 362, 366, 469, 479, 483, 487
- energías de transferencia, 59
- entalpía, viii, 9, 68, 240, 241, 242, 245, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 265, 266, 268, 269, 270, 271, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 280, 282, 307, 309, 317, 325, 351, 352, 355, 361, 362, 380, 395, 403, 406, 412, 415, 416, 418, 422, 429, 444, 488, 499, 534, 549, 572, 573
- entropía, xii, 445, 451, 453, 455
- entropía, ix, x, xii, 57, 289, 290, 291, 292, 293, 301, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 332, 333, 334, 335, 337, 339, 340, 341, 343, 344, 346, 347, 349, 350, 352, 357, 360, 361, 362, 363, 365, 368, 369, 372, 379, 381, 382, 384, 385, 386, 390, 391, 399, 403, 412, 418, 420, 422, 444, 445, 446, 453, 455, 456, 458, 462, 487, 488, 499, 500, 534, 546, 547, 554, 577, 578, 579, 580, 581, 582
- equilibrios físicos, 225, 227, 418, 469, 486
- Equilibrios homogéneos, viii, 225
- equilibrios químicos, 1, 225, 469, 477

- Escala Absoluta de temperaturas, ix, 304
 escala Celsius, 20, 22, 39, 48
 escala de temperaturas del gas ideal, 26, 305
 escala termodinámica, 305
 esfuerzo cortante, 104, 106, 119
 espectro electromagnético, 4, 122, 149
 estado de un sistema, 8, 9, 10, 14, 197, 203, 207, 246, 291, 322, 340, 443, 452, 469, 494
 estado muerto, 291, 440, 443, 448, 449, 450, 451, 455
 estado térmico, 17, 18, 20, 46
 estados térmicos equivalentes, 17, 18, 197
 exergía, xi, xii, 51, 439, 440, 441, 443, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458
 exitancia radiante, 131, 132, 133, 137, 138, 139, 140, 149, 151
 expansión adiabática, 212, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 262, 263, 289, 372, 383, 533
- F**
- factor acéntrico, 178, 179, 186, 191, 192
 factor de compresibilidad, 179, 180, 182, 191, 194, 494, 498
 Fahrenheit, v, 20, 22, 48
 fluido newtoniano, 105, 106, 119
 Fórmulas termodinámicas, x, 373
 Fourier, vi, 59, 86, 88, 89, 95, 99, 300
- Fowler y Guggenheim, 388, 390
 fuerza de cizalladura, 104
 función de estado, 54, 55, 168, 171, 202, 206, 207, 210, 211, 214, 221, 222, 233, 240, 241, 244, 245, 247, 248, 256, 257, 260, 271, 273, 275, 278, 289, 306, 307, 308, 312, 328, 330, 337, 352, 353, 355, 356, 363, 364, 365, 441, 452, 455, 481, 549
 función de partición, xiii, 534, 539, 546, 547, 549, 550, 553, 554, 555, 556, 558, 559, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 577, 579, 580, 581, 582
 Función de partición de vibración, xiii, 561
 Función de partición molecular, xiii, 552
 función de trabajo, 353, 364, 534
 funciones de trayectoria, 55, 206
- G**
- Galilei, G., 19, 155
 gases ideales, viii, 3, 27, 161, 172, 178, 271, 272, 313, 314, 346, 424, 473, 494, 502, 509, 510, 511, 530, 532, 555, 579
 Gay-Lussac, L., vii, 23, 25, 162, 168
 Gibbs, J. W., x, 291, 314, 333, 340, 356, 360, 361, 362, 376, 396, 397, 400, 414, 434, 441, 455, 484, 493, 533, 534, 535
 grados de libertad, 432, 433, 434, 438, 498, 528, 529, 530, 532, 562

H

Helmholtz, H., x, 59, 218, 288, 301, 333, 353, 356, 360, 361, 362, 376, 400, 414, 484, 493, 535

Herón de Alejandría, 215

hipótesis ergódica, 536, 579

homotermos, 72, 73, 74

I

intensidad radiante, 133, 134, 137

irradiancia, 134, 135, 137, 138, 146, 149

ITS-90, 39, 40, 42, 44

J

Joule, J. P., ix, x, 59, 60, 218, 219, 254, 256, 257, 258, 259, 260, 263, 325, 347, 372, 383, 533

