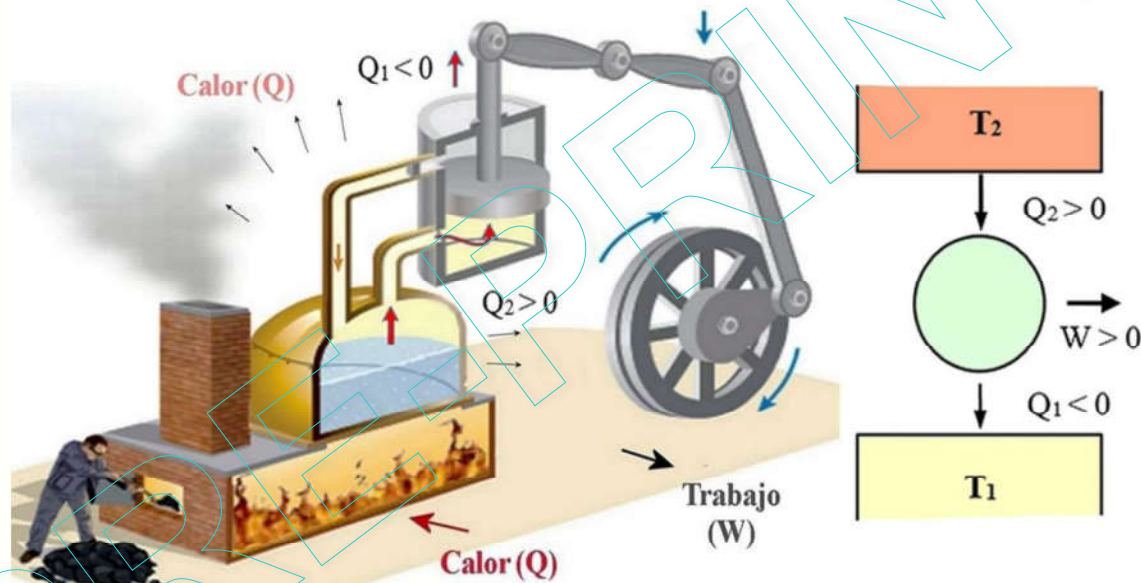


INTRODUCCIÓN A LA

# TERMODINÁMICA

Para estudiantes de la educación superior



ARNALDO GONZÁLEZ ARIAS

La Habana, febrero 2024

## PRÓLOGO

Este texto resume las experiencias del autor en la impartición de conferencias, clases prácticas y laboratorios en diversas facultades de la Universidad de La Habana. El enfoque es experimental y sigue la formulación tradicional de Poincaré. No es su objetivo presentar una discusión exhaustiva de los conceptos y las leyes de la termodinámica, ya que incluso conceptos elementales como trabajo y calor aún suelen aparecer controvertidos en la literatura. Por el contrario, dada la usual escasez de tiempo disponible para impartir las disciplinas de física básica, sobre todo en especialidades no relacionadas directamente a la Física, se ha tratado de extraer lo esencial de las leyes básicas, dejando de lado muchos aspectos interesantes, pero que no son indispensables para el estudiante pueda alcanzar una visión adecuada de esta disciplina.

De ahí que el texto trata en mayor grado las aplicaciones de la Termodinámica y no el estudio de la esencia de sus leyes. El curso tampoco pretende construir una Termodinámica independiente de otras disciplinas; por el contrario, trata de aprovechar lo más posible los conocimientos que brindan disciplinas afines, tanto desde el punto de vista macroscópico como microscópico. Se ha tratado de adoptar en todo momento un orden lógico que facilite la comprensión del estudiante sin abandonar la rigurosidad académica. Se usan libremente los conocimientos previos de cálculo de nivel elemental y derivadas parciales. Al final de cada capítulo aparecen ejemplos resueltos, una colección de ejercicios a resolver y un resumen de los aspectos principales del capítulo.

En esta versión se han introducido algunas figuras actualizadas referentes a los sistemas de refrigeración y las bombas de calor, así como ejemplo de los cambios de temperatura en la atmósfera asociados a los frentes fríos, y la capacidad calórica del agua en relación a la brisa y el terral.

Capítulo 1. *Principios Básicos y Sistemas Simples*, se introducen los conceptos fundamentales de la Termodinámica y se discuten las propiedades de los gases.

Capítulo 2. Analiza los *Intercambios de Energía entre Sistemas*, introduce la entalpía y las posibles aplicaciones al cálculo del calor evolucionado en diversos procesos físicos y químicos. Se deriva el modelo clásico de la teoría cinética de los gases y la aproximación de orden cero a la Teoría de las Disoluciones.

Capítulo 3. *Entropía y Espontaneidad*. Presenta el segundo y tercer principios de la Termodinámica sobre la base de los procesos cíclicos, la entropía de disolución y la variación de entropía asociada a las reacciones químicas.

Capítulo 4. *Potenciales Termodinámicos*, se presentan las aplicaciones de estos potenciales a las reacciones químicas, con ejemplos. Se introduce el concepto de magnitud parcial molar y se derivan las expresiones del potencial químicos para gases, líquidos y sólidos.

Capítulo 5. Trata sobre las *Transformaciones de Fase y Equilibrio Termodinámico*, deri-

vando la ecuación de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron y los diagramas de equilibrio de fases en sistemas de 1 componente. Se deduce la condición de equilibrio en sistemas multicomponentes y se aplica al equilibrio líquido-vapor en disoluciones.

Capítulo 6. Se dedica al *Equilibrio termodinámico* (equilibrio químico, de fases) en sistemas multicomponentes, derivándose las expresiones de las constantes de equilibrio, isoterma de reacción y regla de las fases de Gibbs.

Capítulo 7. Introduce la termodinámica de las propiedades eléctricas y magnéticas.

*El autor, febrero de 2024.*

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1

Conceptos básicos y sistemas simples

1.1 Sinopsis histórica

1.2 Equilibrio termodinámico

1.3 Trabajo

1.4 Calor

1.5 Temperatura

1.7 Estado de un sistema

1.8 Reversibilidad y tiempo de relajación

1.9 Magnitudes extensivas e intensivas

1.10 Gas ideal

1.11 Gases reales

1.12 Ley de Dalton

1.13 Ejemplos resueltos

1.14 Problemas propuestos

Resumen del capítulo

## CAPÍTULO 2

Intercambios de energía entre sistemas

2.1 Primera ley de la Termodinámica

2.2 Procesos a volumen constante y presión constante

2.3 Capacidad calórica

2.4 Teoría cinética de los gases

2.5  $\Delta E$  y  $\Delta H$  en gases ideales

2.6 Capacidad calórica en líquidos y sólidos

2.7 Procesos termodinámicos

2.8 Grado de avance de una reacción química

2.9  $\Delta H$  en las reacciones químicas

2.10 Calor de formación

2.11 Variación de  $Q_p$  con la temperatura.

Ecuación de Kirchhoff

2.12 Determinación experimental de calores de reacción

2.13 Calor de disolución

2.14 Energía de enlace

2.15 Ejemplos resueltos

2.16 Problemas propuestos

Resumen del capítulo

## CAPÍTULO 3

Entropía y espontaneidad

3.1 Procesos espontáneos y no espontáneos

3.2 Máquinas térmicas

3.3 Máquina frigorífica

3.4 2da ley de la Termodinámica

3.5 Ciclo de Carnot

3.6 Teorema de Carnot

3.7 Escala Kelvin de temperaturas

3.8 Desigualdad de Clausius. Entropía

3.9 Principio del crecimiento de la entropía

3.10 Espontaneidad, equilibrio, degradación y grado de orden en un sistema

3.11 Entropía de disolución

3.12 Tercera ley de la Termodinámica

3.13  $\Delta S$  en las reacciones químicas

3.14 Ejemplos resueltos

3.15 Problemas propuestos

Nota 1. Ecuación de Planck-Boltzmann

Nota 2. Entropía de mezcla. Cálculo de  $\Omega$ .

Nota 3. Ciclos técnicos

Resumen del capítulo

## CAPÍTULO 4

Potenciales termodinámicos

4.1 Relación fundamental de la Termodinámica

4.2 Procesos a T y V constantes. Función trabajo

4.3 Procesos a T y p constantes. Función energía libre

4.4  $\Delta G$  en las reacciones químicas

4.5 Energía libre de formación

4.6 Magnitudes parciales molares

4.7 Potencial químico

4.8 Ejemplos resueltos

4.9 Problemas propuestos

Apéndices

1. Relaciones matemáticas entre funciones termodinámicas. Relaciones de Maxwell.

2. Demostración de la expresión  $c_p - c_v = TV\alpha^2/\kappa$

## **CAPÍTULO 5**

Transformaciones de fase y equilibrio termodinámico

5.1 Transformaciones de fase en sistemas de un solo componente

5.2  $\Delta G$  en las transiciones de fase. Condición de equilibrio

5.3 Ecuación de Clapeyron

5.4 Presión de vapor. Ecuación de Clausius-Clapeyron

5.5 Humedad relativa. Punto de rocío

5.6 Diagramas de equilibrio de fases en sistemas de 1 componente

5.7 Condición de equilibrio entre fases en sistemas multicomponentes

5.8 Equilibrio líquido-vapor en las disoluciones

5.9 Disoluciones líquido-gaseosas

5.10 Ejemplos resueltos

5.11 Problemas propuestos

## **CAPÍTULO 6**

Equilibrio químico y regla de las fases

6.1 Constante de equilibrio

6.2 Reacciones en fase gaseosa.  $K_p$ ,  $K_c$  y  $K_x$ .

6.3 Grado de disociación de un gas

6.4 Isoterma de reacción. Criterio de espontaneidad en las reacciones químicas

6.5 Combinación de equilibrios

6.6 Reacciones gas-sólido

6.7 Variación de K con p y T. Ecuación de Van't Hoff. Principio de Le Chatelier

6.8 Regla de las fases de Gibbs

6.9 Sistemas de dos componentes

6.10 Influencia de las impurezas en la temperatura de fusión de compuestos puros

6.11 Nociones sobre sistemas ternarios

6.12 Ejemplos resueltos

6.13 Problemas propuestos

Apéndice. Aplicaciones de la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

## **CAPÍTULO 7**

Nociones sobre fenómenos eléctricos y magnéticos

7.1 Ecuación fundamental

## 7.2 Fenómenos eléctricos

Energía del campo eléctrico

Electrostricción y piezoelectricidad

## 7.3 Fenómenos magnéticos

Magnetostricción y coeficiente

piezomagnético

# **CAPÍTULO 1**

## **Conceptos básicos y sistemas simples**

1.1 Sinopsis histórica

1.2 Equilibrio termodinámico

1.3 Trabajo

1.4 Calor

1.5 Temperatura

1.7 Estado de un sistema

1.8 Reversibilidad y tiempo de relajación

1.9 Magnitudes extensivas e intensivas

1.10 Gas ideal

1.11 Gases reales

1.12 Ley de Dalton

1.13 Ejemplos resueltos

1.14 Problemas propuestos

Resumen del capítulo

# CAPÍTULO 1

## Conceptos básicos y sistemas simples

### 1.1 Tipos de Sistemas en Termodinámica

*Termodinámica.* Ciencia que estudia las variaciones de energía en los sistemas y las propiedades de éstos *en el estado de equilibrio*.

*Sistema.* Porción del universo que interesa estudiar, mientras que el *medio ambiente* o *alrededores* del sistema designa el resto del universo. El sistema lo escoge el observador, de acuerdo al fenómeno que desea estudiar. Por ejemplo, si desea estudiar el equilibrio de un líquido con su vapor, debe tomar como sistema el líquido más el vapor; si desea estudiar los niveles de rotación de las moléculas, debe tomar una molécula del vapor o del líquido como su sistema.

### Clasificación de los sistemas de acuerdo a su composición

Los sistemas se clasifican en *homogéneos* y *heterogéneos* de acuerdo a si están compuestos por una sola fase o por más de una.

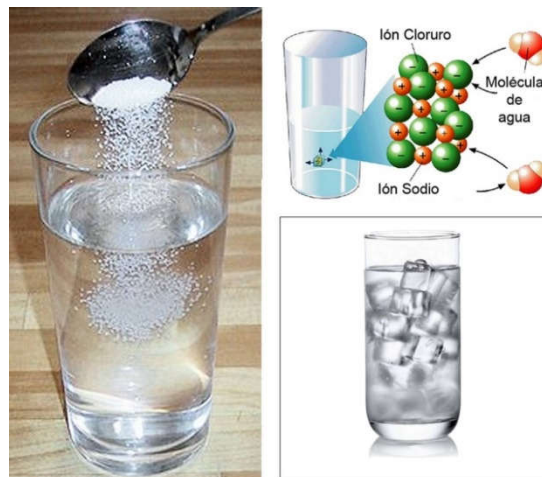
*Fase: conjunto de las partes de un sistema homogéneas entre sí, y separadas de otras partes del sistema por superficies bien definidas.*

#### Sistema monofásico

Es un sólido o un líquido puros, o una disolución de cualquier tipo (sólida, líquida o gaseosa).

Por ejemplo, una disolución de agua con sal forma una sola fase y también cualquier mezcla de gases. Ambas se mezclan a nivel molecular, sin que haya superficies de sepa-

ración (figura 1.1). En una disolución las distancias a considerar son del orden de las distancias moleculares ( $\cong 1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ). Cuando las dimensiones lineales de las porciones de una de las fases de una mezcla son del orden de  $1\ \mu\text{m}$  ( $10^{-6}\text{ m}$ ) el papel de las superficies se hace preponderante. Estos sistemas son objeto de estudio de la química de los coloides y no se consideran en este curso.



**Figura 1.1.** A la izquierda, sistema monofásico cuando termina el proceso de disolución a nivel molecular y los granos de sal desaparecen (NaCl en agua); no hay superficies de separación. Abajo a la derecha, sistema de dos fases (agua pura + hielo); existen superficies de separación bien definidas.

### Clasificación de acuerdo a su intercambio con los alrededores

También se clasifican los sistemas en Termodinámica de acuerdo a la posibilidad que tengan de intercambiar calor (Q), trabajo (W) o masa (m) con el medio ambiente (Tabla 1.1) y figura 1.2.

Por regla general, en los cursos básicos de Termodinámica no se estudian los sistemas abiertos. Un ejemplo de sistema abierto se muestra en la figura 1.2a.



Figura 1.2. Diversos tipos de sistemas

Sistema	Intercambio		
	W	Q	m
Aislado	0	0	0
adiabático	≠0	0	0
Cerrado	≠0	≠0	0
Abierto	≠0	≠0	≠0

refracción o alguna otra).

*Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando ninguno de sus observables varía con el tiempo.*

El concepto de equilibrio termodinámico lleva implícitos los conceptos de:

- ✓ Equilibrio térmico (no hay flujo neto de calor de una parte a otra del sistema o hacia fuera del mismo),
- ✓ Equilibrio químico (la composición de fases no varía) y
- ✓ Equilibrio físico (no hay flujo neto de masa de una región a otra del sistema).

