



NOTAS PARA UN CURSO DE TERMODINÁMICA

Dr. Auster Valderrama Cano

$$dS = \sum_{\alpha=1}^{\text{II}} \left[T_{\alpha}^{-1} dU_{\alpha} + T_{\alpha}^{-1} p_{\alpha} dV_{\alpha} - \sum_{i=1}^k T_{\alpha}^{-1} \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha} - \sum_{i=1}^k T_{\alpha}^{-1} \mu_{i,\alpha} d\epsilon_{i,\alpha} \right]$$

$$M = M_0 + C \frac{H}{T}$$

$$\beta = \frac{R}{V \left(\rho - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)}$$

$$T = T_0 + \frac{pV}{nR} + \frac{ap^2}{2nR}$$

$$dU = c_v dT + \left[\frac{c_p - c_v}{V\beta} - p \right] dV$$

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \text{ y } C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$dH = c_p dT + V(1 - T\beta) d\rho$$





El Doctor Auster Valderrama Cano nació en la ciudad de Puebla, el 27 de abril de 1942, y falleció en la Ciudad de México el 12 de abril de 2007. Estudió Ingeniería Química en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y el doctorado en la Universidad de Maryland, Estados Unidos. Poco después, se incorporó como profesor de tiempo completo en la Facultad de Química (FQ) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), donde ejerció su labor docente hasta su jubilación. Impartió numerosos cursos de Fisicoquímica para las carreras de la FQ, en los programas de posgrado en Fisicoquímica, en Química Inorgánica y en Ciencias Biomédicas, entre diversos programas de la Universidad Nacional y otras instituciones de educación superior del país. Su gran amor por la docencia se veía reflejado en sus magníficas clases, así como en la preparación que dejó en los numerosos estudiantes, a quienes inculcó la belleza de la Termodinámica de equilibrio, la Termodinámica irreversible, la Mecánica estadística, los Fenómenos de superficies, la Cinética química, entre otras. Sea este texto, escrito por él mismo, un homenaje póstumo a un maestro excelso en la plenitud de la palabra.



**NOTAS PARA UN CURSO
DE TERMODINÁMICA**

DR. AUSTER VALDERRAMA CANO



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**



NOTAS PARA UN CURSO DE TERMODINÁMICA

DR. AUSTER VALDERRAMA CANO

**Dr. Milton Medeiros de Oliveira
Dra. María Eugenia Costas Basin**

**Editores
2024**

Primera Edición: 2024

Fecha de edición: 15 de enero de 2024

D.R. © 2024 UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, C.P.04510, Ciudad de México.

ISBN : en trámite

Tamaño: 4.5 Mb

Tipo de impresión: PDF

Tiraje: 1 (web)

Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales

Publicación autorizada por el Comité Editorial de la Facultad de Química.

PRÓLOGO

El Doctor Auster Valderrama Cano (27 de abril de 1942-12 de abril de 2007) fue un maestro fuera de serie. Estudió la carrera de Ingeniería Química en la Universidad Autónoma de Puebla y realizó sus estudios de Doctorado en la Universidad de Maryland, Estados Unidos. Fue profesor de la Facultad de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México, durante 33 años, en los que impartió un sinnúmero de cursos a nivel licenciatura y posgrado en el área de Fisicoquímica, en diversas dependencias en la UNAM.

Los que en aquella época cursamos asignaturas con el Dr. Valderrama lo recordamos como un apasionado de la docencia en clases. Todo desaparecía de su alrededor cuando tomaba el gis y el pizarrón por asalto. Entraba al salón con una taza de café y una hoja de papel que apenas tenía un par de renglones escritos, se aclaraba la garganta, y comenzaba el concierto de Termodinámica o Mecánica Estadística, o Termodinámica Irreversible. La claridad de su exposición era impresionante.

El Dr. Valderrama educó en la Termodinámica a varias generaciones y, estas notas, escritas por él (un poco a regañadientes porque lo suyo era el pizarrón, no el lápiz, ni las publicaciones, ni la fama) son un pequeño reflejo de sus enseñanzas de Termodinámica Clásica. Nuestro deseo es que estas notas sirvan a profesores y estudiantes que estudien la Termodinámica y que puedan apreciar la forma en que el Dr. Valderrama entendía las clases de esta área de la Fisicoquímica.

Las notas están organizadas según la forma tradicional de presentar a la Termodinámica. La primera parte contiene definiciones, la Ley Cero, funciones de respuesta y numerosos ejemplos que permiten determinar las relaciones entre las variables del sistema (ecuaciones de estado), para un número elevado de sistemas variados. A continuación, se presenta la Primera Ley, donde también se muestran varios ejemplos de la función trabajo y se establecen las ecuaciones para determinar los cambios en la energía interna del sistema. Posteriormente, se introduce la función entalpía y se aplica al caso de la Termoquímica, y se estudian las propiedades molares parciales. Por último, se presenta la Segunda Ley y la definición Termodinámica de la entropía, y se estudian diversos ejemplos para la determinación del cambio de entropía de los sistemas. Finalmente, se presenta el problema de la direccionalidad de los procesos y se establece la ecuación fundamental entrópica para un sistema en el que pueden ocurrir reacciones químicas. Es una pena que el Dr. Valderrama no continuó con estas notas para abarcar un tema fundamental, que son los Potenciales Termodinámicos. Lamentamos las referencias a capítulos posteriores que no existen, pero decidimos preservar el texto original.

Agradecemos a la Dra. Alicia Negrón Mendoza su permiso para la publicación de estas notas y al Dr. Jesús Hernández Trujillo por su interés inicial en la edición de las mismas. También agradecemos la colaboración de Claudia Rosas Contreras en la edición parcial en \LaTeX . Un especial agradecimiento a los colegas y estudiantes de Auster, que contribuyeron financieramente para la impresión en papel de la obra: Dr. Rodolfo Acevedo Chávez, Dr. Carlos Amador Bedolla, Dr. Miguel Costas Basin, Dr. Jesús Gracia Fadrique, Dr. José Luis Gázquez Mateos, M.C. Yuri Hueda Tanabe, Dra. Glinda Irazoque Palazuelos, M.C.Q. Jorge Rafael Martínez Peniche, Dr. Emilio Orgaz Baqué, Dr. Alejandro Pisanty Baruch, Dr. Plinio Sosa Fernández y Dr. Alberto Vela Amieva, lo cual fue posible con la ayuda del Patronato de la Facultad de Química para la organización de la campaña de donación.

Vayan entonces estas notas, a muchas luces valiosas, como un homenaje (tardío, pero merecido sumamente) al Dr. Auster Valderrama Cano, profesor inigualable en el área de la Fisicoquímica. Cómo nos hace falta.

Dr. Milton Medeiros de Oliveira
Dra. María Eugenia Costas Basin
Editores
2024

Contenido

| | |
|---|-------|
| 1. Definiciones y observaciones | ... 1 |
| 1.1. Variables Termodinámicas | ... 1 |
| 1.2. Equilibrio Termodinámico | ... 2 |
| 2. Ley Cero de la Termodinámica, Temperatura y Ecuación de Estado | ... 3 |
| 2.1. Ley Cero de la Termodinámica | ... 3 |
| 2.2. Medición operacional de la temperatura | ... 4 |
| 2.3. Ecuación de Estado | ... 5 |
| 2.4. Ejemplos | ... 7 |
| 3. Primera Ley de la Termodinámica – Intercambios energéticos | ...20 |
| 3.1. Primera Ley de la Termodinámica | ...23 |
| 3.2. Diferencial de trabajo en Termodinámica | ...24 |
| 3.2.1. Trabajo de expansión o compresión | ...24 |
| 3.2.2. Trabajo de elongación o contracción de un filamento | ...25 |
| 3.2.3. Trabajo de extensión o contracción de una membrana | ...25 |
| 3.2.4. Trabajo de magnetización de un material magnético | ...26 |
| 3.2.5. Trabajo de polarización de un material dieléctrico | ...27 |
| 3.3. Determinación de la función de la energía interna | ...30 |
| 3.4. Función Entalpía | ...33 |
| 3.5. Termoquímica | ...36 |
| 3.5.1. Condiciones estándar de sustancias puras | ...42 |
| 3.5.2. Dependencia en la temperatura y la presión del calor de reacción | ...42 |
| 3.6. Propiedades parciales molares | ...44 |
| 3.6.1. Relaciones entre propiedades molares parciales | ...45 |
| 4. Segunda Ley de la Termodinámica | ...53 |
| 4.1. Introducción | ...53 |
| 4.2. Función entropía | ...56 |
| 4.3. Entropía de una mezcla de gases ideales | ...64 |
| 4.4. Entropía de una mezcla | ...68 |
| 4.5. Función entropía y direccionalidad | ...69 |
| 4.6. Ecuación fundamental | ...74 |
| 4.7. Ejemplos | ...76 |
| 4.8. Segunda Ley de la Termodinámica | ...79 |

1. Definiciones y Observaciones

Sistema

Porción de la naturaleza que resulta del interés del observador. Por ejemplo, el líquido y vapor contenido en un recipiente; una fibra elástica en tensión, un trozo de sólido con propiedades magnéticas; etc.

Alrededores

El resto de la naturaleza que puede interactuar con el sistema. Por ejemplo, el baño de agua y hielo en que se sumerge al sistema, el aire del laboratorio en que está el sistema, etc.

Clasificación de Sistemas

La experiencia muestra que un sistema y sus alrededores pueden interactuar a través de dos mecanismos: uno mediante la realización de trabajo mecánico, por ejemplo, en la expansión o compresión de un gas, en la deformación de un sólido, en la elongación o contracción de una fibra elástica etc.; y otro que depende universalmente de lo que por el momento llamaremos la naturaleza térmica de la pared o frontera del sistema. Así vemos que un líquido encerrado en una botella “termo” se ve menos afectado por las modificaciones de los alrededores que uno contenido en un recipiente metálico. Extrapolando este tipo de comportamiento de las fronteras de los sistemas los clasificaremos como sigue: desde el punto de vista mecánico, dependiendo que permitan o no realización de trabajo mecánico, como deformables o rígidos, respectivamente; y respecto a la interacción térmica como aislantes o adiabáticos si no la permiten, diatérmicas o conductoras en caso favorable, permeables en caso de que además de permitir este tipo de interacción la frontera permite intercambios de materia entre sistemas y alrededores. Ejemplos de esta última situación son un recipiente de diálisis, una célula viviente, un recipiente de almacenamiento con alimentación y salida, etc. Conforme a la naturaleza térmica de las fronteras los sistemas suelen clasificarse como aislados, cerrados o abiertos según que aquellas sean adiabáticas, diatérmicas o permeables, respectivamente.

1.1. Variables Termodinámicas

La experiencia muestra que un sistema se puede caracterizar con un número reducido de datos, mismos que vamos a denominar variables termodinámicas del sistema. Dado un sistema, no podemos especificar ni cuántas ni cuáles variables termodinámicas se requieren en la especificación del sistema, y este conocimiento es también obtenido del experimento. Por el momento, en la descripción de un sistema; vamos a aceptar únicamente variables de naturaleza mecánica, por ejemplo presión y volumen para un fluido; esfuerzos y deformaciones para un sólido; presión, volumen y composición para una mezcla líquida, entre otros, y a medida que vayamos demandando nuevas variables, que en general serán de naturaleza no mecánica, estas las introduciremos bajo una prescripción operacional, en términos de las ya aceptadas o definidas en la mecánica o la parte de la termodinámica que ya haya sido desarrollada; esto es, la definición deberá contener el algoritmo de medición de la variable definida en términos de variables ya aceptadas. En este sentido, nuestro primer problema en esta presentación es con relación a la nueva variable temperatura, para cuya introducción debemos antes incluir el concepto de equilibrio termodinámico de un sistema.

1.2. Equilibrio Termodinámico

Para desarrollar la termodinámica vamos a describir los sistemas en sus situaciones más simples posibles, y estas tienen que ver con las siguientes observaciones.

Observación 1 – Todo sistema aislado finalmente alcanza una condición en que quedan totalmente definidas sus variables mecánicas. Estas son invariables en el tiempo. A esta condición se le llama estado de equilibrio termodinámico. Es a este tipo de estados a los que va a hacer referencia la termodinámica clásica o de equilibrio objeto de este curso. Sin entrar por el momento en una discusión detallada, conviene aclarar que estos estados de equilibrio termodinámico deben ser fácilmente reproducibles y por diferentes caminos, esto con el fin de evitar por el momento la presencia de estados metaestables cuyo significado se discutirá en su oportunidad.

Con la finalidad de introducir el concepto de equilibrio térmico, considérese un sistema compuesto por dos subsistemas separados entre sí por una frontera rígida pero diatérmica, y el resto de sus fronteras rígidas y adiabáticas. De acuerdo con la observación 1, este sistema finalmente alcanzará un estado de equilibrio.

Definición La condición que guardan los subsistemas previamente descritos, y bajo las condiciones prescritas la llamaremos *condición de equilibrio térmico*.

Observación 2 – Una de las variables mecánicas de dos sistemas bajo la condición de equilibrio térmico queda fijada al especificar las restantes. Esto es, si el sistema en total tiene n variables de tipo mecánico, solo $n - 1$ son independientes bajo dicha condición.

Como ilustración de lo anterior, tómese el caso de dos sistemas gaseosos en equilibrio térmico entre sí; P_1 y V_1 son la presión y volumen del primer sistema y V_2 el volumen del segundo. La presión P_2 del segundo sistema no puede ser arbitraria, sino solo hay un único valor que satisface esta condición de equilibrio térmico. De la Observación 2 se puede establecer el siguiente:

Corolario Las variables mecánicas de dos sistemas en equilibrio térmico entre sí están relacionadas mediante una función.

Por ejemplo, para el caso mencionado de los dos gases en equilibrio térmico entre sí se tendrá que, bajo esta condición existirá una relación del tipo

$$F(P_1, V_1, P_2, V_2) = 0 \quad (1.1)$$

En general, si X y Y representan las variables mecánicas con las que se puede caracterizar un sistema, y los subíndices 1 y 2 designan a los subsistemas 1 y 2 en equilibrio térmico entre sí, el corolario anterior implica la existencia de una relación del tipo

$$F(X_1, Y_1, X_2, Y_2) = 0 \quad (1.2)$$

2. Ley Cero de la Termodinámica, Temperatura y Ecuación de Estado

En este capítulo introduciremos la primera variable de naturaleza no mecánica, esto es la primera variable que es característica en una descripción termodinámica, la temperatura. La definición, como ya se mencionó en el capítulo anterior, se le exigirá satisfacer un carácter de operacional respecto a las variables mecánicas, que hasta el momento son las únicas que en principio sabemos medir. Se verá que la misma definición de esta variable implica la existencia de una relación entre ésta y las variables mecánicas del sistema, relación que frecuentemente es conocida bajo el nombre de ecuación de estado. Por otro lado, la naturaleza fenomenológica misma de la justificación de la ecuación de estado permitirá únicamente una proposición de tipo existencial sin que a priori se pueda tener la forma funcional de la misma. La situación anterior implica que también se pueda proponer la técnica mediante la cual se pueda construir esa ecuación de estado a partir de coeficientes “fácilmente” medibles en el laboratorio. A estos coeficientes los llamaremos coeficientes de respuesta del sistema.

Con esta pieza de información termodinámica, a saber, la ecuación de estado, estamos en la primera fase predictiva de la termodinámica, es decir, poder cuantificar los cambios de una variable termodinámica, mecánica o térmica, cuando se especifican los de las restantes.

2.1. Ley Cero de la Termodinámica

La siguiente observación experimental la vamos a presentar a nivel de ley ya que de ella se deriva la nueva variable termodinámica, la temperatura.

Ley Cero: “La condición de equilibrio térmico es transitiva”. Esto es, si el sistema termodinámico 1 está en equilibrio térmico con el 2 y este con el 3, esto implica que el 1 lo esté con el 3. Cabe recordar que lo anterior es un hecho experimental que siempre se ha observado. Esta observación, la ley cero de la termodinámica, tiene como consecuencia el siguiente teorema:

Teorema. La ley cero de la termodinámica, junto con la observación 2, implica que debe existir una función de las variables mecánicas de un sistema tal que esta tome el mismo valor numérico para dos sistemas en condición de equilibrio térmico.

Demostración. Sean las variables mecánicas X y Y (por ejemplo, estas podrían ser presión y volumen de un fluido), y sean los sistemas 1, 2 y 3 descritos por las parejas de variables, y respectivamente, en principio bajo la condición de equilibrio térmico entre sí:

$$1 \leftrightarrow 2 \leftrightarrow 3$$

Ahora bien, la observación 2 (Ec. 1.2) implica que

$$F_{12}(X_1, Y_1, X_2, Y_2) = 0 \quad \text{o} \quad X_2 = G_{12}(X_1, Y_1, Y_2) \quad (2.1)$$

$$F_{23}(X_2, Y_2, X_3, Y_3) = 0 \quad \text{o} \quad X_2 = G_{23}(X_3, Y_3, Y_2) \quad (2.2)$$

$$F_{13}(X_1, Y_1, X_3, Y_3) = 0 \quad (2.3)$$

Las ecuaciones (2.1) y (2.2) implican que

$$G_{12}(X_1, Y_1, Y_2) = G_{23}(X_3, Y_3, Y_2) \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) sugiere que existe una relación de la forma

$$D(X_1, Y_1, X_3, Y_3, Y_2) = G_{12}(X_1, Y_1, Y_2) - G_{23}(X_3, Y_3, Y_2) = 0 \quad (2.5)$$

o que el equilibrio térmico entre los subsistemas 1 y 3 depende también de una variable mecánica del sistema 2, lo que no es consistente con la ecuación (2.3). Así, la variable Y_2 debe eliminarse en la resta entre las funciones G_{12} y G_{23} . Para que las relaciones (2.3) y (2.5) resulten funcionalmente equivalentes, se requiere que las funciones G_{12} y G_{23} sean del tipo

$$\begin{aligned} G_{12}(X_1, Y_1, Y_2) &= \theta_1(X_1, Y_1)\phi(Y_2) - \eta(Y_2) \\ G_{23}(X_3, Y_3, Y_2) &= \theta_3(X_3, Y_3)\phi(Y_2) - \eta(Y_2) \end{aligned} \quad (2.6)$$

ya que en este caso la igualdad (2.4) implicaría que

$$\theta_1(X_1, Y_1)\phi(Y_2) - \eta(Y_2) = \theta_3(X_3, Y_3)\phi(Y_2) - \eta(Y_2) \quad (2.7)$$

y por tanto

$$\theta_1(X_1, Y_1) = \theta_3(X_3, Y_3) \quad (2.8)$$

que funcionalmente si es equivalente a la implicación de la ley cero, relación (2.3). De modo que para satisfacer la ley cero (o su implicación (2.4)), se requiere que se satisfaga (2.8). Finalmente, mediante una permutación cíclica de los sistemas 1, 2 y 3 se puede llegar a que

$$\theta_1(X_1, Y_1) = \theta_2(X_2, Y_2) = \theta_3(X_3, Y_3) \quad (2.9)$$

Esto es, si los sistemas 1, 2 y 3 están en equilibrio térmico entre sí, existen funciones (no especificadas) de sus variables mecánicas tales que toman el mismo valor para esta situación. La variable que toma este valor común, bajo la condición de equilibrio térmico de los sistemas, es la que llamaremos temperatura, y que representaremos por la letra θ . De aquí se infiere que existe una relación funcional entre las variables mecánicas X y Y y la nueva variable temperatura θ , para cualquier sistema termodinámico

$$\theta \equiv \theta(X, Y) \quad (2.10)$$

la cual toma el mismo valor para toda una serie de sistemas bajo la condición de equilibrio térmico entre ellos.

2.2. Medición Operacional de la Temperatura

Hasta aquí, la ley cero nos permite definir una nueva variable, la temperatura, y nos asegura que existe una relación funcional entre ésta y las variables mecánicas del sistema, pero sin poder especificar la forma de la misma. Por lo tanto, para medir esa variable tendremos que hacer proposiciones empíricas para relacionar la temperatura con las variables mecánicas.

En general un termómetro es un sistema termodinámico en el que todas sus variables mecánicas se mantienen fijas, excepto una, que se permite variar con la temperatura; a esta última se le llama propiedad termométrica y suele ser la altura de una columna líquida, la resistencia de un alambre de platino, la presión de un gas a volumen constante, entre otras.

Se ha escogido una relación lineal entre propiedad termométrica y temperatura en la definición de ésta. De este modo, si X es el valor de la propiedad termométrica cuando el termómetro está en contacto térmico con el sistema cuya temperatura se quiere medir, y X_+ cuando aquel está en contacto con agua en su condición de punto triple, la temperatura del sistema en consideración queda dada por

$$\theta = 273.16 \frac{X}{X_+} \quad (2.11)$$

En la ecuación (2.11) se ha tomado como punto de referencia al punto triple del agua, al que se le ha asignado una temperatura de 273.16 K. En termometría un punto de referencia debe ser un punto “fácilmente” reproducible en el laboratorio, como sucede con el punto triple del agua por su naturaleza termodinámica.

Ahora bien, cuando la relación (2.11) se usa para medir la temperatura de un mismo sistema, pero con termómetros de diferente naturaleza, y por lo tanto diferentes propiedades termométricas, se encuentran discrepancias. Sin embargo, cuando la medición se hace con un termómetro de gas a volumen constante y a presiones reducidas, se encuentra coincidencia de lecturas independientemente a la naturaleza del gas que se use como sustancia termométrica.

Como un gas bajo estas condiciones de presión reducida se le llama gas ideal, la temperatura medida en esta forma también se le llama temperatura de gas ideal y queda definida por:

$$T = 273.16 \lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ P_+ \rightarrow 0}} \frac{P}{P_+} \quad (2.12)$$

donde la propiedad termométrica presión P queda definida bajo los mismos contactos que se mencionaron para la propiedad X en la relación general (2.11).

Posteriormente, al discutir la llamada segunda ley de la termodinámica, se definirá una escala de temperatura que resulta independiente de la naturaleza de la sustancia termométrica, pero que también se mostrará que resulta equivalente a la definida aquí de gas ideal.

2.3. Ecuación de Estado

Habiendo establecido la forma operacional de medición de la nueva variable temperatura, nos queda ahora el problema de la determinación de la ecuación de estado. Conforme a la ley cero de la termodinámica tenemos una función del tipo $T = T(X, Y)$. Para fines ilustrativos nos vamos a restringir el caso de variables mecánicas presión P y volumen V , por ejemplo, de un fluido. Posteriormente en otros ejemplos discutiremos el caso de sistemas descritos mediante variables mecánicas diferentes a las anteriores. Para ese tipo de variables la ecuación de estado es una función del tipo $T = T(P, V)$ o en sus formas alternas $P = P(V, T)$ o $V = V(P, T)$. Ya que su forma diferencial es una relación lineal, es más conveniente escribir

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.13)$$

Si dispusiéramos de los coeficientes $(\partial V/\partial T)_P$ y $(\partial V/\partial P)_T$ podríamos integrar la forma (2.13), excepto por una constante de integración que es determinable experimentalmente, y obtendríamos la correspondiente ecuación de estado.

A los coeficientes $(\partial V/\partial T)_P$ y $(\partial V/\partial P)_T$ y a algún otro relacionado con ellos, los vamos a denominar coeficientes o funciones de respuesta ya que efectivamente miden la respuesta del sistema, en este caso el cambio en su volumen debido a cambios en las otras variables T y P . En el caso particular de un fluido se suelen definir los siguientes dos coeficientes de respuesta:

- Coeficiente de dilatación térmica:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.14)$$

- Coeficiente de compresibilidad isotérmica:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.15)$$

En términos de estos coeficientes de respuesta, la forma diferencial (2.13) queda como

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP \quad (2.16)$$

Si experimentalmente se obtienen los coeficientes de respuesta β y κ , mediante integración es posible hallar la ecuación de estado.

Pueden existir circunstancias, de orden experimental o teórica, que requieren expresar la forma diferencial de la ecuación de estado (2.13) en sus formas alternas:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.17)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \quad (2.18)$$

Ahora si se tienen en cuenta las relaciones que proporciona el cálculo de derivadas recíprocas y la llamada relación cíclica, para tres variables x , y , z funcionalmente relacionadas entre sí:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1} \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (2.20)$$

Los coeficientes diferenciales de las formas (2.17) y (2.18) se pueden expresar únicamente en términos de las funciones de respuesta β y κ , obteniéndose finalmente para estas formas diferenciales las expresiones:

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{V\kappa} dV \quad (2.21)$$

$$dT = \frac{1}{V\beta} dV + \frac{\kappa}{\beta} dP \quad (2.22)$$

En esta forma mostramos que solo se requieren dos coeficientes de respuesta, β y κ , para la determinación de la ecuación de estado partiendo de cualquiera de sus formas diferenciales.

La generalización de la discusión anterior a casos que demanden un mayor número de variables es inmediata, y la aplicación a situaciones donde las variables mecánicas pertinentes no sean la presión y el volumen, implican sólo una redefinición de las funciones de respuesta adecuadas y un posterior cambio de variables en los desarrollos subsecuentes; algunos casos de estos serán ilustrados en los ejemplos.

2.4. Ejemplos

1. Para gases en condiciones de presión reducida, experimentalmente se encuentra que sus funciones de respuesta β y κ vienen dados por $\beta = T^{-1}$ y $\kappa = P^{-1}$. Determine la ecuación de estado de un gas de esta naturaleza.

Solución. Substituyendo las expresiones de β y κ en la forma diferencial (2.16) tenemos

$$dV = VT^{-1}dT - VP^{-1}dP \quad (2.23)$$

En este caso, mediante separación de variables, tenemos

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \quad (2.24)$$

que integrando proporciona

$$V = C \frac{T}{P} \quad (2.25)$$

La constante C se puede medir si, por ejemplo, para un mol de gas a una cierta temperatura T_1 y presión P_1 se mide el volumen correspondiente V_1 , con lo que $C = P_1 V_1 / T_1$. Para el caso de 1 mol de gas, esta constante se acostumbra a representar con R , y se le llama constante del gas ideal, y tiene un valor de $1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Con esto la forma final de esta ecuación de estado es

$$PV = nRT \quad (2.26)$$

Puesto que es válida para gases en condiciones de idealidad (presión reducida) se le conoce como ecuación de estado del gas ideal.

