

TÓPICOS EN TERMODINÁMICA

Tópicos en Termodinámica

DDI: A-268095

ISBN (on line): 978-956-368-325-7

**Andrés Soto-Bubert(1)
Roberto Acevedo(2)**

1: Facultad de Ingeniería y Tecnología.
Universidad San Sebastián
Bellavista 07. Recoleta. CP: 8420524
Santiago. Chile. andres.soto@uss.cl

2: Dirección de Investigación y Desarrollo. Vicerrectoría de Desarrollo.
Universidad Mayor.
San Pio X. N° 2422. CP: 7510041
Santiago. Chile. roberto.acevedo@umayor.cl

Índice de Contenidos.

I.- Elementos Introdutorios.....	3
(1.1) Palabras iniciales.....	3
(1.2) Sistemas.....	4
(1.3) Temperatura.....	7
(1.4) El Mol.....	11
(1.5) Gases ideales.....	12
(1.6) Ecuaciones de Estado.....	13
(1.7) Constantes de Van der Waals para Gases.....	23
II.- Primera Ley de la Termodinámica.....	27
(2.1) Trabajo.....	27
(2.2) Calor.....	29
(2.3) Formulación de la Primera Ley de la Termodinámica.....	30
(2.4) Entalpía.....	31
(2.5) Capacidades Caloríficas.....	32
(2.6) Gases Ideales y Primera Ley.....	33
(2.7) Calor Latente.....	34
III.- Segunda y Tercera Ley de la Termodinámica.....	35
(3.1) Segunda Ley de la Termodinámica.....	35
(3.2) Entropía.....	37
(3.3) Variación de la Entropía en Procesos Irreversibles.....	40
(3.4) La Entropía, el Desorden y el Grado de Organización.....	41
(3.5) Tercera Ley de la Termodinámica.....	41
(3.6) Función de Energía Libre.....	42
(3.7) El Potencial Químico.....	43
(3.8) Noción de Complejión y Configuración de un Sistema.....	44
(3.9) Interpretación Estadística de la Entropía de un Sistema.....	45
(3.10) Termodinámica Formal.....	46
(3.10.1)Postulados de la Termodinámica.....	46
(3.10.2)Parámetros Intensivos.....	49
IV.- Referencias Generales.....	51

I.-) Elementos Introdutorios

(1.1) Palabras Iniciales:

La Termodinámica es una disciplina del conocimiento, la cual tiene como objetivo maestro la descripción y relaciones entre las propiedades físico-químicas-biológicas de la materia en sistemas macroscópicos y sus diversas transformaciones, en particular lo relacionado con la energía.

Esta disciplina del saber se base en dos leyes empíricas, las cuales deben satisfacerse simultáneamente (lo que se conoce como la primera y segunda ley de la termodinámica). Existe, sin embargo, una tercera ley la cual es bastante restringida por cuanto solo es aplicable a sólidos perfectos (estas leyes, sus principios generales y específicos son de una importancia fundamental en todas las áreas del conocimiento y es importante que el lector en formación, al cual está dedicado este trabajo siga el texto, sin dificultad y logre seducirse con los avances tecnológicos que han sido posible, gracias a esta disciplina.

La termodinámica es transversalmente válida y aplicable a sistemas diversos a nivel macroscópico en el caso de estructuras y conformaciones complejas y de gran aplicabilidad (variedad de propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas). En consideración a que el objetivo maestro dice relación con propiedades térmicas, resulta directo elaborar y testear modelos de órdenes diversos de rigurosidad complejidad creciente que estén en línea y sintonía con la masa formidable de datos experimentales existentes. Lo señalado, entre otros atributos significa simplificar las propiedades mecánicas y eléctricas de los sistemas que se estudian.

Un concepto esencial de la termodinámica es el de sistema macroscópico, que se define como un conjunto de materia que se puede aislar espacialmente y que coexiste con un entorno infinito e imperturbable. El estado de un sistema macroscópico se puede describir mediante propiedades accesibles, tales como: temperatura, presión, volumen (variables de estado).

Es posible identificar y relacionar entre sí muchas otras variables termodinámicas (como la densidad, el calor específico, la compresibilidad o el coeficiente de dilatación), con lo que se obtiene una descripción más completa de los

sistemas en estudio y de su interacción con el entorno. Todas estas variables se pueden clasificar en dos grandes grupos: (a) variables extensivas: dependen de la cantidad de sustancia que se considere en la medición y (b) intensivas: estas son independientes de la cantidad de sustancia considerada.

Toda vez que un sistema macroscópico sufre una transformación entre dos estados de equilibrio (o pseudo-equilibrio) se entiende que sufre un proceso termodinámico. Las leyes o principios de la termodinámica, descubiertos en el siglo XIX a través de meticulosos experimentos, determinan la naturaleza y los límites de todos los procesos termodinámicos.

(1.2) Sistemas

Un sistema es un sub conjunto del universo independiente de su complejidad, el cual es seleccionado por el observador para realizar un estudio dado y se procede a intentar aislarlo en la máxima extensión posible de su entorno (cerrado). No obstante, esta situación (ideal, en las restricciones existentes) debe necesariamente considerar tres términos: (a) sistema aislado, (b) entorno y (c) término cruzado, correspondiente a la interacción: sistema-entorno (término de intercambio).

La “envoltura imaginaria” que encierra un sistema y lo separa de su entorno se llama “frontera del sistema” y es posible racionalizarlas con propiedades especiales, como las que se indican a continuación:

- (a) aislar el sistema de su entorno
- (b) permitir la **interacción** de un modo específico entre el sistema y su ambiente

Si la frontera permite la interacción entre el sistema y su entorno, tal interacción se realiza a través de los **canales** existentes en la frontera. Los canales pueden ser inespecíficos para interacciones fundamentales tales como el calor o la interacción mecánica o eléctrica, o muy específicos para interacciones de transporte.

Los sistemas se clasifican en:

- **Sistemas Abiertos:** son los sistemas más comunes. Este tipo de sistema tiene intercambio de materia y energía con el exterior.
- **Sistemas Cerrados:** En este sistema solo hay intercambio energético con el exterior. No hay intercambio de masa. A su vez se pueden dividir en:
 - **Sistemas No Aislados:** Solo intercambio energético con el exterior.
 - **Sistemas Aislados:** No hay intercambio ni de masa ni de energía con el exterior.

Un **sistema termodinámico** es un sistema macroscópico, es decir, un sistema cuyo detalle de sus características microscópicas (comprendida la posición y la velocidad de las partículas en cada instante) es inaccesible y donde sólo son accesibles sus características estadísticas. Tanto el macrocosmo como el microcosmo, son conceptos fundamentales que es preciso analizar en este punto de la discusión: “Todo sistema que es observado, es alterado por la incidencia sobre éste de luz. Esta perturbación puede ser grande o pequeña, dependiendo del concepto de tamaño del objeto en observación”. En una primera aproximación, se considera que un objeto es grande sí la alteración por el simple expediente de ser observado es despreciable y en caso contrario, es pequeño. Incrementando la rigurosidad de lo señalado anteriormente, se puede decir lo siguiente: Existe un límite, el cual es inherente a la naturaleza de las cosas, de modo que sí en límite la alteración (perturbación) que experimenta un objeto por ser observado es despreciable, entonces es grande en sentido absoluto y en caso contrario, pequeño en sentido absoluto.

La Termodinámica trabaja con objetos grandes en sentido absoluto, de modo que las leyes de la mecánica clásica son válidas y dado el número de partículas constituyentes del sistema, se trabaja con promedios estadísticos. Es inaceptable e imposible, pretender hacer un “seguimiento de todas y cada una de las partículas” constituyentes de un sistema. A modo de ejemplo, un mol de partículas equivale a un conjunto igual al número de Avogadro ($\approx 6,02 \cdot 10^{23}$), en consecuencia, no es posible hablar de itinerario para todas y cada una de las partículas, siendo lo formal hablar de colectivos y valores medios.

Los sistemas son formalmente clasificados de acuerdo a las características de sus propiedades:

- **Propiedades Extensivas:** Son aquellas propiedades que dependen de la *masa* total del sistema. El valor de una propiedad extensiva es igual a la suma de sus valores en las partes del sistema. Por ejemplo, la masa es una propiedad extensiva, como también lo es la cantidad total de energía cinética que tiene, o el momento de inercia, el volumen, etc.
- **Propiedades Intensivas:** Son aquellas que varían de punto a punto del sistema o bien no dependen de la masa total. Por ejemplo, la temperatura es una propiedad intensiva. También puede serlo el voltaje, la densidad, etcétera.

Algunas de estas propiedades son variables y otras no lo son.

Si cada propiedad intensiva de un sistema es constante, entonces el sistema es **homogéneo**. Cuando un sistema no es homogéneo, puede constar de una serie de partes que, si son homogéneas, cada una de las cuales se denomina **fase**. Un sistema formado por dos o más fases es **heterogéneo**. La definición de fase no hace referencia a sólidos, líquidos o gases, ya que, por ejemplo, un sistema puede ser enteramente líquido y tener más de una fase.

Se dice que dos sistemas termodinámicos separados, A y B, tienen el mismo **estado termodinámico** si cualquier propiedad termodinámica medida en el sistema A es igual a la del sistema B y viceversa. El término estado, representa la totalidad de las propiedades macroscópicas asociadas con un sistema.

La termodinámica de equilibrio trata de sistemas en **equilibrio**. Un sistema aislado está en equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas permanecen constantes en el tiempo.

Un sistema no aislado está en equilibrio si:

- las propiedades del sistema permanecen constantes a lo largo tiempo, y
- si se elimina el contacto del sistema con su medio ambiente, no hay cambio alguno en las propiedades del sistema.

Si cumple la primera condición, pero no la segunda, el sistema está en **estado estacionario**.

El estado de equilibrio termodinámico se caracteriza por la anulación por compensación de flujos de intercambio y la homogeneidad espacial de los parámetros que caracterizan el sistema que ya no dependen del tiempo.

Un estado de **no equilibrio** es un estado con intercambios netos de masa o energía y sus parámetros característicos dependen en general de la posición y del tiempo.

Un sistema termodinámico en un estado de equilibrio dado, tiene un valor particular para cada variable termodinámica. Estas variables termodinámicas se llaman también **funciones de estado**, puesto que sus valores son funciones del estado del sistema.

“Ocurre una **transformación** en el sistema si, cambia al menos el valor de una variable de estado del sistema a lo largo del tiempo. Si el estado inicial es distinto del estado final, la transformación es **abierta**. Si los estados inicial y final son iguales, la transformación es **cerrada**. Si el estado final es muy próximo al estado inicial, la transformación es **infinitesimal**”

Cualquier transformación puede realizarse de diversas formas. La Termodinámica fue pensada y diseñada esencialmente, para el estudio de los estados terminales (inicial y final) con total independencia del parámetro tiempo (esto es posible, gracias a que las funciones de estado están asociadas a diferenciales exactas, de modo que las integrales de estas diferenciales entre los estados terminales dependen exclusivamente de estos puntos finales del proceso.