Note que el concepto de equilibrio termodinámico es un concepto *macroscópico* y dinámico desde el punto de vista *microscópico*, puesto que el movimiento de los átomos y moléculas de cualquier sistema nunca cesa.

La termodinámica clásica no estudia la variación en el tiempo de los sistemas para pasar de un estado a otro. Lo anterior es objeto de estudio de la Cinética, tanto en el caso de la Química como en los Procesos Irreversibles.

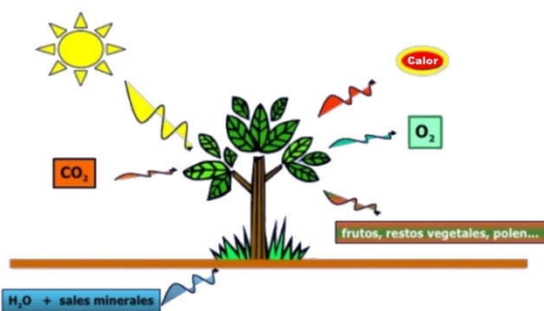


Figura 1.2a. Plantas y animales son sistemas abiertos, porque intercambian masa y energía con el medio ambiente de manera continua. Estos sistemas no son objeto de estudio en los cursos básicos de Termodinámica.

## 1.2 Equilibrio termodinámico

*Observable de un sistema.* Cualquiera de las magnitudes macroscópicas que lo caracterizan (masa, presión, volumen, temperatura, composición, magnetización, índice de

### 1.3 Trabajo

Según el teorema del trabajo y la energía de los cursos de mecánica, el trabajo de la resultante de las fuerzas que actúan sobre un cuerpo o sistema es igual a la variación de su energía cinética  $E_c$ :

$$W_R = \Delta E_c.$$

Por otra parte, el trabajo de una fuerza conservativa es igual a la variación de su energía potencial asociada  $E_p$ , con signo cambiado

$$W_c = -\Delta E_p.$$

También es conocido que el trabajo de las fuerzas no conservativas es igual a la variación de la energía mecánica  $E$  del sistema;

$$W_{nc} = \Delta E_m.$$

En las definiciones anteriores está implícito que el trabajo realizado por una fuerza *externa* al sistema siempre está asociado a

alguna variación de la energía del sistema. Sin embargo, en mecánica nunca se considera el hecho de que *el sistema que ejerce la fuerza también varía su energía*.

De acuerdo con la tercera ley de Newton, siempre hay dos fuerzas trabajando; una a favor y otra en contra del movimiento, ejercidas sobre dos cuerpos o sistemas diferentes. Así, la energía que aparece en un sistema desaparece en el otro, y viceversa.

De ahí es fácil llegar a la conclusión de que es posible y recomendable definir el trabajo de manera que refleje esta interacción recíproca entre diferentes sistemas;

**Trabajo:** forma ordenada y/o macroscópica de transmisión de energía entre sistemas.

Esta definición también permite diferenciar el trabajo del *calor*, la otra forma de transmisión de la energía, que se define de manera formal más adelante.

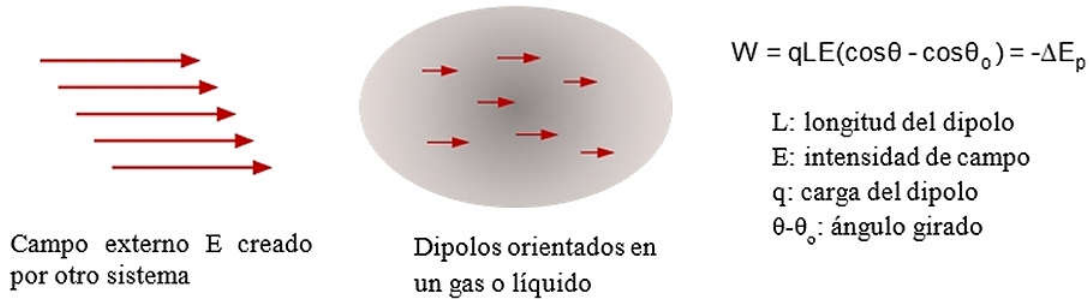


Figura 1.3. Trabajo eléctrico.

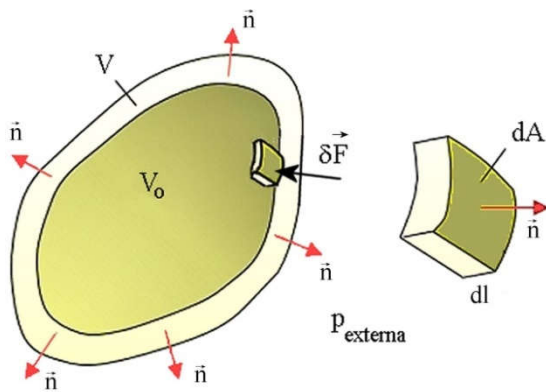
Históricamente han surgido dificultades al definir el trabajo y diferenciarlo del calor. Desde el punto de vista clásico se acostumbra aceptar como definición rigurosa de trabajo cualquier transferencia de energía que se pueda disponer de alguna manera para lograr la elevación de una masa en

contra de la gravedad. Otras definiciones pueden ser ambiguas al analizar trabajos tales como el eléctrico o el magnético. Por ejemplo, la figura 1.3 muestra un esquema del trabajo eléctrico realizado sobre una sustancia dipolar al aplicar un campo eléctrico. No tomando en cuenta la agitación

térmica siempre presente, al aplicar el campo todos los dipolos se orientan paralelos al campo de manera uniforme. Por tanto, la transmisión es microscópica, pero ordenada.

### Trabajo de expansión

Considere un sólido o un líquido sumergido en la atmósfera o en un fluido cualquiera, o un gas encerrado en un recipiente con una pared móvil, expandiéndose desde un volumen inicial  $V_0$  hasta otro volumen  $V$ . Como en el equilibrio *la presión es la misma en todos los puntos del fluido (Pascal)*, es posible considerar una sola presión externa  $p_e$ .



**Figura 1.4.** Fuerza ejercida sobre el elemento de volumen  $dV = dAdl$  sumergido en un fluido.

Si llamamos  $\vec{n}$  al vector unitario normal que sale perpendicular de la superficie en cada punto, la fuerza ejercida por la presión externa sobre el elemento de área  $dA$  se puede expresar como se ve en la fig. 1.4:

$$\delta \vec{F} = - p_e \vec{n} dA.$$

El trabajo elemental realizado sobre  $dA$  al avanzar un  $dl$  viene dado por

$$\delta W = \delta \vec{F} \cdot \delta \vec{l} = - p_e dA dl = - p_e dV$$

y el trabajo total realizado por la presión

externa será

$$W = - \int_{V_0}^V p_e dV.$$

### Trabajo reversible

Para expresar el trabajo en función de la presión *interna* hay que hacer algunas consideraciones.

Supongamos un gas que se comprime de forma brusca; en este caso surge una onda de presión que se propaga y la presión no es la misma en todos los puntos del sistema. Para que exista una presión única y el sistema pueda ser descrito mediante esa única presión, es necesario que el sistema alcance el equilibrio termodinámico. Significa que la compresión (o expansión) debe ser tal que el sistema pase de manera continua por una serie de estados de equilibrio.

*Un proceso cualquiera se denomina reversible cuando el sistema pasa sucesivamente por una serie de estados de equilibrio (o tan cercanos al equilibrio como se quiera).*

Solo en el caso que el proceso sea reversible se cumplirá la igualdad de las fuerzas actuando en sentido contrario, de forma que  $p = - p_e$  y

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_0}^V p dV.$$



**Figura 1.5.** Trabajo de expansión-compresión.

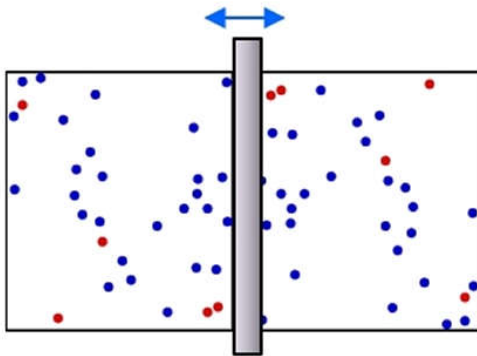
En esta expresión, tanto  $p$  como  $V$  son variables *del sistema*. Note que el trabajo no reversible no puede ser representado en un gráfico, pues como la presión no es la misma en todos los puntos, no hay un valor único de  $p$  que caracterice al sistema.

En la representación del plano  $pV$ , el trabajo realizado en un proceso cualquiera es numéricamente igual al área bajo la curva  $p$  vs.  $V$ .

## 1.4 Calor

### Interacción térmica

Considere el sistema separado del medio ambiente por una superficie cualquiera, real o imaginaria. En todo momento, producto del movimiento atómico-molecular, existe en ambos sentidos un intercambio de energía a nivel microscópico a través de la superficie de separación. Este proceso de intercambio recibe el nombre de *interacción térmica* (figura 1.6).



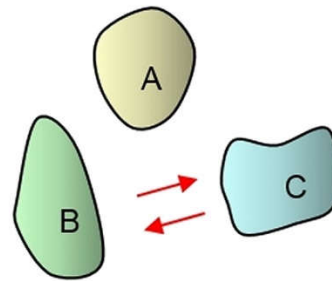
**Figura 1.6.** Las moléculas de la pared también vibran, en movimiento continuo.

Si producto de este intercambio hay transferencia *net*a de energía de uno a otro sistema, tendremos un flujo de *calor* de uno a otro sistema; en consecuencia:

**Calor:** transferencia de energía en forma microscópica y desordenada

### Ley Cero de la Termodinámica

Considere un sistema  $C$  en equilibrio térmico con un sistema  $B$  como en la figura 1.7. Más tarde los sistemas  $A$  y  $C$  interactúan y se encuentran que también están en equilibrio térmico. La pregunta es: ¿estarán  $A$  y  $B$  también en equilibrio térmico? La práctica indica que sí, que también están en equilibrio.



**Figura 1.7.** Ley cero de la termodinámica. Si  $B$  está en equilibrio térmico con  $C$ , y  $A$  también está en equilibrio térmico con  $C$ , entonces  $A$  y  $B$  están en equilibrio térmico.

Este resultado, que a veces parece algo trivial y evidente, no puede ser deducido a partir de otras leyes conocidas de la física. Generalizado a cualquier sistema o grupo de sistemas, adquiere categoría de ley física fundamental:

*Ley Cero de la Termodinámica: dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero también están en equilibrio térmico entre sí.*

La ley cero justifica el uso de los termómetros para comparar la temperatura de diferentes sistemas.

## 1.5 Temperatura

El concepto de temperatura es intuitivo, similar al concepto de fuerza. Se relaciona a las sensaciones subjetivas de calor y frío. La mayor temperatura se asocia a los cuerpos más calientes al tacto y la menor a los más fríos.

*En el Sistema Internacional de Unidades la temperatura es una de las magnitudes fundamentales y, para definirla sin ambigüedades, es necesario utilizar el criterio operacional para su definición.*

El criterio operacional establece que la temperatura quedará especificada por completo *al explicar en detalle cómo se mide*. El instrumento utilizado para medir la temperatura es el *termómetro*, por lo que se hace necesario describir, en primera instancia, los diferentes tipos de termómetros.

TABLA 1.2 TERMÓMETROS	
TIPO DE TERMÓMETRO	PARÁMETRO TERMOMÉTRICO
Mercurio o alcohol	Dilatación del líquido (longitud de la columna en el capilar)
Resistencia	Resistencia
Termopares	FEM de contacto
Gas	Volumen o presión del gas
Semiconductor	Conductividad

Es necesario enfatizar que la temperatura difiere de las restantes magnitudes fundamentales en dos aspectos esenciales:

1. *No existe un termómetro único que pueda medir valores en todo el rango existente*

*de temperaturas.*

2. *Los diferentes termómetros son lineales solo en intervalos pequeños, por lo que se necesitan aproximaciones e interpolaciones.*

En la práctica se toman diversos puntos de calibración basados en cambios de estado reproducibles (fusiones, solidificaciones, etc.) Las temperaturas correspondientes se han obtenido por aproximaciones sucesivas, con muchos reajustes posteriores. Hay convenios internacionales al respecto que se revisan cada cierto número de años.

### Termómetros

Un termómetro es cualquier sistema en que al menos uno de sus observables (el denominado *parámetro termométrico*) varíe de forma apreciable cuando el sistema se "enfía" o se "calienta". Los tipos de termómetros más usuales son los que aparecen en la tabla 1.2.

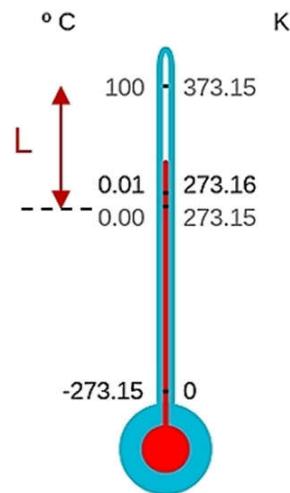


Figura 1.8. Puntos fijos

### Calibración del termómetro

Para medir es necesario tomar una referen-

cia común; es necesario *calibrar* el termómetro. En la escala Celsius de temperatura se toman, de manera arbitraria, los siguientes puntos de referencia o *puntos fijos* (figura 1.8).

Temperatura del hielo fundente	0°C
Temperatura de ebullición del agua	100°C

Si  $L$  es la longitud de la columna de mercurio en el termómetro, la longitud correspondiente a 1°C se toma dividiendo la escala en 100 partes:

$$L(1^\circ\text{C}) = \frac{L(100) - L(0)}{100}$$

El valor de una temperatura cualquiera vendrá dado por la proporción

$$\frac{L(t) - L(0)}{t(^{\circ}\text{C})} = \frac{L(100) - L(0)}{100}$$

y despejando:

$$t(^{\circ}\text{C}) = 100 \frac{L(t) - L(0)}{L(100) - L(0)}. \quad (1)$$

La principal deficiencia de esta forma de definir temperatura es que diferentes parámetros termométricos se dilatan de diferente forma desigual al aumentar la temperatura y las escalas no coinciden en los valores intermedios entre 0 y 100.

De aquí la necesidad de escoger un *termómetro patrón*, lo que conduce a otra serie de consideraciones y será analizado en las secciones siguientes.

### Termómetro patrón. Escala absoluta de temperaturas

El termómetro utilizado como termómetro

patrón es el termómetro de gas ideal (figura 1.9). Si  $P_0$  es la presión cuando el bulbo está en contacto con hielo fundente y  $P_{100}$  la correspondiente al bulbo en contacto con agua en ebullición, de acuerdo a la ecuación 1.5.1;

$$t(^{\circ}\text{C}) = 100 \frac{(P - P_0)}{(P_{100} - P_0)}.$$

Mediante el termómetro de gas ideal es posible llegar al concepto de *temperatura absoluta*. Para ello, considere los resultados experimentales asociados a la figura anterior:

- ✓  $P_{100}$  y  $P_0$  disminuyen al disminuir la cantidad de gas en el recipiente
- ✓  $P_{100}/P_0$  también disminuye
- ✓ Al extrapolar para  $P_0 \cong 0$  (gas diluido) se obtiene el valor  $P_{100}/P_0 = 1.36609$ , *cualquiera que sea el gas utilizado*.