2. Dentro de intervalos amplios de presión y temperatura los coeficientes β y κ de la mayoría de los sólidos se pueden tomar constantes (sus valores aparecen en manuales de física y fisicoquímica que han

sido recopilados de diferentes mediciones). Bajo esas suposiciones, determine la ecuación de estado de un sólido.

Solución. Designaremos con β_0 y κ_0 los valores constantes de estos coeficientes de respuesta. Nuevamente, haciendo uso de la forma diferencial (2.16) tenemos

$$dV = \beta_0 V dT - \kappa_0 V dP \quad (2.27)$$

Separando variables e integrando, obtenemos:

$$V = V_R \exp^{\beta_0 T - \kappa_0 P} \quad (2.28)$$

donde V_R es un volumen de referencia medido a una cierta temperatura T_R y presión P_R .

3. Muestre que si los coeficientes de respuesta β y κ del caso anterior son pequeños, la ecuación de estado de un sólido se puede escribir en forma aproximada como

$$V = V_R(1 + \beta_0 T - \kappa_0 P) \quad (2.29)$$

Solución. Expandir la exponencial en serie de Taylor a primer orden y automáticamente se obtiene el resultado.

4. Un fluido tiene los coeficientes β y κ dados por

$$\beta = \frac{3aT^3}{V} \quad \kappa = \frac{b}{V}P \quad (2.30)$$

donde a y b son constantes. Determine su ecuación de estado.

Solución. Sustituyendo las expresiones de β y κ en (2.16)

$$dV = V \left(\frac{3aT^3}{V} \right) dT - V \left(\frac{b}{V}P \right) dP \quad (2.31)$$

$$dV = 3aT^3 dT - bP dP \quad (2.31)$$

En este caso, las variables están separadas. Integrando, obtenemos

$$V = V_0 + \frac{3a}{4}T^4 - \frac{b}{2}P^2 \quad (2.32)$$

5. Experimentalmente se ha encontrado que un gas tiene los siguientes coeficientes de respuesta

$$\beta = \frac{nR}{PV} \quad \kappa_0 = \frac{1}{P} + \frac{a}{V} \quad (2.33)$$

Halle su ecuación de estado.

Solución. Como ejercicio se puede intentar el uso de la forma diferencial (2.16) y ver las dificultades que implica, pero en este caso nosotros procederemos usando la forma dada en la expresión (2.22). Sustituyendo los valores de β y κ en esta expresión

$$dT = \frac{P}{nR}dV + \frac{PV}{nR} \left(\frac{1}{P} + \frac{a}{V} \right) dP \quad (2.34)$$

o

$$dT = \frac{P}{nR}dV + \frac{V}{nR}dP + \frac{a}{nR}PdP \quad (2.35)$$

Los dos primeros términos del lado izquierdo se pueden agrupar

$$dT = \frac{1}{nR}d(PV) + \frac{a}{nR}PdP \quad (2.36)$$

Mediante integración tenemos

$$T = T_0 + \frac{pV}{nR} + \frac{ap^2}{2nR} \quad (2.37)$$

6. Experimentalmente se encuentra que las variables que describen un sólido paramagnético son la magnetización M , la intensidad de campo magnético H y la temperatura T . Los coeficientes de respuesta que vamos a introducir son $(\partial M/\partial H)_T$ y $(\partial M/\partial T)_H$. Para un material de esta naturaleza se hallaron las siguientes expresiones de sus coeficientes

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = -\frac{CH}{T^2} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{C}{T} \quad (2.38)$$

donde C es una constante. Halle la ecuación de estado de este material.

Solución. Considere M como función de H y T , $M = M(H, T)$. Su diferencial está dada por

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.39)$$

Ahora, substituyendo las expresiones de los coeficientes proporcionados, tenemos

$$dM = -\frac{CH}{T^2}dT + \frac{C}{T}dH = Cd\left(\frac{H}{T}\right) \quad (2.40)$$

e integrando, finalmente se obtiene

$$M = M_0 + C\frac{H}{T} \quad (2.41)$$

Para un sólido paramagnético, la magnetización es nula cuando lo es el campo H , y por lo tanto, la constante M_0 es nula. La forma final de la ecuación de estado es

$$M = C\frac{H}{T} \quad (2.42)$$

Una ecuación de estado de un material paramagnético de esta forma, se conoce como ley de Curie.

7. Para un gas se han determinado experimentalmente los siguientes coeficientes de respuesta, el de expansión térmica

$$\beta = \frac{V - b}{TV} \quad (2.43)$$

y el de compresibilidad isotérmica:

$$\kappa = \frac{V - b}{pV} \quad (2.44)$$

donde b es una constante. Halle la ecuación de estado del gas.

Solución. En la forma diferencial (2.16) sustitúyanse las expresiones proporcionadas para β y κ :

$$dV = V \left(\frac{V - b}{VT} \right) dT - V \left(\frac{V - b}{VP} \right) dP \quad (2.45)$$

Después de separar variables queda

$$\frac{dV}{V - b} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \quad (2.46)$$

expresión que puede integrarse para dar

$$P(V - b) = CT \quad (2.47)$$

Cuando la densidad es baja podemos tomar $V \gg \gg b$ y $(V - b) \sim V$; bajo estas circunstancias la ecuación obtenida queda

$$PV = CT \quad (2.48)$$

que para relejar el comportamiento ideal se requiere que $C = R$. Por lo tanto, la ecuación final de estado de este gas es

$$P(V - b) = RT \quad (2.49)$$

8. Para un fluido se tiene la siguiente información

$$\beta = \frac{R}{V \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)} \quad \text{y} \quad \kappa = \frac{V - b}{V \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)} \quad (2.50)$$

donde a , b y R son constantes. A densidades bajas el gas tiene comportamiento ideal. Con esta información determine su ecuación de estado.

Solución. Usando la forma diferencial (2.22)

$$dT = \frac{1}{V\beta} dV + \frac{\kappa}{\beta} dP$$

y sustituyendo las expresiones de β y κ se tiene

$$dT = \left(\frac{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}{R} \right) dV + \left(\frac{V - b}{R} \right) dP \quad (2.51)$$

El coeficiente de dV es la derivada $(\partial T/\partial V)_P$. Integrándolo respecto a V tenemos

$$T = \frac{1}{R} \left(PV + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} \right) + f(P) \quad (2.52)$$

donde $f(P)$ es una función exclusivamente de P y por el momento indeterminada. Sin embargo, la derivada respecto a P de la expresión obtenida es el coeficiente de dP en nuestra forma diferencial. Entonces podemos escribir

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{1}{R} \left(PV + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} \right) + f(P) \right] \right\}_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{V-b}{R} \quad (2.53)$$

Simplificando obtenemos

$$\frac{1}{R}V + \frac{df}{dP} = \frac{V-b}{R} \quad \text{o} \quad \frac{df}{dP} = -\frac{b}{R}, \quad \text{y} \quad f = -\frac{b}{R}P + C \quad (2.54)$$

donde C es una constante de integración. Entonces la ecuación de estado queda

$$T = \frac{1}{R} \left(PV + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - bP \right) + C \quad (2.55)$$

que reescribimos en la forma

$$V \left(P + \frac{a}{V^2} \right) - b \left(P + \frac{a}{V^2} \right) + C = RT \quad \text{o} \quad \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) + C = RT \quad (2.56)$$

A densidades bajas podemos tomar $V \rightarrow \infty$, y por lo tanto hacer las aproximaciones:

$$P + \frac{a}{V^2} \simeq P \quad \text{y} \quad V - b \simeq V \quad (2.57)$$

y en estas condiciones la ecuación queda

$$PV + C = RT \quad (2.58)$$

que debe reproducir el comportamiento ideal $PV = RT$. Entonces, la constante C vale cero. Por lo tanto, la ecuación de estado correspondiente finalmente queda

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2.59)$$

En la literatura esta relación es conocida como la ecuación de estado de van der Waals, y fue derivada inicialmente a partir de consideraciones microscópicas.

9. Halle la ecuación de estado de un gas ideal multicomponente. Se dispone de la siguiente información experimental

$$\beta = T^{-1}, \quad \kappa = P^{-1} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \frac{RT}{P} \quad (2.60)$$

donde n_i es la cantidad de sustancia (mol) de la especie i , y R la constante de gas ideal.

Solución. A la forma diferencial 2.16 de la ecuación de estado habrá que completarla para tener en cuenta el cambio de la cantidad de sustancia (composición):

$$dV = V\beta dT - V\kappa dp + \sum_{i=1}^{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (2.61)$$

en la que κ es el número de especies presentes. Substituyendo la información suministrada, tenemos

$$dV = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{P} dP + \sum_{i=1}^{\kappa} \frac{RT}{P} dn_i \quad \text{o} \quad dV = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{P} dP + \frac{RT}{P} \sum_{i=1}^{\kappa} dn_i \quad (2.62)$$

pero

$$\sum_{i=1}^{\kappa} dn_i = d \sum_{i=1}^{\kappa} n_i = dn \quad (2.63)$$

donde $n = \sum_{i=1}^{\kappa} n_i$ es la cantidad de sustancia total en el sistema, y la segunda expresión (2.62) se reduce a

$$dV = VT^{-1} dT - VP^{-1} dP + \frac{RT}{P} dn \quad (2.64)$$

Manteniendo n constante, se tiene

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \quad (2.65)$$

e integrando

$$\ln V = \ln T - \ln P + \ln f(n) \quad (2.66)$$

donde $f(n)$ es una función exclusivamente de la cantidad de sustancia total n . La expresión anterior la ponemos en la forma

$$V = \frac{RT}{P} f(n) \quad (2.67)$$

La derivada $\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P}$ debe ser el coeficiente de dn de la forma diferencial (2.66); así, tenemos

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} = \frac{RT}{P} \frac{df}{dn} = \frac{RT}{P} \quad (2.68)$$

que implica que $\frac{df}{dn} = 1$ y $f = n$. Entonces la ecuación de estado queda

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{o} \quad PV = nRT \quad (2.69)$$

10. Para un gas se tiene la siguiente información experimental

$$\beta = \frac{1}{T} + \frac{P}{(1 + BP)^2} \frac{dB}{dT} \quad \text{y} \quad \kappa = \frac{1}{P(1 + BP)} \quad (2.70)$$

donde B es una función solo de la temperatura T . Además, a presiones reducidas se encuentra que el comportamiento del gas es ideal. Determine su ecuación de estado.

Solución. Nuevamente partiendo de la forma diferencial (2.16), substituyendo y arreglando se obtiene

$$\frac{dV}{V} = \left[\frac{1}{T} + \frac{P}{(1+BP)^2} \frac{dB}{dT} \right] dT - \frac{1}{P(1+BP)} dP \quad (2.71)$$

Procedemos como en casos anteriores. Integrando el coeficiente de dT respecto a T obtenemos

$$\ln T + \frac{P}{(1+BP)} B + f(P) \quad (2.72)$$

La derivada respecto a P de esta función es el coeficiente de dP , así tenemos

$$\frac{1+BP-PB}{(1+BP)^2} B + \frac{df}{dP} = -\frac{1}{P(1+BP)} \quad (2.73)$$

y arreglando

$$\frac{df}{dP} = -\left[\frac{2B}{(1+BP)^2} + \frac{1}{P(1+BP)^2} \right] \quad (2.74)$$

e integrando, se obtiene

$$\begin{aligned} f &= -\left[-\frac{2B}{B} \frac{1}{1+BP} + \frac{1}{1+BP} + \ln \frac{P}{1+BP} + \ln C \right] \\ &= \frac{1}{1+BP} - \ln \frac{P}{C(1+BP)} \end{aligned} \quad (2.75)$$

donde C es una constante de integración, y la ecuación de estado queda en la forma

$$\ln V = \ln T - \frac{1}{1+BP} + \frac{1}{1+BP} - \ln \frac{P}{C(1+BP)} \quad (2.76)$$

es decir,

$$\ln \frac{PV}{CT(1+BP)} = 0 \quad \text{o} \quad PV = CT(1+BP) \quad (2.77)$$

Cuando P es pequeña se puede hacer la aproximación $1+BP \simeq 1$ y la ecuación de estado aproximarla a $PV = CT$. Esta debe coincidir con el comportamiento ideal $PV = RT$, lo que nos permite identificar la constante $C = R$. Así, finalmente la ecuación de estado de este gas queda

$$PV = RT [1 + PB(T)] \quad (2.78)$$

Nota: Una ecuación de estado del tipo

$$PV = RT [1 + B_1(T)P + B_2(T)P^2 + \dots] \quad (2.79)$$

donde $B_1(T), B_2(T) \dots$ son funciones exclusivamente de la temperatura, es conocida como una ecuación de tipo virial. La ecuación de estado que hemos obtenido en este problema es de este tipo bajo una aproximación a primer orden en la presión.

11. Para, un gas ideal hemos visto que $\beta = T^{-1}$ y $\kappa = P^{-1}$, entonces para este gas $P\kappa = 1$. Para un gas de comportamiento cercano al ideal, experimentalmente se encuentra que

$$(P\kappa)^{-1} = 1 + B(T)P \quad (2.80)$$

donde $B(T)$ es una función que depende solo de la temperatura. Con esta información obtenga la ecuación de estado del gas, si requiere información adicional alguna sugiérala y recábela.

Solución. De la información proporcionada para el producto $(P\kappa)$ obtenemos para el coeficiente κ

$$\kappa = \frac{1}{P(1 + B(T)P)} \quad (2.81)$$

Resultará relativamente fácil para el lector convencerse de la validez de la siguiente identidad

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\kappa}{\partial T}\right)_P \quad (2.82)$$

Haciendo uso de la expresión de la κ obtenida se tiene

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\kappa}{\partial T}\right)_P P = -\left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{P(1 + B(T)P)}\right]_P = \frac{1}{(1 + B(T)P)^2} \frac{dB(T)}{dT} \quad (2.83)$$

e integrando obtenemos

$$\beta = \frac{P}{1 + BP} \frac{dB}{dT} + f(T) \quad (2.84)$$

Sabemos que a presiones reducidas el comportamiento del gas es ideal, y también podemos ver que bajo estas circunstancias

$$\frac{P}{1 + BP} \frac{dB}{dT} \simeq 0 \quad \text{y} \quad \beta = f(T) \quad (2.85)$$

pero en estas circunstancias $\beta = T^{-1}$. Entonces, podemos identificar a la función $f(T) = T^{-1}$, y la expresión final para el coeficiente β es

$$\beta = \frac{1}{T} + \frac{P}{1 + BP} \frac{dB}{dT} \quad (2.86)$$

y para el coeficiente κ el resultado que ya disponíamos (ecuación 2.81). El resto del problema, la obtención de la ecuación de estado ha sido resuelta en el problema anterior.

12. A partir de mediciones en el laboratorio se encontraron las siguientes relaciones para las funciones de respuesta de un sólido paramagnético

$$\frac{1}{M} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{1}{H} \quad \text{y} \quad M \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H = -(T + C_1) \quad (2.87)$$

donde M es la magnetización del material, H la intensidad del campo magnético aplicado, T la temperatura y C_1 una constante. Halle la ecuación de estado de este material.

Solución. Considere para este sistema una dependencia funcional del tipo $M = M(T, H)$, que en su forma diferencial es

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH \quad (2.88)$$

De los coeficientes de respuesta proporcionado podemos obtener

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{M}{T + C_1} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{M}{H} \quad (2.89)$$

substituyendo estas derivadas en la forma diferencial que

$$dM = -\frac{M}{T + C_1} dT + \frac{M}{H} dH \quad \text{o} \quad \frac{dM}{M} = -\frac{dT}{T + C_1} + \frac{dH}{H} \quad (2.90)$$

e integrando obtenemos

$$\frac{M(T + C_1)}{H} = C_2 \quad \text{o} \quad M = \frac{C_2 H}{T + C_1} \quad (2.91)$$

donde C_2 es una constante de integración. Una relación de este tipo para un sólido paramagnético es conocida como relación de Weiss en la literatura.

13. Las variables mecánicas necesarias para describir una fibra elástica son tensión τ y longitud L . Los coeficientes de respuesta que se suelen medir para estos tipos de sistemas son el de expansión lineal

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau \quad (2.92)$$

y el llamado módulo de Young

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_T \quad (2.93)$$

donde A es la sección transversal de la fibra y que en este problema se considera constante. En términos de estos coeficientes, obtenga una forma diferencial que mediante integración pudiera proporcionar la ecuación de estado.

Solución. Si consideramos la ecuación de estado en la forma $L = L(T, \tau)$, su forma diferencial es

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_T d\tau \quad (2.94)$$

De las definiciones de los coeficientes de respuesta α y Y obtenemos

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau = L\alpha \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_T = \frac{L}{AY} \quad (2.95)$$

substituyendo las expresiones de estas derivadas en la forma diferencial tenemos

$$dL = \alpha L dT + \frac{L}{AY} d\tau \quad (2.96)$$

Que es el resultado buscado.

Nota. Existen fibras constituidas de polímeros cuyas propiedades de respuesta dependen también de la composición química del ambiente que le rodea. En su descripción termodinámica tendríamos que incluir los coeficientes de respuesta respecto a la composición química.

14. Experimentalmente se han determinado las siguientes expresiones para los coeficientes de respuesta de un sistema elástico:

$$\alpha = -\frac{2(L - L_0)}{TL} \quad \text{y} \quad Y = \frac{CL}{A} T^2 \quad (2.97)$$

donde C es una constante y L_0 es la longitud de la fibra en ausencia de tensión. Encuentre su ecuación de estado.

Solución. Sustituyendo las expresiones de los coeficientes proporcionados en la ecuación (2.96) del ejemplo anterior se tiene

$$dL = -2\frac{(L - L_0)}{T} dT + \frac{1}{CT^2} d\tau \quad (2.98)$$

La integración de esta expresión se visualiza más fácilmente si despejamos $d\tau$:

$$d\tau = CT^2 dL + 2C(L - L_0)T dT \quad (2.99)$$

y que es la diferencial de la función

$$\tau = CT^2(L - L_0) + C_1 \quad (2.100)$$

como fácilmente puede comprobarse. C_1 es una constante de integración. De la condición $L = L_0$ cuando $\tau = 0$, inferimos de inmediato que esta constante C_1 vale cero; con esto la ecuación de estado queda finalmente

$$\tau = CT^2(L - L_0) \quad (2.101)$$

15. Para un sólido dieléctrico de polarización P se han determinado los siguientes coeficientes de respuesta,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = -\frac{bE}{T^2} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = a + \frac{b}{T} \quad (2.101)$$

donde E es la intensidad del campo eléctrico aplicado al material, a y b son constantes, y como siempre T la temperatura. Con esta información determine la ecuación de estado del dieléctrico.

Solución. Si suponemos para la ecuación de estado una relación funcional del tipo $P = P(T, E)$, su forma diferencial toma la forma

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dT + \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T dE \quad (2.102)$$

Substituyendo las expresiones de los coeficientes de respuesta tenemos

$$dP = -\frac{bE}{T^2} dT + \left(a + \frac{b}{T} \right) dE \quad (2.103)$$

Esta diferencial proviene de la forma integrada

$$P = \left(a + \frac{b}{T} \right) E + C \quad (2.104)$$

donde C es una constante de integración. En caso de que el dieléctrico no sea ferroeléctrico, la polarización es nula en ausencia de campo E ; en este caso la constante C vale cero, y la ecuación de estado final queda

$$P = \left(a + \frac{b}{T} \right) E \quad (2.105)$$

16. Una forma empírica de presentar información sobre la ecuación de estado de un fluido es a través del llamado factor de compresibilidad z , definido mediante $z = \frac{Pv}{RT}$, donde v es volumen molar. Obtenga una forma diferencial de la ecuación de estado en términos de z y sus derivadas.

Solución. De la expresión que define a z tenemos $v = \frac{zRT}{P}$; de aquí, evaluamos los coeficientes β y κ :

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{P}{zRT} \left[\frac{zR}{P} + \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \right] = \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln z \right)_P \\ \kappa &= -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{P}{zRT} \left[-\frac{zRT}{P^2} + \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right)_T \right] = \frac{1}{P} - \left(\frac{\partial}{\partial P} \ln z \right)_T \end{aligned} \quad (2.106)$$

Si sustituimos las expresiones anteriores de β y κ en la ecuación (2.16), obtenemos

$$\frac{dv}{v} = \left[\frac{1}{T} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln z \right)_P \right] dT - \left[\frac{1}{P} - \left(\frac{\partial}{\partial P} \ln z \right)_T \right] dP \quad (2.107)$$

17. Dentro de un amplio margen de temperatura y presión los coeficientes de respuesta β y κ del agua son constantes y de valor $\beta = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ y $\kappa = 4.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$. Un recipiente completamente lleno de agua se hace pasar de una temperatura de 20° C a 25° C . El recipiente está herméticamente cerrado y construido de un material cuyos coeficientes β y κ valen 10^{-8} K^{-1} y $10^{-10} \text{ atm}^{-1}$, respectivamente. Halle el cambio de presión en el recipiente debido al cambio de temperatura indicado.

Solución. Considerando el orden de magnitud de los coeficientes del material del recipiente respecto a los del agua, este se puede suponer de volumen constante. Con base en esta suposición, tenemos para el agua dentro del recipiente

$$dV = V\beta dT - V\kappa dP = 0 \quad (2.108)$$

$$\beta dT - \kappa dP = 0 \quad (2.109)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\beta}{\kappa} = \frac{2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}}{4.5 \times 10^{-5} \text{atm}^{-1}} = \frac{20}{4.5} \frac{\text{atm}}{\text{K}} \quad (2.110)$$

finalmente, si $\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T}$,

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{20}{4.5} \frac{\text{atm}}{\text{K}}; \quad \Delta P = 4.44 \Delta T \quad (2.111)$$

$$\Delta P = 22.2 \text{ atm} \quad (2.112)$$

18. Cuando el volumen de un fluido se mantiene constante, un incremento ΔT en la temperatura produce un incremento ΔP en su presión. Halle una relación en la que usando la información previa le permita estimar el coeficiente β si conoce el coeficiente κ .

Solución. Para un sistema descrito por variables (p, V, T) la relación cíclica establece

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \quad (2.113)$$

De aquí obtenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\beta}{\kappa} \quad (2.114)$$

y de los miembros extremos obtenemos

$$\beta = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \kappa \quad (2.115)$$

Haciendo la aproximación $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \approx \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_V$ obtenemos la relación buscada,

$$\beta \approx \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_V \kappa \quad (2.116)$$

19. Una mezcla de He y Ne están en un bulbo cuyo volumen es de 5 cm^3 , a 27° C y 1 atm de presión. La masa total de la muestra es 0.20 g . Encuentre la masa y la fracción mol del He presente. Considere comportamiento ideal para la mezcla gaseosa.

Solución. El ejemplo (9) nos mostró la forma de la ecuación de estado para una mezcla gaseosa ideal, $PV = n_T RT$ donde n_T es la cantidad de sustancia total (mol). De esta obtenemos

$$n_T = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 0.5 \text{ L}}{0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times 300 \text{ K}} = 0.02 \text{ mol} \quad (2.117)$$

Si x representa la fracción mol de He, su masa es $(4n_T x)$; la fracción mol de Ne es $(1 - x)$, y su masa $20n_T(1 - X)$. Puesto que la masa de la muestra es 0.2 g, tenemos que

$$4n_T x + 20n_T(1 - x) = 0.2 \quad \Rightarrow 16x = 10 \quad \Rightarrow x = 0.625 \quad (2.118)$$

De aquí obtenemos la fracción mol del He y su masa es $n_T x$.

20. La ecuación de estado de Berthelot es

$$\left(P + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.119)$$

Calcule los coeficientes β y κ para un gas de este tipo.

Solución. Efectuemos una derivación implícita respecto a P a T constante en la ecuación de estado propuesta.

$$\left(P + \frac{a}{Tv^2}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + \left[1 - \frac{2a}{Tv^3}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\right](v - b) = 0 \quad (2.120)$$

despejando la derivada $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ obtenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T &= \frac{b - v}{P + \frac{a}{Tv^2} - \frac{2a}{Tv^3}(v - b)} \\ &= \frac{b - v}{P - \frac{a}{Tv^2} + \frac{2ab}{Tv^3}} \end{aligned} \quad (2.121)$$

Conociendo esta derivada podemos calcular el coeficiente κ :

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{v - b}{Pv - \frac{a}{Tv} + \frac{2ab}{Tv^2}} \quad (2.122)$$

En forma análoga, una derivación implícita de la ecuación de estado nos permite evaluar el coeficiente β .

3. Primera Ley de la Termodinámica – Intercambios Energéticos

Definimos el estado termodinámico de un sistema como el conjunto de valores que toman sus parámetros termodinámicos cuando éste se encuentra en la condición de equilibrio. Cuando un sistema pasa de un estado termodinámico a otro, decimos que ha ocurrido un proceso en el sistema. Los cambios que sufren las variables termodinámicas al realizarse el proceso, pueden relacionarse entre sí mediante la ecuación de estado del sistema.