Una transformación es **reversible** si se realiza mediante una sucesión de estados de equilibrio del sistema con su entorno y es posible devolver al sistema y su entorno al estado inicial por el mismo camino. Reversibilidad y equilibrio son, por tanto, equivalentes. Si una transformación no cumple estas condiciones se llama **irreversible**. En la realidad, las transformaciones reversibles son idealizaciones, considerando que los procesos en los cuales estamos involucrados son irreversibles, no obstante, lo señalado es importante señalar que los procesos irreversibles pueden ser simulados, empleando una serie de N-ciclos reversibles, lo cual se traduce que estos ciclos sean técnicamente capaces de barrer toda la hiper-superficie en estudio.

(1.3) Temperatura

En forma sensorial, es posible describir la temperatura de un objeto como aquella determinada por la sensación de tibio o frío al estar en contacto con él.

Cuando dos objetos se colocan en contacto (**contacto térmico**), el objeto caliente se enfría mientras que el más frío se calienta hasta un punto en el cual no ocurren más cambios (se alcance una temperatura de equilibrio térmico) y para los sentidos, ambos tienen el mismo grado de calor (recordemos que calor y temperatura son directamente proporcionales entre sí). Cuando el cambio térmico ha cesado, se dice que los dos objetos (sistemas) están en **equilibrio térmico**. Entonces se puede definir la temperatura de un sistema como aquella magnitud que es igual para ambos sistemas, cuando ellos están en equilibrio térmico.

Si el experimento fuese hecho con más de dos sistemas, se encuentra que muchos sistemas pueden ser llevados a equilibrio térmico simultáneamente; el equilibrio térmico no depende del tipo de objeto usado.

En forma más precisa: **Si dos sistemas están separadamente en equilibrio térmico con un tercero, entonces ellos deben estar en equilibrio térmico entre sí**, y ellos tienen la misma temperatura sin tomar en cuenta el tipo de sistema que sean o expresado anteriormente es llamado **Ley Cero de la Termodinámica** y puede ser escrita más formalmente como: **Si tres o más sistemas están en contacto térmico entre sí y todos en equilibrio al mismo tiempo, entonces cualquier par que se tome separadamente están en equilibrio entre sí** (a modo de ejemplo: Si A está en equilibrio térmico con B y B está en equilibrio térmico con C, entonces es razonable esperar que A y C estén en equilibrio térmico entre sí).

Uno de los tres sistemas puede ser calibrado como un instrumento para medir temperatura, definiendo así un **termómetro**. Cuando se calibra un termómetro, se pone en contacto con el sistema hasta que alcanza el equilibrio térmico, obteniendo así una medida cuantitativa de la temperatura del sistema.

Un termómetro es un instrumento que mide la temperatura de un sistema en forma cuantitativa. Una forma fácil de hacerlo es con una sustancia que tenga una propiedad que cambie de manera regular con la temperatura.

Sea la ecuación de estado de la forma:

$$V = f(T, P)$$

Por diferenciación puede escribirse del siguiente modo:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Se define el módulo de compresibilidad isoterma (β) como: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

Si el área transversal de un dispositivo como un termómetro es constante de modo que solo varía la longitud de medida con la variación de temperatura, se puede escribir: $\alpha = \frac{1}{L \cdot A} \left(\frac{A \partial(L)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial(L)}{\partial T}\right)_P$, donde α se entiende como un coeficiente de dilatación (o de contracción) lineal. De este modo es posible escribir la ecuación diferencial de la forma:

$$\alpha \cdot L \cdot \partial T = \frac{\partial L}{L}$$

Que al integrar ambos términos entre un valor inicial “i” y un valor final “f”, se obtiene:

$$L_f = L_i \cdot \text{Exp}(\alpha \cdot (T_f - T_i))$$

Siendo α del orden de $10^{-6} \ll 1$, para la mayoría de las especies entre ellas las de interés en termometría. La expresión anterior, puede aproximarse usando los dos primeros términos de la expansión en serie de la función exponencial, en términos lineales de modo que:

$$\text{Exp}(x) \cong 1 + x, \quad \text{con } x \ll 1$$

De este modo la escala puede construirse de la forma: $L_f = L_i(1 + \alpha \cdot \Delta T)$

Por esta razón se consideran escalas lineales:

$$T(x) = ax+b,$$

En la expresión genérica anterior, T representa la temperatura de la sustancia y la variación es del tipo de una línea recta, en la cual la pendiente es “a” y el

coeficiente de posición es “b”. Las constantes a y b dependen de la sustancia usada (α) y deben ser evaluadas en dos puntos de temperatura específicos sobre la escala, por ejemplo, 32 para el punto congelamiento del agua y 212 para el punto de ebullición, que se usa en la escala Fahrenheit.

El mercurio es líquido dentro del rango de temperaturas de -38,9 C a 356,7 C. Como un líquido, el mercurio se expande cuando se calienta, esta expansión es lineal y puede ser calibrada con exactitud.

Gabriel Fahrenheit usó mercurio como líquido termométrico por primera vez. La expansión térmica del mercurio es amplia y suavemente uniforme, esto permite que no se adhiera a el vidrio, y permanece líquido ante un amplio rango de temperaturas. Su apariencia plateada hace que sea fácil de leer.

Fahrenheit midió el punto de ebullición del agua obteniendo 212. Después adjudicó el punto de congelamiento del agua a 32. Temperaturas medidas sobre esta escala son designadas como **grados Fahrenheit**.

Anders Celsius usó una escala en la cual, 0 representó el punto de congelamiento y 100 el punto de ebullición del agua. Temperaturas medidas sobre una escala centígrada, con el punto de congelamiento del agua como cero, son designadas como **grados Celsius** . $T(^{\circ}F) = 1,8(^{\circ}C) + 32$

Adicionalmente, J.A. C. Charles sugiere que, para un mismo incremento de temperatura, todos los gases tienen el mismo aumento de volumen, con esto es posible establecer una escala de temperatura basada en un solo punto fijo en vez de dos, tal como en la Fahrenheit o Celsius. Experimentos con termómetros de gases han divulgado que es muy pequeña la diferencia en la lectura de temperaturas utilizando diferentes gases. De esta forma, es posible, fijar una escala de temperatura que sea independiente del medio termométrico, si este es un gas a baja presión (en este caso, todos los gases se comportan como si fuesen ideales, para los cuales a partir de la teoría cinética de gases es directo demostrar que se cumple una relación del tipo:

$$PV = (\text{constante})T.$$

En la expresión anterior, T es la conocida **temperatura termodinámica** y es aceptada, como una evidencia sólida del concepto de temperatura.

Cuando la presión del gas tiende a cero, entonces la temperatura sigue el mismo comportamiento (directamente proporcionales) La temperatura a la cual el hielo, agua líquido y vapor de agua coexisten en equilibrio tiene un valor de 273,16K Para convertir de grados Celsius a Kelvin se suma 273,16.

$$T(^{\circ}K) = T(^{\circ}C) + 273,16$$

En consideración a que las propiedades físicas cambian con la temperatura, es posible emplear otras propiedades adicionalmente al volumen para medir la temperatura. Así, en un **termómetro de resistencia** se mide la resistencia eléctrica de un hilo metálico para medir la temperatura. Mientras que un **termopar**, hace uso de la diferencia potencial entre dos metales distintos en contacto, cantidad que depende de la temperatura.

(1.4) El mol

El **peso atómico** (PA), corresponde al cociente entre la masa de un átomo de un elemento respecto a la masa de un patrón escogido; el patrón que se utiliza desde 1961 es 1/12 de la masa del isótopo ^{12}C . El peso atómico del ^{12}C es, por tanto, exactamente 12. La razón de la masa de una molécula de una sustancia con respecto a 1/12 de la masa de ^{12}C , se denomina **peso molecular** (PM) de esa sustancia. Como los pesos atómicos y moleculares son masas relativas, estos números son adimensionales.

El número de átomos de ^{12}C en exactamente 12 g. de ^{12}C se llama **número de Avogadro No.** Las medidas experimentales proporcionan un número de Avogadro igual a $6,02 \times 10^{23}$.

Un **mol** de una sustancia se define como la cantidad de ésta que contiene un número de Avogadro de entidades elementales, así un mol de agua contiene $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de agua. La masa por mol de una sustancia pura se llama **masa molar** M.

La masa molar de una sustancia es: $(M) \equiv (m/n)$, donde m es la masa y n, el número de moles de la sustancia, en cuestión en la muestra.

La **fracción molar** x_i , de la especie i en el sistema se define como: $x_i \equiv n_i/n_{\text{tot}}$. La suma de las fracciones molares de todos los componentes es igual a 1.

(1.5) Gases Ideales

Es el modelo más simple que es posible concebir para un conjunto de partículas, cuyo orden de magnitud es del orden del número de Avogadro (N_0). En rigor en este modelo, la energía del sistema aislado se considera simplemente de origen y naturaleza cinética, es decir: $\hat{E} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$, en consecuencia se considera que la energía potencial es idénticamente nula. Un sistema de este tipo es no razonable, por cuanto, las partículas del gas colisionan entre sí y contra las paredes del recipiente que las contiene (lo cual no compatible con fijas, desde el principio que la energía potencial es nula. Recordemos que la función de energía potencial, es desconocida salvo para sistemas muy simples, sin embargo, sabemos que es una función relativa de las distancia relativa entre las partículas constituyentes del sistema, es decir:

$$\hat{V} \propto \sum_{i < j} \hat{v}_{i,j} \rightarrow \sum_{i < j} \frac{K_{i,j}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

No obstante, lo señalado en los párrafos anteriores, es una pregunta frecuente: ¿Sí se saben las restricciones de este modelo, por qué se emplea?

También llama poderosamente la atención que bajo determinadas condiciones en gases (esencialmente) monoatómicos, los resultados que este modelo proporciona no se desvían marcadamente de los datos experimentales.

En el sentido descrito anteriormente, un gas real, puede ser simulado empleando las restricciones de un **gas ideal**, a temperaturas elevadas y presiones moderadas (o densidad baja. La mayoría de los gases a temperatura ambiente y a la presión atmosférica se comportan casi como si fuesen gases ideales. Estos gases pueden ser empleados exitosamente como base para definir una escala de temperatura más fundamental que la escala de mercurio líquido, como ya se vio anteriormente

(Temperatura). Para un gas ideal, se cumple: $PV = nRT \rightarrow P\left(\frac{V}{n}\right) = RT \rightarrow P\bar{V} = RT$,

donde, hemos introducido (para “n” moles de un gas ideal) el concepto de volumen molar parcial \bar{V} . De la expresión anterior, surgen en forma natural, tres leyes fundamentales y directas, las cuales se listan a continuación:

(a)**Ley de Boyle:** para una temperatura constante el volumen del gas es inversamente proporcional a la presión.

(b)**Ley de Charles:** para una presión constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura.

(c)**Ley de Gay-Lussac:** para un volumen constante, la presión de un gas es directamente proporcional a su temperatura.