En consecuencia, la temperatura absoluta (*absoluta* en el sentido de que es *independiente del parámetro termométrico*) se define por las relaciones

$$\frac{T_{100}}{T_0} = \lim_{P_{100} \rightarrow 0} \frac{P_{100}}{P_0} = 1.36609$$

$$T_{100} - T_0 = 100 \text{ K.}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones, se obtiene

$$T_{100} = 373.15$$

$$T_0 = 273.15$$

y la relación entre la escala Kelvin y la Celsius queda como

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15.$$

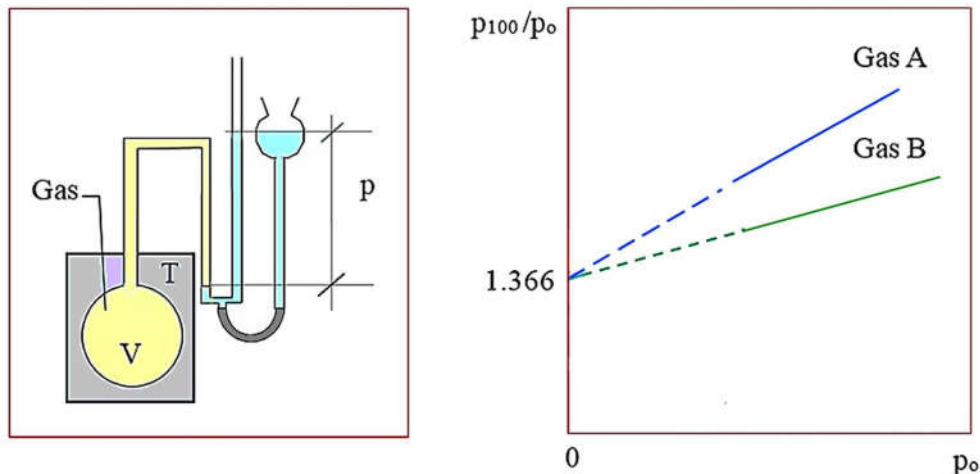
Note que este resultado es una extrapolación para la región en que el gas está muy

diluido (y es válida la ecuación de estado del gas ideal  $pV = nRT$ ). La escala así definida es idéntica a la escala Kelvin, que se justifica por otras vías, y de ahí el nombre de la unidad de temperatura. En 1954, para eliminar pequeñas discrepancias en las diferentes escalas utilizadas hasta el momento, se adoptó el valor de 273.16 K ( $0.01^{\circ}\text{C}$ ) para el punto triple del agua.

En realidad, no hay un solo termómetro patrón. La no linealidad de las escalas ha conducido en la práctica a tomar termómetros diferentes en diferentes intervalos de temperatura.

Además del termómetro de gas se usan como patrones los termómetros de resistencia y el pirómetro óptico basado en la Ley de Planck.

*Escala termodinámica de temperaturas.* A partir de criterios sobre el funcionamiento de las máquinas térmicas reversibles se puede definir la temperatura absoluta de forma independiente de cualquier parámetro termométrico (temperatura termométrica). Sin embargo, el aspecto práctico del concepto no es el más adecuado y no será objeto de un análisis posterior.



**Figura 1.9.** Esquema del termómetro de gas ideal y dependencia del cociente de presiones a 100 y  $0^{\circ}\text{C}$  en función de la presión a  $^{\circ}\text{C}$  (reduciendo la masa de gas) para diferentes gases.

### Escala Internacional de temperaturas

Esta escala se introdujo para poder reproducir en la práctica, a nivel de laboratorio, una serie de puntos fijos confiables y fáciles de reproducir, tratando de obviar lo más posible la no linealidad de los diferentes tipos de termómetros.

En 1990 el Comité Internacional de Pesas y Medidas adoptó una nueva Escala Internacional de temperaturas (ITS-90) derogando

todas las modificaciones anteriores. Según la nueva escala, la expresión  $t (^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$  define tanto la temperatura Kelvin como la Celsius. La primera se expresa en *kelvin*, la otra en *grados Celsius*. La magnitud de un kelvin es igual a la de un grado Celsius.<sup>1</sup>

Los puntos de calibración y los termómetros utilizados varían

<sup>1</sup> *Metrología* 27, 3-10 (1990)

De 0.65 K a 5.0 K la temperatura se define en términos de la presión de vapor del  $^3\text{He}$  y el  $^4\text{He}$  medidas con un termómetro de presión de vapor, usando ecuaciones de la forma

$$T(\text{K}) = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \left[ (\ln(p/P_a) - B) / C \right]^i \dots$$

De 3 K a 24.5561 (punto triple del Neón) se utiliza el termómetro de gas a volumen constante calibrado a tres temperaturas; el punto triple del Neón, el punto triple del hidrógeno (13.8033 K) y una temperatura entre 3.0 y 5.0 K, determinada con un termómetro de presión de vapor de helio. De forma alternativa, se puede definir la temperatura en este intervalo extendiendo el rango del termómetro de presión de vapor de  $^3\text{He}$  o  $^4\text{He}$ .

Del punto triple del  $\text{H}_2$  en equilibrio (13.8033 K) hasta el punto de solidificación de la plata (961.78 °C) se usa el termómetro de resistencia de platino. La temperatura se determina en términos del cociente  $R(T)/R(273.16)$ .

También existen regulaciones muy detalladas para escoger de forma adecuada la resistencia a utilizar en diferentes intervalos de temperatura. Por encima del punto de solidificación de la plata (961.78°C) la temperatura se define a partir de un punto fijo y la ley de radiación de Planck:

$$\frac{L_\lambda(T)}{L_\lambda(X)} = \frac{\exp(c_2[\lambda T(X)]^{-1}) - 1}{\exp(c_2[\lambda T]^{-1}) - 1}$$

$T(X)$  se puede referir al punto de solidificación de la plata,  $\{T(\text{Ag}) = 1234.93\text{K}\}$ , del oro  $\{T(\text{Au}) = 1337.33\text{K}\}$  o el cobre  $\{T(\text{Cu}) = 1357.77\text{K}\}$  y donde  $L_\lambda(T)$  y  $L_\lambda(X)$  son

las concentraciones espectrales de la radiancia de un cuerpo negro (en el vacío) a la longitud de onda  $\lambda$  a las temperaturas  $T$  y  $T(X)$  respectivamente, y  $c_2 = 0.014388\text{ m}\cdot\text{K}$ .

TABLA 1.3 PUNTOS FIJOS DE LA ESCALA INTERNACIONAL DE 1990			
	Sustancia	K	°C
Resistencia de Platino	Punto triple del hidrógeno	13.8033	-259.3467
	Punto triple del neón	24.5561	-248.5939
	Punto triple del oxígeno	54.3584	-218.7916
	Punto triple del argón	83.8058	-189.3442
	Punto triple del mercurio	234.3156	-38.8344
	Punto triple del agua	273.16	0.01
	Punto de fusión del galio	302.9146	29.7646
	Solidificación del Indio	429.7485	156.5985
	Solidificación del estaño	505.078	231.928
	Solidificación del zinc	692.677	419.527
	Solidificación del aluminio	933.473	660.323
Pirómetro óptico	<b>Solidificación de la plata</b>	<b>1,234.93</b>	<b>961.78</b>
	<b>Solidificación del oro</b>	<b>1,337.33</b>	<b>1,064.18</b>
	<b>Solidificación del cobre</b>	<b>1,357.77</b>	<b>1,084.62</b>

La Escala Internacional de Temperaturas ha sido modernizada muchas veces. La última data de 1990 (ITS-90).

## 1.6 Estado de un sistema

Como se expresó antes, un observable de un sistema es cualquier magnitud macroscópica que lo caracterice.

*Un estado macroscópico particular de un sistema se describe mediante el conjunto de todos sus observables.*

El valor de cada observable no es independiente de los demás. Por ejemplo, si varía la presión de un gas también varían su densidad y su índice de refracción, entre otros. Como la variación de cada parámetro está condicionada por la variación de algunos de los restantes, no es necesario determinar mediante el experimento todos los observables para determinar el estado de un siste-

ma.

En muchos casos sólo se necesitan unos pocos parámetros para determinar con precisión el estado del sistema.

*Los parámetros que se escogen para determinar el estado del sistema se denominan parámetros de estado o variables de estado.*

En Termodinámica resulta conveniente escoger como variables de estado aquellas que son comunes a todos los sistemas: *temperatura, presión, volumen y composición*. Cualquier sistema siempre estará caracterizado por estos parámetros, aunque puede haber otros adicionales como la magnetización o el coeficiente de tensión superficial.

TABLA 1.4 TERMÓMETROS PATRONES Y SU INTERVALO DE TRABAJO EN KELVIN			
MENOR (K)	MAYOR (K)	TERMÓMETRO	CALIBRACIÓN
0.65	3.2	Termómetro de presión de vapor del He-3	Presión de vapor, con la temperatura expresada mediante una función específica.
1.25	2.1768	Termómetro de presión de vapor del He-4	
2.1768	5.0		
3.0	24.5561	Termómetro de gas Helio	Calibrado en tres puntos fijos en el rango e interpolación para los restantes valores.
13.8033 ~ -259 °C	1234.93 ~962 °C	Resistencia de platino	11 variantes de calibración.
1234.93	$\infty$	Pirómetro óptico	Se calibra a un punto fijo de acuerdo a la Ley de Planck, con el punto de solidificación del oro, la plata o el cobre.

### Ecuación de estado

En la práctica se encuentra que en la mayoría de los sistemas los cuatro parámetros

designados con anterioridad no son independientes. Se acostumbra generalizar este resultado a todos los sistemas asumiendo

que siempre existe una relación del tipo

$$f(p, V, T, m_1, m_2, \dots, m_k) = 0,$$

que se designa como *ecuación de estado*.

Debe quedar claro al lector que la existencia de la ecuación de estado es un *postulado*, basado en la generalización de la evidencia experimental. Es conocida en forma explícita solo en los casos más sencillos.

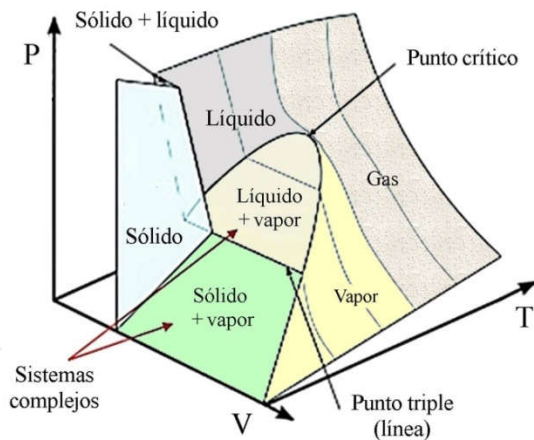
### Sistemas simples

En un sistema cerrado *simple* (homogéneo, masa constante, donde no hay fenómenos de superficie, eléctricos o magnéticos) solo bastan las variables  $p$ ,  $V$  y  $T$  para determinar el estado del sistema.

En los *sistemas simples* la ecuación de estado tiene la forma

$$f(p, V, T) = 0$$

y solo hay dos variables independientes.



**Figura 1.10.** Diagrama de fases del agua. Por encima del punto crítico desaparece la superficie de separación líquido-vapor. Diferencia esencial entre gas y vapor; no es posible condensar el gas aumentando la presión.

Al alcanzarse el estado de equilibrio, si se conocen dos de ellas también quedarán determinadas todas las demás propiedades del

sistema. Cuando aparecen 2 fases (líquido-gas, sólido-gas), el sistema deja de ser simple (composición variable).

En el punto triple coinciden, a una temperatura y presión únicas, el hielo y el agua en equilibrio con el vapor de agua. Es uno de los puntos fijos de calibración de la Escala Internacional de Temperaturas de 1990.

### 1.7 Reversibilidad y tiempo de relajación

El proceso reversible, definido en las secciones anteriores como una serie sucesiva de estados de equilibrio, es una idealización. La práctica demuestra que todos los procesos de la naturaleza son no reversibles (o irreversibles). Sin embargo, un proceso real puede o no aproximarse por un proceso reversible de acuerdo a su tiempo de relajación  $\tau$ .

### Tiempo de relajación

Es el Intervalo de tiempo que tarda un sistema en regresar a su estado de equilibrio a partir de un estado inicial muy alejado del mismo.

Si  $t$  es el intervalo de tiempo que dura un proceso cualquiera (tiempo de interés experimental), el proceso puede considerarse reversible tanto si  $t \ll \tau$  como  $t \gg \tau$ .

### Ejemplo 1

*Gas comprimido en un cilindro con un pistón.*

Cuando el gas se expande en forma brusca a duplicar su volumen, se encuentra que  $\tau \cong 10^{-3}$  s. Cuando el gas se expanda de forma tal que  $t \cong 10$  s, ( $t \gg \tau$ ) el proceso se podrá considerar reversible; en ese caso hay tiem-

po más que suficiente para que las moléculas se reordenen en cada instante durante la expansión y el proceso ocurra en equilibrio (o tan cercano como se quiera al equilibrio).

## Ejemplo 2

*Oxidación de una superficie de hierro metálico expuesto a la atmósfera.*

En este caso  $\tau \cong$  varios años. Si  $t \cong$  días ( $t \ll \tau$ ) el proceso puede considerarse reversible, pues en el transcurso de varios días el grado de oxidación prácticamente no varía y el sistema se encuentra en equilibrio con la atmósfera.

En ambos casos el sistema se puede hacer regresar a su estado inicial pasando por los mismos estados macroscópicos. En 1) porque es posible conocer la presión, temperatura y volumen del sistema en cada instante (si no fuera reversible esto no podría llegar a conocerse); en 2) porque se puede conocer la composición de óxido en la superficie y regresar al estado inicial sustituyendo el oxígeno por una atmósfera reductora.

### 1.8 Magnitudes extensivas e intensivas

Considere un sistema A y una magnitud cualquiera Y que caracteriza al sistema (figura 1.11). Dividiendo A en dos partes cualesquiera por una superficie imaginaria, donde Y toma los valores  $Y_1$  y  $Y_2$  respectivamente, la magnitud Y será:

$$\text{Extensiva si: } Y = Y_1 + Y_2$$

$$\text{Intensiva si: } Y = Y_1 = Y_2.$$

Ejemplo de extensivas son la energía, volumen, masa, capacidad calórica, cantidad de sustancia. Intensivas son la temperatura, presión y densidad.

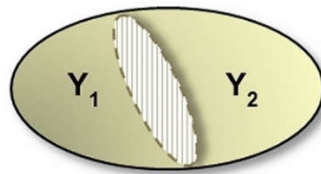


Figura 1.11. Magnitudes extensivas e intensivas.