K

Kammerling Onnes, H., 193

kelvin, 26, 39, 88

kilocaloría, 64

Kirchhoff, G., vii, ix, 137, 138, 139, 149, 275, 276, 282, 333, 437, 497

L

Laplace, P. S. de, 69, 273, 274, 282

latente, 67, 68, 74, 76, 78, 237

Lavoisier, A. L., 69, 217, 273, 274, 282

Le Chatelier - Braun, viii, 226, 227, 228, 235

Lewis, G. N., xii, 379, 389, 393, 435, 472, 495

ley de acción de masas, xii, 474

ley de Stefan - Boltzmann, 140

Ley de Wien, vii, 141

Ley del cuadrado inverso, vii, 146

Lieb e Yngvason, x, 339, 341, 342, 343, 344, 347

Lord Kelvin, 26, 255, 292, 300, 301, 302, 303, 305, 330, 331, 333, 346, 356, 533

Lummer, H., 141, 142

M

Magnus, R., 25

Mariotte, E., vii, 22, 157, 161, 162, 166, 168, 169, 197, 248, 253, 294, 510

masa de control, 403, 404

Maxwell, J. C., x, 156, 323, 324, 329, 347, 503, 512, 514, 519, 520, 521, 528, 533, 539

Mayer, J. R., ix, 59, 218, 248, 249, 250, 252, 301, 325, 351, 501, 502, 529

Mecánica, xii, 2, 19, 51, 141, 200, 201, 230, 290, 464, 501, 502, 531, 533, 535, 538, 552, 553, 557, 561, 565

Mecánica Cuántica, 2, 552, 553

N

Nernst, W., x, 203, 379, 380, 381, 382, 386, 388, 390, 391

Newton, 104, 106, 111, 379, 393, 472, 503

- Número de Avogadro, 396, 534
- Número de Reynolds, 109, 110, 121
- O**
- orto-hidrógeno, 576
- Ostwald, W., 1, 302
- P**
- para-hidrógeno, 576
- perpetuum mobile artificæ, 217, 299
- Petit, T., 65, 77, 564
- pirómetros, 35, 37, 140
- Planck, M., 40, 42, 123, 143, 229, 234, 290, 291, 333, 334, 335, 343, 345, 347, 379, 381, 382, 383, 390, 391, 557, 565
- Plantas de Potencia, xii, 465, 468
- poiquilotermos, 73
- poise, 105, 109, 110, 120, 121
- Poiseuille, H., 105, 108, 109, 119
- Poisson, H., 86
- potencia radiante, 127, 129, 131, 132, 133, 134, 135, 137, 149, 151
- potencial químico, xi, 396, 397, 398, 399, 400, 414, 416, 419, 432, 433, 470, 478, 493, 494, 496, 535, 536, 555, 556
- presión, viii, ix, xi, xii, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 37, 38, 40, 41, 44, 45, 46, 48, 49, 53, 55, 56, 63, 64, 66, 67, 68, 70, 77, 78, 79, 104, 106, 107, 108, 120, 121, 154, 155, 156, 157, 160, 161, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 182, 188, 193, 194, 195, 197, 198, 199, 203, 204, 207, 208, 212, 213, 214, 223, 224, 226, 227, 228, 229, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 239, 240, 241, 242, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 255, 256, 258, 260, 261, 262, 263, 265, 266, 268, 271, 272, 274, 275, 276, 277, 278, 280, 283, 286, 294, 297, 303, 304, 305, 307, 309, 310, 312, 313, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 324, 325, 348, 350, 351, 355, 358, 359, 362, 364, 365, 366, 369, 376, 377, 381, 382, 383, 385, 386, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 400, 401, 402, 403, 405, 406, 407, 409, 410, 411, 414, 416, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 436, 437, 438, 440, 442, 444, 448, 453, 457, 458, 469, 471, 472, 474, 475, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 490, 491, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 501, 502, 503, 504, 506, 508, 510, 511, 512, 514, 529, 532, 533, 534, 535, 540, 560, 581, 582
- presión crítica, 174
- presión efectiva, 174
- presión interna, 174
- Prigogine, I., 292
- Primer Principio, ix, xi, 218, 219, 222, 223, 235, 240, 241, 244, 246, 248, 251, 255, 257, 265, 273, 287, 302, 303, 307, 336, 337, 347, 352, 363, 404, 415, 439, 446, 450, 463, 548
- principio de catástrofe, x, 330
- principio de equipartición, xiii, 527, 530
- Pringsheim, 141

proceso adiabático, 251, 278, 308, 323, 338, 339, 372

propiedades parciales molares, 393, 396

punto crítico, 174, 175, 180, 188, 253, 424, 428

R

radiación, vii, 2, 4, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 60, 73, 74, 78, 85, 88, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 135, 136, 137, 139, 140, 141, 142, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152