A esta altura de la discusión, es relevante indicar que la constante universal de los gases (ideales o reales) es posible expresarla como: $R = N_0 K$, donde K se conoce como constante de Boltzman ($R = 8,31 \text{ Joules/mol} \rightarrow K = 0,0821 \text{ lt.atm/mol.K}$). Observe, las unidades de la constante de Boltzman (numerador: litro. Atmósfera; denominador: mol. unidades de Temperatura en la escala Kelvin. No confundir la constante de Boltzman con las unidades de la escala de temperaturas Kelvin).

Mezcla de gases ideales. Hasta ahora se ha considerado sólo un gas ideal puro. Dalton postula que la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de presiones que cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa, ejercería si fuese único en el recipiente térmico que lo contiene. En este sentido, se cumple una expresión del tipo: $P = \sum_i p_i$, de modo que para una mezcla de gases (en el modelo

ideal, se cumple: $p_i = \left(\frac{n_i}{V}\right)RT = \chi_i RT \rightarrow \sum_i p_i = \left(\sum_i \chi_i\right)RT$

(1.6) Ecuaciones de Estado.

Considerando un sistema homogéneo con una composición fija. Los experimentos muestran que el estado termodinámico y la temperatura de tales sistemas quedan especificados, toda vez que las variables asociadas a la presión y al volumen son asignadas. En otras palabras, T es una función de P y V, por lo tanto, $T=g(P,V)$, donde g es una función que depende de la naturaleza del sistema.

Si se elimina la restricción de la composición fija, el estado del sistema depende de su composición, de P y de V . Por lo tanto, $T = f(P, V, n_1, n_2, \dots)$, donde n_1, n_2, \dots , son los números de moles de las sustancias 1, 2, ... en el sistema homogéneo, y f es una función. Esta relación entre P , V , n_1, n_2, \dots y T se llama **ecuación de estado**. Si el sistema es heterogéneo, cada fase tiene su propia ecuación de estado.

Para un sistema de fase compuesto por n moles de una única sustancia pura, la ecuación de estado se convierte en $T = f(P, V, n)$, donde la función f depende de la naturaleza del sistema; la función f difiere para el hielo o para el benceno líquido. Por su puesto, se puede resolver la ecuación de estado para la presión o para el volumen y obtener la ecuación alternativa.

Las leyes de la termodinámica son generales y no pueden usarse para deducir ecuaciones de estado para sistemas particulares. Las ecuaciones de estado deben determinarse experimentalmente. También puede usarse la mecánica estadística para deducir ecuaciones de estado aproximadas.

Algunas ecuaciones de estado que se utilizan son:

- Ecuaciones del virial
- Gas ideal
- Van der Waals
- Redlich-Kwong
- Soave y Peng-Robinson
- Benedict-Webb-Rubin
- Otras

(A) Ecuaciones del virial:

Para una isoterma como T_1 , a partir de la figura 1, se nota que P aumenta a medida que V disminuye. Por lo tanto, el producto PV para un gas o vapor debe ser mucho más constante que cualquiera de sus miembros, por lo que debe ser más fácil representarlo.

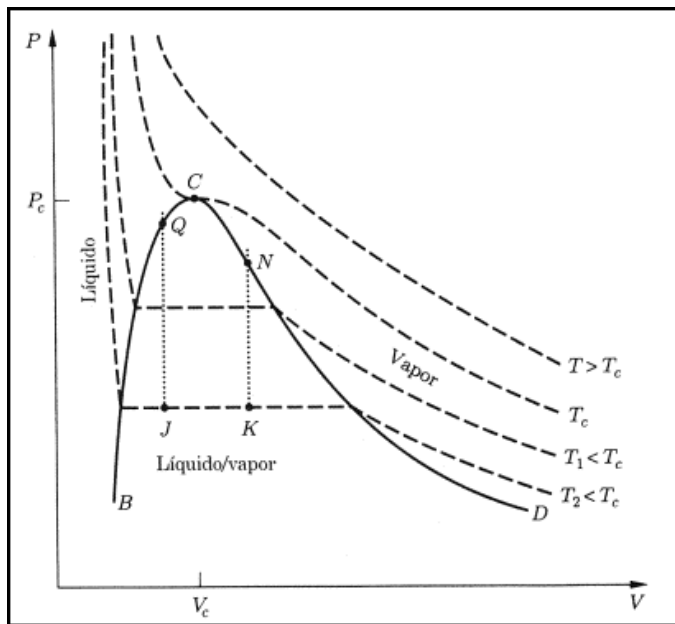


Figura 1: Diagrama PV para las regiones líquido, líquido/vapor y vapor de un fluido puro.

Por ejemplo, el producto PV a lo largo de una isoterma puede expresarse por un desarrollo en serie de potencias en P , como se indica a continuación:

$$(1) PV = a + bP + cP^2 + \dots$$

Si se establece $b = aB'$, $c = aC'$, etc, la ecuación anterior se convierte en:

$$(2) PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots)$$

Donde a, B', C' , etc son constantes para una temperatura y especie química dadas.

En principio, el miembro de la derecha de la ecuación anterior, corresponde a una serie infinita, sin embargo, en la práctica se emplea un número finito de términos.

De hecho, los datos P,V,T muestran que a presiones bajas, es suficiente considerar solo los primeros términos y los restantes son francamente despreciables para una serie de gases. En general, entre más amplio es el intervalo de presión considerado, el número de términos a ser considerados se incrementa en forma significativa.

Con el establecimiento de una escala de temperaturas de gas ideal, la constante a de la ecuación (1) puede reemplazarse por RT . Por tanto, la ecuación (1) se convierte en:

$$Z = \frac{PV}{nRT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

donde el cociente adimensional PV/nRT recibe el nombre de factor de compresibilidad y se le asigna el símbolo Z . Este factor proporciona una idea de la discrepancia entre un gas perfecto y un gas real. Una expresión alternativa para Z , también de uso común, es

$$(3) \quad Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

Las dos ecuaciones anteriores se conocen como desarrollos viriales, y los parámetros $B',C',D',etc.$, y $B,C,D, etc.$, reciben el nombre de coeficientes viriales.

En la situación especial de un gas ideal, los términos $B/V, C/V^2, \dots$ del desarrollo virial (3) aparecen al tomar en cuenta las interacciones moleculares, los coeficientes viriales B,C,\dots serán nulos, dado que, en el modelo ideal, estas interacciones no son parte de las consideraciones y aplicabilidad. En el caso ideal, se cumple: $Z=1$, por lo tanto: $PV=nRT$

Adicionalmente, de las reglas de las fases, es sabido que la energía interna de un gas real es una función de la presión y la temperatura. Esta dependencia con la presión aparece como resultado de las fuerzas entre las moléculas. Si estas fuerzas no existieran, entonces no se requeriría energía alguna para alterar la distancia

intermolecular promedio y, por consiguiente, tampoco se precisa de energía para originar cambios de volumen y presión en un gas a temperatura constante.

De lo señalado anteriormente, se concluye que, en ausencia de interacciones moleculares, la energía interna del gas depende exclusivamente de la temperatura. Estas consideraciones conducen a la definición de un gas ideal como aquel cuyo comportamiento macroscópico está caracterizado por:

- La ecuación de estado

$$PV = nRT$$

- Una energía interna que es función sólo de la temperatura que, como consecuencia tiene una capacidad calorífica a volumen constante

$$C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v \text{ la cual depende exclusivamente de la temperatura.}$$

(B) Van der Waals

La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por J.D. Van der Waals en 1873:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT$$

En esta ecuación, a y b son valores medios, en un rango dado de presiones y temperaturas, es decir:

$$\bar{a} = \int_{P_1}^{P_2} \int_{V_1}^{V_2} a(P,V) dV dT \text{ y una expresión similar para } \bar{b} . \text{ La expresión de la ecuación}$$

de estado, en este modelo puede ser escrita como: $\left(P + \frac{\bar{a}}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - \bar{b}) = RT$, donde

$\bar{V} = \left(\frac{V}{n} \right)$ es el volumen molar parcial. Observar que es costumbre por razones de simplicidad, evitar en la ecuación de estado de Van der Waals, explicitar los valores medios de las magnitudes $\bar{a} \rightarrow a$ y $\bar{b} \rightarrow b$. Es evidente que la ecuación de estado en el modelo de gases ideales, se recupera imponiendo las condiciones: $\bar{a} = \bar{b} = 0$.

Dados los valores de a y b para un fluido en particular, puede calcularse P como una función de V para varios valores de T .

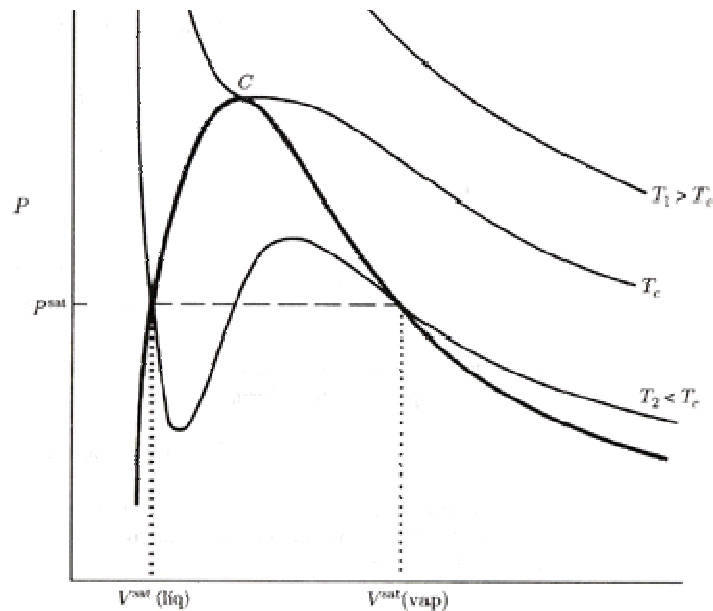


Figura 2: Isotermas de Van der Waals.

La figura 2, es un diagrama PV donde se muestran tres isotermas. La curva sobrepuesta representa los estados de líquido y vapor saturados. Para la isoterma $T_1 > T_c$, la presión es una función monótonamente decreciente con un volumen molar creciente.

La isoterma crítica (que es la que está indicada con T_c) contiene el punto de inflexión horizontal en C característico del punto crítico. Para la isoterma $T_2 < T_c$, la presión disminuye con rapidez en la región líquida con un aumento en V ; después de cruzar la línea de líquido saturado, la curva pasa por un mínimo, aumenta hasta un máximo y luego disminuye, cruzando la línea de vapor saturado y continuando hacia la región de vapor. Las isotermas experimentales no exhiben esta transición suave de la región líquida a la de vapor; en su lugar, éstas contienen una línea horizontal dentro de la región de dos fases donde coexisten el líquido y el vapor saturados en distintas proporciones a la presión de vapor o saturación.

La ecuación de Van der Waals permite justificar los cambios de estado, cuya razón debe buscarse en la tendencia general de la naturaleza a las configuraciones de estado de energía mínima.

Las constantes en esta ecuación de estado pueden evaluarse mediante un ajuste de los datos P,V,T disponibles. Sin embargo, al tratarse de una ecuación cúbica sencilla, las estimaciones adecuadas provienen de las constantes críticas T_c y P_c . Puesto que la isoterma crítica exhibe una inflexión horizontal en el punto crítico, entonces pueden imponerse las siguientes condiciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Donde el subíndice c denota el punto crítico.