El cociente de dos magnitudes extensivas es otra magnitud, intensiva en este caso. Por ejemplo,  $\bar{c} = C/m$  es el calor específico, magnitud intensiva. Si m se expresa en moles, entonces sería calor molar. En general  $\bar{Y} = Y/m$  denota una magnitud *específica* si m es la masa y una magnitud *molar* si m es la cantidad de sustancia. La división entre magnitudes extensivas e intensivas no abarca todas las magnitudes; hay magnitudes que no son ni una cosa ni la otra.

### Cantidad de sustancia

Es el número de átomos, iones o moléculas que componen una porción de sustancia. La unidad de medida de la cantidad de sustancia es el mol. Es la 7ma Magnitud Fundamental del Sistema Internacional de Unidades, introducida en 1971, durante la XIV Conferencia Internacional de Pesas y Medidas (las seis restantes son: *longitud, masa, tiempo, temperatura, intensidad de la corriente e intensidad de la luz*).

*El mol se define como el número de átomos en 0.012 kg del isótopo  $C^{12}$ .*

La determinación experimental de la masa de un átomo de este isótopo proporciona  $m_{C^{12}} = 1.9925 \times 10^{-6}$  kg, y el número de átomos o moléculas en un mol (número de Avogadro) será

$$N_a = \frac{0.012 \text{ kg}}{m_{C^{12}}} = 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas.}$$

La *masa molar* ( $\mu$ ) es la masa de un mol de sustancia. Si  $m$  es la masa de una partícula se cumple que  $\mu = N_a m$ . Si existen  $n$  moles de sustancia, la masa  $M$  de sustancia presente será  $M = n\mu$ , por lo que el número de moles puede expresarse como

$$n = M/\mu .$$

## 1.9 Gas ideal

### Ecuación de estado

Los resultados experimentales de Boyle-Mariotte (BM) y Gay-Lussac (GL) obtenidos entre los siglos XVII y XIX se pueden resumir como:

$$pV = k_1 (T = \text{cte}) \text{ BM} \quad (1)$$

$$V = k_2 T (p = \text{cte}) \text{ GL} \quad (2)$$

$$p = k_3 T (V = \text{cte}) \text{ GL} \quad (3)$$

Las constantes  $k_i$  varían con la cantidad de gas en el sistema.

*Un gas es ideal, o puede considerarse como tal, sólo si cumple estas leyes exactamente.*

Asumiendo que se cumple la ecuación de estado  $f(p, V, T) = 0$ , y que puede escribirse en forma explícita como  $V = V(p, T)$ :

$$dV = (\partial V/\partial p)_T dp + (\partial V/\partial T)_p dT$$

A partir de (1) se obtiene:

$$\partial V/\partial p)_T = -k_1/p^2 = -V/p$$

A partir de (2):

$$\partial V/\partial T)_p = k_2 = V/T$$

Sustituyendo en  $dV$  y agrupando términos:

$$dV/V + dp/p = dT/T.$$

Integrando esta expresión se llega a

$$pV/T = C,$$

donde  $C$  es una constante de integración que debe ser evaluada mediante el experimento. Para ello, basta conocer el valor de la presión para valores específicos del volumen y la temperatura (conocida la masa del gas en el recipiente, o el número de partículas).

Considerando un mol de gas ( $6.023 \times 10^{23}$  partículas) se obtiene del experimento

$$C = R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K},$$

lo que conduce a la ecuación de estado del gas ideal:

$$pV_o = RT.$$

Se ha utilizado el subíndice  $_o$  para designar la magnitud intensiva *volumen molar*

$$V_o = V/n,$$

donde  $n$  es el número de moles presentes. Si se sustituye en la ecuación anterior se obtiene la *ecuación de estado del gas ideal*:

$$pV = nRT$$

Otros valores útiles de la constante son  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l/mol} \cdot \text{K}$  y  $R = 1.987 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ .

Sustituyendo  $n = m/\mu$  en la expresión anterior, donde  $\mu$  es la masa molar, y calculando la densidad del gas  $\rho = m/V$ , se llega a la expresión para la densidad del gas ideal:

$$\rho = \frac{\mu p}{RT};$$

i.e., la densidad es proporcional a la presión e inversamente proporcional a la temperatura absoluta, lo que resulta válido para todos los gases; en condiciones similares, el gas frío es más denso que el caliente.

## TEMA AVANZADO. Influencia de los cambios bruscos de temperatura en la atmósfera

Un frente frío es la frontera entre una masa de aire fría en movimiento encuentra una masa de aire caliente y la desplaza. Las masas de aire no se mezclan; el aire frío, más denso y más pesado, avanza pegado a la superficie y desplaza el aire caliente hacia las alturas.

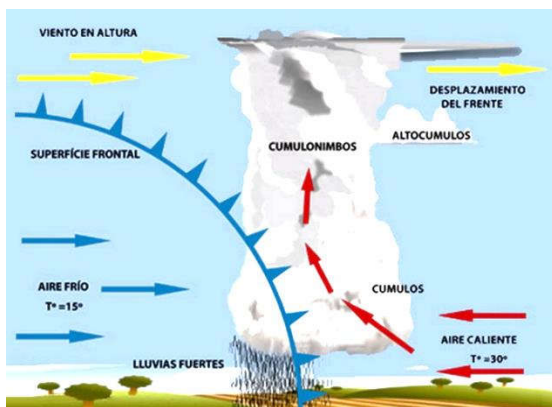


Figura 1.11a. Avance de un frente frío.

Al ascender el aire caliente se enfría, y si contiene suficiente humedad, ésta se condensa formando nubes de desarrollo vertical como los cumulonimbos, con fuertes turbulencias, que muchas veces dan lugar a lluvias intensas, granizo, tornados, nevadas, vientos que pueden alcanzar 50 km/h o más, tormentas eléctricas, e incluso tornados.

## Ósmosis

La ósmosis del agua es un mecanismo importante en el metabolismo celular de los seres vivos. Es el fundamento de diversas tecnologías como la diálisis y de procesos industriales para incrementar la concentración de jugos de frutas y suero lácteo o fa-

bricar cerveza con bajo contenido de alcohol (figura 1.12).

La ecuación de estado del gas ideal es isomorfa con la ecuación de Van't Hoff para la ósmosis en soluciones diluidas

$$\pi = cRT,$$

donde  $\pi$  es la presión osmótica medida en atmósferas y  $c$  la concentración molar medida en mol/L. La *presión osmótica* es la presión que se debe aplicar a una solución para detener el flujo neto de disolvente a través de una membrana semipermeable. La disolución con mayor cantidad de soluto es la hipertónica y la más diluida, la hipotónica.

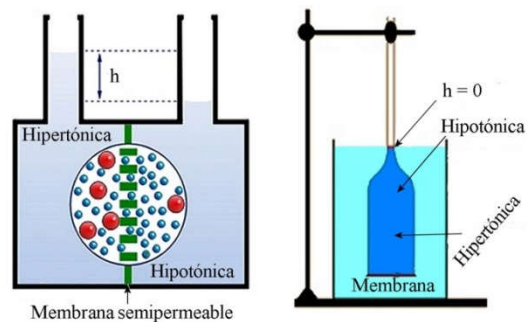


Figura 1.12. Ósmosis y osmómetro de Dutrochet a la derecha. Las esferas mayores representan el soluto.

La membrana permite que solo ciertas moléculas o iones se difundan a través de ella y otras no. En la figura 1.12, si el volumen al inicio era el mismo en ambos casos, la disolución hipertónica aumentará de volumen hasta que la presión hidrostática iguale las presiones a ambos lados de la membrana. La presión hidrostática que detiene el flujo de disolvente es la presión osmótica, que se puede medir con un *osmómetro*. Aumentando  $\pi$  por encima de la presión de equilibrio se logra la *osmosis inversa*, donde el disolvente pasa de la zona hipertónica

a la hipotónica. Mediante este procedimiento es posible, por ej., desalinizar el agua de mar.

## 1.10 Gases reales

### Factor de compresibilidad

Para un gas ideal:  $pV_o/RT = 1$ . Para un gas real  $K = PV_o/RT$ , donde  $K$  es el *factor de compresibilidad*.

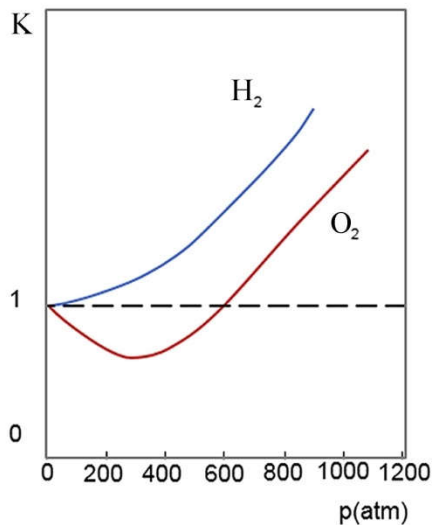


Figura 1.13. Factor de compresibilidad

La ecuación del gas ideal solo se cumple en forma estricta a bajas presiones, cuando el gas se encuentra muy diluido (ver figura 1.13). Todos los gases diluidos lo suficiente se comportan como gases ideales. En la práctica, a  $T_{ambiente}$  y  $p_{atm}$  la aproximación es excelente para cualquier gas.

### Experimento de Andrews

En el experimento cuyo resultado aparece en la figura siguiente, un mol de  $CO_2$  se comprime en un volumen conocido, determinándose la presión de equilibrio para cada valor de  $V$  a una temperatura determinada.

En el gráfico 1.14, donde  $p$  vs.  $V$  a  $T$  cons-

tante (isotermas), se ve que hay un intervalo  $V_o' - V_o''$  donde  $p$  se mantiene constante (región de equilibrio líquido-vapor). Ese intervalo disminuye a medida que la temperatura aumenta ( $T_2 > T_1$ ).

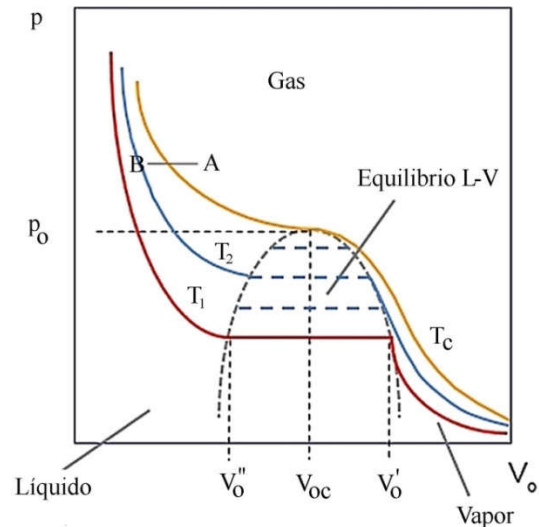


Figura 1.14. Isotermas de Andrews

En la figura,  $V_o'$  = volumen molar del vapor;  $V_o''$  = volumen molar del líquido. Cuando  $T = T_c$  (temperatura crítica), se obtiene  $V_o' = V_o'' = V_{oc}$  (volumen crítico). Para este valor,  $P = P_c$  (presión crítica). La isoterma correspondiente es la *isoterma crítica*.

Cuando en un determinado proceso se cruza la isoterma crítica, tiene lugar la formación y desintegración de núcleos de condensación en todo el volumen del sistema (desaparece la superficie de separación líquido-vapor) y el gas se "enturbia". El fenómeno se conoce como *opalescencia*.

Se acostumbra utilizar el término *vapor* para designar el gas por debajo de  $T_c$ . Por encima de  $T_c$  el gas *no se puede licuar por compresión*.

### Ecuación de van der Waals

Esta ecuación, propuesta en el siglo XIX para describir el comportamiento de los gases reales, tiene la forma

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

El parámetro  $b$  está relacionado al volumen intrínseco de las moléculas y el término  $a/V_o^2$  a la fuerza de interacción molecular.

La fórmula de Van der Waals describe el comportamiento solo *fuera* de la región de equilibrio líquido vapor y no permite escoger valores únicos de  $a$  y  $b$  para todos los gases. Sin embargo, es posible evaluar estos parámetros a partir de los valores críticos experimentales obtenidos para cada gas.

El punto crítico es un punto de inflexión; por tanto, en ese punto:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_o}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_o^2}\right)_T = 0$$

La ecuación de Van der Waals se puede escribir como

$$p = \frac{RT}{(V_o - b)} - \frac{a}{V_o^2}.$$

Derivando e igualando a cero se obtienen dos ecuaciones:

$$\frac{RT_c}{(V_{oc} - b)^2} = \frac{2a}{V_{oc}^3} \quad (1)$$

$$\frac{2RT_c}{(V_{oc} - b)^3} = \frac{6a}{V_{oc}^4} \quad (2)$$

Dividiendo miembro a miembro se obtiene:  $b = V_{oc}/3$ , y sustituyendo en (1):

$$a = \frac{27RbT_c}{8} = \frac{9RV_{oc}T_c}{8}.$$

Conocidos  $T_c$  y  $V_{oc}$  a partir del experimento se pueden determinar  $a$  y  $b$  para un gas particular. Sustituyendo estos valores de  $a$  y  $b$  en la ecuación de Van der Waals y evaluando la misma en el punto crítico, se llega a:

$$\frac{p_c V_{oc}}{RT_c} = \frac{3}{8},$$

válida para todos los gases. Sin embargo en la práctica, para la gran mayoría de los gases, el cociente se aproxima más a  $3/10$  que a  $3/8$ .

### Ecuación de estado reducida

Introduciendo las variables  $\pi = p/p_c$  (presión reducida),  $\phi = V_o/V_{oc}$  (volumen reducido),  $\theta = T/T_c$  (temperatura reducida) y sustituyendo en la ecuación de Van der Waals con los valores de  $a$  y  $b$  determinados antes, se llega a la *ecuación de estado reducida*:

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\theta.$$

Esta ecuación es válida *para todos los gases* y representa el "principio de los estados correspondientes":

*Dos gases a la misma temperatura reducida  $\theta$ , ocupando el mismo volumen reducido  $\phi$ , necesariamente deben estar a la misma presión reducida  $\pi$ .*

Al expresar el factor de compresibilidad en función de las variables reducidas, se obtiene

$$K = \frac{\pi\phi}{\theta} \frac{p_c V_{oc}}{RT_c}$$

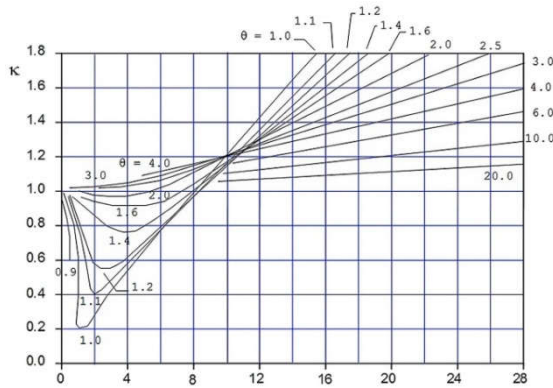
donde se vio antes que el 2do término es aproximadamente constante e igual a  $3/10$

para la mayoría de los gases.