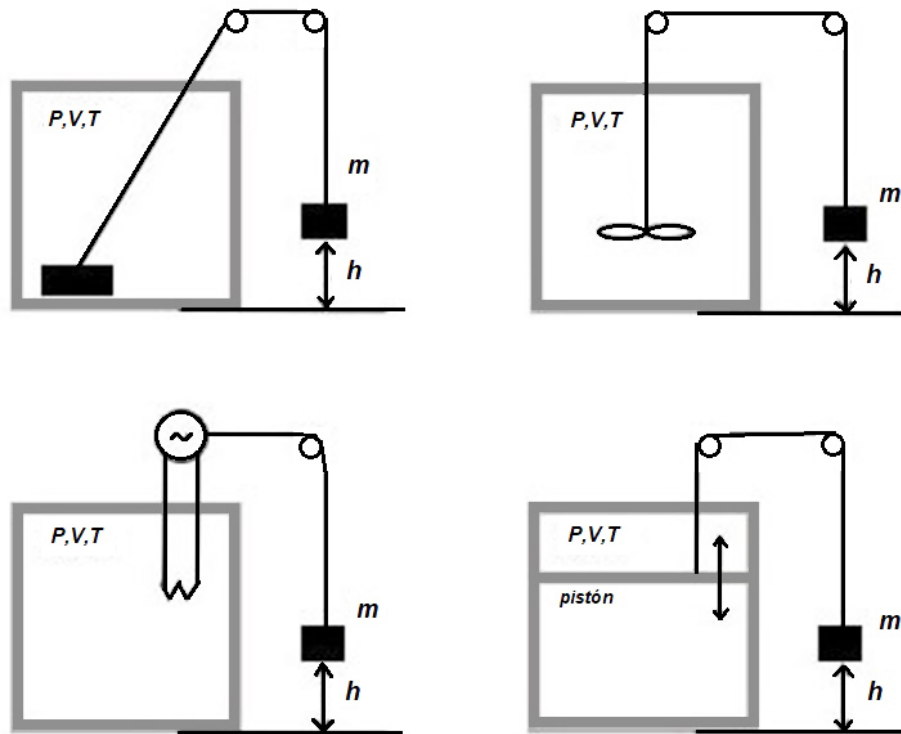
Para procesos que ocurren en sistemas adiabáticos y con fronteras que no permiten interacción mecánica alguna, la interacción entre sistema y alrededores será nula. Pero si eliminamos esta última restricción, al ocurrir un proceso, los desplazamientos o deformaciones de sus fronteras implicarán fuerzas de interacción con sus alrededores. En situaciones de este tipo, la mecánica nos enseña que la energía de un sistema se ve modificada en una cantidad igual al trabajo realizado por las fuerzas de interacción. De modo que, en todo proceso termodinámico en el que aparezcan fuerzas de interacción entre un sistema y sus alrededores se presentarán intercambios energéticos entre éstos. Lo que nos proponemos ahora, es aprender a cuantificar la energía contenida en un sistema termodinámico.

En el caso de sistema mecánicos la energía queda determinada por las coordenadas mecánicas de las partículas constituyentes, a saber: velocidades y posiciones. Sin embargo, los sistemas termodinámicos los hemos caracterizado por coordenadas o parámetros totalmente diferentes: algunos de tipo mecánico como presión y volumen, tensión y longitud, etc., pero de ninguna manera velocidades y posiciones de partículas. Más aún, hemos introducido en nuestra descripción termodinámica una variable totalmente ajena a la mecánica, la temperatura. Entonces la pregunta que nos planteamos es la siguiente: ¿Será posible determinar la energía de un sistema termodinámico en términos de sus parámetros termodinámicos exclusivamente? O en otra forma, ¿existe una relación funcional entre la energía de un sistema termodinámico y las variables termodinámicas que lo describen?

Como en toda formulación fenomenológica, que es la que se pretende en este estudio, la respuesta a conjeturas como la planteada la da el experimento. Procederemos bajo la siguiente estrategia: considerando un sistema en un estado termodinámico inicial conocido le comunicaremos, mediante la realización de trabajo mecánico una cierta cantidad de energía, pero a través de mecanismos o procesos diferentes. Si el estado termodinámico final al que llega el sistema es único, podemos caracterizar la energía de éste en una forma unívoca respecto al estado inicial del que se partió. En la estrategia planteada debemos tomar precauciones respecto a la naturaleza térmica de las fronteras del sistema, ya que como se mencionó previamente, una pared diatérmica y/o permeable permite interacciones sistema- alrededores cuyos posibles intercambios energéticos no los podemos cuantificar al menos por el momento, en términos del trabajo mecánico realizado. Consecuentemente, escogeremos paredes adiabáticas o aislantes en la realización del proceso en consideración. Al trabajo realizado en estas condiciones le llamaremos trabajo adiabático y lo representaremos por W_{ad} . La energía del sistema la designaremos U , que suele denominarse energía interna del sistema.

Para fines ilustrativos, tomemos como sistema termodinámico una cantidad de fluido descrito por variables P, V, T . A muestras de igual masa de este fluido se les comunica la misma cantidad de trabajo adiabático W_{ad} , en procesos realizados mediante diferentes mecanismos, como se ilustran en los siguientes

tes esquemas.



En cada caso el sistema está rodeado por paredes adiabáticas, indicadas en los esquemas por las líneas grises como fronteras del sistema. Todos los sistemas están constituidos por una masa de un mismo fluido bajo las mismas condiciones iniciales, (P, T, V) , y a cada una de ellos se les comunica la misma cantidad de trabajo adiabático, $W_{ad} = mgh$, al desplazar hacia abajo la masa m una altura h .

En el primer ejemplo el mecanismo de transferencia de energía es mediante fricción al desplazar el objeto indicado contra el fondo del recipiente; en el segundo, mediante agitación al hacer girar la hélice indicada. En el tercero a través de la corriente eléctrica que pasa por una resistencia y que es producida por un generador indicado y, en el último caso, es mediante una compresión efectuada por el émbolo indicado y seguida por una expansión libre al eliminar la pared que comunica con el subvolumen en el que hay vacío, esto último a modo de recuperar el volumen V como en las tres situaciones anteriores.

El experimento muestra que el estado termodinámico final en todos los casos ilustrados es el mismo, digamos (P_2, T_2, V) . Entonces la energía interna del sistema en el estado final (P_2, T_2, V) , respecto al estado inicial (P_1, T_1, V) queda determinada exclusivamente por sus coordenadas (P_2, T_2, V) . Se pueden tomar sistemas termodinámicos de naturaleza diferente, descritos por variables mecánicas cualesquiera X, Y y temperatura T , y realizar con ellos experiencias análogas de transferencia de trabajo adiabático mediante mecanismos diferentes, y en todos ellos se obtiene el mismo resultado: partiendo de un mismo estado inicial (X_1, Y_1, T_1) , si se comunica la misma cantidad de trabajo adiabático W_{ad} , se llega siempre al mismo estado termodinámico final (X_2, Y_2, T_2) .

La observación anterior, que posteriormente la incorporaremos dentro de la primera ley de la termodinámica, la podemos resumir dentro del siguiente lema:

Lema 1.

La energía interna de un sistema termodinámico U , es una función de sus variables termodinámicas (X, Y, T) , es decir $U = U(X, Y, T)$, y los cambios de la misma quedan cuantificados por la relación

$$\Delta U = W_{ad} \quad (3.1)$$

Sobre el enunciado anterior conviene hacer la siguiente observación. El enunciado asegura la existencia de la función $U = U(X, Y, T)$ sin especificar la forma de la misma; anteriormente ya habíamos estado en una situación análoga cuando la ley cero aseguraba la existencia de la ecuación de estado $T = T(X, Y)$. Sin embargo, en este último caso, no se especificaba el algoritmo de medición de la variable T , debido a la naturaleza no mecánica de este parámetro, y en ese momento solo sabíamos medir variables mecánicas. En cambio, la energía es una variable de origen mecánico, por lo que no es extraño que para la U dispongamos de su algoritmo de medición en la termodinámica y que sea a través de trabajo intercambiado. La determinación de la forma de la función $U(X, Y, T)$ será discutida posteriormente; por ahora nos interesa investigar lo que sucede bajo interacciones no adiabáticas.

Antes de continuar, definiremos el concepto de fuente térmica que posteriormente requeriremos. Una fuente térmica es un sistema termodinámico que bajo un intercambio finito de energía, no modifica su temperatura. Un sistema de una masa muy grande respecto a la masa del sistema con el que interactúa es un ejemplo de una fuente térmica; posteriormente veremos otras formas de disponer de una fuente de este tipo.

Volvamos ahora a nuestro problema de interés, las interacciones que se presentan bajo condiciones no adiabáticas. Supongamos que bajo condiciones adiabáticas, al suministrar el trabajo adiabático W_{ad} a un fluido, éste pasa del estado (P_1, T_1, V) al estado (P_2, T_2, V) , como en los ejemplos que ya ilustramos. Por otro lado la experiencia muestra que si el mismo fluido inicialmente en el estado (P_1, T_1, V) es puesto en contacto térmico con una fuente térmica a temperatura T_2 , el sistema, sin necesidad de intercambio de ningún trabajo mecánico alcanza el estado (P_2, T_2, V) ; pero de acuerdo con nuestro Lema 1, este estado debe tener un exceso de energía W_{ad} respecto al estado inicial (P_1, T_1, V) . Observaciones similares pueden hacerse con otros tipos de sistemas termodinámicos con estados caracterizados por variables cualesquiera (X, Y, T) .

Nuevamente, la experiencia anterior la podemos sintetizar en el siguiente lema:

Lema 2.

Un sistema termodinámico intercambia energía con sus alrededores si está en contacto térmico con ellos y si existe una diferencia de temperatura entre aquel y éstos. El intercambio energético se cuantifica mediante el trabajo del proceso adiabático que efectúa el mismo cambio de estado.

La energía intercambiada por el mecanismo descrito se le ha denominado con el nombre de calor y los

representaremos por el símbolo Q .

En términos de la descripción dada hasta el momento, vemos que un sistema tiene la posibilidad de variar su energía interna a través de dos mecanismos, el intercambio de trabajo mecánico W , y/o el intercambio de energía en forma de calor, Q .

Las observaciones realizadas hasta el momento, en esencia contenidas en los dos lemas que hemos introducido, suelen presentarse bajo la categoría de una ley, la llamada Primera Ley de la Termodinámica. La razón de esta jerarquía radica en la implicación que tiene el definir una nueva variable termodinámica, la energía interna U .

3.1. Primera Ley de la Termodinámica

Existe una relación funcional entre la energía interna U de un sistema y sus variables termodinámicas (X, Y, T) , $U = U(X, Y, T)$ y los cambios de ésta son producidos mediante el intercambio de trabajo mecánico W y/o la transferencia de calor Q , esto es

$$\Delta U = W + Q \quad (3.2)$$

Conviene hacer dos observaciones en cuanto a signos y comportamiento termodinámico de los términos que aparecen en la relación previa. Respecto a los signos, tanto W como Q se toman positivos cuando el sistema recibe energía y negativos en caso contrario. La siguiente observación aunque repetitiva es importante.

La información del cambio de estado termodinámico de un sistema, esto es, el conocimiento de que el sistema pasa del estado (X_1, Y_1, T_1) al estado (X_2, Y_2, T_2) es suficiente para calcular su cambio de energía interna, ya que, de acuerdo con la primera ley, éste estará dado por

$$\Delta U = U(T_2, X_2, Y_2) - U(T_1, X_1, Y_1) \quad (3.3)$$

Pero como ya se vio, este cambio de energía interna pudo haberse obtenido mediante transferencia exclusivamente de trabajo, en el caso adiabático, o de calor en el caso de exclusivamente contactos térmicos. Sin embargo cualquier otra situación intermedia es posible, con la única restricción de que se satisfaga la relación (3.2). Entonces, la información del cambio de estado de un sistema no es suficiente para evaluar el trabajo realizado ni el calor transferido entre sistema y alrededores. Para la determinación de éstos, a más de la información del cambio de estado, se requiere el conocimiento del mecanismo o trayectoria termodinámica a lo largo de la cual se alcanzó dicho cambio de estado.

El manejo simultáneo de las leyes cero y primera de la termodinámica permite hacer una simplificación en cuanto a la forma funcional de la ecuación energética. Conforme a la primera ley tenemos $U = U(X, Y, T)$, y de acuerdo a la ley cero tenemos la ecuación de estado, por ejemplo, $X = X(Y, T)$. Eliminando la variable X entre estas dos relaciones obtendremos para la ecuación energética una función del tipo:

$$U = U(Y, T) \quad (3.4)$$

Mediante eliminaciones cíclicas esta función se puede escribir en cualquiera de las siguientes formas:

$$U = U(Y, T), \quad U = U(X, T), \quad U = U(X, Y) \quad (3.5)$$

En resumen, la ecuación energética de un sistema descrito por las variables (X, Y, T) se puede escribir como una función de sólo dos de ellas.

Hasta el momento hemos presentado las ideas termodinámicas básicas para los procesos de intercambio de energía. Para pasar de esta etapa cualitativa a la predictiva cuantitativa requerimos: 1) Saber construir la ecuación energética $U = U(X, Y, T)$. 2) En caso de que el trabajo mecánico sea producido por cambios en los parámetros mecánicos X, Y saber construir la diferencial de trabajo en términos de estas variables a partir de la definición fundamental de la mecánica, a saber $dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$ donde \mathbf{F} es el vector fuerza aplicada y \mathbf{s} el desplazamiento. 3) La determinación del intercambio calorífico Q se obtendría por diferencia a partir de la ecuación (3.2).

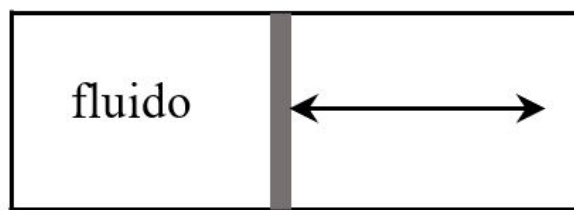
Considerando la experiencia previa que ya obtuvimos en la determinación de la ecuación de estado, esperamos que la obtención de la ecuación energética sea posible a través de algunos coeficientes de respuesta que habrá que identificar, pero estos deberán medir la modificación de una propiedad termodinámica debido a un intercambio de energía. Luego entonces nos conviene primero saber construir la diferencial de trabajo mecánico en términos de parámetros termodinámicos.

3.2. Diferencial de trabajo en termodinámica

La obtención de esta diferencial la presentaremos para diferentes interacciones, interacciones en las cuales cambian distintos tipos de variables termodinámicas.

3.2.1. Trabajo de expansión o compresión

Supóngase un fluido dentro de un cilindro equipado con un émbolo desplazable:



La sección transversal del émbolo es A y P la presión ejercida en el mismo. De la definición de presión tenemos $P = \frac{F}{A}$ y de aquí $F = PA$, y la definición mecánica de diferencial de trabajo $dW = Fds$. Por lo tanto, para esta situación tenemos

$$dW = PA ds \quad (3.6)$$

pero Ads es el cambio diferencial de volumen dV , y por tanto

$$dW = PdV \quad (3.7)$$

De acuerdo a la convención ya establecida para el signo del trabajo, debe ser positivo cuando el sistema recibe la energía, y entonces el miembro segundo de esta expresión debe contener un signo negativo, ya que cuando dV es positivo el sistema se expande y es el que hace trabajo sobre los alrededores. Cuando dV es negativo, sucede lo contrario. Entonces la diferencial de trabajo en este caso es

$$dW = -PdV \quad (3.8)$$

Hemos logrado nuestro propósito de expresar la diferencial de trabajo en términos de variables termodinámicas.

3.2.2. Trabajo de elongación o contracción de un filamento

En este caso el resultado se obtiene en forma trivial. En el siguiente diagrama se ilustra una fibra bajo la tensión τ :



Si la fibra se elonga en dL el trabajo realizado es

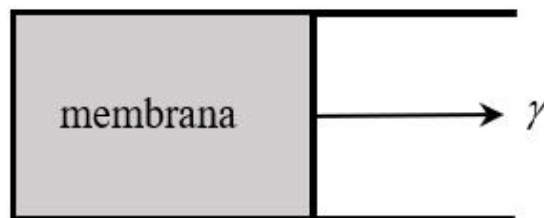
$$dW = Fds = \tau dL \quad (3.9)$$

En este caso cuando dL es positivo, los alrededores están tirando sobre la fibra y por lo tanto, comunicándole energía, y hay coincidencia de signos entre dW y dL . Entonces la expresión final para la diferencial de trabajo en este caso es

$$dW = \tau dL \quad (3.10)$$

3.2.3. Trabajo de extensión o contracción de una membrana

Tómese una membrana extendida entre el perímetro de un marco rígido y un segmento desplazable como se indica en la figura.



Sobre la membrana se ejerce una fuerza a través de la tensión superficial γ , la cual queda definida por la relación

$$\gamma = \frac{F}{\ell} \quad (3.11)$$

Esta es una fuerza por unidad de longitud. De esta relación obtenemos la expresión de la fuerza para este caso, $F = \gamma\ell$. Substituyendo ésta en la expresión de diferencial de trabajo obtenemos

$$dW = Fds = \gamma\ell ds \quad (3.12)$$

pero ℓds es la diferencial de área desplazada, $dA = \ell ds$. Substituyendo en la relación anterior tenemos

$$dW = \gamma dA \quad (3.13)$$

En este caso también hay coincidencia de signos entre dW y dA : cuando el área se incrementa se le comunica energía a la membrana.

3.2.4. Trabajo de magnetización de un material magnético

La discusión se hará en base a una situación simplificada. Una pequeña aguja de material magnético, inicialmente desmagnetizada, es magnetizada al traer ésta desde el infinito hacia el campo magnético de una barra magnetizada. La aguja se mantiene paralela al eje de la barra y se supone que ésta no es alterada por la presencia de la aguja. Un diagrama ilustrativo es el siguiente:



El campo $H(x)$ se anula en $-\infty$ y se incrementa monótonicamente con x . El momento magnético del material de la aguja en la posición x es $m(x)$ y el que suponemos que es paralelo al eje x . La fuerza sobre la barra debida al campo H del magneto es

$$F(x) = m(x) \frac{dH}{dx} \quad (3.14)$$

La fuerza que aplicamos para traer lentamente la aguja desde $-\infty$ hasta la posición x es el negativo de la anterior, y el trabajo realizado es

$$W_1 = - \int_{-\infty}^x F(x) dx = - \int_{-\infty}^x m(x) \frac{dH}{dx} dx = - \int_0^{H(x)} m(x) dH(x) \quad (3.15)$$

Sin embargo, sólo parte de esta energía ha sido usada en el proceso de magnetización, y el resto en incrementar la energía potencial de la aguja en conjunto en la presencia del campo H . El valor de esta energía potencial ϕ es

$$\phi = m(x)H(x) \quad (3.16)$$

que podemos reescribir en la forma

$$\phi = m(x)H(x) = \int_{-\infty}^x \frac{d}{dx}[m(x)H(x)]dx \quad (3.17)$$

Por lo tanto, el trabajo necesario para la magnetización es

$$W = W_1 + \phi = \int_{-\infty}^x H(x) \frac{dm(x)}{dx} dx = \int_0^m H dm \quad (3.18)$$

Del resultado anterior podemos obtener la diferencial del trabajo de magnetización

$$dW = H dm \quad (3.19)$$

Este resultado puede generalizarse para un volumen de forma tal, que el campo H dentro de él sea uniforme. Las condiciones de validez de esta situación, así como un argumento menos heurístico que el presente, serán objeto de un curso posterior; esta generalización es:

$$dW = H dM \quad (3.20)$$

donde M es la magnetización total del material

$$M = \int m dV \quad (3.21)$$

La expresión (3.20) es el resultado final que buscábamos para la diferencial del trabajo de magnetización de un material magnético.

3.2.5. Trabajo de polarización de un material dieléctrico

Usando un experimento del tipo anterior en el que en vez de una aguja magnética se use una aguja de material dieléctrico, y en vez de la barra magnética una barra metálica cargada y generadora de un campo eléctrico E , se puede mostrar que la diferencial de trabajo de polarización es

$$dW = E dP \quad (3.22)$$

donde E es la intensidad del campo eléctrico y P la polarización total del material, que está dada por

$$P = \int \rho dV \quad (3.23)$$

Aquí, ρ simboliza el momento eléctrico por unidad de volumen.

En los ejemplos discutidos sobre el cálculo de la diferencial de trabajo para diferentes tipos de sistemas termodinámicos, hemos visto que en algunos casos, por ejemplo una fibra en tensión, la construcción de esta diferencial es obtenible en forma inmediata a partir de sus definición mecánica. En otros casos, por ejemplo los casos magnéticos y dieléctricos, un análisis mecánico de las fuerzas y desplazamientos involucrados proporciona la diferencial buscada. Finalmente, en otros casos, por ejemplo la expansión de

un fluido o la extensión de una membrana, implican sólo el saber relacionar las variables termodinámicas pertinentes con las fuerzas y desplazamientos que aparecen en la definición mecánica original. Con estos ejemplos y las indicaciones anteriormente dadas el lector queda en posibilidad de saber construir la diferencial de trabajo para sistemas termodinámicos. Situaciones más complicadas, por ejemplo la deformación de un sólido anisotrópico, siguen las mismas pautas y sólo se complican en cuanto al número de variables que se requieren manejar. Estudios de este tipo se harán en un curso posterior.

Vamos ahora a analizar la estructura de la diferencial de trabajo termodinámico. El análisis se hará bajo tres puntos de vista: a) tipo de variables termodinámicas que aparecen en ella, b) naturaleza física del proceso que se describe, y finalmente, c) naturaleza matemática de la diferencial.

a) Tipo de variables termodinámicas. La forma general de la diferencial de trabajo termodinámico es $X dY$ donde X puede ser, por ejemplo, la presión P , la tensión τ , la intensidad del campo eléctrico E , etc, y Y puede ser el volumen V , la longitud L , la polarización P , respectivamente. Las del primer grupo, P , τ , y E , etc., cuyo valor no dependen de la extensión del sistema las llamaremos variables intensivas; en cambio las del segundo grupo, V , L , y P , etc., dependen en forma proporcional del tamaño del sistema y las llamaremos variables extensivas. Entonces podemos decir que la diferencial de trabajo termodinámico $dW = X dY$ es el producto de una variable intensiva X veces la diferencial de una variable extensiva Y . La pareja (X, Y) que aparece en la diferencial dW se le suele llamar variables conjugadas. Conforme a esta definición las parejas (P, V) , (τ, L) (E, P) , etc, son parejas de variables conjugadas. Finalmente, en caso de que exista más de un mecanismo de intercambio de trabajo, la diferencial de trabajo será una suma de términos del tipo $X_i dY_i$, es decir

$$dW = \sum_{i=1}^k X_i dY_i \quad (3.24)$$

donde (X_i, Y_i) es la pareja conjugada representativa de un cierto tipo de trabajo intercambiado.

b) Naturaleza física del proceso. Para analizar esta naturaleza recurrimos a un caso particular y familiar, el trabajo de expansión-compresión de un fluido, descrito en términos de la pareja conjugada (P, V) , y como ya se vio expresado por $dW = -P dV$. Si quisiéramos determinar el trabajo realizado entre 2 estados, 1 y 2 por ejemplo, tendríamos que realizar la integral

$$W = - \int_1^2 P dV \quad (3.25)$$

lo cual implica conocer en todo punto P como función de V , y esto último supone que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio (la descripción fuera de equilibrio de un sistema de este tipo, no es posible con sólo las variables (P, V, T) , y entonces quedamos fuera del ámbito de la Termodinámica). Entonces, la evaluación del trabajo a través de esta integral implica que cada punto a lo largo del proceso el sistema se encuentra en equilibrio.

Definición. Un proceso, en el que todos y cada uno de sus estados son estados de equilibrio, se define como un proceso cuasiestático.

En principio, la realización experimental de un proceso de esta naturaleza, implica que el tiempo de evolución del proceso sea mucho mayor que cualquiera de los tiempos de relajamiento internos del sistema; por el momento, sólo supondremos que este tiempo de realización es infinito.

Dos cuestiones de orden práctico quedan sobre este tema. Primero sobre la utilidad de este concepto de trabajo cuasiestático, y segundo sobre la determinación del trabajo no cuasiestático. Respecto a la primera cuestión, teniendo en cuenta que los cambios de la energía interna U son independientes del tipo de proceso, un proceso cuasiestático, al ser manejable analíticamente, nos va a ser de gran utilidad en la determinación de la ecuación energética, $U = U(Y, T)$, y esto se verá posteriormente. En lo que respecta a la segunda cuestión, el trabajo no cuasiestático, que se presenta en todo proceso que ocurre a una rapidez finita, simplemente cabe el siguiente comentario: éste no se evalúa analíticamente, sino que se mide o se estima. Este aspecto es precisamente uno de los puntos delicados o difíciles que se presentan en las aplicaciones ingenieriles, pero de ninguna manera un problema de fondo en la termodinámica. En los ejemplos ilustrativos se contemplarán algunas de estas estimaciones.

c) Naturaleza matemática de la diferencial. Nos queda por analizar el último aspecto que mencionaremos sobre la estructura de la diferencial del trabajo termodinámico como se dijo, su naturaleza matemática.

Nuevamente, para fines ilustrativos iniciales consideramos el caso de la diferencial de trabajo de expansión-compresión de un fluido en un proceso cuasiestático,

$$W = - \int_1^2 P dV \quad (3.25)$$

Haciendo uso de la interpretación gráfica de una integral definida como área bajo la curva, de inmediato se ve que para diferentes procesos o trayectorias, $P = P(V)$, el trabajo tomará valores diferentes. Esto simplemente confirma lo que desde un punto de vista físico ya conocíamos, que el cambio de energía interna ΔU depende sólo de los estados 1 y 2, pero que las contribuciones de este cambio, trabajo W y calor intercambiado Q , son dependientes del proceso. Para fines de identificación es conveniente la siguiente definición:

Definición. Si el resultado de la integración de una diferencial depende solamente de los límites de integración y no de la trayectoria seguida, la diferencial se llama exacta, en caso contrario inexacta.

Cuando en forma expresa se desee indicar la naturaleza inexacta de una diferencial, se acostumbra usar una tilde o una barra sobre el símbolo de la diferencial, $d'f$ o $\bar{d}f$.

Consideremos un sistema descrito por las variables mecánicas intensiva X , extensiva Y y la temperatura T . De éstas tres, sólo dos son independientes. Tomando como independientes a X y Y , podemos escribir para la diferencial de trabajo

$$dW = X dY \quad (3.26)$$

comparando la expresión anterior con

$$dW = XdY + YdX \quad (3.27)$$

La aplicación del teorema de Euler inmediatamente muestra que la diferencial dW es inexacta. Tomando ahora como variables independientes T y X tenemos la ecuación de estado en la forma $Y = Y(T, X)$ la cual genera para la diferencial de trabajo la expresión

$$dW = XdY = X \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X dT + X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_T dX \quad (3.28)$$

Al aplicar el criterio de Euler a esta diferencial obtenemos

$$\left[\frac{\partial}{\partial X} X \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_T \right]_X \quad (3.29)$$

ó

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X + X \frac{\partial^2 Y}{\partial X \partial T} = X \frac{\partial^2 Y}{\partial T \partial X} \quad (3.30)$$

Pero para que se cumpla esta igualdad se requiere que

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X = 0 \quad (3.31)$$

lo cual se encuentra experimentalmente que es falso, ya que implica que los coeficientes de respuesta de tipo térmico, por ejemplo para un fluido $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, siempre serían nulos. Nuevamente concluimos que la diferencial de trabajo termodinámico es inexacta.