La diferenciación de estas ecuaciones proporciona expresiones para ambas derivadas, las cuales pueden igualarse a cero para $P=P_c$, $T=T_c$ y $V=V_c$. Por otra parte, la ecuación de estado también puede escribirse para las condiciones críticas, obteniéndose tres ecuaciones de las cinco constantes P_c , V_c , T_c , a y b. Las expresiones que se obtienen son:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Aunque esta ecuación tal vez no proporcione los mejores valores posibles, ellos son razonables y casi siempre pueden determinarse, debido a que a menudo se conocen las temperaturas y presiones críticas (en contraste con los datos P,V,T extensos) o pueden estimarse de manera confiable.

(C) Redlick-Kwong:

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado comienza en 1949 con la publicación de la ecuación de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} + \frac{an^2}{V(V + nb)\sqrt{T}}$$

Esta ecuación, al igual que otras ecuaciones cúbicas de estado, tiene tres raíces para el volumen, de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de V que tienen un significado físico son siempre reales, positivos y mayores que la constante b .

En el gráfico de Van der Waals se observa que cuando $T > T_c$, la solución de V para cualquier valor positivo de P proporciona sólo una raíz positiva real. Cuando $T = T_c$, esto también es cierto, excepto a la presión crítica, donde existen tres raíces, todas iguales a V_c . Para $T < T_c$, se tiene únicamente una raíz real positiva cuando la presión es alta, pero para un intervalo de presiones menores existen tres raíces reales positivas. En este caso, la raíz intermedia no tiene significado; la raíz más pequeña es un líquido o un volumen similar al de un líquido, y la raíz más grande es un vapor o un volumen parecido a un vapor. Los volúmenes de líquido y vapor saturados están dados por las raíces más pequeña y más grande cuando P es la presión de saturación o de vapor.

Las constantes para esta ecuación de estado se obtienen de igual modo que para la ecuación de Van der Waals y sus valores son:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{5/2}}{P_c}$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$$

Al tratarse de una ecuación cúbica de estado, como la de Van der Waals, no proporciona los mejores valores posibles, pero ellos son razonables y casi siempre pueden determinarse.

(D) Soave y Peng-Robinson:

Otras ecuaciones cúbicas bien conocidas son las de Soave y Peng-Robinson. Como la mayoría de las ecuaciones cúbicas de dos parámetros, estas pueden expresarse mediante la ecuación:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2 + ubnV + wb^2n^2}$$

Para las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson, u y w toman los valores de integración siguientes:

Soave:

$$u = 1$$

$$w = 0$$

Peng-Robinson:

$$u = 2$$

$$w = -1$$

Existen numerosas aproximaciones que se han usado para establecer los valores de los parámetros a y b que aparecen en la de la ecuación Una de ellas es elegir a y b para que las dos condiciones críticas se satisfagan.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Estas ecuaciones son sólo aplicables a sustancias puras. Tanto la ecuación de Soave como la de Peng-Robinson utilizan estas ecuaciones para hallar a y b en el punto crítico. Luego hacen el parámetro a función del factor acéntrico, ω del que se trata a continuación y de la temperatura para reproducir las presiones de vapor de los hidrocarburos. Las expresiones de a y b que resultan de este procedimiento se muestran a continuación:

Soave:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^2}{P_c}(1 + f_w(1 - T_r^{1/2}))^2$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$$

$$f_w = 0,48 + 1,574w - 0,176w^2$$

Peng-Robinson:

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c}(1 + f_w(1 - T_r^{1/2}))^2$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c}$$

$$f_w = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2$$

(E) Benedict-Webb-Rubin

A partir de la introducción de Redlich-Kwong se han propuesto varias ecuaciones cúbicas de estado. Todas ellas son casos especiales de la ecuación cúbica de estado genérica:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{\theta n^2 (V - n\eta)}{(V - nb)(V^2 + \delta nV + \epsilon n^2)}$$

En ella $b, \theta, \delta, \epsilon$ y η son parámetros que en general dependen de la temperatura y, para mezclas, de la composición. Aunque esta ecuación parece muy flexible, tiene limitaciones inherentes debido a que es cúbica.

Las ecuaciones que tienen una exactitud global mayor son necesariamente más complejas, como lo ilustra la ecuación de Benedict-Webb-Rubin:

$$P = \frac{nRT}{V} + \left(\frac{n^2}{V^2}\right) \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right) + \left(\frac{n}{V}\right)^3 (bRT - a) + \left(\frac{n}{V}\right)^6 a\alpha + \frac{cn^3}{V^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma n^2}{V^2}\right) \exp\left(\frac{\gamma n^2}{V^2}\right)$$

donde $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$ y γ son todas constantes para un fluido dado.

Se usa con éxito en amplios rangos de presión y temperatura. Las constantes para un buen número de sustancias están tabuladas. El éxito de la ecuación original ha originado numerosos estudios donde la propia ecuación o una modificación de la misma se ha generalizado para aplicarla en muchos tipos de compuestos. De hecho, la ecuación y sus modificaciones, a pesar de la complejidad que tienen, se emplean en las industrias del petróleo y del gas natural para hidrocarburos ligeros y algunos otros gases encontrados comúnmente.

(E) Otras ecuaciones:

- Clausius:

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

- Berthelot (para presiones altas)

$$\left(P + \frac{a}{TV^3}\right)(V-b) = RT$$

- Dieterici (para altas presiones)

$$P = \frac{nRT}{V - nb} \exp\left(\frac{-an}{RTV}\right)$$

- Todas las ecuaciones se pueden ajustar a la de Kammerling y Onnes, que es de la forma:

$$PV = nRT\left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots\right)$$

A continuación, y por razones de completitud, se listan valores promedios de las magnitudes “a” y “b”, en el modelo de dos parámetros de Van der Waals.

(1.7) Constantes de Van der Waals para Gases.

El volumen de las partículas gaseosas, se traduce en una corrección de la ecuación de gas ideal sobre el volumen, ya que en lugar de moverse en un volumen V , se encuentran restringidas a un volumen menor $V - nb$, donde nb es aproximadamente el volumen total ocupado por las partículas. Por otra parte, las interacciones atractivas entre partículas generan unión entre ellas, disminuyendo la presión del sistema. Dado que la presión depende de la frecuencia de las colisiones y del impulso de cada colisión, las fuerzas atractivas presentes, disminuyen ambos términos y de manera proporcional a la densidad de las partículas. Esta proporción puede escribirse como $a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ siendo “a” una constante característica de cada gas. Se observa la importancia de las constantes “a” y “b” en la corrección de este modelo. Estas constantes están reportadas en la literatura para una gran cantidad de gases. A continuación, la tabla 1 reporta estos datos para gases comunes, reportados para un modelo de Van der Waals de la forma: $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

Tabla 1: Constantes de Van der Waals. [1]

Sustancia	a $[barL^2/mol^2]$	b $[L/mol]$	Sustancia	a $[barL^2/mol^2]$	b $[L/mol]$
Ácido acético	17,71	0,1065	Sulfuro de Hidrógeno	4,544	0,0434
Acetona	16,02	0,1124	Isobutano	13,32	0,1164
Acetileno	4,516	0,0522	Krypton	5,193	0,0106
Amonio	4,225	0,0371	Metano	2,303	0,0431
Anilina	29,14	0,1486	Metanol	9,476	0,0659
Argón	1,355	0,0320	Metilamina	7,106	0,0588
Benceno	18,82	0,1193	Neon	0,208	0,0167
Bromo	9,75	0,0591	Neopentano	17,17	0,1411
Butano	13,89	0,1164	Óxido de nitrógeno	1,46	0,0289
1-Butanol	20,94	0,1326	Nitrógeno	1,370	0,0387
2-Butanona	19,97	0,1326	Dióxido de nitrógeno	5,36	0,0443
Dióxido de carbono	3,658	0,0429	Trifluoruro de nitrógeno	3,58	0,0545
Disulfuro de carbono	11,25	0,0726	Óxido Nitroso	3,852	0,0444
Monóxido de carbono	1,472	0,0395	Octano	37,88	0,2374
Cloro	6,343	0,0542	1-Octanol	44,71	0,2442
Clorobenceno	25,80	0,1454	Oxígeno	1,382	0,0319
Cloroetano	11,66	0,0903	Ozono	3,570	0,0487
Clorometano	7,566	0,0648	Pentano	19,09	0,1449
Ciclohexano	21,92	0,1411	1-Pentanol	25,88	0,1588
Ciclopropano	8,34	0,0747	Fenol	22,93	0,1177

Decano	54,74	0,3043	Propano	9,39	0,0905
1- Decanol	59,51	0,3086	1-Propanol	16,26	0,1079
Dietil eter	17,46	0,1333	2-Propanol	15,82	0,1109
Dimetil eter	8,690	0,0774	Propeno	8,442	0,0824
Dodecano	69,38	0,3758	Pyridina	19,77	0,1137
1- Dodecanol	75,70	0,3750	Pyrrrol	18,82	0,1049
Etano	5,580	0,0651	Silano	4,38	0,0579
Etanol	12,56	0,0871	Dióxido de sulfuro	6,865	0,0568
Etileno	4,612	0,0582	Hexafluoruro sulfuro	7,857	0,0879
Flúor	1,171	0,0290	Tetraclorometano	20,01	0,1281
Furano	12,74	0,0926	Tetraclorosilano	20,96	0,1470
Helio	0,0346	0,0238	Tetrafluoroetileno	6,954	0,0809
Heptano	31,06	0,2049	Tetrafluorometano	4,040	0,0633
1-Heptanol	38,17	0,2150	Tetrafluorosilano	5,259	0,0724
Hexano	24,84	0,1744	Tetrahidrofurano	16,39	0,1082
1-Hexanol	31,79	0,1856	Thiofeno	17,21	0,1058
Hidrazina	8,46	0,0462	Tolueno	24,86	0,1497
Hidrógeno	0,2452	0,0265	1,1,1-Tricoroetano	20,15	0,1317
Bromuro de Hidrógeno	4,500	0,0442	Triclorometano	15,34	0,1019
Cloruro de Hidrógeno	3,700	0,0406	Trifluorometano	5,378	0,0640
Cianuro de Hidrógeno	11,29	0,0881	Trimetilamina	13,37	0,1101
Fluoruro de Hidrógeno	9,565	0,0739	Agua	5,537	0,0305
Ioduro de Hidrógeno	6,309	0,0530	Xenón	4,192	0,0516

Los parámetros presentados anteriormente corresponden a gases puros. Para una mezcla de gases reales puede usarse la siguiente relación si se considera los gases “1” y “2”:

$$a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} + x_2^2 a_2$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de cada uno de los gases presentes.