En consecuencia:

$$K = C \frac{\pi\phi}{\theta}$$

Si se grafica  $K$  vs.  $\pi$  con  $\theta$  como parámetro, para un gas cualquiera, se obtiene la dependencia de  $K$  vs  $\pi$  para cualquier otro gas. Estas gráficas se conocen como *gráficas de compresibilidad generalizadas* de Hougen, Watson y Ragatz (figura 1.15). Permiten estimar con rapidez los valores de  $P$ ,  $V$  y  $T$  de cualquier gas que se encuentre alejado de las condiciones ideales.



**Figura 1.15.** Curvas de compresibilidad generalizadas

### 1.11 Ley de Dalton

Considere un sistema formado por los gases reales A, B, C,.. etc. con  $n_A$  moles de A,  $n_B$  de B, etc. y presión total  $P$ . Llamemos  $n$  al número de moles total;  $n = n_A + n_B + n_C + \dots$  etc.

Si  $x_i = n_i/n$  es la *fracción molar* del gas  $i$  en la mezcla, entonces  $\sum x_i = 1$ . La *presión parcial* del gas  $i$ , para cualquier gas real o ideal, se define por la relación

$$p_i = x_i P.$$

Al sumar para todos los gases presentes se

obtiene  $\sum p_i = P$ ; en consecuencia, *la presión total es igual a la suma de las presiones parciales*.

En el caso particular del gas ideal, la presión total tendrá la forma  $P = nRT/V$ , y cada presión parcial vendrá dada por

$$p_i = x_i P = (n_i/n) nRT/V$$

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

*En una mezcla de gases ideales, la presión parcial del gas  $i$  es la presión que ejercería él si estuviera solo en el recipiente a esa misma temperatura.*

### 1.12 Ejemplos resueltos

1. El Sn blanco ( $D = 7.28 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 118.7 \text{ g}$ ) se transforma en gris ( $D = 5.75 \text{ g/cm}^3$ ) para  $T = 13^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión. ¿Cuál es el trabajo molar realizado por el Sn, expresado en Joule, durante la transformación?

Resolución:

$$W_{\text{rev}} = -pdV = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$$

Sustituyendo  $V = m/D = n\mu/D$ ;

$$W/n = 118.7 \times 1 \times \{(1/5.75) - (1/7.28)\}$$

$$W/n = 4.34 \text{ atm/cm}^3$$

Sustituyendo para llevar a Joule;

$$W/n = 4.34 \times 1013.25 \times 10^2 \times 10^{-6} \text{ Pa.m}^3$$

$$W/n \cong 0.44 \text{ Joules}$$

El trabajo es positivo. Significa que durante la transición el Sn se expande (pasa de una fase más densa a otra menos densa). En caso contrario el trabajo sería negativo.

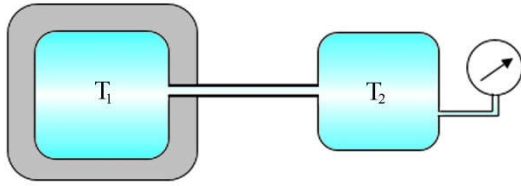


Figura problema 2

2. ¿Cuál será la lectura del manómetro en la figura si  $V_1 = 0.4$  litros,  $T_1 = 400$  K,  $V_2 = 4$  litros,  $T_2 = 300$  K y el recipiente contiene un mol de gas? No tome en cuenta el gradiente de temperaturas a lo largo del tubo de unión.

Resolución:

En el equilibrio  $p_1 = p_2 = p$ . Por tanto, aplicando la ecuación de estado del gas ideal;

$$n_1 T_1 / V_1 = n_2 T_2 / V_2$$

Llamando  $n_t$  al número total de moles;  $n_1 = n_t - n_2$ . Sustituyendo arriba y agrupando;

$$n_t (T_1 / V_1) = n_2 \{ (T_1 / V_1) + (T_2 / V_2) \}$$

$$n_t = n_2 \left\{ 1 + \frac{T_2 V_1}{T_1 V_2} \right\}$$

$$p = p_2 = n_2 RT_2 / V_2$$

Sustituyendo y agrupando se llega a:

$$p = \frac{n_t R}{V_2 / T_2 + V_1 / T_1}$$

$$p = \frac{0.082}{4/300 + 0.4/400}$$

$$p = 5.86 \text{ atm}$$

3. Calcular el volumen ocupado por un kg de  $CO_2$  ( $\mu = 44$  g) a  $100^\circ C$  y  $50$  atm empleando: a) la ecuación de estado del gas ideal y b) el diagrama de compresibilidad generalizado. Para el  $CO_2$  la presión crítica

es de  $72.8$  atm, y la temperatura crítica de  $304.2$  K.

Resolución:

Despejando en  $pV = nRT$ , con  $n = m/\mu$ :

$$V = mRT/\mu p = 10^3 \times 0.082 \times 373/44 \times 50$$

$$V = 13.9 \text{ litros (gas ideal)}$$

Evaluando la presión y la temperatura reducida del gas en estas condiciones;

$$\pi = p/p_c = 50/72.8 \cong 0.69$$

$$\theta = T/T_c = 373/304.2 \cong 1.23$$

Utilizando la gráfica de Hougen, Watson y Ragatz para determinar el factor de compresibilidad  $k$  correspondiente a  $\pi, \theta = 0.69, 1.23$  se obtiene  $k = 0.88$ .

$$V = knRT/p = kV(\text{ideal}) = 0.88 \times 13.9$$

$$V = 12.2 \text{ litros}$$

4. Dos balones A y B con  $O_2$  y  $NO_2$  a  $27^\circ C$  se conectan mediante un tubo. Al inicio:

Gas	$V_o$ (ml)	$p_o$ (atm)
A ( $O_2$ )	500	1
B ( $NO_2$ )	1500	$1/2$

Calcular: a) Presión total; b) presión parcial de cada gas; c) Fracción molar de  $O_2$  en la mezcla.

Resolución:

a)

$$p_T = p_A + p_B = n_A RT/V + n_B RT/V$$

$n_A$  y  $n_B$  se determinan a partir de las condiciones iniciales

$$n_A = p_{oA} V_{oA} / RT; n_B = p_{oB} V_{oB} / RT$$

Sustituyendo:

$$p = (p_{oA}V_{oA} + p_{oB}V_{oB})/(V_A + V_B)$$

$$p = (1 \times 0.5 + 0.5 \times 15)/2$$

$$p = 0.625 \text{ atm.}$$

b)

$$p(O_2) = n(O_2)RT/V = (p_{oA}V_{oA})/(V_A + V_B)$$

$$p(O_2) = 1 \times 0.5/2$$

$$p(O_2) = 0.25 \text{ atm}$$

$$p(N_2) = p_{oB}V_{oB}/(V_A + V_B)$$

$$p(N_2) = 0.75/2$$

$$p(N_2) = 0.375 \text{ atm}$$

c)

$$x(O_2) = p(O_2)/p = 0.25/0.625$$

$$x(O_2) = 0.4$$

---

### 1.13 Problemas propuestos

1. El coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) se define como  $\alpha = (1/V)(dV/dT)_p$  y el de compresibilidad es  $\kappa = - (1/V)(dV/dp)_T$ . Calcule  $\alpha$  y  $\kappa$  para un gas ideal. ¿Cuáles son sus dimensiones en cada caso?

2. Aire seco a temperatura ambiente (27°C) se inyecta por el extremo de un horno que se encuentra a 1200°C, a razón de 20 ml/min. Si la cámara del horno tiene un volumen de 5 litros y el aire caliente sale por el otro extremo. a) ¿Qué tiempo tarda en renovarse por completo el aire dentro del horno? b) ¿Cuál será la densidad del aire a esa T, suponiendo se comporta como un gas ideal? c) ¿En qué proporción varía la concentración en moles/litro del gas?

3. En un recipiente cerrado, lleno de aire en

condiciones normales, se inyecta éter dietílico ( $C_2H_5OC_2H_5$ ). Al volatilizarse todo el éter, la presión dentro del recipiente alcanza un valor de 1050 Torr. ¿Qué cantidad de éter se inyectó en el recipiente, si la capacidad de éste es de 2 litros?

4. De un balón que contiene 10 kg de gas a presión de  $10^7$  Pa se saca cierta cantidad de gas a temperatura constante. Si la presión final resulta ser de  $2.5 \times 10^6$  Pa, ¿Qué cantidad de gas se sacó del balón?

5. Calcule el número de moléculas que hay en el gas contenido en un volumen de  $1 \text{ cm}^3$  a una presión de  $10^{-3}$  atm, a 200 K.

6. A la temperatura de 25°C la presión de vapor del agua (presión parcial en la atmósfera) es de 23.7 mm de Hg (1 atm = 760 mm de Hg). Considere el aire seco como una mezcla molar de 21% de  $O_2$  y 79% de  $N_2$ . ¿Cuál es la masa molar promedio del aire saturado en vapor de agua a esta temperatura?

7. Las bombas mecánicas de difusión permiten alcanzar presiones de  $10^{-6}$  mm de Hg. Si se tiene un recipiente de un litro con  $N_2$  a esta presión, a 25°C; ¿cuál es la densidad del gas?; ¿cuántas moléculas hay en el recipiente?

8. Se almacenan 0.1 g de  $H_2$  ( $\mu = 2$  g) junto con 0.28 g de  $N_2$  ( $\mu = 28$  g) en un recipiente de 2 litros a 27°C. ¿Cuál es la densidad del gas? ¿Cuál es la presión parcial del  $H_2$  en la mezcla?

9. Se desea almacenar una mezcla compuesta de 0.1 gr de  $H_2$  ( $\mu = 2$  g) con 0.28 g de  $N_2$  ( $\mu = 28$  g) de manera que la presión sea de 760 mm de Hg a 27°C. ¿Cuál debe ser el volumen del recipiente? ¿Cuál será la

presión parcial de  $H_2$  en el recipiente.

---

## Resumen del capítulo

---

*Sistema.* Porción del universo que interesa estudiar.

*Fase:* conjunto de las partes de un sistema homogéneas entre sí, y separadas de otras partes del sistema por superficies bien definidas.

*Trabajo reversible:*  $W_{\text{rev}} = \int_{V_0}^V p dV$

*Equilibrio termodinámico*  $\rightarrow$  térmico, químico y físico.

*Calor:* transferencia de energía en forma microscópica y desordenada.

*Ley Cero:* dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero también están en equilibrio térmico entre sí.

*Conversión Kelvin/Celsius*

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

*Ecuación de estado:*

$$f(p, V, T, m_1, m_2, \dots, m_k) = 0$$

*Gas ideal:*  $PV_0 = RT$

*Ley de Dalton:*  $p_i = n_i RT/V$

## **CAPÍTULO 2**

### **Intercambios de energía entre sistemas**

- 2.1 Primera ley de la Termodinámica
  - 2.2 Procesos a volumen constante y presión constante
  - 2.3 Capacidad calórica
  - 2.4 Teoría cinética de los gases
  - 2.5  $\Delta E$  y  $\Delta H$  en gases ideales
  - 2.6 Capacidad calórica en líquidos y sólidos
  - 2.7 Procesos termodinámicos
  - 2.8 Grado de avance de una reacción química
  - 2.9  $\Delta H$  en las reacciones químicas
  - 2.10 Calor de formación
  - 2.11 Variación de  $Q_p$  con la temperatura. Ecuación de Kirchoff
  - 2.12 Determinación experimental de calores de reacción
  - 2.13 Calor de disolución
  - 2.14 Energía de enlace
  - 2.15 Apéndice. Acerca de la definición de la energía y su significado.
  - 2.16 Ejemplos resueltos
  - 2.17 Problemas propuestos
- Resumen del capítulo

## CAPÍTULO 2

### Intercambios de energía entre sistemas

#### 2.1 Primera ley de la Termodinámica

##### ¿Qué es la energía?

La energía es un concepto primordial en la ciencia. No obstante, es frecuente que el término aparezca con una definición pobre en muchos libros de física y de otras ciencias, lo que a menudo da lugar a confusiones, tanto entre alumnos como en profesores. Es por eso que se ha considerado necesario introducir una breve aclaración previa a su definición, más bien de carácter semántico que físico.

En la práctica diaria se usan no menos de tres diferentes significados para este concepto y lo usual es que se emplee sin más especificaciones, al asumir quien expone que su interlocutor no tendrá dudas acerca de lo que se habla.

I) Un primer significado es el que define la energía como una magnitud física medible, con valores numéricos asociados en cada caso particular (energía cinética, potencial, electromagnética...) y medidos sobre la base de un patrón común. Estas energías se pueden comparar unas con otras y cumplen el principio de conservación. Ese es el significado que se considera en este texto, a no ser que se diga lo contrario en algún caso específico.

II) Un segundo significado tiene que ver con que el término se usa con libertad para indicar donde se almacenan o están contenidas algunas de las energías consideradas en (I), pero que en realidad no son energías

adicionales. Ejemplos son la bioenergía, energía eólica, nuclear y solar. La bioenergía es sinónimo de biocombustibles; energía renovable almacenada en los compuestos orgánicos. La eólica es la energía cinética del viento, la nuclear comprende diversos tipos de energías de enlace asociadas a las partículas que integran el núcleo atómico. La energía solar es, en esencia, radiación electromagnética con la energía en forma de cuantos de valor  $h\nu$ , donde  $h$  es una constante y  $\nu$  la frecuencia de la radiación.

III) El tercer significado es la acepción popular. Se usa para describir un estado volitivo, físico o mental. Así, una persona tiene mucha o poca energía acorde a la voluntad o facilidad o disposición que muestra para acometer las tareas que se le presentan. Esta acepción subjetiva, a veces usada por psicólogos y ‘sanadores’, no tiene relación alguna con el significado físico descrito en (I). No es posible asignar números a un estado mental -que por lo general tampoco está definido con precisión- ni comparar esa ‘energía’ con cualquiera de otro tipo cuando se mide de acuerdo a los patrones universales del Sistema Internacional de Unidades.<sup>1</sup>

De lo anterior queda claro que en la ciencia es necesaria una definición que tome en cuenta las relaciones matemáticas entre magnitudes y la comparación con los patrones del Sistema Internacional; que generalice los conceptos de energía cinética, energía potencial y del teorema del trabajo y la energía introducidos con anterioridad en los cursos de Mecánica, y que sea válida para cualquier otra energía real y objetiva.

---

<sup>1</sup> Ver <http://www.bipm.org/en/measurement-units/>.

La siguiente definición cumple esos requisitos:

*Energía: capacidad o habilidad de cualquier sistema para ejercer fuerzas sobre otros sistemas o entre sus propios subsistemas.*

En la sección 2.16 aparece la justificación analítica de la validez de esta definición.

### Energía interna

La *energía interna* de un sistema es la suma de todos los tipos de energía almacenada en sus átomos y moléculas (cinéticas de rotación y traslación, de vibración y potenciales de todo tipo: gravitatoria, electrostática, magnetostática, nuclear) o en forma de radiación electromagnética.