3.3. Determinación de la función de la energía interna

Como ya se vio, la primera ley de la termodinámica postula la existencia de la función energía interna, U , en términos de las variables termodinámicas independientes del sistema, y también la forma de medir sus cambios en procesos adiabáticos. El problema que nos preocupa ahora es la posibilidad de la determinación misma de esta función. También, como fue mencionado previamente, esperamos que esta determinación sea proporcionada a través de coeficientes de respuesta del sistema. En la solución del problema de la determinación de la ecuación de estado hicimos ver la conveniencia de trabajar con cambios diferenciales. En este caso procederemos bajo esta misma recomendación. Finalmente, y esto sólo por cuestiones de familiaridad, trabajaremos el caso de un fluido descrito por las variables (P, V, T) . Casos diferentes a éste serán considerados en los ejemplos.

En forma diferencial la primera ley se expresa como

$$dU = dQ + dW \quad (3.32)$$

y para un sistema cuyo espacio termodinámico queda determinado por las variables (P, V, T) la diferencial de trabajo dW está dada por

$$dW = -PdV \quad (3.33)$$

Combinando estos resultados obtenemos

$$dU = dQ - PdV \quad \text{o} \quad dQ = dU + PdV \quad (3.34)$$

Esta última expresión indica la diferencial de calor intercambiado por el sistema cuando este sufre un cambio de energía interna e intercambia trabajo dW . Supongamos que dT es el cambio de temperatura que sufre el sistema bajo el cambio indicado. Entonces parece conveniente definir el siguiente coeficiente de respuesta:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.35)$$

Sin embargo, debido a la naturaleza inexacta de la diferencial dQ , el cociente anterior quedará definido sólo si se precisa alguna trayectoria para el proceso. Esta observación nos hace ver que se pondrán definir tantos coeficientes de este tipo como trayectorias se escojan. Se suelen definir tres diferentes coeficientes de este tipo, por el momento solo definiremos dos:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad \text{y} \quad C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (3.36)$$

los cuales son conocidos bajo los nombres de capacidad calorífica a volumen constante y capacidad calorífica a presión constante, respectivamente. Cuando estas capacidades son referidas a un mol de sustancia son molares y específicas si se definen respecto a un gramo de sustancia. El coeficiente C_V mide la respuesta del sistema, al cambio de temperatura dT debido al dQ que se le proporciona cuando se mantiene constante su volumen. El coeficiente C_P tienen una interpretación análoga pero para un proceso a presión constante. Estos coeficientes son medidos en el laboratorio y presentados para su uso en forma de tablas, gráficas o ecuaciones empíricas.

Nos proponemos ahora mostrar que disponiendo de los coeficientes de respuesta C_V y C_P , y los previamente introducidos β y κ , es posible determinar la función para la energía interna U . De la terna de variables (P, V, T) , tomemos como independientes la pareja (T, V) , entonces $U = U(T, V)$, cuya diferencial es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.37)$$

Insertando esta expresión en el resultado (3.34) obtenemos

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (3.38)$$

Si construimos de aquí el coeficiente C_V obtenemos

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.39)$$

que nos permite identificar el primer coeficiente diferencial de la forma (3.38)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (3.40)$$

En forma análoga, construyamos a partir de la expresión (3.38) el coeficiente C_P , obtenemos

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.41)$$

Usando la identidad (3.40) y la definición del coeficiente β , la expresión anterior resulta en

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] V\beta \quad (3.42)$$

ó

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P \quad (3.43)$$

que es el segundo coeficiente diferencial de la forma (3.37). Substituyendo estas dos piezas de información en dicha forma (16) obtenemos finalmente

$$dU = C_V dT + \left[\frac{C_P - C_V}{V\beta} - P\right] dV \quad (3.44)$$

que es la forma diferencial buscada. Como se ve, la información experimental contenida en los coeficientes de respuesta C_V , C_P , β y κ (este último a fin de poder disponer de la ecuación de estado, $P = P(V, T)$), y que se requiere en la expresión (3.44), es suficiente para que mediante una integración se pueda disponer de la función energía interna $U = U(T, V)$, al menos hasta una constante aditiva arbitraria, como sucede en toda especificación de la energía de un sistema.

La obtención de formas diferenciales para la U , cuando otra pareja de variables se consideran independientes se discutirá dentro de los ejemplos ilustrativos. Basta por el momento mencionar que el procedimiento es el mismo y los resultados semejantes, esto es, que la información necesaria queda totalmente contenida en los coeficientes de respuesta β , κ , C_V y C_P . Sistemas con espacio termodinámico diferente al PVT también serán ilustrados en la sección de ejemplos.

Por ahora se desea adelantar un resultado no deducible en términos de los propuesto hasta el momento, las leyes cero y primera, pero que posteriormente será justificado. Este es

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\beta}{\kappa}\right) - P \quad (3.45)$$

Considerando este resultado, la forma diferencial de la energía U se puede escribir como

$$dU = C_V dT + \left[T \frac{\beta}{\kappa} - P\right] dV \quad (3.46)$$

Así, se empieza a visualizar la posibilidad de que los coeficientes de respuesta β , κ , C_V y C_P , no todos sean independientes, como posteriormente será confirmado.

Para finalizar se presentarán dos observaciones. Para sistemas con espacio termodinámico (P, V, T), y que por lo tanto sólo pueden intercambiar trabajo de expansión-compresión, se cumplen las siguientes dos situaciones particulares:

a) En un proceso a volumen constante el cambio de energía interna está dado por

$$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (3.47)$$

b) En un proceso a volumen constante el calor intercambiado está dado por

$$Q_V = \Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (3.48)$$

Lo presentado hasta el momento constituye los conceptos básicos contenidos en la primera ley, el resto del capítulo se destinará a adecuar algunos aspectos de dicha ley para una mayor simplificación del tratamiento analítico o bien a la necesidad de introducir nuevas funciones de respuesta que se requieran debido a que la descripción termodinámica demande un mayor número de variables. Procederemos, en primer término, a introducir la función entalpía, que ejemplifica el aspecto de simplificación mencionado. En segundo término, consideraremos la aplicación de la primera ley al caso de sistemas de composición variable debido a efectos químico-reactivo, y finalmente a sistemas de composición variable, pero debido a efectos físicos. Estos dos últimos caso ilustran aspectos del segundo tipo que se mencionó.

3.4. Función Entalpía

Cuando se consideraron como variables independientes la temperatura y el volumen se obtuvo, para procesos a volumen constante, los resultados (3.47) y (3.48). Por las necesidades de laboratorio suele ser más útil considerar a la temperatura y presión como variables independientes. Para este caso deseamos resultados simétricos a los resultados (3.47) y (3.48). De la Primera Ley de la Termodinámica tenemos

$$dQ = dU + PdV \quad (3.49)$$

Si la presión es constante podemos reescribir

$$dQ_P = dU + d(PV) = d(U + PV) \quad (3.50)$$

o

$$Q_P = \Delta(U + PV) \quad (3.51)$$

Este resultado resulta equivalente a la primera parte de la expresión (3.48) si definimos la siguiente nueva función termodinámica

$$H = U + PV \quad (3.52)$$

que llamaremos entalpía. Con base en ella, el resultado (3.51) queda

$$Q_P = \Delta H \quad (3.53)$$

Entonces vemos que la función entalpía resulta útil para manejar situaciones en las que presión y temperatura son las variables independientes. Por lo expuesto nos conviene saber construir esta función a partir de datos experimentales. Puesto que en su definición aparecen únicamente las funciones U , P y V esperamos que los coeficientes de respuesta ya introducidos, β , κ , C_V y C_P sean suficientes en la determinación de la función entalpía H .

Al considerar la primera ley escrita en su forma diferencial

$$dQ = dU + pdV \quad (3.54)$$

vemos que el volumen aparece como variable independiente, podemos convertir a la presión como variable independiente, si completamos una diferencial como sigue

$$dQ = dU + PdV + VdP - VdP = d(U + PV) - VdP \quad (3.55)$$

En esta expresión el paréntesis es la función entalpía ya definida, $H = U + PV$ y podemos escribir, ya considerando a la presión como variable independiente, la primera ley en su forma diferencial como sigue

$$dQ = dH - VdP \quad (3.56)$$

Ahora procederemos a obtener la forma diferencial de la H , cuya integración nos permite obtener ésta. Procederemos en forma análoga como en el caso de la función U . Considerando la temperatura y la presión como variables independientes tenemos $H = H(T, P)$, y

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (3.57)$$

y, substituyendo este resultado en la expresión (3.56), obtenemos

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \quad (3.58)$$

Si de esta expresión definimos el coeficiente C_P obtenemos

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (3.59)$$

lo que nos permite hacer la identificación

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (3.60)$$

Análogamente, definiendo a partir de (3.58) el coeficiente C_V obtenemos

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3.61)$$

Previamente ya se justificó el resultado (ver ecuación 2.21)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \quad (3.62)$$

con el uso de esta relación y la identidad (3.60) podemos obtener de (3.61) el siguiente resultado

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = (C_V - C_P)\frac{\kappa}{\beta} + V \quad (3.63)$$

Finalmente, los resultados (3.60) y (3.63) nos permiten construir a partir de la forma (3.57) la diferencial de la función entalpía,

$$dH = C_P dT + \left[(C_V - C_P)\frac{\kappa}{\beta} + V\right] dP \quad (3.64)$$

que como ya se había previsto, es determinable en términos de los coeficientes de respuesta β , κ , C_V y C_P .

Para preservar el paralelismo entre la presentación de las funciones U y H , mostramos por el momento sin justificación el siguiente resultado, (en forma análoga como se procedió en el caso del U).

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V(1 - T\beta) \quad (3.65)$$

que nos permite escribir la diferencial para H en la forma alterna

$$dH = C_P dT + V(1 - T\beta)dP \quad (3.66)$$

Mediante cualquiera de las expresiones (3.64) o (3.66), y la determinación previa experimental de los coeficientes de respuesta β , κ , C_V y C_P , podemos determinar la función entalpía $H(T, P)$. Esta función quedará determinada hasta una constante aditiva.

Para sistemas con espacio termodinámico (P, V, T) en un proceso a presión constante se tienen los siguientes resultados particulares:

a) De (3.64) ó (3.66) tenemos

$$\Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (3.67)$$

b) De la relación (3.58)

$$Q_P = \Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (3.68)$$

que son los resultados simétricos a (3.47) y (3.48) para cuando se usa U como función energética, y T y V como variables independientes.

En los ejemplos se ilustrará que la obtención de las funciones energía U o entalpía H de forma analítica; es un problema difícil. Esto obliga a que la mayor parte de las veces esta información no se suministre de esta manera, sino en forma gráfica o tabular. En revistas técnicas o manuales específicos suele proporcionarse este tipo de información.

3.5. Termoquímica

Esta es la aplicación de la primera ley de la termodinámica a sistemas susceptibles de procesos que impliquen un cambio en la composición debido a una o más reacciones químicas. Como veremos, la descripción de un sistema de este tipo implica la incorporación de una variable más (o tantas como reacciones químicas independientes se presenten en el sistema), y la introducción de una función de respuesta adicional para la determinación de las funciones energéticas U o H . Se discutirá el caso en que esté presente una sola reacción química, la extensión al caso multireactivo es inmediata.

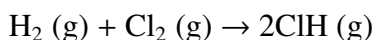
La coordenada adicional para hacer esta descripción la llamaremos *coordenada de reacción* y la designaremos por el símbolo ε . El coeficiente de respuesta asociado lo llamaremos *calor de reacción*. A continuación procedemos, mediante un ejemplo, a introducir el concepto de coordenada de reacción.

En última instancia, la coordenada de reacción no es más que una forma de describir la estequiometría de un sistema reactivo, razón por la cual introducimos la siguiente simbología y convención. Una reacción química la vamos a representar por una relación de la forma

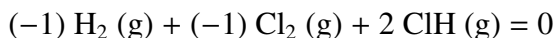
$$\sum_{i=1}^k \nu_i B_i = 0 \quad (3.69)$$

en la que las B_i son las diferentes especies químicas que participan en la reacción en consideración, k en total, y las ν_i son los coeficientes estequiométricos que especifican la proporción del cambio de cada especie y que serán escogidos bajo la siguiente convención: se asignan coeficientes estequiométricos positivos a las especies que consideremos como productos del proceso, y negativos a los de los reactivos.

A manera de ilustración considérese la reacción entre los gases hidrógeno y cloro para formar cloruro de hidrógeno,



Tal como se ha escrito, ya se está aceptando el considerar al ClH como producto. De acuerdo con la simbología y convención establecida, esta reacción la escribiremos en la siguiente forma



A través de esta reacción en particular procedemos ahora a ilustrar el concepto de coordenada de reacción. Considérese que en un cierto lapso el cambio en mol de H_2 sea $\Delta n_{\text{H}_2} = -2$; por la estequiometría de la reacción los cambios de las otras especies son $\Delta n_{\text{Cl}_2} = -2$ y $\Delta n_{\text{ClH}} = +4$. Escribimos ahora los cocientes de los cambios en mol de cada especie entre sus respectivos coeficientes estequiométricos escogido bajo la convención ya establecida, y así, obtenemos

$$\frac{\Delta n_{\text{Cl}_2}}{\nu_{\text{Cl}_2}} = \frac{-2}{-1} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \frac{-2}{-1} = \frac{\Delta n_{\text{ClH}}}{\nu_{\text{ClH}}} = \frac{4}{2} = 2$$

Entonces vemos que el cociente entre el cambio en mol de una especie reactiva y su coeficiente estequiométrico respectivo, toma el mismo valor independientemente de cuál de estas especies se trate.

Si nos referimos a una reacción arbitraria, ecuación(3.69), para un cambio diferencial, dn_j , del número de mol de las diferentes especies reactivas tendremos

$$\frac{dn_j}{\nu_j} = d\varepsilon \quad (3.70)$$

donde el valor, $d\varepsilon$, es el mismo para cualquiera de dichas especies. La relación (40) define la coordenada de reacción. Integrando la expresión (3.70) entre el inicio del proceso, estado “ i ”, y un estado intermedio cualquiera tendremos

$$n_j - n_j(i) = \nu_j(\varepsilon - \varepsilon(i)) \quad (3.71)$$

en donde n_j es el número de mol de la especie j en el estado intermedio arbitrario, $n_j(i)$ el número de mol en el estado inicial i , y ε y $\varepsilon(i)$ el valor de la coordenada de reacción en cada uno de dichos estados, respectivamente. Al valor de la coordenada de reacción al inicio del proceso, $\varepsilon(i)$ se le puede asignar un valor nulo, con esto obtenemos

$$n_j = n_j(i) + \nu_j\varepsilon \quad (3.72)$$

Esta relación nos muestra que el número de mol de cualquiera de las especies reactivas, en un estado intermedio del proceso, queda especificado por la situación inicial y el valor de la coordenada de reacción ε en dicho estado. Esto es, la composición de un sistema reactivo queda totalmente especificada por la coordenada de reacción, y es la coordenada adicional que necesitamos para la descripción termodinámica de sistemas del tipo reactivo.

Sin embargo, cabe hacer notar que la variable ε a diferencia del volumen o cualquier otra variable extensiva que forme parte de una pareja conjugada, no está asociada a una intensiva conjugada que nos permita construir una diferencial de trabajo. Por el momento llamaremos a ε una coordenada interna del sistema, y cuando discutamos la segunda ley de la termodinámica estableceremos más explícitamente su importancia en una descripción termodinámica.

Bajo estas condiciones, los espacios de variables termodinámicas independientes que hemos venido usando (T, V) y (T, p) , se ampliarán a (T, V, ε) y (T, p, ε) respectivamente; y las funciones termodinámicas que se consideren dependerán de una terna de estas coordenadas. En particular en lo que sigue vamos a trabajar en el espacio (T, p, ε) y a establecer la primera ley en esta representación.

En una representación de este tipo ya hemos visto que es conveniente expresar la forma diferencial de la primera ley en la forma $dQ = dH - VdP$, pero ahora H es una función de las tres variables (T, p, ε)

$$H = H(T, P, \varepsilon) \quad (3.73)$$

cuya diferencial es

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\varepsilon} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\varepsilon} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} d\varepsilon \quad (3.74)$$

y que nos permite obtener para la diferencial

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\varepsilon} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\varepsilon} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} d\varepsilon \quad (3.75)$$

Vemos que los dos primeros coeficientes son evaluados bajo la condición coordinada de reacción ε constante, lo que implica que la composición sea constante, y por lo tanto se deben corresponder a los previamente determinados cuando no se consideró variación de la composición, las relaciones (3.60) y (3.63) o (3.65) son las que los proporcionan

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\varepsilon} = C_P \quad (3.60)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\varepsilon} = (CV - C_P)\frac{\kappa}{\beta} + V \quad (3.63)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\varepsilon} = V(1 - T\beta) \quad (3.65)$$

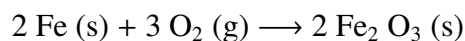
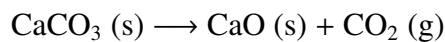
Nos queda por interpretar el último coeficiente. A T y P constantes la expresión (3.75) se reduce a

$$dQ_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} d\varepsilon \quad (3.76)$$

de modo que, $\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P}$ es el calor que el sistema reactivo intercambia cuando la coordenada de reacción cambie en $d\varepsilon$, mientras se mantienen constantes T y P , y que se le acostumbra designar calor de reacción, en este caso a temperatura y presión constante. Este es el coeficiente de respuesta adicional que tenemos que medir para describir el sistema del tipo reactivo.

En la literatura se usa cualquiera de las siguientes tres notaciones para simbolizar el calor de reacción, q_P , Q_P o ΔH . La más usada es ΔH , asociándole también el nombre de entalpía de reacción.

En general, este calor de reacción $\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P}$ es una función de la coordenada de reacción ε , experimentalmente se encuentra que en caso de que exista esta dependencia, en sistemas gaseosos es insignificante pero para sistemas en fase condensada puede ser significativa. Los sistemas para los cuales el calor de reacción resulta ser independiente del avance de la reacción ε son siempre heterogéneos, en los que la reacción se lleva a cabo en las superficies de separación de las fases, y reactivos y productos de la reacción segregan. Ejemplos de esta situación son los siguientes



Si N es el número de especies químicas de nuestro interés, debido a que éstas sean los posibles participantes de las reacciones a considerar, en forma aproximada, el orden del número de posibles reacciones sería N^2 . Entonces, en vez de medir y recopilar los datos de los calores de reacción de cada reacción, sería más conveniente el poder calcular estos en términos de alguna propiedad específica de las especies participantes; en efecto esto es posible. Usando la definición que hemos dado para el calor de reacción

$$Q_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon} \right)_{T,P} \quad (3.77)$$

y la regla de la cadena, la definición anterior puede ser reescrita como

$$Q_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon} \right)_{T,P} \quad (3.78)$$

y si tenemos en cuenta la definición de la coordenada de reacción $d\varepsilon = \frac{dn_i}{\nu_i}$ vemos que la derivada $\frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon}$ tiene el valor del coeficiente ν_i , independientemente de las condiciones en las cuales se evalúa la derivada

$$\frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon} = \nu_i \quad (3.79)$$

La otra derivada que aparece en la igualdad (3.78), $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P}$, es la llamada entalpía parcial molar del componente “ i ”, y se le suele representar con el símbolo

$$h_i \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P} \quad (3.80)$$

y ésta es una propiedad de la especie “ i ”, que como veremos depende de la mezcla en que se encuentre esta sustancia. El uso de (3.79) y (3.80) nos permite finalmente escribir para el calor de reacción

$$Q_{T,P} = \sum_{i=1}^k \nu_i h_i \quad (3.81)$$

expresión que relaciona a éste con propiedades particulares de las especies reactivas, que era el tipo de resultado buscado.

Para reacciones con calor de reacción independiente de la coordenada ε , la entalpía del sistema es la adición de las entalpías de las especies puras

$$H = \sum_{i=1}^k \nu_i h_{i,T,P}^0 \quad (3.82)$$

donde las $h_{i,T,P}^0$ representan estas entalpías por mol de sustancia pura a la temperatura T y presión P . En esta situación, las entalpías parciales molares son idénticas a las molares de los componentes puros, y de las expresiones (3.80) y (3.82) obtenemos

$$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} n_i h_{i,T,P}^0 \right]_{T,P} = h_{i,T,P}^0 \quad (3.82)$$

La anterior identificación permite calcular, para este tipo de reacciones, el calor de reacción $Q_{T,P}$ mediante la relación

$$Q_{T,P} = \sum_{i=1}^{\kappa} \nu_i h_{i,T,P}^0 \quad (3.83)$$

En el caso de reacciones cuyos calores de reacción dependen de su coordenada ε , se acostumbra medir y registrar el calor involucrado en el total de las siguientes etapas:

- a) Mezclado de reactivos puros
- b) Transformación reactiva con un cien por ciento de rendimiento, y
- c) Separación de productos en la mezcla final.

Para el proceso global, resultado de estos tres procesos, el calor intercambiado estará dado también por la expresión (3.83), ya que en el caso para el que inicialmente se justificó esta expresión, y el que se considera en este proceso global, los estados inicial y final son los mismos, reactivos y productos puros respectivamente.

La determinación del calor de reacción, cuando depende del avance de la misma, tiene que ver con la determinación de las entalpías parciales molares, como se mostró en la relación (3.81). Este estudio lo haremos en el próximo inciso, por ahora continuaremos con los casos anteriormente mencionados.

Para estas dos situaciones las entalpías molares h_i^0 que suelen usarse, son las entalpías molares de formación. Estas quedan definidas como el calor de reacción de la reacción de formación de un mol de sustancia a partir de sus elementos; las condiciones de medición de este calor de formación serán especificadas después cuando se definan las llamadas condiciones estándar. Por el momento, para que estos calores de formación resulten útiles, es necesario mostrar que cualquier calor de reacción se puede expresar en términos de ellos. Esto es justificable a través de la llamada ley de Hess.

La ley de Hess establece que los calores de reacción de procesos sucesivos son aditivos si ellos proceden a la misma temperatura y a una presión constante. Este resultado es una consecuencia del hecho que la entalpía es una función de estado y sus cambios solo dependen de los estados inicial y final de proceso global. Para su justificación podemos proseguir como sigue.

Considere una serie de reacciones, procediendo a la misma temperatura y presión P ,

$$\sum_{j=1}^{\kappa} \nu_j^{(r)} \mathbf{B}_j = 0, \quad r = 1, \dots, m \quad (3.84)$$

cada una con un calor de reacción $Q_{T,P}^{(r)}$. Además, consideramos la reacción número $m + 1$

$$\sum_{i=1}^{\kappa} \nu_j^{(m+1)} \mathbf{B}_j = 0 \quad (3.85)$$

que se lleva a cabo a la misma temperatura y presión, y que sea una combinación lineal de las anteriores. Los coeficientes de la reacción suma estarán dados por

$$v_j^{(m+1)} = \sum_{r=1}^m a^{(r)} v_j^{(r)} \quad (3.86)$$

donde el coeficiente $a^{(r)}$ proporciona la contribución de la reacción “ r ” a la reacción suma.

Conforme al resultado (3.83) el calor de reacción para la reacción suma (3.85) estará expresado por

$$Q_{T,P}^{(m+1)} = \sum_{j=1}^k v_j^{(m+1)} h_j \quad (3.87)$$

y substituyendo en esta expresión la relación (3.86) obtenemos

$$Q_{T,P}^{(m+1)} = \sum_{j=1}^k \sum_{r=1}^m a^{(r)} v_j^{(r)} h_j = \sum_{r=1}^m a^{(r)} \sum_{j=1}^k v_j^{(r)} h_j \quad (3.88)$$

pero en esta relación la segunda suma es precisamente el calor de la reacción “ r ”, y entonces tenemos

$$Q_{T,P}^{(m+1)} = \sum_{r=1}^m a^{(r)} Q_{T,P}^{(r)} \quad (3.89)$$

expresión que justifica el enunciado que dimos de la ley de Hess sobre la aditividad de los calores de reacción.

Procediendo conforme a esta ley ahora veremos que es posible obtener el calor de reacción de cualquier reacción a partir de los calores de formación. Para cualquier especie química B_i escribamos su reacción de formación como

$$B_i + \sum_j v_j^{(i)} E_j = 0 \quad (3.90)$$

Con E_j , estamos simbolizando las sustancias elementales, las $v_j^{(i)}$ deben ser coeficientes negativos, ya que hablan de los reactivos elementales que forman el producto, la especie B_i . Conforme a la simbología de la literatura representamos con ΔH_{B_i} el calor de formación del compuesto B_i , que será el de reacción de la reacción (3.90).

Consideremos una reacción cualquiera entre las especies B_i ,

$$\sum_{i=1}^k v_i B_i = 0 \quad (3.91)$$

Si se tiene en cuenta la conservación de las especies atómicas que se cumple en todo proceso químico expresada por la condición

$$\sum_{i=1}^k v_i \sum_j v_j^{(i)} E_j = 0 \quad (3.92)$$

es posible reescribir la reacción (3.91) en la forma

$$\sum_{i=1}^{\kappa} \nu_i \left(B_i + \sum_j \nu_j^{(i)} E_j \right) = 0 \quad (3.93)$$

con esto, hemos logrado escribir la reacción (3.91) como una superposición de reacciones de formación, como la indicada en la relación (3.90). Ahora, de acuerdo con la ley de Hess expresada en la relación (3.89), tendremos para el calor de reacción de (3.91)

$$Q_{T,P} = \sum \nu_i \Delta H_{B_i}^0 \quad (3.94)$$

resultado que comprueba la aseveración hecha al inicio del párrafo anterior. Desde luego que conforme a esta definición para el calor de formación, el calor de formación de una sustancia elemental es cero.

Finalmente, resta por establecer las condiciones en que son medidos y tabulados estos calores o entalpías de formación. A estas condiciones se les suele dar el nombre de condiciones o estados estándar. El concepto de estado estándar es útil en la realización del cálculos termodinámicos. El estado estándar es cierta condición real o hipotética de las sustancias, la cual hace posible la tabulación de una gran masa de información en forma tal que facilita la aplicación de las relaciones termodinámicas en problemas numéricos.

La selección del estado estándar depende de la naturaleza del problema en cuestión. A continuación, procedemos a establecer las condiciones estándar de sustancias puras, que son las de nuestro interés en este momento.