En caso de otros gases, no listados, puede obtenerse los parámetros a y b , a partir de los datos de T, P, V críticos usando las ecuaciones ya conocidas:

$$a = \frac{27R^2 T_C^2}{64P_C}$$

$$b = \frac{RT_C}{8P_C}$$

A continuación, se presenta la figura 3, la gráfica de isotermas de vapor de agua para un volumen molar entre 0,05 - 0,4 litros y una temperatura entre 600 - 800 kelvin de 30 en 30 grados:

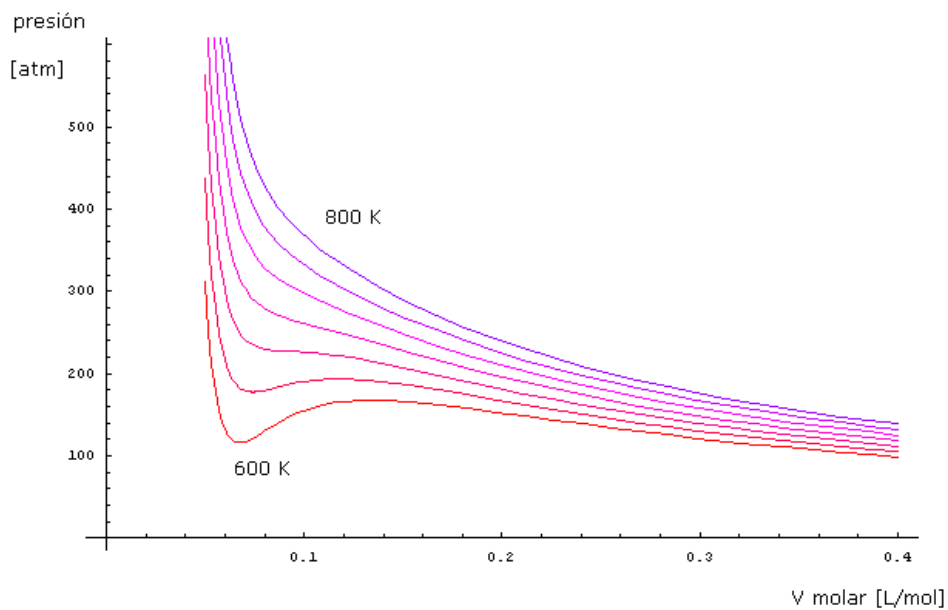


Figura 3: Isotermas para vapor de agua.

II.- PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Otra función de estado importante, es la energía interna E , la cual aparece en forma natural (en el marco de la termodinámica) en la Primera Ley. Una función de estado estrechamente ligada a la energía interna es la entalpía ($H = U + PV$), las capacidades caloríficas a presión y a volumen, C_p y C_v , las cuales se definen por las expresiones:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \text{ y } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

(2.1) Trabajo P-V

El trabajo mecánico, es posible introducirlo de la forma que se indica:

$$\delta w = \delta(PV) = P\delta V + V\delta P$$

En este punto de la discusión es relevante indicar que los gases son muy sensibles a las variaciones de volumen, en cambio los líquidos lo son a las variaciones de presión. En la identidad anterior, observamos que en forma explícita coexiste el comportamiento gaseoso ($P\delta V$) y líquido ($V\delta P$). Sabemos que para un gas puro (una fase), el término dominante de la variación infinitesimal de trabajo mecánico es el primero del miembro de la derecha de la identidad anterior, en cambio para líquidos puros, es marcadamente dominante el segundo término del miembro de la derecha de la identidad anterior. Respecto de los signos asociados a estos términos del miembro de la derecha es preciso establecer una convención, para enfatizar sí el trabajo es interno (es decir, realizado por el sistema) o externo (sí el trabajo es realizado contra el sistema).

Trabajo P-V reversible: Un proceso reversible es aquel que se verifica a una velocidad infinitesimalmente lenta, en consecuencia, para cambios infinitesimales es siempre posible volver al estado inicial, sin cambios medibles como tampoco observables. Estos procesos reversibles son de gran utilidad, por cuanto en el caso de los procesos irreversibles, éstos últimos se pueden simular empleando ciclos de

procesos reversibles. La forma más común de efectuar trabajo sobre un sistema termodinámico es mediante un cambio en el volumen del sistema.

Se considera, por ejemplo, un gas dentro de un cilindro. Las moléculas del gas chocan entre sí y contra las paredes del recipiente que las contiene. El efecto del gran número de colisiones que tienen lugar por unidad de tiempo, se puede representar por una fuerza F que actúa sobre toda la superficie de la pared.

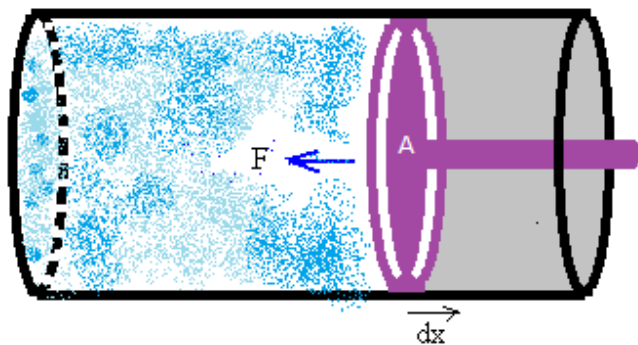


Figura 4: Pistón móvil que se expande en un recipiente rígido.

Si una de las paredes es un pistón móvil de área A , y éste se desplaza dx , el intercambio de energía del sistema con el mundo exterior puede expresarse como el trabajo realizado por la fuerza F a lo largo del desplazamiento dx , como ilustra la figura 4.

$$dW = -Fdx = -PA dx = -PdV$$

Siendo dV el cambio del volumen del gas.

Puesto que F es positiva, el trabajo ejercido sobre el sistema por los alrededores es negativo cuando el sistema se expande.

En una contracción, el trabajo que se hace sobre el sistema es positivo. Sólo se han considerado cambios infinitesimales del volumen.

Para efectos ilustrativos, se supone que se lleva a cabo un número infinito de cambios infinitesimales sucesivos en la presión externa. Para cada uno de estos cambios, el volumen del sistema cambia dV y se efectúa un trabajo $-PdV$ sobre el sistema, donde P es el valor presente de la presión del sistema. El trabajo total W

ejercido sobre el sistema es la suma de las cantidades infinitesimales de trabajo, que se expresa mediante la siguiente integral definida:

$$W = -\int_1^2 PdV$$

Donde 1 y 2 son los estados, inicial y final del sistema, respectivamente.

Trabajo P-V irreversible: el trabajo w en un cambio de volumen mecánicamente irreversible no puede a veces ser calculado mediante la termodinámica.

(2.2) Calor

El calor es una interacción entre un sistema y sus alrededores, a través de aquellas porciones de los límites del sistema en que no hay transferencia de masa y que ocurre como consecuencia de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores. Las unidades de calor son las de trabajo y energía.

Por tradición el calor suministrado a un sistema es positivo y el calor disipado por un sistema a sus alrededores es negativo.

A un proceso en el cual no hay absorción como tampoco emisión de calor, se le denomina proceso adiabático ($\delta q = 0$).

Cuando dos cuerpos con diferentes temperaturas se ponen en contacto a través de una pared que conduce térmicamente, alcanzan el equilibrio térmico a una temperatura intermedia. Sean m_1 y m_2 las masas de los cuerpos y T_1 y T_2 las temperaturas iniciales con $T_2 > T_1$; sea T_f la temperatura de equilibrio. Suponiendo que los dos cuerpos están aislados del resto del universo y que no se produce ningún cambio de fase ni reacción química alguna, se observa experimentalmente que se cumple la siguiente ecuación para todos los valores de T_1 y T_2 :

$$m_2 c_2 (T_2 - T_f) = m_1 c_1 (T_f - T_1) \equiv q$$

Donde c_1 y c_2 son constantes (obtenidas experimentalmente) que dependen de la composición de los cuerpos 1 y 2; c es llamada **capacidad calorífica** y, q es la cantidad de calor que pasa del cuerpo 2 al cuerpo 1.

La ecuación anterior no es exacta pues los experimentos demuestran que el calor específico de una sustancia también es función de la presión y la temperatura.

(2.3) Formulación de la Primera Ley de la Termodinámica

Todo sistema aislado se comporta de forma tal que la energía permanece constante (Ley de Conservación de la Energía). Todos los cuerpos poseen una **energía interna** E , además de sus energías cinética macroscópica T y potencial V .

La energía interna es una contribución de una variedad de términos: (a) energías translacional y rotacional del sistema como un todo, (b) electrónica, vibracional, rotacional, términos de acoplamiento (electrónica-vibracional, electrónica-rotacional, vibracional-rotacional) y (c) energía relativista de la masa en reposo, de los electrones y el núcleo, y energía potencial de interacción entre las moléculas. LO anterior en ausencia de campos externos.

La energía total de un cuerpo es, por lo tanto, $E = T + V + U$, donde T y V son la energía macroscópica cinética y potencial, y U la energía interna. Como la termodinámica es una ciencia macroscópica, su desarrollo no requiere conocer la naturaleza de la energía interna, sino que todo lo que se necesita son formas de encontrar esa energía interna.

En la mayor parte de las aplicaciones que se trata, el sistema está en reposo y en ausencia de campos externos, entonces T y V son nulos o despreciables.

La **primera ley de la termodinámica**, afirma que existe una función de estado extensiva E (llamada **energía total** del sistema), tal que para cualquier proceso en un sistema cerrado: $\Delta E = q + w$, donde ΔE es el cambio de energía del sistema en el proceso, q el calor cedido durante el proceso y w es el trabajo realizado sobre el sistema en el curso del proceso. La variación de energía ΔE del sistema,

siempre va acompañada por un cambio de energía del entorno del entorno igual a $-\Delta E$, de forma que la energía total del sistema más el entorno permanece constante (se conserva) para cualquier proceso.

Como se trata en termodinámica a cuerpos sin cambios en T y V , entonces se tiene que: $\Delta E = \Delta U$, por lo que $\Delta U = q + w$.

Para un proceso infinitesimal, la ecuación anterior se transforma en:

$$\partial U = \partial Q + \partial W \rightarrow \partial Q = \partial U + P\partial V$$

Y en el caso de un sistema cerrado (excluye el intercambio de masas).

La energía interna U es una función de estado del sistema. Para cualquier proceso, ΔU depende por ello tan sólo de los estados inicial y final del sistema, y es independiente del camino seguido. Por lo tanto, para un proceso cíclico, es decir, aquel en que los estados inicial y final son los mismos $\Delta U=0$.

Las cantidades q y w no son funciones de estado, por lo que no basta con conocer las condiciones iniciales y finales para saber sus valores, pues dependen del camino recorrido para ir del estado 1 al estado 2. Esto también se puede ver de acuerdo a las definiciones de calor y trabajo. El calor es una transferencia de energía entre el sistema y su entorno debido a una diferencia de temperatura. El trabajo es una transferencia de energía entre el sistema y su entorno debido a una fuerza macroscópica que efectúa un desplazamiento. Es decir, calor y trabajo, son formas de transferencia de energía más que formas de energía.

(2.4) Entalpía

Es la absorción de calor por el proceso interno, por la interacción del volumen, tensión y presión. Su variación solo depende de sus estados inicial y final.