### La primera ley y el móvil perpetuo

La primera ley se relaciona con la imposibilidad de construir el llamado "*móvil perpetuo de primera especie*". Tal móvil consistiría en una máquina capaz de utilizar parte del trabajo producido para mantener su propio movimiento y además generar energía adicional utilizable, creando así una fuente ilimitada de energía.

Los intentos de construir tal máquina a lo largo de muchos años fueron infructuosos y a fin de cuentas condujeron al concepto de energía y su relación con el calor y el trabajo (figura 2.1).

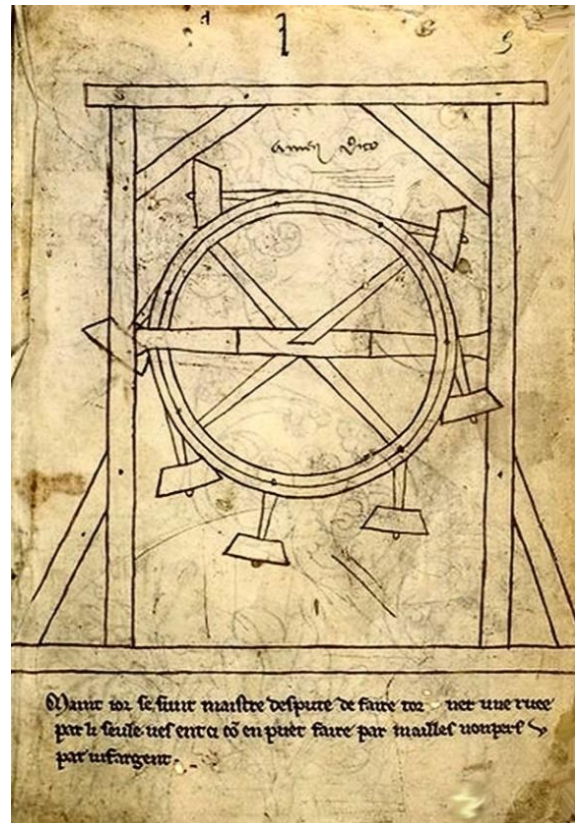
En 1775 la Academia de Ciencias francesa determinó no aceptar más propuestas de móviles perpetuos.

En 1840 Joule demostró la equivalencia entre el calor y el trabajo (1 cal = 4.1868 joule) considerados hasta el momento como

propiedades diferentes sin relación entre sí (figura 2.2) y en 1842 Mayer estableció lo que hoy se conoce como 1ra Ley de la Termodinámica:

*La energía no se crea ni se destruye, solo se transforma.*

El móvil perpetuo de 2da especie se analiza en la sección 3.4.

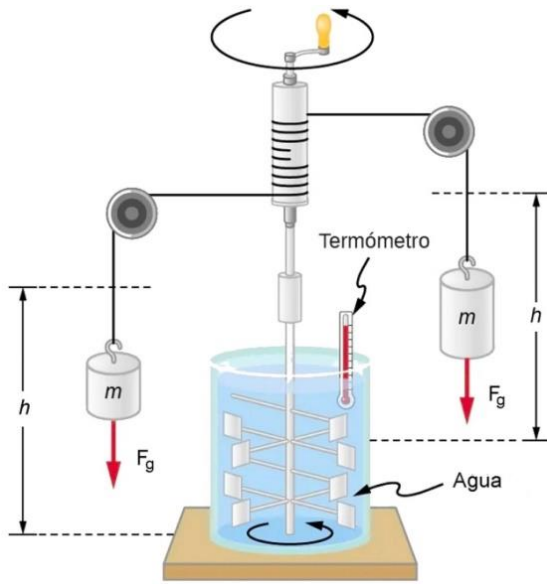


**Figura 2.1.** Móvil perpetuo de Villard de Honnecourt (año ~ 1230).

### Expresión analítica de la primera ley

Como cualquiera de las restantes leyes de la Física, la primera ley es resultado de la evidencia experimental accesible, generalizada a todo el universo conocido. Siempre que aparece una determinada cantidad de energía en algún sistema, es a costa de la desaparición de una cantidad similar en algún

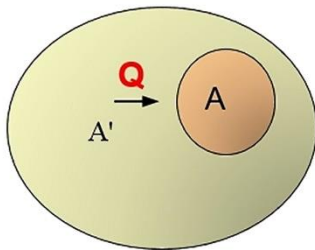
otro u otros.



**Figura 2.2** Esquema del aparato de Joule para medir el equivalente mecánico del calor.

Si  $E$  es la energía del sistema considerado y  $E'$  la energía del otro sistema  $A'$  que interacciona con  $A$ , en cualquier proceso donde  $A+A'$  está aislado, se debe cumplir que:

$$\Delta E + \Delta E' = 0.$$



**Figura 2.3**

Se mencionó antes que la transferencia de energía entre ambos sistemas puede ocurrir de dos formas; como calor o como trabajo. Si el sistema  $A$  gana energía a costa de  $A'$  en forma de calor (figura 2.3),

$$Q = \Delta E, -Q = \Delta E'.$$

Si el intercambio es en forma de trabajo:  $W$

$$= \Delta E, -W' = \Delta E'.$$

Si hay transferencia simultánea en forma de trabajo y de calor, entonces, para el sistema  $A$ :

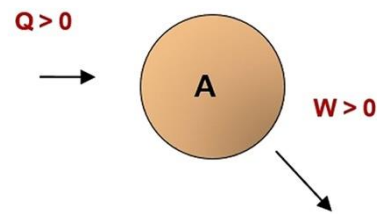
$$Q + W = \Delta E.$$

### Convenio de signos

Por razones históricas, que se reflejan en temas posteriores, se acostumbra considerar  $W < 0$  cuando el sistema recibe energía en forma de trabajo. En este caso, cambiando el signo de  $W$ :

$$Q = \Delta E + W.$$

Según este convenio,  $Q$  y  $W$  son positivos cuando el sistema absorbe energía en forma de calor y entrega energía en forma de trabajo (figura 2.4).



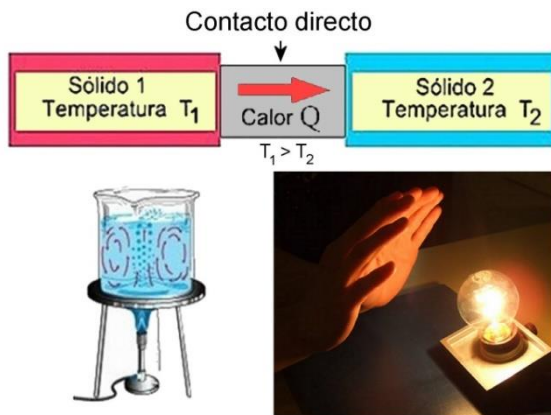
**Figura 2.4.** Convenio de signos.

La imposibilidad de construir el móvil perpetuo de primera especie está implícita en la expresión analítica: si  $Q = 0$  y  $\Delta E = 0$  entonces  $W = 0$ ; no es posible que un sistema realice trabajo neto sin absorber calor o reducir su energía interna.

### Transmisión del calor

El calor se puede transferir de tres formas: por conducción, por convección y por radiación (figura 2.5 y tabla 2.1).

*Conducción.* Es la transferencia de calor a través de un objeto sólido: es lo que hace que el mango de una cuchara se caliente aunque solo la punta esté en el fuego.



**Figura 2.5.** Calor por conducción (arriba), convección (izquierda) y radiación (derecha).

*Convección.* Intercambio de moléculas frías y calientes causadas por el flujo de líquido debido a la diferencia de temperatura. Es la causa de que el agua de un recipiente al fuego se caliente de manera uniforme aunque solo su parte inferior esté en contacto con la llama. El líquido más caliente se dilata y sube y es sustituido de manera continua por el más frío, aunque no haya ebullición (ésta última se analiza en la sección de la presión de vapor).

TABLA 2 FORMAS DE TRANSMISIÓN DE LA ENERGÍA		
CALOR	Conducción	Sólidos
	Convección	Líquidos y gases
	Radiación (sistema independiente)	Electromagnética, fotones
TRABAJO	Mecánica	Movimiento lineal, rotación
	Eléctrica y magnética	Macroscópica o microscópica

*Radiación.* Transferencia de calor por ra-

diación electromagnética (infrarroja en su mayor parte). Es el principal mecanismo cuando se expone la piel a la radiación solar, o a cierta distancia de un objeto calentado al rojo.

Es necesario mencionar que la radiación electromagnética tiene características peculiares; en ocasiones se comporta como calor, en otras, como trabajo.

El trabajo por radiación comprende, entre otros, la fotosíntesis (fotoquímica), la transmisión y recepción de todo tipo de señales en las antenas y la producción de energía eléctrica a partir de celdas solares.

En la figura 2.6 se muestra la representación de una vela experimental desplegada por la NASA en 2011 para evaluar la presión solar, medida usualmente con radiómetros.



**Figura 2.6.** Presión solar

La aparente contradicción de si la radiación es calor o trabajo se resuelve considerando a la radiación como un *sistema* que: a) es independiente de la fuente que lo creó; b) solo existe en movimiento y c) no tiene fronteras definidas. Tal sistema puede entregar su energía en forma de calor o de trabajo (o de las dos en conjunto) de acuerdo a como interaccione con otros sistemas (figura 2.6.a).

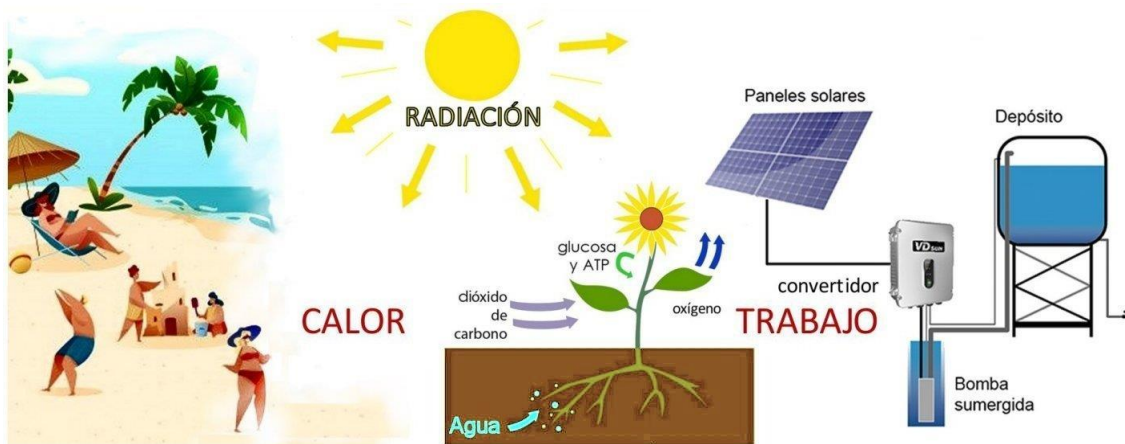


Figura 2.6.a. Transmisión de energía por radiación en forma de calor y de trabajo.

### Calor por conducción

El flujo de calor en un medio isótropo se comporta de acuerdo a la *ley de Fourier*,

$$\frac{dQ}{dt} = -kS \frac{dT}{dx}$$

Aquí  $dT/dx$  es el gradiente de temperatura a lo largo de la dirección analizada,  $dQ/dt$  el flujo de calor por unidad de área transversal a esa dirección y  $k$  una constante que depende del material en cuestión: la conductividad térmica.

TABLA 2.2. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE ALGUNOS MATERIALES	
SUSTANCIA	K (W/M <sup>2</sup> ·K)
Plata	428
Cobre	401
Acero inox.	14
Madera de pino	0.11
Lana de vidrio	0.043
Aire seco	0.026
Poliespuma	0.024

En el SI de unidades  $dQ/dt$  se mide en watt y el gradiente de temperaturas en K/m. El

calor que atraviesa una sección transversal de área  $S$  viene dado por la correspondiente integral

$$\int_S \vec{q} \cdot d\vec{S}$$

donde  $\vec{q} = \frac{dQ}{dt} \vec{a}$  y  $d\vec{S} = n dS$ ;  $\vec{a}$  es el vector unitario a lo largo de la dirección de flujo y  $\vec{n}$  el correspondiente vector unitario  $\perp$  a la superficie  $S$ . Cuando los vectores son colineales y se considera que no hay disipación lateral, el flujo de calor se puede representar como en la figura 2.7.

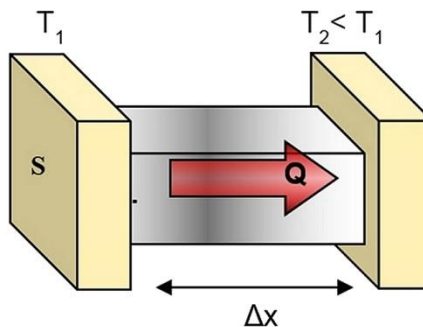


Figura 2.7. Ley de Fourier

### Calor por convección

Para la convección no existe una expresión simple similar a la de la conducción. En el

caso de un cuerpo sumergido en el seno de un fluido, la transmisión de calor se puede representar de manera aproximada mediante la ley del enfriamiento de Newton:

$$\frac{dQ}{dt} = hA_s(T_s - T_o).$$

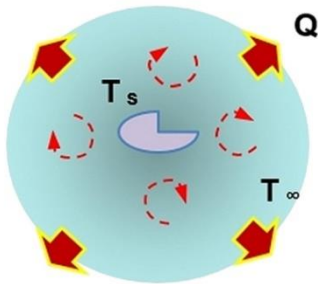


Figura 2.8. Calor por convección

Aquí  $h$  es el coeficiente de convección,  $A_s$  el área de la superficie en contacto con el fluido,  $T_s$  la temperatura de esa superficie y  $T_o$  la temperatura del fluido lejos del cuerpo (figura 2.8).

### La energía como función de estado del sistema

Se desea analizar la variación de energía de un sistema que evoluciona de un estado inicial  $A$ , caracterizado por los parámetros de estado  $p_A, V_A, T_A, \dots$  hasta un estado final  $B$  caracterizado por los parámetros  $p_B, V_B, T_B, \dots$  mediante un proceso arbitrario (1) (figura 2.9). Es decir, queremos analizar la expresión

$$\Delta E = E_B - E_A.$$

Si el sistema regresa al estado  $A$  por algún otro proceso (proceso 2 en la figura 2.9), llamando  $E_A'$  a la nueva energía

$$\Delta E' = E_A' - E_B.$$

La variación total de energía  $\Delta E_T$  en el pro-

ceso 1 + 2 vendrá dada por  $\Delta E + \Delta E'$ . Sumando ambas expresiones:

$$\Delta E_T = E_A' - E_A.$$

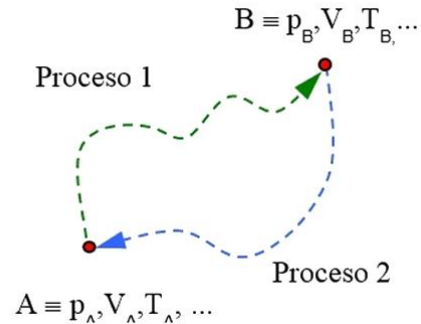


Figura 2.9. Al regresar al estado inicial la variación de energía interna del sistema tiene que ser nula ( $\Delta E = 0$ ).