radiancia, 129, 130, 131, 132, 134, 135, 149, 151

radiosidad, vii, 137, 149

Rant, Z., 441

recipientes adiabáticos, 17

Redlich -Kwong, 180, 183, 184, 185, 186, 188, 189, 261

Referencias bibliográficas, 196, 259, 375, 413, 435, 454, 466, 491, 578

Reflectividad, vii, 136

régimen no estacionario, 95, 97

regla de la cadena, 209, 212, 214

regla de las fases, xi, 432, 433, 434, 436, 494

Regnault, 25, 43, 44, 170

Reichenbach, H., 292

resistencia térmica, 91, 92, 95, 99, 102

rozamiento viscoso, vii, 15, 103, 104, 105, 106, 107, 120

Rumford, Count, 58, 217

S

Segundo Principio, ix, x, 1, 2, 229, 230, 287, 288, 289, 291, 292, 293, 300, 301, 302, 303, 304, 307, 322, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 337, 338, 340, 341, 343, 344, 346, 347, 349, 388, 439, 444, 533

síntesis del amoníaco, xii, 227, 488

sistema aislado, 5, 291, 328, 329, 536, 541, 542

sistema causal, 13

sistema hidrostático, 5, 9, 10, 14, 15, 208, 362, 363, 364

sistemas abiertos, x, xi, xii, 4, 393, 403, 404, 451

Sistemas abiertos, 4

sistemas aislados, 4, 225, 469

sistemas causales, v, 13

Sistemas cerrados, 4

superficie gris, 139, 149, 152

T

temperatura, v, vi, viii, ix, x, xi, xii, 2, 4, 6, 7, 9, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 53, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85, 86, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 105, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143,

- 144, 145, 146, 147, 148, 149, 151, 152, 154, 157, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 169, 171, 172, 174, 176, 177, 179, 180, 182, 183, 185, 186, 191, 192, 193, 194, 195, 197, 198, 199, 203, 207, 208, 213, 223, 224, 226, 227, 228, 233, 236, 237, 239, 240, 241, 243, 244, 245, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 262, 263, 265, 266, 268, 271, 272, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 282, 283, 285, 286, 287, 289, 291, 294, 295, 296, 297, 298, 300, 301, 302, 303, 304, 307, 308, 309, 310, 312, 313, 315, 316, 317, 318, 320, 321, 325, 326, 327, 337, 339, 349, 350, 352, 353, 358, 362, 364, 365, 366, 369, 372, 373, 375, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 387, 391, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 410, 414, 416, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 436, 437, 438, 439, 440, 442, 444, 445, 446, 447, 453, 455, 456, 457, 460, 461, 465, 468, 469, 471, 472, 474, 475, 477, 478, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 493, 494, 495, 496, 497, 499, 500, 503, 504, 509, 510, 511, 525, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 539, 540, 541, 545, 547, 548, 559, 560, 562, 563, 564, 565, 570, 579, 580
- temperatura absoluta, 26, 45, 46, 140, 141, 255, 305, 381, 509
- temperatura crítica, 174
- Teorema H, 288
- teoría cinética del gas ideal monoatómico, xiii, 503, 559, 579
- Tercer Principio, x, 316, 379, 381, 386, 387, 388, 390, 391
- termistores, 33
- termocuplas, 31, 43, 44
- Termodinámica, 8, v, viii, ix, x, xii, xiii, 1, 2, 3, 6, 8, 13, 27, 45, 51, 52, 59, 69, 75, 138, 141, 163, 194, 210, 215, 218, 219, 222, 223, 225, 226, 230, 234, 235, 241, 248, 259, 265, 273, 274, 287, 288, 290, 291, 293, 299, 301, 303, 304, 307, 312, 314, 316, 329, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 340, 341, 343, 344, 346, 349, 375, 379, 381, 384, 385, 386, 387, 388, 390, 393, 413, 415, 418, 435, 444, 454, 466, 469, 479, 483, 492, 501, 502, 529, 530, 532, 533, 535
- Termodinámica Estadística, 2, 312, 501, 502
- termógrafos, 32
- Termología, v, 27
- termómetro, 19, 20, 22, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 37, 38, 40, 41, 43, 44, 46, 47, 48, 49, 70, 71, 305
- Termómetro de gas, v, 37
- Termómetro de máxima, v, 29
- Termómetro de mínima, v, 29
- termómetros Beckmann, 31, 44
- Termómetros de deformación, v, 31
- termómetros de mercurio, 28
- termómetros de resistencia, 31, 44
- Termoquímica, ix, 75, 265, 273, 274, 481, 482
- termostatos, 17, 31

Thomson, W., ix, x, 26, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 263, 301, 302, 325, 331, 332, 347, 372, 383, 533