Se puede definir la entalpía H como:

$$H = U + PV$$

Como U , P y V son funciones de estado, H también lo será. Tiene unidades de energía.

Para un sistema cerrado a presión constante y adiabático, se tiene que H es constante, dado que es común encontrarse con sistemas cerrados a presión constante y adiabático es que H se define como $U + PV$ y no de otra forma.

Para una variación infinitesimal: $\partial H = \partial U + P\partial V + V\partial P$

A presión constante: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_p$

A volumen constante: $\Delta U = q_v$

La comparación de estas dos últimas relaciones muestra que, a presión constante, H desempeña un papel análogo al de U en uno a volumen constante.

(2.5) Capacidades caloríficas

La **capacidad calorífica** C_{pr} de un sistema cerrado en un proceso infinitesimal pr se define como:

$$C_{PR} = \frac{\partial q_{PR}}{\partial T}$$

donde dq_{pr} y dT son el calor transferido al sistema y la variación de temperatura en el proceso. El subíndice “pr” indica que la capacidad calorífica depende de la naturaleza del proceso.

Así, la **capacidad calorífica a presión constante** C_p se define como:

$$C_p = \frac{\partial q_p}{\partial T}$$

Análogamente, la **capacidad calorífica a volumen constante** C_v , se define como:

$$C_v = \frac{\partial q_v}{\partial T}$$

donde dq_v y dT son el calor añadido al sistema y la variación de la temperatura en un proceso infinitesimal a volumen constante. Esto es válido sólo para procesos reversibles.

Anteriormente se había visto que para un proceso a presión constante $dq_p = dH$ y que para un proceso a volumen constante $dq_v = dU$, entonces las relaciones para las capacidades caloríficas a presión constante y volumen constante pueden escribirse como:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ y } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Se puede demostrar que C_p y C_v son mayores que cero.

¿son C_p y C_v iguales?. Veamos la relación que existe entre sus diferencias.

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right]_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

La energía interna puede tomarse como una función de P y T, es decir, $U=U(P,T)$.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

si la presión es constante y derivando con respecto a T, se obtiene que:

$$\frac{dU_P}{dT_P} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V_P}{\partial T_P}$$

por lo tanto: $\left(\frac{dU}{dT}\right)_P = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$

reemplazando esta última relación en la que habíamos obtenido para C_p-C_v :

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{dU}{dV}\right)_T + P\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

(2.6) Gases ideales y primera ley

Anteriormente se vio que un gas ideal cumplía la relación $PV=nRT$. entonces usando esto se verán las relaciones que se cumplen para un gas ideal, más adelante (con la segunda ley de la termodinámica) se verá que los gases ideales

también cumplen que: $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = 0$

Por lo tanto, U sería sólo una función de T, es decir, $U=U(T)$, y entonces:

$$dU = C_v dT$$

donde $C_v = C_v(T)$

Como $C_p=dH/dT$, entonces $C_p = C_p(T)$.

También se obtiene: $C_p - C_v = P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = nR$

Ahora si se ve la primera ley, se obtiene que:

$$dU = C_v dT = dq - PdV$$

(2.7) Calor latente

Bajo ciertas condiciones una sustancia puede ser provista de calor sin un cambio de temperatura. En este caso el incremento de la energía interna está asociada con un cambio en la configuración molecular, provocando un cambio de fase.

El calor latente de un cambio de fase (ej. Vaporización) es definido como la energía necesaria para que 1 Kg. de sustancia cambie de fase (ej. de líquido a vapor). El calor latente de la sustancia puede variar con la temperatura.

Para el agua a presión atmosférica normal y 0°C, el calor latente, L, de fusión es $3,34 \times 10^5$ J/Kg.

Por lo tanto, el calor producido por una sustancia que cambia de fase a temperatura constante es: $q = L\Delta m$, donde L es el calor latente y Δm es la cantidad de masa que cambia de estado.

III) SEGUNDA Y TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

(3.1) SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Las primeras máquinas térmicas construidas, fueron dispositivos muy ineficientes. Solo una pequeña fracción del calor absorbido de la fuente de la alta temperatura se podía convertir en trabajo útil. Aún al progresar los diseños de la ingeniería, una fracción apreciable del calor absorbido se sigue descargando en el escape de una máquina a baja temperatura, sin que pueda convertirse en energía mecánica.

De acuerdo a lo señalado en el párrafo anterior, es una esperanza el ser capaz de diseñar una máquina que pueda tomar calor de un depósito abundante, como el océano y convertirlo íntegramente en un trabajo útil. Entonces no sería necesario contar con una fuente de calor a una temperatura más alta que el medio ambiente quemando combustibles. De la misma manera, podría esperarse, que se diseñara un refrigerador que simplemente transporte calor, desde un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que tenga que gastarse trabajo exterior. Ninguna de estas aspiraciones ambiciosas, violan la primera ley de la termodinámica. La máquina térmica sólo podría convertir energía calorífica completamente en energía mecánica, conservándose la energía total del proceso. En el refrigerador simplemente se transmitiría la energía calorífica de un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que se perdiera la energía en el proceso. Nunca se ha logrado ninguna de estas aspiraciones y hay razones para que se crea que nunca se alcanzarán.

La segunda ley de la termodinámica, que es una generalización de la experiencia, es una exposición cuyos artificios de aplicación no existen. Se tienen muchos enunciados de la segunda ley, cada uno de los cuales destaca un aspecto de esta disciplina, pero se puede demostrar que son equivalentes entre sí.

Clausius la enunció como sigue: No es posible para una máquina cíclica llevar continuamente calor de un cuerpo a otro que esté a temperatura más alta, sin que al mismo tiempo se produzca otro efecto (de compensación). Este enunciado desecha la posibilidad de nuestro ambicioso refrigerador, ya que éste implica que para transmitir calor continuamente de un objeto frío a un objeto caliente, es necesario proporcionar

trabajo de un agente exterior. Como ya se dijo, cuando dos cuerpos se encuentran en contacto fluye calor del cuerpo caliente al cuerpo frío. En este caso, la segunda ley elimina la posibilidad de que la energía fluya del cuerpo frío al cuerpo caliente y así determina la dirección de la transmisión del calor. La dirección se puede invertir solamente por medio de gasto de un trabajo.

Kelvin (con Planck) enunció la segunda ley con palabras equivalentes a las siguientes: es completamente imposible realizar una transformación cuyo único resultado final sea el de cambiar en trabajo el calor extraído de una fuente que se encuentre a la misma temperatura. Este enunciado elimina nuestras ambiciones de la máquina térmica, ya que implica que no podemos producir trabajo mecánico sacando calor de un solo depósito, sin devolver ninguna cantidad de calor a un depósito que esté a una temperatura más baja. Explica porque un navío no puede realizar trabajo y moverse a expensas de la energía que existe en el mar por donde navega. Por esta misma razón, se comprende que todas las máquinas térmicas deben poseer siempre un generador de calor caliente y un receptor frío. Una máquina a vapor, por ejemplo, no podría producir trabajo sino fuese porque el vapor está a presión temperatura elevadas comparado con el medio que la rodea.

Para demostrar que los dos enunciados son equivalentes, se necesita demostrar que, si cualquiera de los enunciados es falso, el otro también debe serlo. Supóngase que es falso el enunciado de Clausius, de tal manera que se pudieran tener un refrigerador que opere sin que se consuma el trabajo. Se puede usar una máquina ordinaria para extraer calor de un cuerpo caliente, con el objeto de hacer trabajo y devolver parte del calor a un cuerpo frío.

Pero conectando nuestro refrigerador "perfecto" al sistema, este calor se regresaría al cuerpo caliente, sin gasto de trabajo, quedando así utilizable de nuevo para su uso en una máquina térmica. De aquí que la combinación de una máquina ordinaria y el refrigerador "perfecto" forma una máquina térmica que infringe el enunciado de Kelvin-Planck. O se puede invertir el argumento. Si el enunciado Kelvin-Planck fuera incorrecto, se podría tener una máquina térmica que sencillamente tome calor de una fuente y lo convierta por completo en trabajo. Conectando esta máquina térmica "perfecta" a un refrigerador ordinario, se puede extraer calor de un cuerpo ordinario, se puede extraer calor de un cuerpo caliente, convertirlo completamente en trabajo, usar este trabajo para mover un refrigerador ordinario, extraer calor de un

cuerpo frío, y entregarlo con el trabajo convertido en calor por el refrigerador, al cuerpo caliente. El resultado neto es una transmisión de calor desde un cuerpo frío, a un cuerpo caliente, sin gastar trabajo, lo infringe el enunciado de Clausius.

La segunda ley dice que muchos procesos son irreversibles. Por ejemplo, el enunciado de Clausius específicamente elimina una inversión simple del proceso de transmisión de calor de un cuerpo caliente, a un cuerpo frío. Algunos procesos, no sólo no pueden regresarse por sí mismos, sino que tampoco ninguna combinación de procesos puede anular el efecto de un proceso irreversible, sin provocar otro cambio correspondiente en otra parte.

(3.2) Entropía.

Otra formulación posible de la segunda ley de la termodinámica establece que existe una magnitud, la *entropía*, que tiende hacia un valor máximo. Mediante el uso de la entropía se puede hablar de procesos reversibles e irreversibles. Un proceso reversible es aquel en que se puede hacer que el sistema vuelva a su estado original sin variación neta del sistema ni del medio externo. Por ejemplo, en ausencia de roce, la expansión adiabática de un gas es reversible, porque una compresión adiabática puede llevar al gas a su estado original. Sin embargo, ningún proceso natural puede ser considerado totalmente reversible.

Si se añade a un sistema una pequeña cantidad de calor ΔQ a una temperatura T durante un proceso *reversible*, el cambio de entropía del sistema está dado por:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Donde T esta se mide en unidades de la escala Kelvin.

Si ΔQ no es pequeña, debe calcularse ΔS por tramos, utilizando diferencias ΔQ tan pequeñas que durante ese pequeño intercambio de calor la temperatura pueda suponerse constante, y luego sumando cada contribución ΔQ . ΔQ es negativo cuando calor sale del sistema, por lo cual también lo es el cambio de entropía, dado que las temperaturas Kelvin son siempre positivas.

La expresión anterior, de acuerdo a lo dicho en el párrafo anterior también se puede escribir de manera diferencial, para procesos en que la temperatura no es constante, de la siguiente forma:

$$\Delta S = \int \frac{\partial Q}{T}$$

La segunda ley se puede establecerse entonces en la siguiente forma: La entropía total del sistema más el medio exterior nunca puede disminuir. Así

$$\Delta S_{TOTAL} \geq 0$$

El cambio total de entropía es positivo para los procesos irreversibles, y cero para los procesos reversibles.

Entonces, si se aplica la segunda ley de la termodinámica a una máquina térmica reversible se halla que el rendimiento de la máquina para convertir calor en trabajo es siempre menor que 100%. Esto se debe a que las máquinas térmicas reales siempre tienen algún tipo de roce o de turbulencia, y son, por lo tanto, irreversibles. Esta propiedad se denomina teorema de Carnot, como se había visto en la introducción.