Se ve de inmediato que si  $\Delta E_T \neq 0$ , repitiendo el proceso de forma continua se podría entregar o sacar toda la energía que se quiera del sistema  $A$  sin alterar su estado, violando la primera ley. Es decir, tendríamos una fuente infinita de energía, proveniente de ningún lugar (o un sumidero infinito). Por tanto, necesariamente

$$\Delta E_T = 0$$

y la energía del estado inicial no puede variar:

$$E_A' = E_A.$$

Este resultado indica que debe existir una relación entre la energía y el estado particular del sistema, que no depende de la forma en que se llegue a ese estado. Por tanto, la energía debe depender solo de los parámetros de estado; es decir, debe ser una función de los parámetros de estado, o simplemente, función de estado del sistema. En forma analítica,

$$E = E(p, V, T, \dots).$$

Significa que cualquier valor  $\Delta E$  siempre dependerá solo de los estados inicial y final, no del proceso mediante el cual se llegue a ese estado.

Notar que E es función de estado, pero Q y W no lo son. Su valor sí depende del proceso que tenga lugar al pasar de un estado a otro. Se acostumbra indicar esto escribiendo la primera ley como

$$\delta Q = dE + \delta W.$$

Es decir,  $dE$  se puede representar como el diferencial de una función matemática, pues la función E siempre toma el mismo valor en un punto (un estado) mientras que  $\delta Q$  y  $\delta W$  significan valores pequeños, pero no son diferenciales de una función, pues pueden tomar valores diferentes al llegar a un mismo estado.

### Proceso cíclico

Proceso que retorna de manera periódica a su estado inicial. Cada vez que se realiza un ciclo, como E es función de estado,  $\Delta E = 0$  al retornar al estado inicial y, de acuerdo a la 1ra ley, en cada ciclo se cumplirá que:

$$Q_{\text{neto}} = W_{\text{neto}}.$$

En muchos textos este resultado se expresa en forma diferencial como

$$\oint dE = \oint \delta Q - \delta W = 0$$

$$\oint \delta Q = \oint \delta W.$$

### Unidades de Q y W

En el SI de unidades la unidad de energía es el Joule. Por razones históricas aún se utiliza la *caloría*. La *caloría termoquímica* se ajusta mejor a las antiguas tablas de datos termoquímicos:

1 *caloría (termodinámica)* = 4.1868 J

1 *caloría (termoquímica)* = 4.184 J.

## 2.2 Procesos a volumen constante y a presión constante

### Volumen constante

Considere un sistema cerrado donde no hay trabajo eléctrico o magnético. Entonces,

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_0}^V p dV,$$

y si el  $V = \text{constante}$ ,  $W = 0$ . Por tanto, según la primera ley

$$Q_V = \Delta E,$$

y el calor evolucionado a volumen constante se comporta como función de estado.

### Presión constante

En este caso,

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_0}^V p dV = p \int_{V_0}^V dV = p \Delta V$$

y de acuerdo a la primera ley,

$$Q_p = \Delta E + p \Delta V$$

$$Q_p = E_2 + pV_2 - (E_1 + pV_1)$$

Definiendo la función *entalpía* como  $H = E + pV$ , se obtiene

$$Q_p = \Delta H.$$

La entalpía es función de estado del sistema por ser E función de estado y  $p, V$  variables de estado. El calor evolucionado a  $p$  constante no depende del proceso cuando solo hay trabajo de expansión. Depende solo de los estados inicial y final; por esta razón, en las tablas de datos químico-físicos los calores de reacción se reportan en función de las entalpías, determinadas a la presión at-

mosférica constante.

### 2.3 Capacidad calórica

La capacidad calórica de un sistema es la cantidad de calor que hay que entregarle para lograr que su temperatura se eleve 1 °C. Si la temperatura se eleva unos pocos grados, entonces

$$C = \frac{Q}{\Delta T} .$$

En la práctica se encuentra que este calor es diferente para diferentes temperaturas; en consecuencia,  $C = C(T)$ . De manera formal,

$$C(T_1) = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q}{T_2 - T_1} = \delta Q / \delta T|_{T_1} .$$

*Calor específico:*  $c = C/m$  [J/g.K] donde  $m$  es la masa del sistema.

*Calor molar:*  $\bar{c} = C/n$  [J/mol.K] y  $n$  es el # de moles en el sistema.

En la tabla 2.3 aparecen los calores específicos de algunos sólidos a temperatura ambiente. En comparación, el calor específico del agua es de  $\approx 4.2$  J/g.K. Este alto valor juega un papel importante en la temperatura de las grandes masas de agua y la regulación del clima terrestre.

Tabla 2.3 Calor específico de varios materiales de construcción		
Sustancia	Estado de agregación	$c_p$ (J/g.K)
Asfalto	sólido	0,92
Ladrillo	sólido	0,84
Hormigón	sólido	0,88
Vidrio, sílice	sólido	0,84
Vidrio crown	sólido	0,67
Vidrio flint	sólido	0,503
Vidrio pyrex	sólido	0,876

Granito	sólido	0,790
Yeso	sólido	1,09
Mármol, mica	sólido	0,880
Arena	sólido	0,835
Suelo	sólido	0,80
Madera	sólido	0,49

### TEMA AVANZADO. La brisa y el terral

Las capacidades calóricas de la superficie terrestre y del mar son muy diferentes. Dada la alta capacidad calórica del agua, en los días soleados la tierra se calienta mucho más rápido que el mar y crea sobre ella una región de baja presión. El aire se hace menos denso y se eleva a medida que la tierra lo va calentando, mientras que el aire más frío sobre la superficie marina, a mayor presión, tiende a ocupar el espacio dejado por el aire que ha ascendido desde la tierra. Este flujo de aire del mar a la tierra durante el día es la *brisa* (figura 2.9a). Es usual que la humedad que arrastra el aire del océano forme nubes de desarrollo vertical (cúmulos o cumulonimbos) que pueden llegar a producir fuertes tormentas eléctricas y grandes precipitaciones.



Figura 2.9a. Formación de la brisa durante el día.

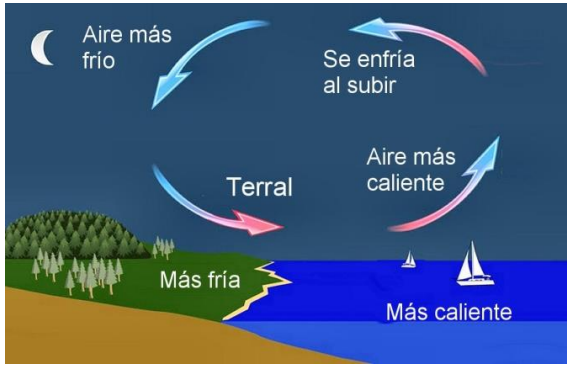


Figura 2.9b. Formación del terral durante la noche.

El *terral* es lo contrario de la brisa marina. Dada la diferencia de capacidades calóricas, durante la noche la superficie de la tierra se enfría más rápido que la del mar, que conserva mejor su temperatura. El aire caliente sobre el mar sube, que tiende a ser ocupado por el aire más frío que sopla desde la tierra.

Los valores de la capacidad calórica y sus magnitudes asociadas dependen de las características del proceso para un mismo sistema. Por ejemplo, para el calor molar a volumen constante,

$$\bar{c}_v(T) = \left( \frac{d\bar{E}}{dT} \right)_v,$$

mientras que a presión constante,

$$\bar{c}_p(T) = \left( \frac{d\bar{H}}{dT} \right)_p.$$

### Calorímetros

Los calorímetros son instrumentos utilizados para la determinación experimental de los calores específicos y otros fenómenos térmicos. En la figura 2.10, mediante la resistencia  $R$  se entrega una cantidad conocida de calor  $Q = i^2 R \Delta t$ , y  $\Delta T$  se mide con un termómetro adecuado. Hay muchos ti-

pos.

En cualquier calorímetro se cumple, de manera general, que  $Q = (C + C')\Delta T$ , donde  $C$  es la capacidad calórica a determinar y  $C'$  la capacidad calórica de la cámara de reacción (calorímetro vacío), que se conoce o se puede determinar con gran precisión.

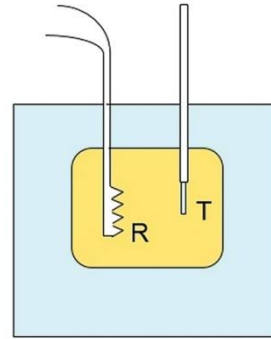


Figura 2.10. Esquema de un calorímetro

## 2.4 Teoría cinética de los gases

### Energía interna del gas ideal

Considere un gas encerrado en una caja cúbica de lado  $L$ , en equilibrio a la temperatura  $T$  (figura 2.11). El gas se considera:

- monoatómico* para no tomar en cuenta las posibles rotaciones y/o vibraciones de las moléculas, y de una sola especie (igual masa).
- suficiente *diluido* como para despreciar los choques de los átomos entre sí. Solo se consideran los choques contra las paredes y
- se asume que estos choques son *perfectamente elásticos* (no hay pérdida de energía cinética).

Se analiza el choque de uno de los átomos contra la pared. Si la energía cinética no varía, el módulo de la velocidad no variará, y tampoco la componente de la cantidad de

movimiento en el eje y ( $p_y$ ) (ver figura 2.12).

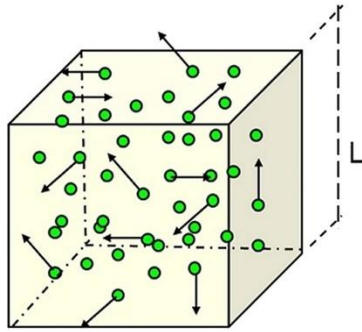


Figura 2.11. Teoría cinética de los gases.

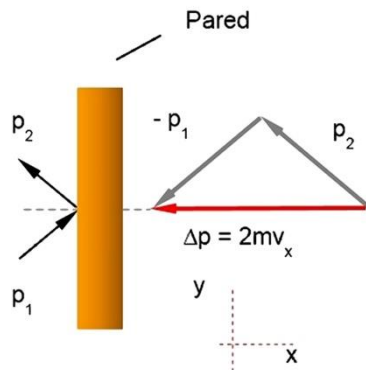


Figura 2.12.  $\Delta \vec{p}$  al rebotar de una pared.

Para la componente en el eje x (perpendicular a la pared),

$$\Delta p_x = p_x - (-p_x) = 2p_x = 2mv_x \quad (1)$$

Si  $\Delta t$  es el tiempo promedio entre dos choques sucesivos contra la misma, entonces

$$\Delta t = 2L/v_x, \quad (2)$$

con ecuaciones similares para los ejes y, z.

Como no hay razón para que existan direcciones preferentes dentro del recipiente, es posible suponer que el sistema se comporta como si  $1/3$  de los  $N$  átomos se movieran paralelos al eje x, otro  $1/3$  paralelo al eje y y el  $1/3$  restante paralelo al eje z.

Llamando  $v_i$  a la componente  $v_x$  de la velo-

cidad para el átomo  $i$ , de forma que  $p_i = mv_i$ , dividiendo (1) entre (2) y haciendo uso de la 2da ley de Newton se obtiene:

$$F_i = \frac{mv_i^2}{L};$$

$F_i$  es la fuerza promedio, en valor modular, ejercida sobre la pared por el átomo  $i$  durante un choque. Para hallar la fuerza total sobre la pared habría que sumar para  $N/3$  átomos considerado que, en general, cada átomo tiene diferente velocidad:

$$\langle F \rangle = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^{N/3} v_i^2.$$

Como  $p=F/A$  y  $A = L^2$  en nuestro modelo, si se divide la expresión anterior por  $L^2$  se obtiene la presión media actuando en una pared.

$$p = \frac{m}{L^3} \sum_i v_i^2.$$

Tomando  $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{(N/3)} \sum_{i=1}^{N/3} v_i^2$  (velocidad media cuadrática) es posible despejar y sustituir la sumatoria:

$$p = \frac{mN \langle v^2 \rangle}{3L^3} \frac{\Delta y}{\Delta x}.$$

Sustituyendo arriba:

$N/L^3 = n_o$  (# de partículas por unidad de volumen),  $m \langle v^2 \rangle = 2 \langle \frac{1}{2} mv^2 \rangle$  ya que  $m$  es la misma para todas la partículas,

$$p = \frac{2}{3} n_o \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle,$$

$$p = \frac{2}{3} n_o \langle E_c \rangle. \quad (3)$$

La expresión (3) se conoce como la *fórmula*

*fundamental de la teoría cinética de los gases.*

Fue deducida por Maxwell en 1859. Nos dice que presión del gas es proporcional al número de partículas presentes por unidad de volumen y al valor promedio de la energía cinética de los átomos que lo componen. Note que la energía cinética se calcula para todos los átomos, pero la expresión anterior se refiere a la energía cinética promedio de un solo átomo.

Combinando esta ecuación con la ecuación de estado del gas ideal  $pV_o = RT$ ,

$$T = \frac{2}{3} \frac{n_o V_o}{R} \langle E_c \rangle.$$

En un gas ideal monoatómico, (*y sólo en este caso*) la temperatura absoluta es proporcional la energía cinética promedio de sus átomos. En los gases moleculares aparecen términos que relacionan la temperatura con la rotación y vibración de las moléculas, y la expresión anterior no se cumple.

Considerando que:  $n_o V_o = \#$  de moléculas en un mol de gas =  $N_a$  (número de Avogadro) y  $R/N_a = k$  (constante de Boltzmann), la expresión anterior se puede escribir como

$$T = \frac{2}{3k} \langle E_c \rangle. \quad (4)$$

Es decir, la temperatura absoluta es proporcional a la energía cinética promedio *del gas ideal monoatómico*. Despejando en la ecuación anterior,

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Significa que cada átomo tiene asociado en cada posible dirección independiente de movimiento (grado de libertad), una energía

de  $\frac{1}{2}kT$ . Multiplicando por  $N_a$  a ambos lados de (1) e indicando  $N_a \langle E_c \rangle \equiv \bar{E}$ , se obtiene

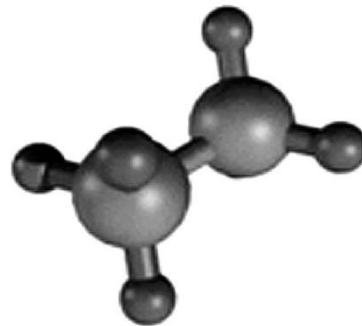
$$\bar{E}(T) = \frac{3}{2} RT. \quad (5)$$

Resultado mostrando que la energía molar *del gas ideal monoatómico* solo depende de la temperatura.