3.5.1. Condiciones estándar de sustancias puras

a) **Gases.** A cada temperatura T el estado estándar de una sustancia gaseosa es el gas puro en el estado termodinámico (G.I., 1 atm, T); aquí G.I. significa gas en la condición de gas ideal. Este es un estado hipotético, no uno real. Es un estado de la sustancia en la cual obedece la ley del gas ideal a una presión de una atmósfera y superior a ésta. Entonces, el gas tiene en este estado los mismos coeficientes de respuesta, y consecuentemente las mismas propiedades termodinámicas, como el correspondiente gas real en el estado (0 atm, T). En los ejemplos, se ilustrará el tipo de correcciones a hacer sobre los datos medidos en el laboratorio para la obtención de los datos estándar en gases.

b) **Líquidos y sólidos.** A cada temperatura T el estado estándar de una sustancia líquida o sólida es la correspondiente sustancia pura en el estado termodinámico (l, 1 atm, T) o (s, 1 atm, T), respectivamente. Los símbolos l y s designan fase líquida y sólida, respectivamente. En este último caso, si la sustancia pura puede existir en más de una forma alotrópica, se toma la más estable de ellas para definir el estado estándar.

3.5.2. Dependencia en la temperatura y la presión del calor de reacción

Con los datos tabulados para la entalpías de formación ΔH_i , es posible evaluar los calores de reacción únicamente cuando ésta se desarrolla a la presión de 1 atm y a la temperatura que especifique la tabla en usos (casi siempre es de 25°C). Ahora, nos proponemos aprender a evaluar estos calores de reacción en condiciones termodinámicas diferentes. Como es de esperarse, la formulación termodinámica presentada

hasta el momento es suficiente para la respuesta a este problema. En efecto, teniendo en cuenta los resultados contenidos en la serie de relaciones (3.60-3.62) y (3.76) podemos construir para la diferencial de la entalpía, la expresión

$$dH = C_P dT + V(1 - T\beta)dP + Q_{T,P} d\varepsilon \quad (3.95)$$

Teniendo en cuenta la exactitud de la diferencial anterior, y el teorema de Euler para este tipo de diferenciales, obtenemos las siguientes dos relaciones:

$$\left(\frac{\partial Q_{T,P}}{\partial T}\right)_{P,\varepsilon} = \left(\frac{\partial C_P}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} \quad (3.96)$$

$$\left(\frac{\partial Q_{T,P}}{\partial P}\right)_{T,\varepsilon} = \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} V(1 - T\beta)\right]_{T,P} \quad (3.97)$$

que nos permiten construir la siguiente expresión diferencial para $Q_{T,P}$

$$dQ_{T,P} = \left(\frac{\partial C_P}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} dT + \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} V(1 - T\beta)\right]_{T,P} dP \quad (3.98)$$

Nuevamente, para el tipo de procesos que hemos venido contemplando, inicialmente reactivos puros y como estado final productos puros, al aplicar la regla de la cadena a los coeficientes que aparecen en la expresión anterior obtenemos:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_i}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = \sum_{i=1}^K \nu_i C_{P,i}^0 \quad (3.99)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} V(1 - T\beta)\right]_{T,P} = \sum_{i=1}^K \left[\frac{\partial}{\partial n_i} V(1 - T\beta)\right]_{T,P} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = \sum_{i=1}^K \nu_i V_i^0 (1 - T\beta_i^0) \quad (3.100)$$

donde $C_{P,i}^0$, V_i^0 , y β_i^0 son la capacidad de calorífica molar a presión constante, el volumen molar y el coeficiente de dilatación térmica de la especie "i", en el estado estándar, respectivamente. Introduciendo los resultados (3.100) en la forma diferencial última, obtenemos

$$dQ_{T,P} = \left(\sum_{i=1}^K \nu_i C_{P,i}^0\right) dT + \left(\sum_{i=1}^K \nu_i V_i^0 (1 - T\beta_i^0)\right) dP \quad (3.101)$$

que al ser integrada proporciona

$$Q_{T,P} = Q_{T_0,P_0} + \int_{T_0,P_0}^{T,P} \left(\sum_{i=1}^K \nu_i C_{P,i}^0\right) dT + \int_{T_0,P_0}^{T,P} \left(\sum_{i=1}^K \nu_i V_i^0 (1 - T\beta_i^0)\right) dP \quad (3.102)$$

Aquí, P_0 se puede tomar como la presión estándar, 1 atm, y T_0 la temperatura que indique las tablas de entalpía de formación estándar que se estén usando. Estas tablas permitirían la obtención de Q_{T_0,P_0} . Los términos restantes del segundo miembro son determinables a partir de los diferentes coeficientes de respuesta de las especies reactivas en su estado estándar. El resultado parcial, el de la dependencia únicamente con la temperatura, y contenido en el resultado general (3.102):

$$Q_{T,P_0} = Q_{T_0,P_0} + \int_{T_0,P_0}^{T,P_0} \sum_{i=1}^k \nu_i C_{P,i}^0 dT \quad (3.103)$$

es conocido en la literatura como ley de Kirchhoff.

En la expresión (3.81) se mostró que en el caso general, aquel en el cual el calor de reacción $Q_{T,P}$ depende del avance de la reacción ε , la determinación de aquel requiere del conocimiento de las entalpías parciales molares en términos de la composición. Ahora nos abocaremos al estudio de las propiedades molares parciales, y en particular al de las entalpías molares parciales.

3.6. Propiedades parciales molares

En términos generales, las propiedades molares parciales son los coeficientes de respuesta que miden los cambios de cualquier propiedad extensiva del sistema debidos a cambios de composición del mismo. Para cada variable extensiva del sistema se podrán definir tantas propiedades molares parciales como componentes puedan constituir al mismo.

Recordemos que una propiedad extensiva es aquella que depende proporcionalmente del tamaño del sistema. Ya hemos visto que cuando el sistema es de composición fija, y solo es susceptible de intercambiar trabajo de expansión, una posible pareja de variables independientes para su descripción termodinámica es la pareja (P, T) . En la descripción de un sistema de composición variable incluiremos a más de las dos anteriores, los mol de la diferentes especies constituyentes n_i . Conforme a este conjunto de variables independientes, (T, P, n_i) , cualquier variable extensiva del sistema Y será una función de ellas, $Y = Y(T, P, n_i)$.

El tamaño del sistema queda determinado por el valor numérico de los números de mol n_i . Magnificar el sistema por un factor de escala λ equivale a multiplicar cada uno de los mol n_i por dicho factor de escalas λ , lo que al mismo tiempo implicará que cualquier variable extensiva Y del sistema queda multiplicada por dicho factor λ . Conforme a lo previamente indicado, la función que relaciona la variable extensiva Y con las variables independientes P, T, n_i debe satisfacer la condición de homogeneidad:

$$Y(T, P, \lambda n_i) = \lambda Y(T, P, n_i) \quad (3.104)$$

En este momento es conveniente introducir el siguiente paréntesis sobre funciones homogéneas y sus propiedades.

Funciones Homogéneas. Se dice que la función f , de las variables independientes (X_i) , es homogénea y de grado n , si en una operación de escalamiento por el factor λ , se satisface la siguiente transformación:

$$f(\lambda X_i) = \lambda^n f(X_i) \quad (3.105)$$

De acuerdo a esta definición vemos que las variables termodinámicas extensivas deberán ser funciones homogéneas de primer grado de las variables independientes (n_i) . En cambio una variable intensiva, de acuerdo a esta clasificación, lo será de grado cero ya que ella no se ve afectada por el escalamiento del sistema. En cálculo se muestra que una función homogénea de grado m cumple con el siguiente teorema:

Teorema de Euler: Si $f(X_i)$ es una función homogénea de grado m , entonces se cumple la siguiente identidad

$$\sum_i X_i \frac{\partial f}{\partial X_i} = mf \quad (3.106)$$

Para el caso particular de variables extensivas e intensivas en termodinámica la identidad (3.106) se cumplirá cuando m toma los valores uno y cero, respectivamente. Después de este paréntesis sobre funciones homogéneas y su comportamiento, estamos en condiciones de proseguir con el estudio de estas funciones de respuesta, las propiedades parciales molares.

Definición La propiedad parcial molar \bar{y}_i , asociada a la variable extensiva Y , respecto a la especie química “ i ” queda definida por la expresión

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (3.107)$$

donde el subíndice n_j indica la constancia de los mol de todas las especies excepto la “ i ”.

3.6.1. Relaciones entre propiedades molares parciales

De acuerdo con la definición anterior, la diferencial de la variable extensiva Y está dada en la forma

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_i \bar{y}_i dn_i \quad (3.108)$$

Por otro lado, conforme al teorema de Euler, para la propiedad Y tendremos

$$Y = \sum_i n_i \bar{y}_i \quad (3.109)$$

Dividiendo entre el número total de mol, $n = \sum n_i$, tenemos para la expresión en forma molar

$$y = \sum_i x_i \bar{y}_i \quad (3.110)$$

donde $x_i = \frac{n_i}{n}$ es la fracción mol de la especie i , y y la propiedad Y por mol.

La diferencial de Y a partir de la ecuación (3.109) es

$$dY = \sum_i n_i d\bar{y}_i + \sum_i \bar{y}_i dn_i \quad (3.111)$$

al compararla con la expresión equivalente dada en la relación (3.108) obtenemos el siguiente resultado

$$\sum_i n_i d\bar{y}_i - \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT - \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP = 0 \quad (3.112)$$

dividiendo por el número total de mol n da

$$\sum x_i d\bar{y}_i - \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT - \left(\frac{\partial y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP = 0 \quad (3.113)$$

Cuando la presión y la temperatura son mantenidas constantes se obtiene

$$\sum n_i d\bar{y}_i = 0 \quad (\text{a } P \text{ y } T \text{ constantes}) \quad (3.114)$$

o

$$\sum x_i d\bar{y}_i = 0 \quad (\text{a } P \text{ y } T \text{ constantes}) \quad (3.115)$$

Dividiendo esta última expresión entre dX_k , a P , T y $X_1, X_2, \dots, X_{K-1}, X_{K+1}, \dots$ constantes, obtenemos

$$\sum_i x_i \left(\frac{\partial \bar{y}_i}{\partial X_k} \right)_{T, P, x} = 0 \quad (3.116)$$

aquí el subíndice x indica que, excepto la fracción x_k , todas las demás se mantienen constantes. Esta relación (3.116) es básica en la evaluación de unas propiedades parciales molares en términos de las otras. Como posteriormente ilustraremos con casos referentes a sistemas bicomponentes, resulta conveniente reunir los resultados previamente discutidos para este caso particular

$$Y = n_1 \bar{y}_1 + n_2 \bar{y}_2 \quad (3.117)$$

$$y = x_1 \bar{y}_1 + x_2 \bar{y}_2 \quad (3.118)$$

A P y T constantes

$$n_1 d\bar{y}_1 + n_2 d\bar{y}_2 = 0 \quad (3.119)$$

o

$$x_1 d\bar{y}_1 + x_2 d\bar{y}_2 = 0_1 \quad (3.120)$$

que lleva a

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2} \right)_{T, p} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2} \right)_{T, p} = 0 \quad (3.121)$$

Podemos ver que la última relación permite la obtención de una de las derivadas en términos de la otra.

En efecto, si de la relación (3.121) despejamos $\left(\frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2} \right)_{T, P}$, e integramos posteriormente, obtenemos

$$\bar{y}_1^{(f)} - \bar{y}_1^{(i)} = - \int_{x_2^{(i)}}^{x_2^{(f)}} \frac{x_2}{1 - x_2} \left(\frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2} \right)_{T, p} dx_2 \quad (3.122)$$

donde se hizo uso de la relación $x_1 + x_2 = 1$, y los superíndices (i) y (f) hacen referencia a estados inicial y final, respectivamente. La expresión (3.122) muestra que una vez que se haya obtenido experimentalmente el coeficiente en función de x_2 , $\bar{y}_2(x_2)$, es posible obtener el otro, $\bar{y}_1(x_2)$. De la relación (3.121) podemos establecer las siguientes consecuencias de orden cualitativo respecto a las funciones $\bar{y}_1(x_2)$ y

$\bar{y}_2(x_2)$:

- 1) Para un mismo valor de x_2 las pendientes de sus gráficas son siempre de signo contrario.
- 2) En el punto $x_2 = \frac{1}{2}$ dichas pendientes son iguales pero de signo contrario.
- 3) En el valor de x_2 donde una función tenga un máximo, la otra función tendrá un mínimo.
- 4) Cuando x_2 es cero se cumple que

$$\left. \frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = 0 \quad (3.123)$$

o en caso contrario se deberá cumplir que

$$\left. \frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = \pm\infty \quad (3.124)$$

- 5) En forma simétrica, cuando x_2 vale 1 se cumple que

$$\left. \frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2} \right|_{x_2=1} = 0 \quad (3.125)$$

o en caso contrario se deberá cumplir que

$$\left. \frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = \pm\infty \quad (3.126)$$

El comportamiento esbozado en las observaciones anteriores es de utilidad sobre todo en la verificación de la consistencia de datos experimentales, la obtención de estos se discutirá posteriormente.

En nuestro estudio encontraremos que, respecto a sus propiedades parciales molares, las variables termodinámicas extensivas caen en cuatro tipos:

- 1) Aquellas que quedan definidas en forma absoluta y cuyas propiedades parciales molares son siempre finitas; por ejemplo, el volumen, la magnetización o la polarización.
- 2) Aquellos que quedan indeterminados hasta una constante aditiva, pero que sus propiedades parciales molares son siempre finitas, por ejemplo, la energía interna o la entalpía.
- 3) Aquellos que quedan definidos en forma absoluta pero cuyas propiedades parciales molares pueden ser infinitas, por ejemplo, la entropía, variable que será estudiada posteriormente.
- 4) Aquellos que quedan indeterminados hasta una constante aditiva y cuyas propiedades parciales pueden ser infinitas, por ejemplo, la energía libre de Gibbs y Helmholtz, funciones que también serán estudiadas después.

Por lo que respecta a la energía interna y la entalpía, ya se justificó previamente que éstas quedan indefinidas hasta una constante aditiva. El que sus propiedades molares parciales no puedan ser infinitas, está relacionado con el hecho de la imposibilidad física de una energía infinita para un sistema. A continuación discutimos el tratamiento de cantidades parciales molares para variables del tipo dos antes mencionado, y en particular lo haremos para el caso de la entalpía.

Considérese el cambio de estado esquematizado en la siguiente ecuación

$$n_1A_1(a_1) + n_2A_2(a_2) = (n_1 + n_2)(n_1A_1 \cdot n_2A_2)(a_3) \quad (3.127)$$

donde las mayúsculas representan especies químicas, las a_i estado de agregación de las sustancias y el símbolo $n_1A_1 \cdot n_2A_2$ representa el estado de mezcla, con una composición de n_1 mol de A_1 y n_2 de A_2 . La entalpía inicial del sistema es

$$H_i = n_1h_1^0 + n_2h_2^0 \quad (3.128)$$

donde h_i^0 hace referencia a la entalpía molar del componente puro. Por otro lado, de acuerdo con la expresión (3.117), la entalpía en el estado final, el de mezcla, será

$$H_f = n_1\bar{h}_1 + n_2\bar{h}_2 \quad (3.129)$$

de modo que el cambio de entalpía del proceso de mezclado es

$$\Delta H = H_f - H_i = (n_1\bar{h}_1 + n_2\bar{h}_2) - (n_1h_1^0 + n_2h_2^0) = n_1(\bar{h}_1 - h_1^0) + n_2(\bar{h}_2 - h_2^0) \quad (3.130)$$

Resulta evidente que para el caso de un mayor número de componentes el resultado anterior se generaliza a

$$\Delta H = \sum_{i=1}^k n_i(\bar{h}_i - h_i^0) \quad (3.131)$$

Puesto que el proceso de mezclado se realizó a T y P constantes la ΔH anterior será el calor intercambiado entre sistema y alrededores, y por lo tanto medible en el laboratorio.

De acuerdo con el análisis anterior, para el caso de variables definidas hasta una variable arbitraria, experimentalmente medimos sus cambios en términos de sus propiedades parciales molares, pero referidas éstas últimas a un estado de referencia. En el análisis mencionado éste fue el estado del componente puro.

Obtención de propiedades molares parciales

Veremos dos métodos de obtención de estas propiedades, que serán ilustrados tanto con casos de variables definidas en forma absoluta como los que contienen una constante arbitraria.

Método de propiedades molares aparentes

En el caso del volumen de una mezcla binaria tendríamos

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (3.132)$$

y usando la relación (3.117) obtenemos

$$\bar{v}_1 = \frac{V - n_2 \bar{v}_2}{n_1} \quad (3.133)$$

Vemos que la información experimental, gráfica o analítica de la función $V = V(n_2)$ a n_1 constante permite la obtención de \bar{v}_1 y \bar{v}_2 . Este procedimiento puede verse simplificado usando una función auxiliar conocida como volumen molar aparente del componente 2 y definido por

$$\phi_{v_2} = \frac{V - n_1 v_1^0}{n_2} = \frac{(n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2) - n_1 v_1^0}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{v}_1 - v_1^0) + \bar{v}_2 \quad (3.134)$$

en donde v_1^0 es el volumen molar del componente 1 puro. Evaluando la derivada de ϕ_{v_2} respecto a n_2

$$\left(\frac{\partial \phi_{v_2}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = -\frac{n_1}{n_2^2} (\bar{v}_1 - v_1^0) + \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (3.135)$$

e incorporando aquí el resultado (3.117), obtenemos

$$\left(\frac{\partial \phi_{v_2}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = -\frac{n_1}{n_2^2} (\bar{v} - v_1^0) \quad (3.136)$$

Despejando \bar{v}_1 y \bar{v}_2 a partir de (3.135) y (3.136) obtenemos

$$\bar{v}_2 = \phi_{v_2} + n_2 \left(\frac{\partial \phi_{v_2}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad \text{y} \quad \bar{v}_1 = v_1^0 - \frac{n_2^2}{n_1} \left(\frac{\partial \phi_{v_2}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (3.137)$$

Para el otro tipo de variables que se mencionó, procedemos análogamente, pero teniendo en cuenta las modificaciones de las expresiones que permiten su medición. Para la entalpía, por ejemplo partiendo de la relación (3.130), obtenemos

$$\bar{h}_2 - h_2^0 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (3.138)$$

$$\bar{h}_1 - h_1^0 = \frac{1}{n_1} [\Delta H - n_2 (\bar{h}_2 - h_2^0)] \quad (3.139)$$

Nuevamente el uso de estas relaciones puede ser analítico o gráfico dependiendo de la forma en que se haya logrado registrar la información de ΔH en función de n_2 a n_1 , T y P constantes.

Para definir la entalpía aparente molar, reescribimos la ecuación (3.134) en términos de entalpía y restamos h_2^0 a ambos miembros

$$\phi_{h_2} - h_2^0 = \frac{n_1}{n_2} (\bar{h}_1 - h_1^0) + (\bar{h}_2 - h_2^0) = \frac{\Delta H}{n_2} \quad (3.140)$$

Con esta expresión procedemos en forma análoga el tratamiento dado en las etapas después de la relación (3.134), para obtener

$$\bar{h}_2 - h_2^0 = (\phi_{h_2} - h_2^0) + n_2 \left[\frac{\partial(\phi_{h_2} - h_2^0)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} \quad (3.141)$$

$$\bar{h}_1 - h_1^0 = -\frac{n_2^2}{n_1} \left[\frac{\partial(\phi_{h_2} - h_2^0)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} \quad (3.142)$$

Las derivadas pueden ser evaluadas analítica o gráficamente.

Método de las intersecciones

Consideremos primeramente el caso de volumen. Para este la relación (3.110) nos permite establecer

$$v = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 \quad (3.143)$$

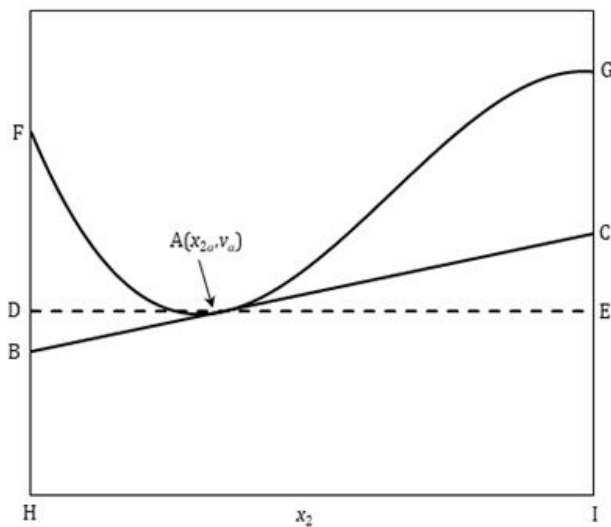
mediante derivación, respecto a la fracción mol x_2 obtenemos

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \bar{v}_2 - \bar{v}_1 \quad (3.144)$$

Resolviendo (3.143) y (3.144) para \bar{v}_1 y \bar{v}_2 obtenemos

$$\begin{cases} \bar{v}_1 = v - x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P} \\ \bar{v}_2 = v + (1 - x_2) \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P} \end{cases} \quad (3.145)$$

La interpretación gráfica de estos resultados la podemos ver a partir del siguiente esquema. Este es una gráfica, supuestamente obtenida en forma experimental, que nos proporciona el volumen molar de una mezcla de componentes 1 y 2, contra la fracción mol del componente 2.



La curva FAG es la gráfica de v contra x_2 , la recta \overline{BC} es una tangente trazada a dicha curva en el punto A, cuya composición es X_{2a} y para el cual la mezcla tiene un volumen molar v_a ; las distancias \overline{HD} e \overline{IE} son iguales a v_a . Finalmente, la distancia \overline{DA} vale x_{2a} y la \overline{AE} , $1 - x_{2a}$.

Del diagrama se obtienen las siguientes relaciones entre segmentos

$$\overline{HB} = \overline{HD} - \overline{BD} \quad \text{e} \quad \overline{IC} = \overline{IE} + \overline{EC}$$

De los triángulos BAD y AEC se obtienen las siguientes relaciones

$$\overline{BD} = \overline{DA} \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P} \Big|_{x_{2a}} \quad \text{y} \quad \overline{EC} = \overline{AE} \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P} \Big|_{x_{2a}},$$

respectivamente. Substituyendo estos resultados y los valores de los demás segmentos en las relaciones penúltimas obtenemos

$$\overline{HB} = v_a - x_{2a} \frac{\partial v}{\partial x_2} \Big|_{x_{2a}} \quad \text{y} \quad \overline{IC} = v_a + (1 - x_{2a}) \frac{\partial v}{\partial x_2} \Big|_{x_{2a}}$$

Comparando estas relaciones con las expresiones (3.145), vemos que las intersecciones HB e IC son los volúmenes parciales molares $\bar{v}_1(x_{2a})$ y $\bar{v}_2(x_{2a})$, respectivamente. El análisis anterior se puede resumir en la siguiente observación: en una gráfica de v contra x_2 , las intersecciones de una tangente con los eje $x_2 = 0$ y $x_2 = 1$ nos dan los valores de \bar{v}_1 y \bar{v}_2 , respectivamente, evaluados en la composición del punto de tangencia.

La discusión para una variable como la entalpía sigue lineamientos paralelos, pero teniendo en cuenta que en este caso medimos un cambio ΔH y podemos determinar entalpías parciales molares relativas, $\bar{h}_i - h_i^0$. Las expresiones equivalentes a las relaciones (3.145), pero para este caso son

$$\begin{cases} \bar{h}_1 - h_1^0 = \Delta H - x_2 \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial x_2} \right)_{T,P} \\ \bar{h}_2 - h_2^0 = \Delta H + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial x_2} \right)_{T,P} \end{cases} \quad (3.146)$$

En general podemos establecer: en una gráfica de Y o ΔY , según que se trate de una variable extensiva absoluta o una indefinida hasta una constante aditiva, contra x_2 , las intersecciones de una tangente con los ejes $x_2 = 0$ y $x_2 = 1$, nos dan los valores de \bar{y}_1 y \bar{y}_2 respectivamente; para el primer tipo de variables, y de $\bar{y}_1 - \bar{y}_1^0$ y $\bar{y}_2 - \bar{y}_2^0$ para el segundo tipo, evaluadas en la composición del punto de tangencia.

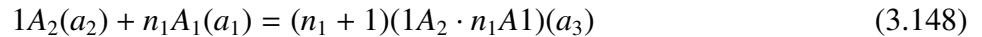
Experimentalmente se encuentra que la gráfica de ΔH contra x_2 , en general, no es recta, y esto implica que, en general, las entalpías parciales molares \bar{h}_i son funciones de la composición. Las expresiones (3.71) y (3.81) nos dicen que el calor de reacción $Q_{T,P}$ está dado por

$$Q_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum v_i \bar{h}_i \quad (3.147)$$

y tomando en cuenta que al variar la coordenada de ε se varía la composición del sistema, podemos concluir, lo que ya previamente se señaló, el calor de reacción $Q_{T,P}$, en general, no es constante sino que su valor instantáneo cambia conforme avanza la reacción. Entonces, por ejemplo, el calor de reacción en fase condensada, pero a diluciones de especies reactivas altas, puede ser muy diferente para la misma reacción, pero con concentraciones altas.

A continuación presentamos algunas de las opciones en términos de los cuales se suele medir y recopilar los datos sobre entalpías parciales molares. Los procesos a que hacemos referencia se representarán bajo esquemas del tipo de la relación (3.127), y todos estos procesos son realizados a T y p constantes.