El teorema de Carnot implica que la conversión de energía térmica es diferente a otras conversiones de energía, en el sentido que hay una limitación en la eficiencia de la transformación de la conversión. En cambio, uno puede suponer en muchos casos una transformación total de energía cinética en potencial gravitatoria (caso de un péndulo subiendo, por ejemplo). Del mismo modo, no hay un límite teórico para la eficiencia de la conversión de energía eléctrica en mecánica (motor eléctrico).

Para cuantificar la eficiencia de una máquina térmica se define su rendimiento como el trabajo realizado por ella dividido por el calor que absorbe, para el caso especial de una máquina que realiza un *ciclo de Carnot*. En este ciclo se deja expandir isotérmicamente a un gas ideal desde ciertas condiciones de presión y volumen, absorbiendo durante esta parte del proceso calor Q_2 desde una fuente térmica a temperatura T_2 . Luego se deja expandir el gas adiabáticamente hasta una temperatura T_1 . Manteniendo esta temperatura se comprime isotérmicamente el gas, por lo que el gas entrega una cantidad Q_1 de calor a una fuente térmica de temperatura T_1 (más baja que T_2). Finalmente se hace volver al gas a sus condiciones de presión y volumen iniciales mediante una compresión adiabática, sin intercambio de calor. Esto es más fácil de observar en un diagrama PV como el de la figura 5:

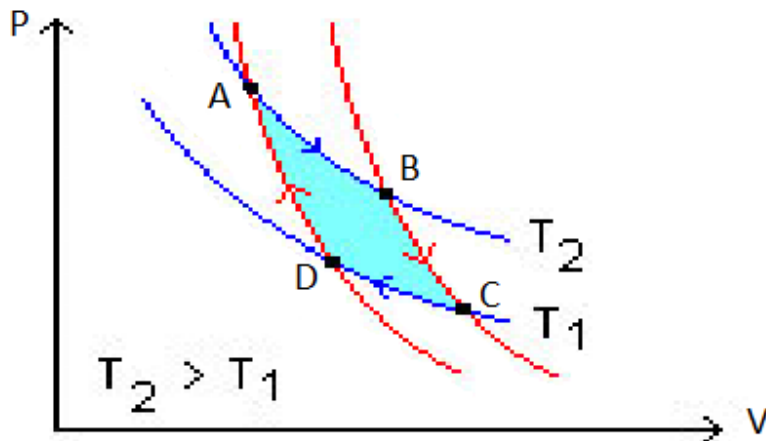


Figura 5: Ciclo de Carnot.

Usando la primera ley de la termodinámica se tiene que, dado que el sistema vuelve a su estado inicial, y es un gas ideal, no sufre cambios de energía interna, por lo que $W=Q_2 - Q_1$. Como el ciclo de Carnot es reversible, el cambio total de entropía debe ser nulo. Para la fuente térmica a temperatura T_2 , el cambio de entropía es $\Delta S_2 = -Q_2/T_2$. El cambio de entropía para la fuente a temperatura menor es $\Delta S_1 = -Q_1/T_1$. Dado que el cambio neto de entropía es cero.

$$\Delta S_{TOTAL} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

Por lo tanto, se tiene que

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

El **rendimiento** η se define como el trabajo realizado dividido por el calor absorbido. Dado que $W = Q_2 - Q_1$ se llega a:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Esta razón es llamada **rendimiento de la máquina de Carnot**. Dada la segunda ley de la termodinámica el rendimiento es siempre menor que uno (o que 100%, si se expresa en porcentaje).

A lo anterior se debe agregar lo demostrado también por Carnot, en el sentido que ninguna máquina térmica que opere cíclicamente entre dos fuentes térmicas dadas puede tener un rendimiento mayor que el obtenido por el ciclo de Carnot.

Las máquinas reales siempre tienen pérdidas por rozamiento, y por lo tanto, su rendimiento es aún más bajo que el de una máquina de Carnot operando a las mismas temperaturas. Es claro que conviene hacer T_2/T_1 lo más alto posible, a fin de conseguir el máximo rendimiento. Esta es una importante consideración en el diseño de automóviles, motores, centrales eléctricas, etc.

(3.3) Variación de entropía en los procesos irreversibles

Proceso irreversible es el que se produce cuando en el sistema no existe compensación de sus variables de estado. La transferencia directa de calor desde una temperatura elevada a otra baja y la expansión de un gas contra el vacío, son ejemplos de procesos irreversibles. Todos los procesos naturales, en mayor o menor grado son irreversibles.

Los procesos irreversibles son aquellos que tienen una tendencia natural a producirse, es decir, aquellos que se realizan espontáneamente.

En todos los procesos irreversibles, o espontáneos, la entropía del sistema y sus anejos aumenta. Dicho de otra forma, en todos los procesos irreversibles en sistemas aislados se produce un aumento de entropía.

Como resultado de lo anterior, puede destacarse ya la gran importancia que tiene la entropía, que, junto con la energía, son importantes en la máxima de Clausius: “La energía del Universo es constante; la entropía del Universo tiende siempre hacia un máximo”.

Supóngase que se desea conocer la posibilidad de que ocurra cierta reacción química que partiendo de un estado a puede alcanzar un estado b. Si se puede calcular la variación de entropía para el sistema y sus anejos, que intervienen en el fenómeno,

$$\Delta S_{Total} = (S_b - S_a)_{total}$$

donde los subíndices indican, respectivamente, sistema y anejos.

- Si ΔS_{TOTAL} es positiva, la reacción tenderá a producirse espontáneamente desde el estado a al estado b.
- Si ΔS_{TOTAL} es cero, el sistema está en equilibrio y no puede ocurrir proceso espontáneo.
- Si ΔS_{TOTAL} es negativa, la reacción tenderá a desplazarse espontáneamente en sentido inverso, esto es, desde b hacia a.

(3.4) La entropía, el desorden y el grado de organización.

Se tiene una caja con tres divisiones; dentro de la caja y en cada división se encuentran tres tipos diferentes de canicas: azules, amarillas y rojas, respectivamente. Las divisiones son movibles así que me decido a quitar la primera de ellas, la que separa a las canicas azules de las amarillas. Lo que se está haciendo dentro del punto de vista de la entropía es quitar un grado o índice de restricción a mi sistema; antes de quitar la primera división, las canicas se encontraban separadas y ordenadas en colores: en la primera división las azules, en la segunda las amarillas y en la tercera las rojas, estaban restringidas a un cierto orden.

Al quitar la segunda división, se está quitando también otro grado de restricción. Las canicas se han mezclados unas con otras de tal manera que ahora no las puedo tener ordenadas pues las barreras que les restringían han sido quitadas.

La entropía de este sistema ha aumentado al ir quitando las restricciones pues inicialmente había un orden establecido y al final del proceso (el proceso es en este caso el quitar las divisiones de la caja) no existe orden alguno dentro de la caja.

La entropía es en este caso una medida del orden (o desorden) de un sistema o de la falta de grados de restricción; la manera de utilizarla es medirla en nuestro sistema inicial, es decir, antes de remover alguna restricción, y volverla a medir al final del proceso que sufrió el sistema.

Es importante señalar que la entropía no está definida como una cantidad absoluta S (símbolo de la entropía), sino lo que se puede medir es la diferencia entre la entropía inicial de un sistema S_i y la entropía final del mismo S_f . No tiene sentido hablar de entropía sino en términos de un cambio en las condiciones de un sistema.

(3.5) Tercera ley de la termodinámica

Este principio, al igual que los dos anteriores, es fruto de la experiencia adquirida al observar el mundo físico. Todos los intentos realizados para obtener temperaturas más y más bajas conducen a establecer como principio general que **el cero absoluto de temperatura es inaccesible.**

El trabajo a bajas temperaturas o criogénico demuestra que se han alcanzado temperaturas muy próximas al cero absoluto, incluso temperaturas del orden de 10^{-7} grados sobre el cero absoluto. Pero el cero absoluto no ha podido ser alcanzado.

La generalización de la idea de que el cero absoluto es inaccesible, obliga a formular la conclusión de que la entropía de todas las sustancias perfectamente cristalizadas debe ser la misma en el cero absoluto, dicho de otra forma, “Si la entropía de cada elemento en uno de sus estados cristalizados se considera cero a la temperatura del cero absoluto, las diferentes sustancias deberían tener una entropía finita positiva; pero a la temperatura del cero absoluto, la entropía puede llegar a ser cero y eso es lo que ocurre en el caso de las sustancias perfectamente cristalizadas”

(3.6) Función energía libre

En la mayor parte de los procesos químicos, ni la entropía ni la energía permanecen constante. Es, por lo tanto, necesario encontrar algún camino para determinar cómo los factores energéticos y entrópicos actúan conjuntamente para llevar un sistema al estado de equilibrio. Para esto se introduce una nueva función termodinámica.

La nueva función llamada energía libre de Gibbs, se representa por G y se define como: $G \equiv H - TS$,

como H , T y S son propiedades del sistema, también lo es G ; usando la definición de H , G queda definido como: $G = E + PV - TS$

y para una variación general de G resultará entonces:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

a Presión y Temperatura constantes, y reversible, se obtiene que:

$$dG = dE + PdV - dq = -dw_{\max} + PdV$$

el trabajo es máximo porque se está operando con un proceso equilibrado y de esta forma el trabajo tiene que ser máximo., PdV corresponde al “trabajo gastado” para vencer la presión constante a que está sometido el sistema, entonces se puede dG escribir como:

$$-dG = dw_{UTIL}$$

El resultado obtenido indica que la disminución de energía libre durante el proceso es igual al trabajo neto o útil que en principio se puede obtener del sistema. Esta propiedad de la variación de energía libre es muy significativa, pues es una medida de la espontaneidad o afinidad del proceso. Así se llega al siguiente resultado: **“El descenso de energía libre a presión constante es la tendencia de un fenómeno a producirse en forma espontánea”**.

Si un sistema experimenta una transformación que va acompañada de un valor grande de $-\Delta G$, la reacción se desarrolla en forma espontánea. Si no existe un nuevo estado que pueda ser alcanzado con una disminución de energía libre, no hay proceso espontáneo, y el sistema está en estado de equilibrio. Si para un proceso determinado, los cálculos conducen a que ha de ir acompañado de un aumento de energía libre de Gibbs, el proceso no se desarrolla espontáneamente en la dirección considerada.

La función G es sólo aplicable a procesos que ocurren a presión constante, y existe otra función más adecuada para los procesos a volumen constante. Esta función, se conoce como energía libre de Helmholtz, se designa por A , y se define como:

$$A = E - TS$$

Mediante un desarrollo análogo al anterior para G , se demuestra que, en los procesos a volumen constante, la disminución de A corresponde a la fuerza directora de la reacción.

(3.7) El potencial químico

La energía libre de Gibbs de una disolución, es función de la temperatura, presión y número de moles de cada uno de los reactivos presentes. Entonces,

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots} dn_1 + \left(\frac{\delta G}{\delta n_2} \right)_{T, P, n_1, \dots} dn_2 + \dots$$

donde n_1, n_2, \dots son los números de moles de los diferentes reactivos.