Toberas, xi, 406

Torricelli, 155

trabajo, viii, x, xi, 1, 4, 15, 20, 45, 51, 56, 58, 59, 61, 105, 183, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 225, 226, 227, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 240, 241, 242, 246, 248, 251, 255, 261, 262, 263, 265, 271, 272, 287, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 307, 311, 314, 315, 317, 318, 323, 324, 325, 326, 332, 336, 337, 338, 340, 341, 347, 348, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 362, 363, 364, 365, 375, 377, 391, 403, 404, 405, 407, 411, 418, 422, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 533, 548, 551, 552

transformación cíclica, 12, 54, 205, 206, 213, 219, 222, 303, 305, 306, 307, 308, 328, 329, 364, 439

transformación reversible, 211, 228, 229, 231, 241, 242, 262, 307, 310, 311, 312, 315, 317, 318, 323, 347, 355, 360, 362, 377, 447

transformaciones, v, viii, ix, x, 10, 11, 12, 23, 25, 46, 54, 75, 154, 160, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 169, 197, 206, 220, 221, 223, 224, 226, 228, 230, 231, 239, 240, 251, 265, 271, 288, 289, 290, 294, 297, 299, 319, 322, 323, 325, 326, 329, 330, 331, 332, 335, 339, 341, 356, 359, 362, 363, 364, 365, 369, 376, 377, 388, 403, 414, 452, 453, 480, 493, 494, 533

transformaciones equivalentes, 11, 228

transformaciones inversas, 12

transformaciones isobáricas, 12, 164

transformaciones isocoras, 13

transformaciones isotérmicas, 13

transformaciones recíprocas, 11, 228

transmisividad, 137

Trouton, H., xi, 309, 310, 350, 426, 427, 435, 437, 494, 497

turbina, 407, 408, 409, 410, 415, 416, 452

V

Valores medios, xiii, 504

van der Waals, J. D., 15, 174, 175, 176, 177, 180, 182, 183, 187, 188, 189, 197, 199, 211, 213, 237, 242, 243, 263, 319, 333, 349, 350, 353, 354, 377, 498, 532, 579

van Helmont, J., 154

variables de estado, v, ix, 8, 9, 10, 13, 14, 154, 167, 168, 197, 203, 204, 208, 223, 226, 229, 245, 246, 247, 256, 257, 291, 311, 314, 315, 322, 323, 329, 338, 356, 362, 393, 394, 418, 428, 469, 470, 494

variables impulsoras, vi, 52, 53, 54, 55, 441

varianza, 432, 433, 436, 494

velocidad cuadrática media, 505, 508, 511, 512, 523, 525, 579

velocidad de deformación, 106

velocidad más probable, 524, 525, 526, 579

velocidad media, 109, 110, 121, 504, 505, 512, 522, 523, 524, 525, 579

Villard de Honnecourt, 216

volumen molar crítico, 175, 176

viscosidad cinemática, 109, 110, 119

W

Volumen de control, xi, 402

Watt, J., 58

En este libro, el autor reúne en un solo volumen su experiencia adquirida en el dictado de Termodinámica a lo largo de más de cuatro décadas en distintas universidades y en el Instituto Superior del Profesorado "Dr. J. V. González".

La obra se inicia con una descripción de las características distintivas de los sistemas termodinámicos y de las variables que los definen. Analiza el concepto de calor, tanto como método de transferencia de energía como de forma de energía, las modalidades en las que el calor se transfiere, conducción, convección y radiación. También se ocupa del comportamiento de los gases, tanto en casos ideales como se alejan de la idealidad, del concepto de trabajo tanto como el debido a las variaciones de volumen del sistema como del llamado "trabajo útil".

Dados los conceptos de base, el libro entra de lleno en el tratamiento de los principios de la Termodinámica, las características de las variables termodinámicas, la Termoquímica y los calores de reacción, formación, combustión y atomización, los procesos que ocurren en sistemas abiertos, la variación de la energía libre en procesos isotérmicos e isobáricos como indicadores de la ocurrencia de las transformaciones o de los estados de equilibrio. También se describe lo atinente a la exergía y a los dispositivos endorreversibles para finalizar con un desarrollo sucinto de la Termodinámica Estadística y cómo con el auxilio de la Mecánica Cuántica pueden estimarse los valores absolutos de las variables termodinámicas.



Miguel Katz, además de ser Profesor en Química y Licenciado en enseñanza de la Química es Doctor en Epistemología e Historia de la Ciencia.

A lo largo de su extensa carrera, ha sido docente de Termodinámica en varias instituciones terciarias y universitarias, donde alternó su pasión por esta disciplina con el dictado de cursos sobre Historia de la Ciencia. Ha sido Consultor del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo en temas de su especialidad y ha escrito innumerables trabajos sobre distintos aspectos de la Química.

ISBN 978-987-46579-2-3



9 789874 657923