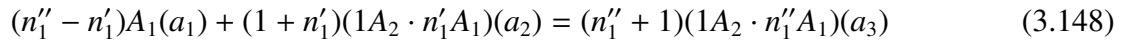
Entalpía integral de solución ΔH_S , es el cambio de entalpía asociado con el proceso



Es fácil ver que el cambio entálpico ΔH_S está dado por

$$\Delta H_S = n_1\bar{h}_1 + \bar{h}_2 - (n_1h_1^0 + h_2^0) = n_1(\bar{h}_1 - h_1^0) + (\bar{h}_2 - h_2^0) \quad (3.149)$$

Entalpía integral de dilución ΔH_D , es el cambio de entalpía asociado con el proceso



4. Segunda Ley de la Termodinámica

4.1 Introducción

La Segunda Ley de la Termodinámica tiene que ver con un aspecto fundamental de los procesos naturales: la unidireccionalidad de los mismos. Cada vez que a un sistema termodinámico se le elimina una o más restricciones, a la /o las cuales estaba sujeto, el sistema evolucionará en una única dirección hasta eventualmente alcanzar un nuevo estado de equilibrio final. Si en éste, el sistema se vuelve a sujetar a la o las restricciones a las que inicialmente estaba sujeto, el sistema no evolucionará en forma inversa para alcanzar el equilibrio inicial (en algunos casos ni siquiera es posible implementar estas restricciones). Algunos ejemplos específicos ilustrarán lo mencionado. Primeramente presentaremos una serie de ejemplos, que por ser familiares, nos permitirá precisar tanto la direccionalidad como el estado final del proceso que ilustran. En segundo lugar, presentaremos casos que hagan sentir la necesidad de un procedimiento cuantitativo, más que una simple intuición basada en la familiaridad, para poder responder a las cuestiones de direccionalidad y estado final del proceso.

1) Considere un sistema térmicamente aislado de sus alrededores y constituido por dos subsistemas a diferentes temperaturas separados entre sí por una pared adiabática; esta última condición es la restricción a que está inicialmente sujeto el sistema. Si se elimina esta restricción al substituir la separación adiabática por una diatérmica, sabemos que ocurre el proceso de transferencia de energía, en forma de calor, del subsistema de mayor al de menor temperatura. El estado de equilibrio final que eventualmente se alcanza es el de uniformidad de temperatura en ambos subsistemas. Si en este estado final se reinstala la restricción de la separación adiabática, la experiencia nos dice que el proceso no se invierte.

2) Considere un sistema, en un recipiente rígido y aislante, constituido por dos subsistemas a diferentes temperaturas y presiones y separados entre sí por una pared rígida y aislante. Estas características constituyen las restricciones iniciales a que se sujeta el sistema. Si se eliminan éstas restricciones, al substituir la separación inicial por una de naturaleza diatérmica y flexible, se presenta el proceso de transferencia de energía térmica del subsistema de mayor al de menor temperatura y el incremento de volumen del subsistema de menor presión. El estado de equilibrio final al que se llega es el de igualdad de temperaturas y presiones de los dos subsistemas. Si se reinstalan las restricciones iniciales, nuevamente la experiencia muestra que no se invierte el proceso anterior.

3) Sea ahora el sistema uno constituido por dos subsistemas formados por soluciones acuosas de azúcar a diferentes concentraciones, a la misma presión y temperatura. Estos subsistemas inicialmente están separados por una pared impermeable tanto el agua como el azúcar, y que constituye la restricción inicial del sistema. Si dicha pared es eliminada, ocurre en forma espontánea, el proceso de difusión de las especies hasta que el estado de uniformidad de las concentraciones es alcanzado. Si en este último estado se vuelve a reinstalar la pared impermeable, el proceso no se invierte.

4) Tómese ahora como sistema un líquido puro dentro de una jeringa. El émbolo de la misma inicialmente se encuentra exactamente sobre la superficie libre al líquido, condición que constituye la restricción inicial sobre el sistema. Si el émbolo es desplazado incrementando el volumen del sistema a uno final mayor, sabemos que ocurre un proceso de vaporización; sin embargo, la predicción del estado final, la

presión de equilibrio del vapor, no la podemos establecer a priori recurriendo simplemente a nuestra experiencia cotidiana. Nuevamente el proceso no se invierte en forma espontánea por el hecho de que colocaremos una separación rígida sobre la superficie libre del líquido.

5) Tómese ahora un caso como el anterior, pero con un sistema constituido por una mezcla de líquidos miscibles. Nuevamente, al quitar la restricción de la constancia del volumen, se presenta un proceso de vaporización, pero el estado final de equilibrio al que se llega, presión, temperatura y composición de fases líquidas y vapor finales nos resultan impredecibles a priori. Como en los casos anteriores el proceso no se invierte en forma espontánea.

6) Tómese ahora un sistema cuyos subsistemas son mezclas de los mismos componentes, pero uno es una fase líquida y el otro un vapor. Inicialmente los subsistemas están separados mediante una pared rígida, adiabática e impermeable a todas las especies, y el sistema en su totalidad aislado de sus alrededores. Si se eliminan las restricciones indicadas, a priori y a partir de la simple experiencia cotidiana, no podremos precisar si una condensación o vaporización será el proceso que se presente, aún menos las condiciones termodinámicas de equilibrio final. La restitución de la pared, con las características restrictivas indicadas, entre el líquido y el vapor no invierte el proceso.

7) Considérese ahora el caso de un sistema reactivo, por ejemplo, el que se presenta en la mezcla de bromo, benceno y monobromo-benceno. Originalmente, el sistema está bajo la restricción de ausencia de catalizador para la reacción entre dichas especies. Si la restricción es eliminada, a pesar de que el proceso reactivo seguirá una direccionalidad, no la podemos determinar a priori, así como tampoco la composición que el sistema alcanza en su estado de equilibrio final. La restitución de la restricción inicial, la eliminación del catalizador del sistema, no restituye a éste a su condición inicial en forma espontánea.

Los anteriores han sido unos ejemplos del tipo de situaciones que deseamos poder responder. En su forma más general, lo que deseamos poder responder es la direccionalidad del proceso que ocurrió al eliminar ciertas restricciones iniciales impuestas sobre un sistema, aún más si ocurrirá proceso alguno, y la determinación del estado final que eventualmente alcance el sistema al finalizar el proceso. Por otro lado, al ocurrir un proceso, se presentan intercambios energéticos que se puede usar para la realización de trabajo. Una capacidad de predicción del alcance final de un proceso también será de utilidad para cuantificar la energía utilizable en la realización de trabajo, esto es, en cuantificar la eficiencia del proceso. Fue a lo largo de esta línea de análisis, la convertibilidad de energía interna en mecánica, como históricamente evolucionó la concepción de la segunda ley de la termodinámica. Esta evolución histórica no será seguida en estas notas, y en cambio haremos una presentación que tiene como mira, desde un principio, dar respuesta al tipo de inquietudes que fueron planteadas en los diferentes ejemplos anteriores. Sin embargo, los resultados de eficiencia de procesos térmicos para la conversión de energía interna en trabajo mecánico, que en el desarrollo histórico fueron hallados primeramente, se obtendrán de nuestro tratamiento como una consecuencia posterior.

Retornando a nuestro problema central, la determinación de direccionalidad del proceso y del estado final de equilibrio que se presentan al eliminar restricciones iniciales de un sistema; nos damos cuenta que nuestra demanda es del siguiente tipo: las condiciones iniciales del sistema han de determinar la direccionalidad y las restricciones internas que no se hayan modificado, así como las externas, han de especificar

el equilibrio final. Esto sugiere que una función de estado termodinámico sea la pauta de respuesta para nuestro problema tal que ella o sus derivadas, relacionadas a través de igualdades o desigualdades, contengan la información deseada. Desde luego que, un primer intento sería ver si alguna de las variables termodinámicas previamente introducidas cumpliría con nuestras necesidades. De las primarias mecánicas, por ejemplo, presión volumen, tensión, longitud, etc., no esperamos que posean tales virtudes. Las derivadas o secundarias, que han sido la temperatura, energía interna y entalpía, tampoco son solución a nuestro problema. La primera, la temperatura, queda definida en términos de las mecánicas, como lo muestra la ley cero. Los dos últimos, energía interna y entalpía, quedan indefinidas hasta una constante arbitraria, y por otro lado sus derivadas, por ejemplo, las entalpías molares parciales o sus combinaciones que definen el calor de reacción pueden ser tanto positivas, negativas o incluso nulas. Esto solo muestra una carencia de simetría o regularidad de comportamiento que pudiera hacerlas útiles para el propósito que deseamos. Todo parece sugerir que esa función, si existe, habrá que determinarla apoyándonos en algunas observaciones experimentales y en las demandas que le exigimos a la misma. En esta búsqueda procederemos primero investigando el caso de sistemas de composición constante, y en segundo término se considerará la generalización para el caso de sistemas de composición variable. Sin embargo, el problema continua siendo muy indefinido, ya que, por el momento, solo contamos con demandas sobre el tipo de información que ha de contener esta función. Siguiendo la literatura, esta función la denominaremos *entropía* y la representaremos por la letra S .

A esta altura de la exposición conviene preguntarse qué características generales deberemos exigir sobre la función entropía. Estas son las siguientes:

- 1) Teniendo en cuenta que procedemos mediante una formulación fenomenológica, la definición de la nueva función, S , debe ser operacional, esto es, debe contener el algoritmo de su medición.
- 2) Para satisfacer el requerimiento de que la información la determine sólo el estado del sistema, la función debe ser función de estado o equivalentemente que su diferencial sea exacta.
- 3) Que sea útil. En nuestro caso que contenga la capacidad predictiva respecto a direccionalidad y determinación del equilibrio final.

Finalmente, cabe mencionar que por la forma en que vamos a ir construyendo la función entropía, iremos recabando en ella toda la información previamente construida, a saber, la ecuación de estado y la ecuación energética del sistema. Como en su oportunidad veremos, será mediante derivaciones como se va extrayendo la información termodinámica a partir de la función entropía, por esta razón a la relación final que llegaremos $S = S(U, V, n_i)$, se le conoce como una relación fundamental, y en principio, es obtenible a partir de funciones de respuesta determinadas experimentalmente.

En la estrategia que seguiremos para la determinación de la función entropía tomaremos en primer lugar únicamente los dos primeros puntos previamente citados, tanto al tomarlos inicialmente como guía, como para mostrar al final que los satisfacemos. Con base en ellos, se verá la posibilidad de construcción de la nueva función entropía. El tercer punto será tomado en consideración hasta la parte final del análisis; esto se hará comparando el comportamiento de la función entropía, ya previamente obtenida, con un comportamiento irreversible prototipo que se presenta en la naturaleza. Cuando al análisis anterior

incorporemos los efectos debidos a cambios en la composición, entonces, enunciaremos la segunda ley de la termodinámica en su forma final.

4.2. Función entropía

Puesto que las ecuaciones de la mecánica resultan invariantes ante la operación de inversión temporal, como ya habíamos mencionado, no esperamos la obtención de un criterio de direccionalidad a partir de variables de origen mecánico. Hasta el momento, los únicos ingredientes de carácter no mecánicos introducidos en la termodinámica han sido la temperatura y el calor. Si bien es cierto que ya conocemos el carácter no exacto de la diferencial de este último ingrediente, sin embargo, trataremos de ver si con éste y con la variable temperatura es posible encontrar una diferencial exacta. Como caso que sirva de guía, escogeremos el más sencillo de los sistemas termodinámicos que hemos encontrado, un gas perfecto. Tomando como variables independientes T y V , y usando la relación (3.46) para la dU , tenemos para la diferencial de calor

$$dQ = dU + PdV = C_V dT + \left\{ \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P \right\} dV + PdV \quad (4.1)$$

$$dQ = C_V dT + \frac{C_P - C_V}{V\beta} dV \quad (4.2)$$

Para el caso particular de un gas perfecto tenemos

$$C_V = \text{constante}, \quad C_P - C_V = R \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

Incorporando esta información en la relación anterior obtenemos

$$dQ = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \quad (4.4)$$

Con la finalidad de ver que modificación transformaría a la diferencial anterior en una exacta, apliquemos en ella el criterio de Euler:

$$0 = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \neq \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{V} \right)_V = \frac{R}{V} \quad (4.5)$$

Nos damos cuenta que si el coeficiente de la diferencial dV , $\frac{RT}{V}$ no hubiera tenido el factor T , si se hubiera cumplido el criterio de exactitud; más aún, al multiplicar el coeficiente C_V de dT , por cualquier función de T mantiene la validez del argumento anterior. Entonces multipliquemos la relación (4.4) por T^{-1} , y obtenemos

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \quad (4.6)$$

Aplicando el criterio de Euler a esta forma diferencial se tiene

$$\left(d \frac{\partial}{\partial V} \frac{C_V}{T} \right)_T = 0 = \left(\frac{\partial \frac{R}{V}}{\partial T} \right)_V \quad (4.7)$$

vemos que el criterio es satisfecho, luego entonces la diferencial $\frac{dQ}{T}$, al menos para el caso de gas perfecto, resulta ser exacta. Representando por dS esta diferencial tenemos

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R}{V}dV \quad (4.8)$$

o

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0 \quad \therefore \quad S = \ln(T^{C_V} V^R) + S_0 \quad (4.9)$$

donde S_0 es una constante, y (4.9) es la expresión que nos da la función entropía para un gas perfecto.

El análisis de la situación particular anterior ha servido para establecer la conjetura siguiente: ¿es la relación $\frac{dQ}{T}$ una diferencial exacta para cualquier tipo de sistema? Desde luego que una prueba directa, como se hizo en el caso del gas perfecto queda fuera de posibilidad, ya que la información requerida en muchos casos no se tiene, o solo en forma parcial, y en la mayoría de los casos no se dispone de ella en forma analítica. Dadas las circunstancias procedemos como sigue. Estableceremos a nivel de hipótesis que la diferencial de la función S definida por

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.10)$$

es exacta. A continuación obtendremos alguna consecuencia extraída de la hipótesis, y ésta será confrontada con el experimento, (de preferencia deseamos que la consecuencia sea de “fácil” certificación experimental, a modo de poder evitar posibles dudas). En caso de que haya coincidencia entre predicción de la hipótesis y su contraparte experimental, podemos dar como válida la hipótesis propuesta. Veamos qué consecuencia implica el aceptar la hipótesis mencionada. Conforme a ésta, la diferencial de la función S está dada por la ecuación (4.10) y por conservación de energía, tenemos

$$dQ = dU + PdV \quad (4.11)$$

Tomando T y V como variables independientes tenemos

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]dV \quad (4.12)$$

e incorporando esa expresión en la definición de ds obtenemos

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]dV \quad (4.13)$$

La suposición de la exactitud de esta diferencial implicará, conforme a Euler, la igualdad

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \right\}_V \quad (4.14)$$

o

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \quad (4.15)$$

y aceptando el buen comportamiento de la función U , podemos cancelar los dos primeros términos, obteniendo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (4.16)$$

En esencia esta es la consecuencia de la hipótesis sobre la exactitud de la diferencial dS , solo que confrontarla en esta forma con el experimento, resulta difícil. Sin embargo, ya hemos aprendido que los coeficientes que suelen medirse en el laboratorio son las funciones de respuesta, entonces pues, pongamos el resultado (4.16) en términos de estos.

De la primera de las relaciones (2.14) y (2.15) obtenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \quad (4.17)$$

y de la relación (3.43) o (3.44) obtenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P \quad (4.18)$$

substituyendo estos dos resultados en (4.16) resulta

$$C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa} \quad (4.19)$$

Esta relación ha sido ampliamente certificada por la experiencia de laboratorio para todo tipo de sustancias y bajo cualquier condición termodinámica; tanto es así, que actualmente se usa como prueba de consistencia para los valores numéricos de los coeficientes de respuesta que se hayan medido en el laboratorio. Quizá, en este momento, convenga preguntarse qué sucede con sistemas cuyas variables termodinámicas de tipo mecánico que no sean P y V . Desafortunadamente la literatura no es uniforme respecto a las definiciones de los coeficientes de respuesta equivalentes a β y κ para sistemas con variables mecánicas diferentes a las variables P y V . Sin embargo, al menos para nuestra discusión introducimos nuestras propias definiciones, y podremos llegar a una consecuencia totalmente equivalente a la (4.19) para el caso de sistemas (P, V, T) , previamente discutido.

Para el caso general tómnese a (X, Y) como las variables de tipo mecánico de un sistema termodinámico, X siendo la variable intensiva e Y la extensiva. De aquí en adelante procedemos exactamente como en el caso de sistemas (P, V, T) , solo modificaremos los pasos que implica la introducción de coeficientes de respuesta. La diferencial de calor es

$$dQ = dU - XdY \quad (4.20)$$

tomando como variable independientes a T e Y tenemos

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Y dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_T - X\right] dY \quad (4.21)$$

De aquí construimos la diferencial de S ,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X \right] dY \quad (4.22)$$

Estableciendo la condición de diferencial exacta se tiene

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial Y} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X \right] \right\}_Y \quad (4.23)$$

o

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial Y \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial Y} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X \right] \quad (4.24)$$

que al final resulta en

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X = -T \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y \quad (4.25)$$

Si definimos los siguientes coeficientes de respuesta, las capacidades térmicas

$$C_X = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_X \quad y \quad C_Y = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_Y \quad (4.26)$$

(definiciones aceptadas en toda la literatura), y los coeficientes

$$\beta_X = \frac{1}{Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X \quad y \quad \kappa_T = \frac{1}{Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_T \quad (4.27)$$

Será relativamente fácil al lector justificar los siguientes dos relaciones

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T = \frac{C_X - C_Y}{Y\beta_X} + X \quad (4.28)$$

y

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y = -\frac{\beta_X}{\kappa_T} \quad (4.29)$$

Substituyendo estos resultados en la relación (4.25) obtenemos

$$C_X - C_Y = \frac{TY\beta_X^2}{\kappa_T} \quad (4.30)$$

Transformando los coeficientes de respuesta, que para cada caso específico se suelen usar, en términos de los aquí definidos, nuevamente, la relación (4.30) ha sido certificada por la experiencia del laboratorio para cualquiera que sea la pareja de variables X a Y que se usan en la descripción termodinámica del sistema. Esto constituye un grado de confianza adicional en cuanto a la hipótesis de la exactitud de la diferencial dS .

Tratando de ser un tanto más incisivos respecto a la mencionada hipótesis, vemos que puede predecir acerca de un sistema un tanto más “conspicuo” de tratar: radiación electromagnética en equilibrio contenida en un recipiente de paredes opacas a temperatura T . En este caso la información sobre el sistema no

será dada a través de coeficientes de respuesta sino a partir de las dos siguientes observaciones, la primera fácilmente comprobable del experimento, la segunda proporcionada por la teoría electromagnética:

1) La densidad de energía radiante, $u = \frac{U}{V}$, es una función exclusiva de la temperatura,

$$u = u(T) \quad \text{y} \quad U = Vu(T) \quad (4.31)$$

Si no se cumpliera este hecho se presentaría una acumulación de energía radiante en un recipiente que la contiene, al estar conectado con otro recipiente que también contiene radiación, a pesar de estar ambos recipientes a la misma temperatura T .

2) La teoría electromagnética nos muestra que la presión de radiación, P , está dada en términos de la densidad de energía interna u , por la relación

$$P = \frac{1}{3}u \quad (4.32)$$

Al resultado ya obtenido al discutir primera ley, ecuación (3.43)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P$$

le incorporamos la consecuencia obtenida

$$C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa} \quad (4.33)$$

para proporcionar el resultado

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\beta}{\kappa} - P \quad (4.34)$$

o

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (4.35)$$

Este resultado sigue siendo una consecuencia de la hipótesis de la exactitud de la diferencial de S . Introduciendo la información (4.31) y (4.32) en esta última relación obtenemos la siguiente ecuación diferencial para

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}Vu(T)\right]_T = T \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3}u(T) \quad (4.36)$$

o

$$u(T) = \frac{T}{3} \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3}u(T) \quad (4.37)$$

o

$$\frac{du(T)}{dT} = \frac{4}{T}u(T) \quad (4.38)$$

si integramos esta ecuación obtenemos

$$u(T) = \sigma T^4 \quad (4.39)$$

donde σ es una constante. El resultado, conocido en la literatura como ley de Stefan-Boltzmann, fue encontrado inicialmente en forma empírica, y aquí se ha hallado como consecuencia de la hipótesis de la exactitud de la diferencial de S .

Como ilustración final vamos a considerar una implicación, que históricamente, constituye el punto de partida para la búsqueda y caracterización de la función entropía. Considere un ciclo termodinámico cuasiestático en el que la sustancia operante del mismo recorra, en forma sucesiva los siguientes procesos: (1) Una expansión isotérmica al estar el sistema en contacto con una fuente a temperatura T_2 y de la cual el sistema absorbe la cantidad de calor Q_2 ; (2) una expansión adiabática; (3) una compresión isotérmica al estar en contacto térmico el sistema con una fuente a temperatura T_1 , ($T_2 > T_1$), y en la cual el sistema cede la cantidad de calor Q_1 ; y finalmente (4) una compresión adiabática que lleve al sistema a su estado inicial.

El anterior es el mecanismo mediante el cual una máquina térmica transforma energía interna en trabajo mecánico, el que realiza el sistema al recorrer el ciclo descrito. La eficiencia, ϵ , de la máquina queda definida por la relación

$$\epsilon = \frac{W_m}{Q_2} \quad (4.40)$$

donde W_m es el trabajo proporcionado por la máquina. Para el ciclo, el cambio de energía interna del sistema es nula $\Delta U = 0$. Por conservación de energía tenemos $\Delta U = 0 = Q + W$, y para el ciclo descrito tenemos

$$Q = Q_2 - Q_1 \quad (4.41)$$

y el trabajo hecho sobre el sistema es

$$W = -(Q_2 - Q_1) \quad (4.42)$$

por lo tanto el trabajo proporcionado por la máquina es

$$W_m = -W = Q_2 - Q_1 \quad (4.43)$$

De la expresión (4.40) y este último resultado obtenemos para la eficiencia

$$\epsilon = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (4.44)$$

A continuación veremos la implicación que la hipótesis de exactitud de la diferencial de S tiene sobre este resultado. La hipótesis implica que para el ciclo en consideración

$$\oint dS = 0 \quad (4.45)$$

y para este caso es fácil cuantificar la integral anterior en términos de las contribuciones de las cuatro etapas que lo constituyen,

$$\oint ds = \oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_2}{T_2} + 0 - \frac{Q_1}{T_1} + 0 \quad (4.46)$$

al combinar estos dos últimos resultados obtenemos

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad \text{o} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.47)$$

Entonces la conclusión obtenida, (4.40), nos dice que la eficiencia de la máquina térmica esta dada únicamente por las temperaturas de las fuentes y no depende de la substancia operante con que trabaje la máquina

$$\epsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (4.48)$$

Este resultado es usado como punto de partida para la justificación de la existencia de la función entropía cuando se sigue una presentación tipo histórica. Desde nuestro punto de vista, es un resultado nuevamente confirmado por la experiencia, tanto es así, que los ingenieros en sus diseños lo usan como patrón de referencia.

En caso de que el lector tenga preferencia por un proceso de tipo inductivo, esto es, observando las regularidades que presenta una serie de mediciones y tratar de inferir de ellas una regla de comportamiento, puede tomar el proceso inverso. En éste, se considerarían los resultados (4.19), (4.30), (4.39) y (4.40) como las observaciones inicialmente obtenidas en forma experimental. Si de cada una de ellos se invierten la secuencia de pasos que los produjo, en los cuatro casos se llega a la conclusión de que la diferencial $\frac{dQ}{T}$ es exacta.

Las situaciones que hemos contemplado son algunas de las implicaciones que tiene la hipótesis propuesta, todas ellas han resultado concordantes con el experimento. Cada vez que dicha hipótesis ha sido aplicada a diferentes situaciones físicas ha implicado resultados concordantes con el experimento. Esta regularidad de comportamiento nos permite establecer el siguiente lema.

Lema 1. La diferencial construida mediante la relación

$$ds = \frac{dQ}{T} \quad (4.49)$$

es una diferencial exacta.

La función asociada a esta diferencial, S , la llamaremos entropía.

La discusión presentada hasta el momento proporciona la satisfacción de los dos requisitos que inicialmente impusimos a la nueva función. Sin embargo, queremos insistir aún más en el aspecto de la operacionalidad de la definición de la función entropía. En concreto, deseamos transformar la definición

original $dS = \frac{dQ}{T}$ en una que implique el uso de los coeficientes que se miden en el laboratorio, las funciones de respuesta. Esto lo podemos hacer usando las implicaciones obtenidas del Lema 1. En efecto, una de ellas fue el resultado (4.34).

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\beta}{\kappa} - P$$

substituyendo éste en la expresión (4.13) para dS , se tiene

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{\beta}{\kappa}dV \quad (4.50)$$

aquí se hizo uso también del resultado ya justificado $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

La relación (4.50) es el resultado que buscábamos, nos indica que de la medición experimental en el laboratorio de coeficientes de respuesta es posible, mediante una integración, la obtención de la función entropía. En las más de las veces, ese proceso solo es posible en forma numérica o gráfica, y consecuentemente la recopilación de la información sobre S también queda en esa forma para la mayoría de las sustancias.

Conviene advertir que una definición como la contenida en el Lema 1, esto es, en forma diferencial, deja indeterminada hasta una constante aditiva a la función entropía. La determinación de esa constante es objeto de la llamada tercera ley de la termodinámica, objeto de un estudio posterior en este caso.

En la relación (4.50) se están considerando como variables independientes la temperatura y el volumen. En algunas circunstancias puede convenir tomar como variables independientes temperatura y presión. Siguiendo exactamente la misma secuencia de pasos que culminó en el resultado (4.50), pero manejando la diferencial dQ en términos de la diferencial dH como lo indica la igualdad (3.56), y usando la expresión (3.62) para dH , el lector puede llegar, en forma relativamente fácil, al resultado

$$dS = \frac{C_P}{T}dT - V\beta dP \quad (4.51)$$

Finalmente, si el lector hace uso de las siguientes relaciones proporcionadas por la regla de la cadena

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad (4.52)$$

usando las expresiones (4.50) y (4.51) que le proporcionan las parciales $(\partial S/\partial T)_V$ y $(\partial S/\partial T)_P$, respectivamente, y expresa las derivadas $(\partial T/\partial P)_V$ y $(\partial T/\partial V)_P$ en términos de los coeficientes β y κ , se obtendrá, cuando se tomen como variables independientes a P y V , el resultado

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV \quad (4.53)$$

$$dS = \frac{C_V}{T} \frac{\kappa}{\beta} dP + \frac{C_P}{TV\beta} dV \quad (4.54)$$

La obtención de expresiones para la diferencial de entropía para sistemas con variables termodinámicas (X, Y, T) sigue las mismas pautas que las indicadas hasta aquí para sistemas (P, V, T) . De hecho, la relación (4.30) es la que permite, en ese caso, llevar a cabo las manipulaciones que nos permitirán llegar a las relaciones equivalentes a las (4.50), (4.51) y (4.54), pero para el caso de espacio termodinámico (X, Y, T) . Cualquiera de las relaciones anteriores, o sus equivalentes para sistemas (X, Y, T) , muestran que la variable entropía es una variable extensiva del sistema.