De lo visto anteriormente:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

y de la primera ley para procesos reversibles, se llega a:

$$dG = VdP - SdT$$

por lo tanto: $\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{T,n_1,n_2,\dots} = V$ y $\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,n_1,n_2,\dots} = -S$

$$dG = VdP - SdT + \left(\frac{\delta G}{\delta n_1}\right)_{T,P,n_2,\dots} dn_1 + \left(\frac{\delta G}{\delta n_2}\right)_{T,P,n_1,\dots} dn_2 + \dots$$

Se define como potencial químico μ aquellos elementos que representan las energías libres molares parciales, es decir, $\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)}$

Así la expresión de la diferencial total de G, toma la forma:

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

(3.8) Noción de complexión y configuración de un sistema

Se denomina **complexión** de un sistema a su descripción microscópica completa, es decir, la descripción del estado energético de cada partícula que compone el sistema. Se denomina **configuración** o **partición** a la distribución de las partículas del sistema en los estados de energía accesibles, es decir, el número de partículas que ocupan cada nivel de energía permitido. La configuración constituye el estado del sistema, puesto que la complexión es inobservable cuando las partículas son idénticas e indistinguibles. Por lo tanto, para una configuración dada existen ω complexiones, o disposiciones de las partículas, posibles del sistema. Para un sistema de N partículas y m niveles de energía accesibles, el número total de complexiones posibles es m^N .

Para una configuración dada de N partículas distinguibles (n_1, n_2, \dots, n_m) , es decir, el número de partículas, n_i , en cada nivel de energía i, el número de complexiones posibles viene dado por

$$\omega = N! \prod_{i=1}^m \frac{1}{n_i}$$

y si (p_1, p_2, \dots, p_m) son las probabilidades de cada nivel de energía, entonces la probabilidad de la configuración viene dada por la ley de distribución multinomial.

$$p(\omega) = N! \prod_{i=1}^m \frac{p_i^{n_i}}{n_i}$$

En el caso de que las N partículas sean idénticas (indistinguibles) el número de complejiones para una configuración (n_1, n_2, \dots, n_m) viene dada por:

$$\omega = \prod_{i=1}^m \frac{1}{n_i!}$$

y la probabilidad de la configuración por:

$$p(\omega) = \prod_{i=1}^m \frac{p_i^{n_i}}{n_i!}$$

(3.9) Interpretación estadística de la entropía de un sistema

Fue Boltzman (1872) quien introdujo la definición de entropía de un sistema como la medida de su nivel de desorden. La evaluación del grado de desorden de las partículas de un sistema puede hacerse referido a distintas variables, como, por ejemplo, respecto a los niveles de energía, respecto a la posición del espacio, respecto al impulso, etc. Sea $f(\vec{v}, t)$, la función de distribución de las partículas del sistema en el espacio de fases (representado por la variable n -dimensional \vec{v}). Se define la función H_B como:

$$H_B(t) = - \int d\vec{v} f \ln f$$

Entonces, se define la magnitud S , llamada **entropía**, por $S = k H_B$, donde k es la constante de Boltzmann.

Cuando el sistema se halla en equilibrio termodinámico, H_B adquiere su valor máximo y vale $\ln(\omega)$, donde ω es el número de complejiones accesibles al sistema. En consecuencia, la entropía vale:

$$S = k \ln \omega$$

Así, la significación física de la entropía, S , del estado de un sistema es la medida de la degeneración de este estado, es decir, del número de complejiones diferentes a escala microscópica correspondientes a este estado a escala macroscópica y por lo tanto, del desorden del estado del sistema. La entropía tiene dimensiones de [energía/temperatura], es decir, las mismas que k .

Todo sistema, en un estado dado, no cesa de cambiar, a escala microscópica, de una a otras complejiones correspondientes a su estado, y este conjunto de complejiones es el que permite definir el estado del sistema. Por lo tanto, es necesario un intervalo de tiempo dt , no infinitamente pequeño para poder determinar el estado del sistema, es decir, las complejiones a las que puede acceder. En consecuencia, no es posible hablar del valor instantáneo de la entropía, puesto que, por su propia naturaleza, requiere de un intervalo de tiempo para determinarla.

(3.10) Termodinámica formal

La teoría termodinámica puede exponerse de diversas formas, dependiendo de los objetivos perseguidos en la exposición. Cuanto más formal sea su exposición, más alejada será el nivel de aproximación física intuitiva, pero mayor será la elucidación de su estructura abstracta formal, que permite su extensión a otros campos del conocimiento y de la experiencia. La exposición formal que damos aquí ha sido obtenida de Callen (1985).

(3.10.1) Postulados de la termodinámica

Postulado I: Existen estados particulares de sistemas simples (llamados **estados de equilibrio**) que, macroscópicamente, se caracterizan completamente por (sus parámetros extensivos) la energía interna U , el volumen V , y los números de mol N_1 , N_2 , ..., N_r de sus componentes químicos.

En la medida en que ampliamos la generalidad de los sistemas a considerar, permitiendo propiedades mecánicas y eléctricas más complicadas, el número de parámetros requeridos para caracterizar un estado de equilibrio se incrementa para

incluir, por ejemplo, el momento dipolar eléctrico, etc. Estas nuevas variables juegan un papel en el formalismo completamente análogo al del volumen V para un sistema simple.

Postulado II: Existe una función (llamada **entropía** S) de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la siguiente propiedad: Los valores de los parámetros extensivos en ausencia de limitaciones internas son aquellos que maximizan la entropía sobre los múltiples estados de equilibrio.

La relación que da la entropía como una función de los parámetros extensivos se conoce como una relación fundamental. Se sigue de ello que, si se conoce la relación fundamental de un sistema particular, toda la información termodinámica del sistema puede derivarse de ella.

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

Postulado III: La entropía de un sistema compuesto es aditiva sobre los subsistemas constituyentes. La entropía es una función continua, diferenciable y mono tónicamente creciente de la energía.

Varias consecuencias matemáticas se siguen inmediatamente. La propiedad de aditividad establece que la entropía de un sistema compuesto S es la suma de las entropías $S^{(a)}$ de los subsistemas constitutivos:

$$S = \sum_a S^{(a)}$$

La entropía de cada subsistema es una función de los parámetros extensivos del subsistema

$$S^{(a)} = S^{(a)}(U^{(a)}, V^{(a)}, N_1^{(a)}, \dots, N_r^{(a)})$$

La propiedad de la aditividad aplicada a los subsistemas separados espacialmente requiere la siguiente propiedad: la entropía de un sistema simple es una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos. Es decir, si multiplicamos por una constante I todos los parámetros extensivos de un sistema, la entropía queda multiplicada por la misma constante

$$S(IU, IV, IN_1, \dots, IN_r) = IS(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

La monotonía postulada implica que la derivada parcial $(dS/dU)_{V, N_1, \dots, N_r}$ es una cantidad positiva,

$$(dS/dU)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0$$

La continuidad, diferenciabilidad y monotonía implican que la función de la entropía puede invertirse con respecto a la energía y que la energía es una función single-valued, continua, y diferenciable de S, V, N_1, \dots, N_r . La función

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

puede resolverse unívocamente para U en la forma

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Estas dos ecuaciones son formas alternativas de la relación fundamental, y cada una contiene toda la información termodinámica del sistema.

Esto es, en un caso la entropía es un miembro del conjunto de parámetros independientes, y en el segundo caso lo es la energía. En la ejecución de manipulaciones formales en termodinámica es extremadamente importante tomar un compromiso definido por uno u otra elección y mantenerse rigurosamente en dicha elección. Una gran confusión resulta de la vacilación entre estas dos alternativas dentro de un problema simple.

Si la entropía es considerada dependiente y la energía independiente, como en $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$, nos referiremos al análisis en la **representación de la entropía**. Si la energía es dependiente y la entropía independiente, como en $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$, nos referiremos al análisis en la **representación de la energía**.

El desarrollo formal de la termodinámica puede llevarse a cabo tanto en la representación de la entropía como en la representación de la energía, pero para la solución de un problema particular, tanto una como otra representación pueden mostrarse la más conveniente.

Postulado IV: La entropía de cualquier sistema es cero en el estado en que

$$(dU/dS)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0$$

(es decir, cuando la temperatura es cero, como se observa más adelante)

Este postulado implica que S (al igual que V y N , pero al contrario que U) tiene un único cero definido.

Este postulado es una extensión, debida a Planck, del llamado postulado de Nernst o tercera ley de la termodinámica. Históricamente, fue el último de los postulados desarrollados, siendo inconsistente con la mecánica estadística clásica, requiriendo el establecimiento anterior de la estadística cuántica para que éste pudiera ser adecuadamente apreciado. La mayor parte de la termodinámica no requiere este postulado.

(3.10.2) Parámetros intensivos

En virtud de nuestro interés en los procesos, y en los cambios de los parámetros extensivos asociados, estaremos dedicados prioritariamente a la forma diferencial de la ecuación fundamental. Escribiendo la ecuación fundamental en la forma

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

calculamos la primera derivada:

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\delta U}{\delta N_j} \right)_{S, V, N_i (i \neq j)} dN_j$$

Es conveniente introducir símbolos especiales para las distintas derivadas parciales que aparecen en la ecuación anterior. Se llaman **parámetros intensivos**, y se denotan convencionalmente con la siguiente notación:

$$T = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r}$$

$$P = - \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r}$$

$$m_j = \left(\frac{\delta U}{\delta N_j} \right)_{S, V, N_i (i \neq j)}$$

Con esta notación, la primera derivada de U queda:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r m_j dN_j .$$

El término $-PdV$ se identifica como el trabajo {mecánico} cuasi-estático dW_M ,
 $dW_M = -P dV$

y el término TdS como el flujo cuasi-estático de calor dQ ,

$$dQ = T dS$$

Un flujo cuasi-estático de calor hacia el sistema se asocia con un incremento de la entropía del sistema.

Los términos restantes representan un incremento de energía interna asociado con la adición de materia al sistema. Podemos llamar a $S_j m_j dN_j$ el trabajo químico cuasi-estático.

$$\delta W_q \equiv \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

Por consiguiente

$$dU = dQ + dW_M + dW_q$$

Referencias Generales:

- 1.-) David Lide et all, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Cap 6, página 43, (2005)
- 2.-) Física Clásica y Moderna. W.Edward Gettys., Frederick.J. Keller, Malcom.J.Skove McGraw-Hill, 1991.
- 3.-) Fundamento de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. William. F.Smith Mc Graw ,1998.
- 4.-) FísicoQuímica. Gilbert.W.Castellan Addison-Wesley Publishing Company, INC. 1971
- 5.-) Física Cuántica I y II. Carlos Sánchez del Rio. Eudema. S.A. Universidad. Manuales. 1991
- 6.) "Físico Química", Ira Levine, Mc Graw Hill, tercera Edición, 1991.
- 7.) "Termodinámica", Y. Cengel &M. Boles, Mc. Graw Hill, Séptima Edición, 2012.
- 8.) "Calor y Termodinámica", Mark W. Zemansky, Segunda Edición, Editorial Aguilar, 1964.