Para disponer en ilustraciones sucesivas de una expresión explícita para la entropía de algún tipo de sistema, determinaremos, a manera de ejemplo, la expresión de la entropía para un gas ideal a partir de alguna de sus expresiones diferenciales ya encontradas. Tómese la expresión (4.50)

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{\beta}{\kappa}dV$$

Para integrarla requerimos de los coeficientes de respuesta C_V , β y κ de un gas ideal. Del experimento se tiene la siguiente información: $C_V = \text{constante}$, $\beta = T^{-1}$, $\kappa = P^{-1}$, como ya se vio la información sobre los coeficientes β y κ , previamente, nos permitió hallar la ecuación de estado

$$PV = nRT$$

Incorporando esta información en la forma diferencial inmediata anterior y trabajando para un mol de gas se tiene

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{T^{-1}}{P^{-1}}dV \quad (4.55)$$

donde c_v (con minúscula) designa la capacidad calorífica molar y s la entropía molar. Mediante la ecuación de estado, la expresión anterior se transforma en

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (4.56)$$

y al integrar obtenemos

$$s = \ln(T^{c_v} V^R) + s_0 \quad (4.57)$$

Resultado que coincide con el obtenido en la relación (4.9), pero antes de que se dispusiera de formas diferenciales generales para la entropía.

4.3. Entropía de una mezcla de gases ideales

Empezamos ahora a abordar el problema de la determinación de la ecuación entrópica para el caso de sistemas de composición variables. En este inciso haremos la determinación para el caso de una mezcla de gases ideales, en el próximo inciso veremos como este cálculo simple sirve de base para la determinación de la ecuación entrópica de cualquier otro tipo de mezcla.

Inicialmente consideraremos el caso de una mezcla binaria, pero como se verá, la generalización del resultado para un mayor número de componentes, es inmediato. Como ya se vio para un gas ideal $\beta = T^{-1}$,

$\kappa = P^{-1}$, c_V es constante, $c_P - c_V = R$ y las entalpías molares parciales \bar{h}_i son iguales a las respectivas molares h_i^0 . De esta información se infiere:

- 1) El calor de mezclado es nulo.
- 2) Tomando la relación (4.34) se encuentra que para el caso del gas ideal

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{T^{-1}}{P^{-1}} - P = 0 \quad (4.58)$$

Usando la regla de la cadena

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (4.59)$$

este resultado junto con el anterior implica que para un gas ideal

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (4.60)$$

Entonces la energía interna de un gas ideal solo es función de la temperatura:

$$U = C_V T + U_0 \quad (4.61)$$

Finalmente introducimos la definición de presión parcial en una mezcla gaseosa ideal, y escogemos para fines de sencillez una mezcla binaria. Sean n_1 y n_2 los mol de los componentes 1, y 2; la ecuación de estado es

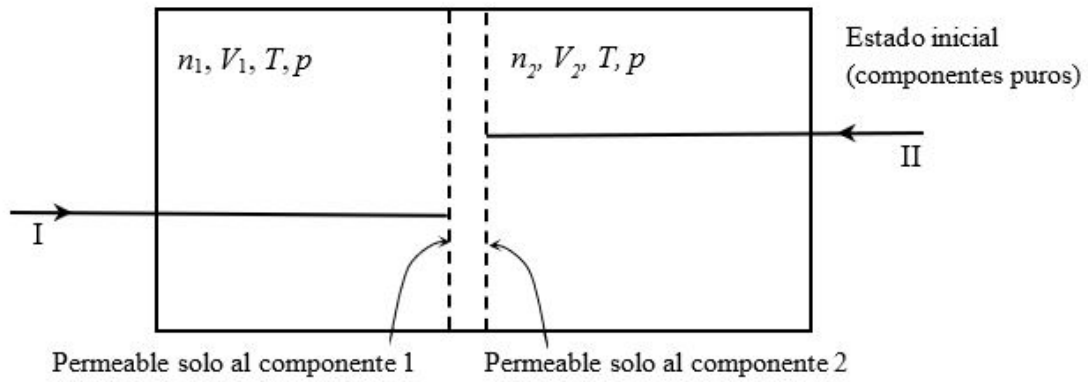
$$P = \frac{n_1 + n_2}{V} RT = \frac{n_1}{V} RT + \frac{n_2}{V} RT \quad (4.62)$$

Las presiones parciales P_1 y P_2 de los componentes quedan definidas por

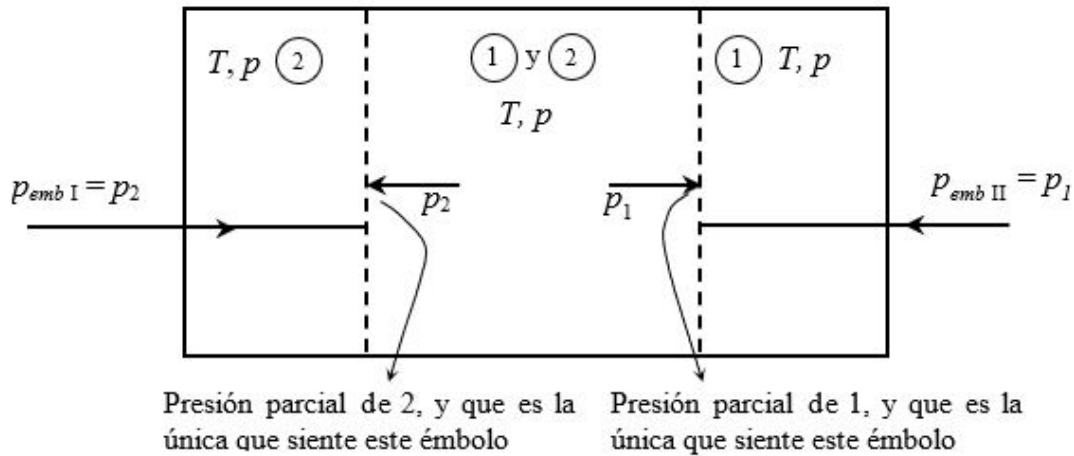
$$P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P = x_1 P \quad \text{y} \quad P_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P = X_2 P \quad (4.63)$$

Comparando con la ecuación de estado, vemos que la presión parcial P_i es la presión que ejercería el componente “ i ” si a la misma temperatura T de la mezcla ocupara él solo el volumen V .

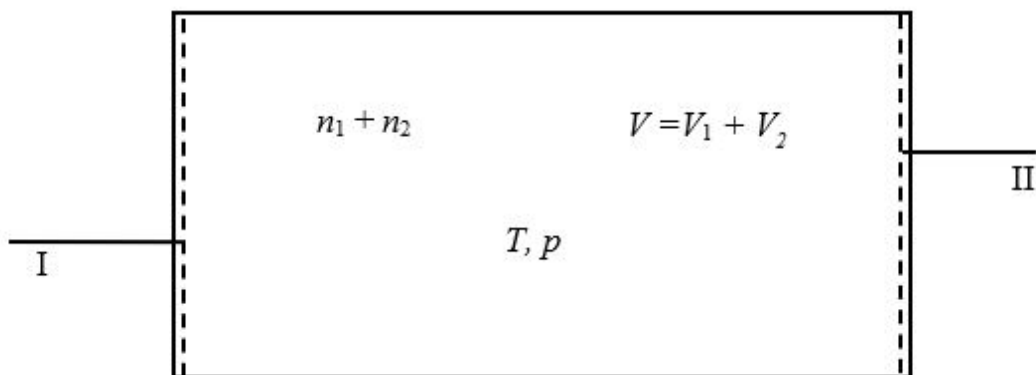
El mecanismo mediante el cual calcularemos la entropía de mezcla, requiere de un tipo especial de pared, llamada membrana semipermeable. Una membrana semipermeable es una pared que solo permite la difusión de una sola especie química y no permite el paso a cualquier otra. La especie que si puede difundirse a través de la membrana no ejerce presión alguna sobre ella, y cualquier otra especie, como no atraviesa, ejercerá su presión parcial correspondiente. El sistema mediante el cual vamos a efectuar la mezcla de dos gases ideales 1, y 2 es el siguiente



Al desplazar reversible e isotérmicamente los émbolos I y II, tendríamos para una situación intermedia, antes de que los émbolos toquen las paredes del recipiente, el siguiente esquema



Al final el proceso nos queda el esquema,



donde ya se ha realizado la mezcla de los gases. Puesto que el proceso es isotérmico, con calor de mezclado nulo y los gases de naturaleza ideal, el cambio de energía interna entre los estados extremos es

nulo, $\Delta U = 0$, y de la primer ley tenemos $\Delta U = Q + W = 0$. Este resultado y la naturaleza isotérmica del proceso permite para expresar el cambio de entropía

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} \quad (4.64)$$

Calculemos el trabajo realizado por el sistema durante el proceso: $dW = -Pdv$, entonces

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^V P_1 dV - \int_{V_2}^V P_2 dV \\ &= - \int_{V_1}^V \frac{n_1 RT}{V} dV - \int_{V_2}^V \frac{n_2 RT}{V} dV \\ &= -n_1 RT \ln \frac{V}{V_1} - n_2 RT \ln \frac{V}{V_2} \\ &= -n_1 RT \ln \frac{\frac{(n_1 + n_2)RT}{P}}{\frac{n_1 RT}{P}} - n_2 RT \ln \frac{\frac{(n_1 + n_2)RT}{P}}{\frac{n_2 RT}{P}} \\ &= -n_1 RT \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} - n_2 RT \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \\ &= n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 \end{aligned} \quad (4.65)$$

donde x_j es la fracción mol $x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j}$.

Usando este resultado en la expresión (4.64), finalmente obtenemos

$$\Delta S = -(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2) \quad (4.66)$$

o

$$\Delta S = -(n_1 + n_2)R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.67)$$

que finalmente resulta en

$$\Delta S = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.68)$$

donde n es el número total de mol de la mezcla.

Por otro lado, si representamos con s_1 y s_2 las entropías molares de los componentes 1 y 2 puros, respectivamente, la ΔS del proceso de mezcla es

$$\Delta S_M = S_M - (n_1 s_1 + n_2 s_2) \quad (4.69)$$

Aquí S_M representa la entropía de la mezcla. Al comparar los resultados (4.68) y (4.69) obtenemos

$$S_M = n_1 s_1 + n_2 s_2 - nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.70)$$

Para el caso de una mezcla de mayor número de componentes el resultado es

$$S_M = \sum_i n_i s_i - nR \sum_i x_i \ln x_i \quad (4.71)$$

Si usamos el resultado (4.57) para las entropías molares de los diferentes componentes el resultado anterior queda

$$\begin{aligned} S_M &= \sum_i n_i \ln(T^{C_{vi}} V^R) - nR \sum_i x_i \ln x_i + S_0 \\ &= n \sum_i x_i \ln(T^{C_{vi}} V^R) - n \sum_i x_i \ln x_i^R + S_0 \end{aligned} \quad (4.72)$$

o

$$S_M = \sum_i n_i \ln \left[T^{C_{vi}} V^R \left(\frac{n_i}{n} \right)^{-R} \right] + S_0 \quad (4.73)$$

expresión que nos da, para una mezcla de gases ideales, la entropía de este sistema en función de T , V y los mol n_i

$$S = S(T, V, n_i) \quad (4.74)$$

4.4. Entropía de una mezcla

El problema de la determinación de la función entropía para una mezcla cualquiera es un problema arduo, tanto en su parte de medición experimental de los correspondientes coeficientes de respuesta, como en la manipulación de esta información para poderla integrar. Afortunadamente, se han ideado caminos menos tortuosos para poder disponer de la función entropía o de funciones equivalentes, pero ésto será considerado en el próximo capítulo. Por el momento solo bosquejamos una estrategia, que en principio, puede proporcionarnos ecuaciones del tipo (4.74) para la función entropía de cualquier mezcla.

Los componentes puros, si son gases, primero los expandimos hasta que alcancen el comportamiento de gas ideal; si son sólidos o líquidos, primero los vaporizamos hasta que alcancen el estado de gas ideal. En este estado de gas ideal, se lleva el proceso de mezclado, para el cual ya conocemos la entropía de mezcla. Posteriormente se comprime y enfría la mezcla para llevarla al estado que se desee. El cambio de entropía para este último proceso ya se puede realizar mediante la integración de alguna de las formas (4.50), (4.51) ó (4.54), después de haber medido los correspondientes coeficientes de respuesta de la mezcla. Si el estado final de interés de la mezcla es en fase líquida, el cambio de entropía se podría calcular a partir de los coeficientes de las entalpías parciales molares que nos permitieran obtener el calor de condensación en cada etapa del proceso de condensación. La integración de este calor de cambio de fase dividida por la temperatura de equilibrio, en principio, permitirá el cálculo del cambio de entropía durante la condensación. Si la mezcla en fase sólida fuera el estado de interés del sistema, se repetiría una situación equivalente al de la condensación. La adición de todas las contribuciones mencionadas en las diferentes etapas nos daría la entropía de la mezcla en la forma $S = S(T, V, n_i)$. El análisis anterior implica que el término $-nR \sum_i x_i \ln x_i$, siempre aparecerá en la expresión de la entropía de una mezcla. Algunas veces esta forma queda encubierta, pero solo por las diferentes formas funcionales de escribir los resultados finales.

4.5. Función entropía y direccionalidad

Arribamos ahora al punto final y culminante de la función entropía, este es el de su utilidad para predecir direccionalidad de los procesos que puedan presentarse cada vez que eliminamos una restricción en un sistema. Esta cualidad la vamos a poner de manifiesto al relacionar, adecuadamente, los cambios de entropía que se presentan en procesos espontáneos con un hecho verificado experimentalmente. Por la importancia que tiene esta observación experimental para manifestar esta propiedad de la entropía lo presentamos como

LEMA 2

Todo proceso cíclico, cuyo único resultado final sea la extracción de energía interna de una fuente térmica a temperatura T para proporcionarla en forma de trabajo, es imposible.

(Nota. Par algunos autores este es un enunciado de la segunda ley de la termodinámica. Aquí no se tomará en esta forma ya que queremos hacer más explícita en su significado esta ley).

Veamos las consecuencias termodinámicas de este lema. Si en la realización del proceso cíclico mencionado en el lema, no podemos recibir trabajo, el trabajo recibido por los alrededores será nulo o negativo. Puesto que el trabajo recibido por el sistema es el negativo del recibido por los alrededores, el lema anterior implica que, durante el ciclo el trabajo hecho sobre el sistema es nulo o positivo.

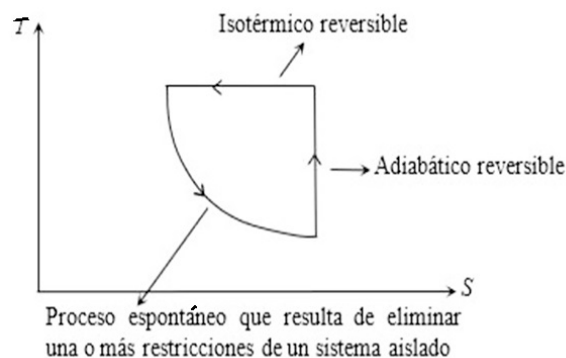
$$W_{\text{ciclo}} \geq 0 \quad (4.75)$$

Al concluirse el ciclo, el cambio de energía interna del sistema es nulo $\Delta U = 0$. Este resultado y la conservación de la energía implican que en el ciclo $Q + W = 0$, o $Q = -W$. Este dato junto con la conclusión (4.75) implican que

$$Q_{\text{ciclo}} \leq 0 \quad (4.76)$$

Conforme al lema 2, un proceso cíclico, del tipo mencionado en el lema, termina siempre cediendo mayor cantidad de calor del que pudo haber absorbido.

Analicemos las consecuencias que el resultado (4.76) tiene sobre el siguiente ciclo:



Por ser la entropía una función de estado no sufre cambio una vez que se cierra el ciclo, $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0$. Si expresamos este cambio en términos de las contribuciones de las tres trayectorias que constituyen el ciclo tenemos

$$\Delta S = \Delta S_{\text{espont}} + 0 + \frac{Q}{T} = 0 \quad (4.77)$$

o

$$\Delta S_{\text{espont}} = -\frac{Q}{T} \quad (4.78)$$

pero este calor Q es el único que se intercambia en la realización del ciclo, luego conforme al resultado (4.76) tenemos

$$\Delta S_{\text{espont}} = -\frac{Q_{\text{cicl}}}{T} \geq 0 \quad (4.79)$$

Este resultado nos permite establecer la siguiente consecuencia de fundamental importancia.

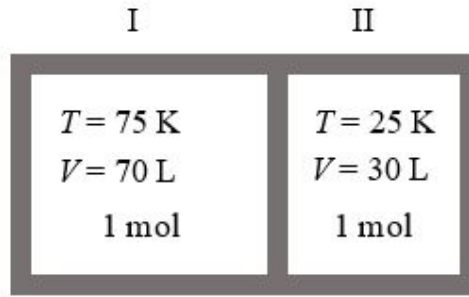
Consecuencia: En todo proceso espontáneo de un sistema aislado, la entropía de éste siempre aumenta.

Conforme a esta consecuencia la entropía no satisface un principio de conservación, pues basta con que al eliminar una restricción se presente en forma espontánea un proceso, para que la entropía del sistema se incremente. Entonces, la direccionalidad de un proceso queda especificada por la dirección en que se incrementa la entropía de un sistema, y el estado final que eventualmente se alcanza quedará determinado por el valor máximo que pueda tomar la entropía del sistema consistente con las restricciones externas que se le impongan al sistema, y las posibles restricciones internas que no se hayan eliminado. Posteriormente, presentaremos en forma cuantitativa estas implicaciones, entonces será cuando presentemos en su versión final la segunda ley de la termodinámica. En este punto es conveniente recordar que hemos satisfecho las tres exigencias que nos habíamos impuesto para definir la función entropía: 1) operacionalidad en la definición, 2) exactitud de su diferencial y 3) utilidad de la función, que es el aspecto que se mostró en el párrafo anterior, al menos en su versión cualitativa.

Para ver el manejo de las propiedades de la función entropía, así como hacer el enunciado final de la segunda ley veamos un ejemplo concreto, mediante el cual podremos darnos cuenta de la conveniencia de expresar la entropía en términos de U , V y la composición n_i , y como en esta relación queda acumulada toda la información termodinámica de un sistema. En el ejemplo procederemos a lo largo de dos caminos: en el primero usando únicamente familiaridad y experiencia, en el segundo haciendo uso de la función entropía.

Ejemplo

Se tiene un sistema aislado constituido por dos subsistemas separados entre sí por una pared rígida, aislante e impermeable. Cada uno de los subsistemas contiene al mismo gas ideal en las condiciones que se indican en el siguiente esquema.



En un momento dado, las restricciones internas de rigidez y aislamiento térmico de la separación son eliminados. Deseamos saber si ocurrirá algún proceso, y el estado de equilibrio final al que eventualmente llega el sistema. Se dispone de la siguiente información adicional: la capacidad calorífica molar del gas es $c_V = 3 \text{ cal mol}^{-1}$ y tómesese $R = 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución intuitiva. La familiaridad nos permite presuponer que habrá un flujo de energía del subsistema I al subsistema II. Si calculamos las presiones iniciales P_I y P_{II} , encontramos que éstas son diferentes:

$$P_I = \frac{RT_I}{V_I} = \frac{0.08 \times 75}{70} \neq P_{II} = \frac{0.08 \times 25}{30},$$

entonces también esperamos que habrá un cambio de volumen de los subsistemas; en concreto podemos afirmar que ocurrirá un proceso. Además, la simetría del sistema nos hace intuir que el estado final será aquel en el que

$$T_I = T_{II} = 50 \text{ K}$$

$$V_I = V_{II} = 50 \text{ L}$$

Podemos ser más cuantitativos en nuestra intuición si procedemos como sigue: puesto que el sistema es aislado la pérdida de energía del subsistema I tendrá que ser igual a la que gana el subsistema II. Si designamos por T_f la temperatura final que alcanza el sistema tendremos

$$c_V(75 - T_f) = c_V(T_f - 25) \rightarrow 2T_f = 100\text{K} = 50\text{K}$$

Por otro lado esperamos que las presiones en el estado final de equilibrio sean iguales, esta condición nos permite establecer

$$P_{I_f} = \frac{RT_f}{V_{I_f}} = \frac{RT_f}{V_{II_f}} = P_{II_f} \implies V_{I_f} = V_{II_f}$$

Teniendo en cuenta el aislamiento del sistema también podemos establecer

$$V_{I_f} + V_{II_f} = 100 \text{ L}$$

La solución de estas dos últimas ecuaciones nos proporciona la respuesta que ya se había intuido:

$$V_{I_f} + V_{II_f} = 50 \text{ L}$$

Solución termodinámica

Procedemos ahora a explotar las propiedades de la función entropía en la solución del problema. Par ello escribiremos la entropía del sistema y la optimizaremos sujeta a las restricciones que tenga el sistema. La entropía del sistema total es $S = S_I + S_{II}$, y las expresiones para S_I y S_{II} las obtenemos de la relación (4.57)

$$S_I = \ln T_I^{c_V} V_I^R + S_{0I}$$

$$S_{II} = \ln T_{II}^{c_V} V_{II}^R + S_{0II}$$

De estas relaciones obtenemos la siguiente expresión para la entropía total

$$S = \ln T_I^{c_V} V_I^R + \ln T_{II}^{c_V} V_{II}^R + S_{0I} + S_{0II} \quad (4.80)$$

Para hallar el máximo de esta función, hallemos su diferencial y la igualamos a cero.

$$dS = c_V T_I^{-1} dT_I + R V_I^{-1} dV_I + c_V T_{II}^{-1} dT_{II} + R V_{II}^{-1} dV_{II} = 0 \quad (4.81)$$

Pero ahora hay que tener en cuenta las restricciones a que queda sujeto el sistema. En cuanto al volumen se refiere, nos damos cuenta que, por la condición de aislamiento del sistema, este satisface un principio de conservación, $V_I + V_{II} = 100$ L, y esta igualdad implica que las diferenciales dV_I y dV_{II} no sean independientes,

$$dV_{II} = -dV_I \quad (4.82)$$

Para las diferenciales de temperatura dT_I y dT_{II} sospechamos la existencia de otra relación. Desafortunadamente, al ser la temperatura una variable extensiva no satisface un principio de conservación, aún en las condiciones de aislamiento del sistema. Sin embargo, sabemos que en esas condiciones de aislamiento la energía interna sí satisface un principio de conservación, $U_I + U_{II} = \text{constante}$. Las condiciones iniciales dadas para el problema permiten hallar el valor de la constante

$$U_I + U_{II} = c_V T_I - c_V T_{II} = 3 \times 75 + 3 \times 25 = 300 \text{ cal} \quad (4.83)$$

Además diferenciando esta última igualdad, obtenemos la relación que buscábamos

$$dT_{II} = -dT_I \quad (4.84)$$

Si incorporamos las restricciones de conservación de volumen y energía interna en la expresión (4.81) se tiene

$$dS = c_V (T_I^{-1} - T_{II}^{-1}) dT_I + R (V_I^{-1} - V_{II}^{-1}) dV_I = 0 \quad (4.85)$$

donde ahora si las diferenciales que en ella figuran son independientes, condición que implica que sus coeficientes deban ser nulos para satisfacer la igualdad con cero:

$$\begin{aligned}
c_V(T_I^{-1} - T_{II}^{-1}) = 0 & \implies T_I - T_{II} = 0 \\
R(V_I^{-1} - V_{II}^{-1}) = 0 & \implies V_I - V_{II} = 0
\end{aligned}
\tag{4.86}$$

La solución simultánea de la ecuación de conservación de volumen junto con las relaciones 4.83 y 4.84, que por comodidad transcribimos

$$\begin{aligned}
V_I + V_{II} &= 100 \\
T_I + T_{II} &= 100 \\
T_I - T_{II} &= 0 \\
V_I - V_{II} &= 0
\end{aligned}$$

proporcionan el estado de equilibrio final a que llega el sistema

$$V_{I_f} = V_{II_f} = 50 \text{ L} \quad \text{y} \quad T_{I_f} = T_{II_f} = 50 \text{ K}$$

resultado que coincide con el que en forma intuitiva habíamos determinado.

El ejemplo que hemos resuelto muestra que es muy fácil expresar las restricciones que se han de tomar en cuenta en la optimización de la entropía si éstas relacionan variables que satisfacen un principio de conservación, pero que hay que introducir información adicional en caso contrario. Esto nos lleva a proponer lo siguiente: la mejor forma de tener a la ecuación de la entropía es en términos de variables que en condiciones de aislamiento satisfacen un principio de conservación, esto es variables extensivas. Cuando la ecuación de la entropía es expresada en términos de ese tipo de variables se le conoce con el nombre de ecuación fundamental.

4.6. Ecuación fundamental

La ecuación fundamental de un sistema termodinámico expresa la entropía de este en términos de sus variables extensivas U , V y n_i . En general en términos de las variables U , Y_j y n_i donde Y_j representa todas las variables extensivas de tipo mecánico que requiera el sistema para su descripción termodinámica. Nosotros seguiremos discutiendo únicamente con base en las variables U , V y n_i .

Cuatro aspectos queremos resaltar sobre esta ecuación fundamental: (1) la posibilidad de su obtención; (2) la interpretación de su forma diferencial; (3) mostrar que engloba toda la información termodinámica de un sistema y (4) con base en ella, dar el enunciado final de la segunda ley de la termodinámica.

Es fácil mostrar que la ecuación fundamental es obtenible a partir de datos experimentales. En efecto, de la forma diferencial (4.50) y la contribución de la entropía de mezcla, mostramos que era posible obtener una relación para S de la forma

$$S = S(T, V, n_i) \quad (4.87)$$

También cuando se discutió la función energía interna en el capítulo anterior, se mostró que partiendo de datos experimentales es posible obtener para la energía interna una expresión del tipo

$$U = U(T, V, n_i) \quad (4.88)$$

La eliminación de la variable T entre las relaciones (4.87) y (4.88), nos proporciona la ecuación fundamental

$$S = S(U, V, n_i) \quad (4.89)$$

En segundo término, pasemos a identificar la forma diferencial de la entropía cuando esta se obtiene de la ecuación fundamental. Consideremos primero la situación de composición constante. En este caso la ecuación fundamental (4.89), en su forma diferencial, es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \quad (4.90)$$

Para esta misma circunstancia de composición constante, la definición original de la entropía, $dS = dQ/T$ y la conservación de la energía implican que

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \quad (4.91)$$

o

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (4.92)$$

De la comparación de las expresiones (4.90) y (4.91) obtenemos las primeras identificaciones:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} \quad (4.93)$$

Estos resultados nos permiten escribir para la diferencial total de la entropía la forma

$$dS = T^{-1}dU + T^{-1}PdV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_j} dn_i \quad (4.94)$$

Por el momento se introducirá la siguiente simbología y nomenclatura

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_j} = -T^{-1}\mu_i \quad (4.95)$$

A μ_i se le designa el potencial químico de la especie “ i ”. En su oportunidad se hará ver que éste es una propiedad parcial molar, su significado físico se hará sentir cuando veamos la forma final de la segunda ley, y de acuerdo a su definición (4.95), es una propiedad intensiva. Con esta notación la forma diferencial de la ecuación fundamental queda

$$dS = T^{-1}dU + T^{-1}PdV - \sum_i T^{-1}\mu_i dn_i \quad (4.96)$$

En tercer término mostraremos que la ecuación fundamental contiene o engloba el total de información termodinámica de un sistema. La diferencial (4.96) y la forma integrada de la ecuación fundamental $S = S(U, V, n_i)$ implican las siguientes identidades:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n_j}, \quad T^{-1}P = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n_i} \quad \text{y} \quad -T^{-1}\mu_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_j} \quad (4.97)$$

En general cada uno de los segundos miembros de estas relaciones son funciones de las mismas variables extensivas U , V , y n_i . En forma simbólica estas tres relaciones pueden ser escritas en la forma

$$T^{-1} = f_U(U, V, n_i) \quad (4.98a)$$

$$T^{-1}P = f_V(U, V, n_i) \quad (4.98b)$$

$$-T^{-1}\mu_i = f_i(U, V, n_i) \quad (4.98c)$$

donde las funciones f_U , f_V y las f_i quedan determinadas por la forma funcional que tenga la ecuación fundamental. Aún sin conocerlas podemos realizar las siguientes transformaciones:

- De (4.98a) resolver para U , obteniendo ésta en función de T , V y n_i , y obtenemos la ecuación energética:

$$U = U(T, V, n_i) \quad (4.99)$$

- En (4.98b) substituir el resultado anterior, con lo que obtendríamos la presión en función de T , V , n_i , y obtenemos la ecuación de estado:

$$P = P(T, V, n_i) \quad (4.100)$$

- Incorporando la información de estas dos últimas relaciones en las expresiones (4.98c) para los potenciales químicos, obtendríamos la forma más útil para manejar estas variables:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_i) \quad (4.101)$$

Todos los demás coeficientes y funciones que se han introducido en la descripción de sistemas termodinámicos son obtenibles del conjunto de relaciones (4.99), (4.100) y las contenidas en (4.101). Antes de pasar al cuarto aspecto que mencionamos al principio de este inciso, la formulación final de la segunda ley en términos de la ecuación fundamental, procederemos a discutir tres ejemplos. La finalidad es lograr mayor familiaridad del material presentado, y por otro lado, el tercer ejemplo servirá para motivar la presentación final de la segunda ley.

4.7. Ejemplos

1. Obtenga la ecuación fundamental de un gas monoatómico ideal.

Información: $\beta = T^{-1}$, $\kappa = P^{-1}$ y $c_V = \frac{3}{2}R$

Usando (4.50) para la diferencial de s

$$ds = \frac{c_V}{T}dT + \frac{\beta}{\kappa}dv \quad (4.102)$$

Ya se vio que para la entropía molar, se obtiene

$$s = \ln(T^{c_V} v^R) + s_0 \quad (4.103)$$

Por otro lado, la forma diferencial para la energía molar u , es

$$du = c_V dT + \left(T \frac{\beta}{\kappa} - P\right)dv \quad (4.104)$$

Para este caso, en su forma ya integrada, se reduce a

$$u = c_V T \quad (4.105)$$

Si despejamos T de esta relación y sustituimos el resultado en la relación para la entropía molar obtenemos

$$s = \ln(u^{c_V} v^R) + s_0 \quad (4.106)$$

donde s_0 es una nueva constante que por el momento no importa su determinación. Escribiendo en términos de propiedades totales en vez de propiedades molares obtenemos

$$S = n \ln \left(\frac{U^{c_V} V^R}{N^{c_V+R}} \right) + S_o \quad (4.107)$$

o

$$S = nR \ln \left(\frac{U^{\frac{3}{2}} V}{N^{\frac{5}{2}}} \right) + S_o \quad (4.108)$$

Esta es la ecuación fundamental para un sistema constituido por n moles de un gas monoatómico ideal.

2. Muestre que la ecuación fundamental del sistema anterior contiene toda la información termodinámica del mismo.

Usando la relación $T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}$ obtenemos

$$T^{-1} = nR \left[\frac{\partial}{\partial U} \ln U^{\frac{3}{2}} V^R n^{-\frac{5}{2}} \right]_{V,n} = \frac{3}{2} \frac{nR}{U} \quad (4.109)$$

y despejando para U obtenemos

$$U = \frac{3}{2} RT \quad (4.110)$$

que es la ecuación energética del sistema. Usando ahora la relación $T^{-1}P = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}$ obtenemos

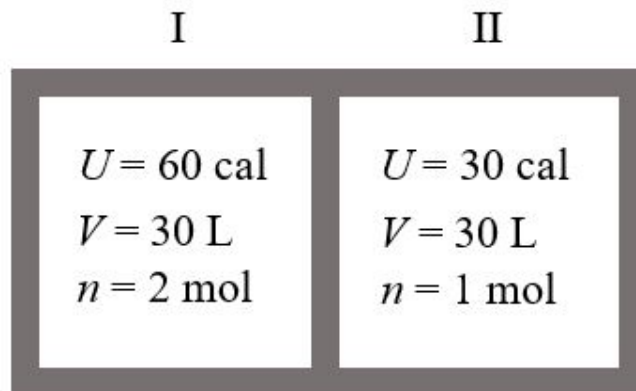
$$T^{-1}P = nR \left[\frac{\partial}{\partial V} \ln U^{\frac{3}{2}} V^R n^{-\frac{5}{2}} \right]_{U,n} = nR \frac{1}{V} \quad (4.111)$$

rearrgando esta relación obtenemos

$$PV = nRT \quad (4.112)$$

precisamente la ecuación de estado de un gas ideal. Otras propiedades como coeficientes de respuesta u otras funciones que hemos introducido, se obtienen mediante derivaciones adicionales o cambiando las previamente encontradas.

3. Nuevamente se tiene un sistema aislado de los alrededores y constituido por dos subsistemas, inicialmente separados por una pared rígida, adiabática e impermeable, y cada uno de los subsistemas contiene un cierto gas. Las condiciones del sistema son especificadas en el siguiente diagrama



Las restricciones de rigidez y adiabaticidad de la separación interna son eliminadas, determine el estado final del sistema.

Información: La ecuación fundamental para el gas contenido en el sistema es

$$S = n \ln \left(\frac{U^{\frac{3R}{2}} V^R}{n^{\frac{5R}{2}}} \right) + S_0 \quad (4.113)$$

y tómesese $R = 2$ cal/mol para efectos del ejemplo.

La entropía total del sistema está dada por

$$S = S_I + S_{II} = n_I \ln \left(\frac{U_I^3 V_I^2}{n_I^5} \right) + n_{II} \ln \left(\frac{U_{II}^3 V_{II}^2}{n_{II}^5} \right) + S_0 \quad (4.114)$$

Sabemos que el estado de equilibrio final que eventualmente alcance el sistema es el de máxima entropía. Establezcamos la condición de máximo de la función S , pero teniendo en cuenta que la restricción interna de impermeabilidad no se elimina, esto es, que n_I y n_{II} mantendrán sus valores iniciales de 2 mol y 1 mol, respectivamente.

$$dS = 3 \frac{2}{U_I} dU_I + 2 \frac{2}{V_I} dV_I + 3 \frac{1}{U_{II}} dU_{II} + 2 \frac{1}{V_{II}} dV_{II} = 0 \quad (4.115)$$

Las condiciones de restricción externas son $U_I + U_{II} = 90$ y $V_I + V_{II} = 60$, que implican las siguientes relaciones diferenciales

$$dU_{II} = -dU_I \quad \text{y} \quad dV_{II} = -dV_I \quad (4.116)$$

que permiten reescribir la condición de máximo en la forma

$$dS = 3 \left(\frac{2}{U_I} - \frac{1}{U_{II}} \right) dU_I + 2 \left(\frac{2}{V_I} - \frac{1}{V_{II}} \right) dV_I = 0 \quad (4.117)$$

Como dU_I y dV_I son cambios independientes, podemos escribir

$$\frac{2}{U_I} - \frac{1}{U_{II}} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{2}{V_I} - \frac{1}{V_{II}} = 0 \quad (4.118)$$

Las ecuaciones anteriores habrá que resolverlas conjuntamente con las de conservación que implican las restricciones externas, $U_I + U_{II} = 90$ y $V_I + V_{II} = 60$. Entonces tenemos un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas.

$$\begin{aligned} \frac{2}{U_I} - \frac{1}{U_{II}} = 0 & \quad U_I + U_{II} = 90 \\ \frac{2}{V_I} - \frac{1}{V_{II}} = 0 & \quad V_I + V_{II} = 60 \end{aligned} \quad (4.119)$$

cuya solución es $U_I = 60$ cal, $U_{II} = 30$ cal, $V_I = 40$ L, y $V_{II} = 20$ L.

Estos son los valores que toman las variables extensivas en el estado final de equilibrio que alcanza el sistema. Si queremos especificar el estado de equilibrio final en términos de los parámetros intensivos procedemos a partir de la ecuación fundamental, ya que esta resume el total de la información termodinámica del sistema.

De la ecuación fundamental propuesta para este gas obtenemos:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} = \frac{3}{2} nR \frac{1}{U} \quad \text{y} \quad T^{-1} P = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} = nR \frac{1}{V} \quad (4.120)$$

Substituyendo en estas relaciones los valores de U y V obtenidos para cada subsistema así como los mol de cada uno se obtiene

$$T_I = T_{II} = 10 \text{ K} \quad P_I = P_{II} = 2078.5 \text{ Pa} \quad (4.121)$$

Desde luego, los valores de los parámetros intensivos de la misma naturaleza son iguales en uno y en otro subsistema en la situación de equilibrio final; ya se había visto que la igualdad de temperaturas representa la condición de equilibrio térmico, y la de presiones, la de equilibrio mecánico.

4.8. Segunda Ley de la Termodinámica

Arribamos ahora al punto culminante de nuestra discusión en este capítulo, la presentación final de la segunda ley. De hecho, solo necesitamos hacer una recopilación de las propiedades que hemos venido probando para la función entropía, y extender su dependencia a todas las variables extensivas y restricciones de las cuales pueda depender.

Considérese un sistema aislado constituido por dos subsistemas I y II, sujeto a un cierto número de restricciones internas que posteriormente especificaremos. Cada subsistema queda descrito por una ecuación fundamental $S_\alpha = S_\alpha(U_\alpha, V_\alpha, n_{i\alpha})$ con $\alpha = I, II$, y como ya vimos en principio, obtenible experimentalmente. La diferencial total de esta función que dada por la expresión

$$dS_\alpha = T_\alpha^{-1} dU_\alpha + T_\alpha^{-1} P_\alpha dV_\alpha - \sum_1 T_\alpha^{-1} \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} \quad (4.122)$$

y la entropía total del sistema es

$$S = S_I + S_{II} \quad (4.123)$$

La diferencial total de esta función es

$$dS = \sum_{\alpha=I}^{II} \left[T_\alpha^{-1} dU_\alpha + T_\alpha^{-1} P_\alpha dV_\alpha - \sum_{i=1}^k T_\alpha^{-1} dn_{i\alpha} \right] \quad (4.124)$$

Sabemos que para un sistema aislado la energía y el volumen satisfacen un principio de conservación; sin embargo, en caso en que este presente la posibilidad del proceso de reacción química, los mol n_i no satisfacen un principio de conservación. En particular, el cambio del número de mol $n_{i\alpha}$ puede tener dos contribuciones o causas: una difusión de la especie “ i ” entre los subsistemas y/o una transformación de la especie debido a una o más reacciones químicas en las cuales participa la especie en consideración. Por el momento supondremos la presencia de sólo una reacción química. La generalización de los resultados que obtengamos a la situación multireactiva es inmediata.

Entonces, para el cambio diferencial $dn_{i\alpha}$, podemos establecer

$$dn_{i\alpha} = dn_{i\alpha d} + dn_{i\alpha q} \quad (4.125)$$

donde $dn_{i\alpha d}$ es el cambio debido a difusión y $dn_{i\alpha q}$ es el cambio debido al proceso químico. Este último, cuando se discutió la variable coordinada de reacción, se aprendió a expresarlo en términos de esta coordinada y el coeficiente estequiométrico de la especie, mediante la relación

$$dn_{i\alpha q} = \nu_{i\alpha} d\varepsilon_{\alpha} \quad (4.126)$$

en la que $\nu_{i\alpha}$ es el coeficiente estequiométrico de la especie “i” que participa en la reacción química que ocurre en el subsistema α y ε_{α} es la coordinada de dicha reacción. Incorporando este último resultado en la expresión (4.125), obtenemos

$$dn_{i\alpha} = dn_{i\alpha d} + \nu_{i\alpha} d\varepsilon_{\alpha} \quad (4.127)$$

Este resultado nos permite expresar el resultado (4.124) como sigue

$$ds = \sum_{\alpha=I}^{II} \left[T_{\alpha}^{-1} dU_{\alpha} + T_{\alpha}^{-1} P_{\alpha} dV_{\alpha} - \sum_{i=1}^k T_{\alpha}^{-1} \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha d} - \sum_{i=1}^k T_{\alpha}^{-1} \mu_{i\alpha} \nu_{i\alpha} d\varepsilon_{\alpha} \right] \quad (4.128)$$

Si tenemos en cuenta la conservación de la energía U y del volumen V , y además que los mol que uno de los subsistemas recibe por difusión son los que el otro subsistema cede; podemos escribir

$$\begin{aligned} dU_{II} &= -dU_I \\ dV_{II} &= -dV_I \\ dn_{iII d} &= -dn_{iI d} \end{aligned} \quad (4.129)$$

También introduzcamos la definición de la variable *afinidad química* \mathcal{A}_{α} , a través de la siguiente relación

$$\mathcal{A}_{\alpha} = - \sum_{i=1}^k \nu_{i\alpha} \mu_{i\alpha} \quad (4.130)$$

Teniendo en cuenta las restricciones (4.129) y la definición expresada en (4.130), la expresión (4.128) queda en la forma

$$\begin{aligned} dS &= (T_I^{-1} - T_{II}^{-1})dU_I + (T_I^{-1}P_I - T_{II}^{-1}P_{II})dV_I \\ &\quad - \sum_{i=1}^k (T_I^{-1}\mu_{iI} - T_{II}^{-1}\mu_{iII})dn_{iI d} + T_I^{-1}\mathcal{A}_I d\varepsilon_I + T_{II}^{-1}\mathcal{A}_{II} d\varepsilon_{II} \end{aligned} \quad (4.131)$$

En esta expresión podemos considerar a las variables U_I , V_I y n_{iI} como coordenadas internas del sistema, ya que sus valores determinan el estado interno del sistema. También vemos que los coeficientes que anteceden a las diferenciales de cada una de estas coordenadas, son factores intensivos que representan las derivadas de la entropía total S , respecto a la coordinada interna correspondiente. Por ejemplo, el primero de ellos, $T_I^{-1} - T_{II}^{-1}$, es la derivada de $\partial S / \partial U_I$; en efecto, tenemos

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial U_I} &= \frac{\partial(S_I + S_{II})}{\partial U_I} = \frac{\partial S_I}{\partial U_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial U_I} = \frac{\partial S_I}{\partial U_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial U_{II}} \frac{\partial U_{II}}{\partial U_I} \\ &= \frac{\partial S_I}{\partial U_I} - \frac{\partial S_{II}}{\partial U_{II}} = T_I^{-1} - T_{II}^{-1}\end{aligned}$$

En forma análoga, el lector podrá certificar que los otros coeficientes de las diferenciales de las coordenadas internas son las derivadas de la entropía S respecto a la coordenada correspondiente. Conviene, sin embargo, justificar aquí el caso de los coeficientes \mathcal{A}_I y \mathcal{A}_{II} . Usando la regla de la cadena y la definición de la coordenada ε , tenemos

$$\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_I} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial n_{il}} \frac{\partial n_{il}}{\partial \varepsilon_I} = - \sum_i T_I^{-1} \mu_{il} \nu_{il} = -T_I^{-1} \sum_i \mu_{il} \nu_{il} \quad (4.132)$$

La definición dada en la relación (4.130) permite obtener el resultado propuesto

$$\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_I} = T_I^{-1} \mathcal{A}_I \quad (4.133)$$

En caso de que estén presentes más de una reacción química en los subsistemas I y II, el resultado final para la diferencial de la entropía queda

$$\begin{aligned}dS &= (T_I^{-1} - T_{II}^{-1})dU_I + (T_I^{-1}P_I - T_{II}^{-1}P_{II})dV_I \\ &\quad - \sum_i (T_I^{-1}\mu_{il} - T_{II}^{-1}\mu_{iII})dn_{ild} + \sum_i^{r_I} T_I^{-1} \mathcal{A}_{Ii} d\varepsilon_{Ii} + \sum_i^{r_{II}} T_{II}^{-1} \mathcal{A}_{IIi} d\varepsilon_{IIi}\end{aligned} \quad (4.134)$$

donde los límites r_I y r_{II} de las dos últimas sumas indican las reacciones independientes que se llevan a cabo en I y II, respectivamente; \mathcal{A}_{Ii} y \mathcal{A}_{IIi} son las afinidades químicas correspondientes para estas reacciones.

Las derivadas de la entropía total S , respecto a la coordenada interna Y_{li} la llamaremos *afinidad termodinámica*, y la representaremos con el símbolo A_i . Con base en esta convención vemos que la estructura de la diferencial de entropía es

$$dS = \sum_i A_i dY_i \quad (4.135)$$

Entonces, para un sistema aislado el cambio diferencial de la entropía total puede escribirse como una suma de productos de afinidades y diferenciales de coordenadas internas; desde luego que, si la restricción que prohíbe el cambio de una coordenada interna no ha sido eliminada, el posible cambio de esta es nula.

Examinaremos ahora las consecuencias que la forma diferencial (4.135), junto con las características que hemos encontrado para la función entropía, tiene en la caracterización del equilibrio y la especificación de la direccionalidad de un proceso espontáneo. Consideremos primeramente el caso del equilibrio. En esta situación la entropía adquiere su máximo valor posible, entonces la forma diferencial (4.135) es nula

$$\sum_i A_i dY_i = 0 \quad (4.136)$$

Los cambios dY_i que aparecen en la expresión son independientes, entonces para satisfacer la igualdad a cero se requiere que cada uno de los coeficientes A_i sea nulo, es decir

$$A_i = 0 \quad (4.137)$$

Supongamos, por ejemplo, que todas las posibles restricciones internas del sistema han sido eliminadas, entonces (4.137) se cumplirá para todas las afinidades del sistema, tomando estas explícitamente de la relación (4.131) obtenemos

$$\begin{aligned} T_I^{-1} - T_{II}^{-1} = 0; \quad T_I^{-1} P_I - T_{II}^{-1} P_{II} = 0; \quad T_I^{-1} \mu_{iI} - T_{II}^{-1} \mu_{iII} = 0; \\ T_I^{-1} \mathcal{A}_I = 0; \quad T_{II}^{-1} \mathcal{A}_{II} = 0 \end{aligned} \quad (4.138)$$

Estas condiciones son susceptibles de ser reescritas en la forma

$$T_I = T_{II} \quad P_I = P_{II} \quad \mu_{iI} = \mu_{iII} \quad \mathcal{A}_I = 0 \quad \mathcal{A}_{II} = 0 \quad (4.139)$$

Las dos primeras consecuencias son muy familiares: para que haya equilibrio térmico se requiere uniformidad de la temperatura y para que haya equilibrio mecánico se requiere uniformidad de la presión en el sistema. Las restantes consecuencias presentan resultados menos familiares, pero los cuales a su vez muestran el significado físico de las variables potencial químico μ_i y afinidad química \mathcal{A} . Para que haya equilibrio difusional o de transferencia de componentes se requiere uniformidad del potencial químico de cada especie en particular; finalmente, para que haya equilibrio químico reactivo, se requiere que las afinidades químicas de todas las reacciones independientes presentes en el sistema sean nulas. Todos estos criterios, desde luego, quedan contenidos en el criterio general expresado en (4.137).

Consideramos ahora la situación del proceso en el momento mismo en que eliminamos las restricciones internas del sistema. Si las afinidades termodinámicas conjugadas a las variables internas con posibilidad de cambiar son nulas en el momento de eliminar restricciones internas, esto es, si en el estado inicial todas las afinidades son nulas

$$A_i = \frac{\partial S}{\partial Y_{iI}} \quad (4.140)$$

no habrá proceso alguno, el sistema ya estaba en una situación de equilibrio. Por el contrario, si en el momento inicial una o más de las afinidades o coordenadas con posibilidad de cambiar no son nulas, entonces ocurrirá un proceso, y este evolucionará en la dirección tal que la diferencial $dS = \sum_i A_i dY_{iI}$ siempre sea positiva. Obsérvese que la termodinámica no puede predecir el mecanismo exacto ni la rapidez del proceso, esto es, resulta incapaz de especificar, en forma unívoca, los cambios dY_i y el lapso de tiempo dt , en que estos ocurren. La solución de este problema corresponde a la termodinámica irreversible. Sin embargo, si las restricciones son eliminadas una por una, de modo que preestablezcamos el camino del proceso, podremos ser más específicos. Si inicialmente solo se elimina la barrera adiabática y si la afinidad termodinámica asociada con la coordenada interna U_I es diferente de cero, tendremos

$$dS = A_U dU_I = (T_I^{-1} - T_{II}^{-1})dU_I > 0 \quad (4.141)$$

Si la afinidad A_U es positiva, también lo tendrá que ser el cambio dU_I para satisfacer la desigualdad, esto significa que la energía fluye hacia el subsistema I. Asimismo, el hecho que A_U sea positivo implica que $T_{II} > T_I$. Si se hace la consideración contraria, esto es que $A_U < 0$ se obtiene que $dU_I < 0$ y $T_I > T_{II}$. Entonces, al eliminar la restricción interna de adiabaticidad, el proceso flujo de energía ocurre de la región de alta temperatura a la región de baja temperatura.

Ahora eliminemos la restricción interna de impermeabilidad de la especie química “ i ”. Si la afinidad termodinámica correspondiente

$$A_i = \frac{\partial S}{\partial n_{iI}} = -\frac{1}{T}(\mu_{iI} - \mu_{iII}) \quad (4.142)$$

(Nótese que ya se tomó $T_I = T_{II} = T$, después de que se ha obtenido la condición de equilibrio térmico producido por el proceso anterior de flujo de energía térmica), es diferente de cero habrá un proceso difusional que deberá satisfacer a

$$dS = A_i dn_{iI} = \frac{1}{T}(\mu_{iII} - \mu_{iI})dn_{iI} > 0 \quad (4.143)$$

Si la afinidad A_i es positiva, para satisfacer (4.143) se requiere que $dn_{iI} > 0$ y $\mu_{iII} > \mu_{iI}$. La primera desigualdad nos dice que el componente “ i ” se está difundiendo hacia el subsistema I, y la segunda, que esa difusión se produce de regiones donde el potencial químico es mayor a regiones de menor potencial químico.

Como caso final consideremos el caso en que se elimina la restricción de ausencia de reactividad, por ejemplo, mediante la introducción de un catalizador apropiado. Nuevamente, si la afinidad correspondiente, en este caso la afinidad química \mathcal{A} , es diferente de cero en el momento de la eliminación de la restricción habrá proceso, y este ocurrirá en la dirección tal que

$$dS = \frac{1}{T}\mathcal{A}d\varepsilon > 0 \quad (4.144)$$

esto es, la reacción avanzará en la dirección positiva, $d\varepsilon > 0$, hacia productos, si la afinidad química \mathcal{A} es positiva, y en la dirección opuesta en caso contrario.

Teniendo en cuenta la información que hemos recabado, así como las relaciones que hemos hallado entre la función entropía y las condiciones de equilibrio y direccionalidad podemos establecer la segunda ley de la termodinámica en la forma siguiente.

Segunda Ley de la Termodinámica

Existe una función S , llamada entropía, de las variables extensivas del sistema, obtenible experimentalmente a partir de la definición básica

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

y la cual tiene las siguientes propiedades:

- (a) La función es extensiva, y por lo tanto es aditiva.
- (b) La diferencial de la entropía de un sistema aislado se puede escribir como una suma de afinidades termodinámicas por las diferenciales de las coordenadas internas conjugadas.
- (c) El estado final de equilibrio de un sistema aislado es aquel en el cual las afinidades termodinámicas conjugadas a las coordenadas internas susceptibles de cambiar son todas nulas.
- (d) Si en el momento de eliminar una o más restricciones internas de un sistema no todas las afinidades termodinámicas asociadas son nulas, entonces habrá un proceso, y este ocurrirá en la dirección tal que satisfaga la desigualdad, incluyéndose en la suma todas las coordenadas susceptibles de cambiar:

$$dS = \sum_i A_i dY_{il} > 0 \quad (4.145)$$

Notas para un Curso de Termodinámica. Dr. Auster Valderrama Cano
es una obra editada por la Facultad de Química.
Se utilizó en la composición la familia de la fuente Computer Modern de 12 puntos.
Edición en L^AT_EX.

Cuidado de la edición : Dra. María Eugenia Costas Basin.
Diseño de portada: Lic. Verónica García Olivares.
Formación parcial en L^AT_EX: Lic. Claudia Rosas Contreras.
**Publicación autorizada por el Comité Editorial de la
Facultad de Química.**

Julio de 2024