### Principio de equipartición de la energía

En los gases formados por moléculas con dos o más átomos, además de la traslación son posibles los movimientos de rotación y vibración (figura 2.13). Por tanto, hay que considerar una energía cinética de rotación adicional  $E_{cr} = \frac{1}{2}I\omega^2$  por cada grado de libertad de rotación, y una energía de vibración  $\frac{1}{2}kx^2$  por cada posible vibración de la molécula.

*Principio de equipartición.* Este es un teorema válido bajo ciertas aproximaciones; lo enunciamos sin demostración. Proporciona resultados que concuerdan de manera razonable con el experimento.



**Figura 2.13.** Etano

*A una temperatura dada, a cada término cuadrático independiente de la energía de la molécula (grado de libertad) le corresponde un valor medio de  $\frac{1}{2}kT$ .*

### Ejemplos

En el O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y HCl a baja temperatura hay que considerar dos grados de libertad de rotación para que los resultados coincidan con el experimento. (Las vibraciones se excitan a temperaturas más altas). En ese caso,

$$\langle E \rangle = \frac{5}{2} kT.$$

Para moléculas más complejas no existe una regla simple para relacionar la energía interna con la temperatura, pues los grados de libertad se van excitando sin regla fija a medida que aumenta la temperatura.

### 2.5 ΔE y ΔH en gases ideales

En la figura 2.14 se muestran dos isotermas en el plano pV para un gas ideal, a temperaturas muy cercanas T y T + dT.

Como la energía interna del gas ideal depende solo de la temperatura, se debe cumplir que

$$dE_{a \rightarrow b} = dE_{a \rightarrow c} = dE_{q \rightarrow q'} = \dots \text{ etc.},$$

ya que la variación no depende del proceso mediante el cual se llega de una isoterma a la otra.

Se vio antes que

$$\bar{c}_V(T) = \left( \frac{d\bar{E}}{dT} \right)_V.$$

Por tanto,

$$d\bar{E}_V = \bar{c}_V(T) dT.$$

Pero como dE no depende del proceso por ser función de estado del sistema, este resultado nos dice que *para cualquier proceso en un gas ideal*, no solo a volumen constante, la variación de energía interna se puede calcular de la forma anterior.

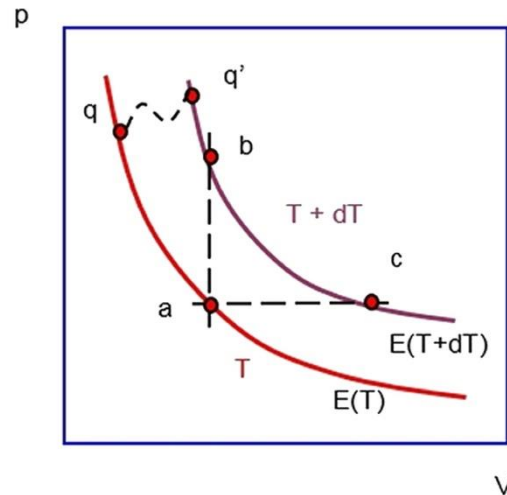


Figura 2.14. Isotermas del gas ideal

Suprimiendo el subíndice de volumen constante e integrando, para cualquier gas ideal,

$$\Delta \bar{E} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_V dT.$$

Se puede demostrar en forma análoga que existe una expresión similar para ΔH. Es decir, para un proceso cualquiera en un gas ideal,

$$\Delta \bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_p dT.$$

La demostración es simple:

H = E + pV y la expresión para ΔH queda como:

$$\Delta \bar{H} = \int d\bar{H} = \int \{d\bar{E} + d(pV)\}$$

d(pV) = nRdT, luego;

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H} &= \int (\bar{c}_V dT + RdT) = \int (\bar{c}_V + R) dT \\ &= \int \bar{c}_p dT \end{aligned}$$

y se llega así a la expresión deseada.

**Comparación con el experimento; C<sub>p</sub> y**

### $C_v$ para un gas ideal.

En el proceso a→c que ocurre a p constante en la figura 2.14, si solo hay trabajo de expansión y hay n moles:

$$\delta Q = dE + pdV.$$

Si p = constante,  $pdV = nRdT$  y  $dE = nc_vdT$

$$\delta Q = nc_vdT + nRdT$$

$$\frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} = \bar{c}_v + R$$

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = R.$$

Como  $\bar{E}(T) = \frac{3}{2}RT$  se obtiene al final:

$$\bar{c}_v = \left( \frac{d\bar{E}}{dT} \right)_V = \frac{3}{2}R$$

$$\bar{c}_p = \frac{5}{2}R$$

y se puede calcular la siguiente relación:

$$\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = 1.667.$$

Este resultado coincide en forma excelente con los valores experimentales de los gases ideales monoatómicos que aparecen en la tabla 2.4, lo que confirma la validez de la teoría cinética del gas ideal.

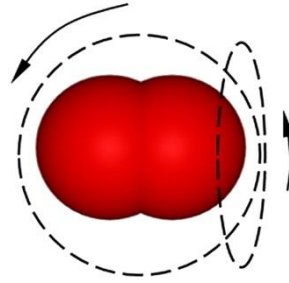
### Gases poliatómicos

Para los gases biatómicos como el  $O_2$ , el  $N_2$  y el HCl, considerando 2 grados de libertad adicionales a causa de las posibles rotaciones, se obtiene

$$\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = 1.40.$$

Esta relación se cumple para la mayoría de los gases biatómicos a T cercana a la ambiente (figura 2.15). A mayor temperatura

se excitan los grados de libertad de vibración y no existe una forma simple de expresar la dependencia de la energía interna o de los correspondientes calores molares en función de la temperatura. Tampoco se obtienen resultados correctos cuando las moléculas son más complejas.



**Figura 2.15.** Molécula diatómica con 2 grados de libertad de rotación.

TABLA 2.4 VALORES EXPERIMENTALES	
Gas	$c_p/c_v$ molar
Helio	1.66
Argón	1.67
Hg	1.67

TABLA 2.5 $c_p = a + bT + cT^2$ (cal/K·mol) (Intervalo 273-1500 K)			
	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
$H_2$	6.947	-0.2	0.4808
$CO_2$	6.369	10.1	-3.405

En las tablas de datos químico-físicos se acostumbra expresar los datos sobre calores específicos como se muestra en la tabla 2.5:

### $c_p - c_v$ en el caso general

A partir de consideraciones matemáticas que serán analizadas en detalle en el apéndice 2 del capítulo 4, es posible derivar una expresión, que relaciona la diferencia  $c_p -$

$c_v$  con el coeficiente de dilatación térmica ( $\alpha$ ) y el coeficiente de compresibilidad ( $\kappa$ ):

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p ;$$

$$\kappa = - (1/V)(\partial V/\partial p)_T .$$

La expresión es válida para sólidos, líquidos y gases siempre que sean homogéneos, y tiene la forma

$$c_p - c_v = TV\alpha^2/\kappa . \quad (1)$$

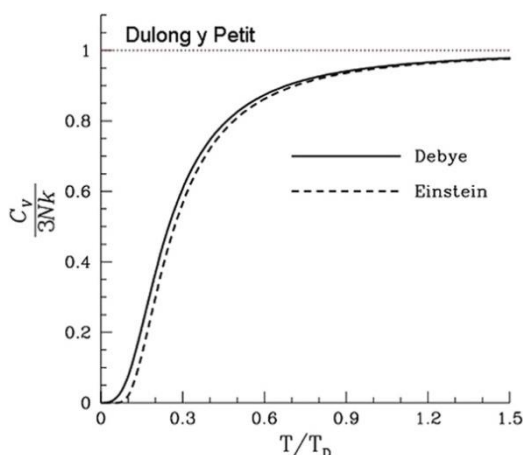
Tanto  $\alpha$  como  $\kappa$  se obtienen a partir de los datos experimentales. Como  $\alpha$  y  $\kappa$  son magnitudes intensivas, tomando  $V$  como el volumen molar la relación quedará referida a los calores molares.

De (1) se ve de inmediato que para  $T \rightarrow 0$  la diferencia  $c_p - c_v$  también tiende a cero por lo que, cerca del cero Kelvin,  $c_p \cong c_v$  para cualquier sustancia. Este resultado permite utilizar valores teóricos de  $c_v$  para los cálculos de la entropía a temperaturas cercanas al cero Kelvin (donde la integral de  $\delta Q/T$  se evalúa en función de  $c_p$ ). Se encuentra en la práctica que no solo  $c_p - c_v$  tiende a cero para  $T \rightarrow 0$ . También  $c_p$  y  $c_v$  por separado tienden a cero con más rapidez que la temperatura cuando ésta tiende a cero. (Justo a partir de este resultado se derivó la tercera ley de la termodinámica, que se verá más adelante).

### Variación de $\bar{c}_p$ con la presión en los gases reales

La mayor diferencia entre el comportamiento de los gases ideales y los gases reales es que, mientras que en los gases ideales  $\bar{c}_p$  no depende de la presión, en los gases reales  $\bar{c}_p$  aumenta de forma lineal con la presión. Este efecto se manifiesta en mayor grado a

bajas temperaturas.



**Figura 2.16.** Teoría de Debye, tomando de referencia la ley de Dulong y Petit.

## 2.6 Capacidad calorífica en líquidos y sólidos

### Líquidos

No hay reglas generales ni teoría universal reconocida para calcular  $\bar{c}_p$ .

### Sólidos

Existen varias reglas y teorías aproximadas. La *regla de Dulong y Petit* estipula que para los elementos sólidos puros a temperatura ambiente y presión de 1 atmósfera,

$$\bar{c}_p \cong 6.4 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}.$$

Esta regla empírica se cumple bastante bien excepto para los elementos, B, Be, Si y para el diamante.

Las teorías que mejor aproximaban la realidad a bajas temperaturas fueron las de Einstein (cualitativa) y Debye (avance cuantitativo), después mejoradas por Blackman y otros.  $T_D$  es una expresión compleja denominada ‘temperatura de Debye’ (figura 2.16).

En la tabla 2.5 se muestran algunos valores

característicos de los calores específicos de diversas sustancias.

TABLA 2.5 ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS SUSTANCIAS			
Material a temperatura ambiente	Calor específico kcal/kg·°C	Densidad kg/m <sup>3</sup>	Capacidad calórica volumétrica kcal/m <sup>3</sup> ·°C
Agua	1	1000	1000
Acero	0,12	7850	950
Tierra seca	0,44	1500	660
Madera de pino	0,6	640	384
Tejido de lana	0,32	111	35
Poliestireno expandido	0,4	25	10
Poliuretano expandido	0,38	24	9
Fibra de vidrio	0,19	15	2,8
Aire	0,24	1,2	0,29

## 2.7 Procesos termodinámicos

Entre los muchos procesos termodinámicos que pueden tener lugar en un sistema, resultan de interés el estudio de aquellos en que alguno de los parámetros T, p o V se mantiene constante. En estos casos las relaciones matemáticas entre Q, W y ΔE se simplifican mucho, y es posible obtener conclusiones inmediatas a partir de la primera ley. En lo que sigue, junto con el análisis de los procesos, revisamos de forma breve algunos resultados obtenidos en capítulos anteriores (figura 2.17).

### Proceso isocórico

Es cualquier proceso a volumen constante.

En ese caso no hay trabajo de expansión, pues  $W_{\text{rev}} = \int p dV = 0$  y, de acuerdo a la primera ley se obtiene

$$Q_V = \Delta E.$$

### Proceso isobárico

Es cualquier proceso a presión constante. El trabajo de expansión queda como  $W_{\text{rev}} = \int p dV = p\Delta V$ . La sustitución en la 1ra ley conduce a

$$Q_p = \Delta H,$$

donde  $H = E + pV$  es la entalpía del sistema.

### Proceso isotérmico. Caso particular gas ideal.

En un proceso isotérmico ninguno de los términos de la primera ley se anula y

$$\delta Q = dE + \delta W.$$

Un caso isotérmico particular de gran importancia es el del gas ideal. Para este gas,  $dE|_T = 0$  y  $\delta Q = \delta W$  sobre las hipérbolas equiláteras de la figura 2.17.

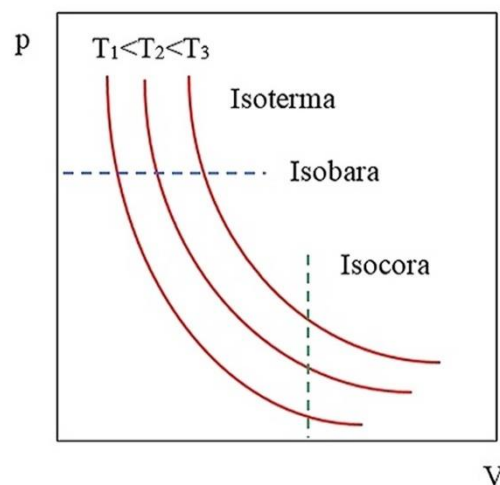


Figura 2.17. Isotermas de un gas ideal.

El trabajo reversible realizado por las fuer-

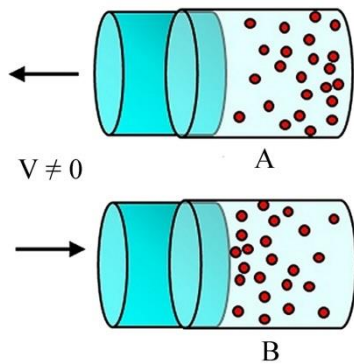
zas ejercidas por el gas durante la expansión o compresión, se puede calcular de la integral

$$W_{\text{rev}} = \int p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{isot}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

### Comparación entre procesos reversibles e irreversibles

Considere la expansión isotérmica reversible de un gas ideal contenido en un cilindro con una pared móvil y una expansión no reversible (o irreversible) del mismo gas (figura 2.18). Para que el proceso sea reversible, la velocidad de expansión ( $v$ ) debe ser lenta en extremo (casi estacionaria), de manera que el gas vaya pasando por una serie sucesiva de estados de equilibrio, donde la presión tiene el mismo valor en todos los puntos del recipiente.



**Figura 2.18.** A) Expansión irreversible: cerca del pistón hay menos moléculas y menor presión. B) Compresión irreversible: cerca del pistón hay más moléculas y mayor presión.

En el caso no reversible, la velocidad de expansión es finita, el tiempo transcurrido no es suficiente para que las moléculas alcancen el equilibrio, y en la zona cercana a

la pared habrá un número menor de moléculas por unidad de volumen que en el resto del recipiente. Como la presión es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen,

$$p_{\text{irrev}} < p_{\text{rev}} \text{ y } W_{\text{irrev}} < W_{\text{rev}}.$$

Como en un proceso isotérmico en un gas ideal

$$\Delta E = 0 \text{ y } Q = W,$$

se llega a la conclusión de que

$$Q_{\text{irrev}} < Q_{\text{rev}}.$$

Si el gas se comprime con brusquedad hay que trabajar en contra de una presión mayor que en el caso reversible, pues en este caso en la zona cercana a la pared del pistón la concentración de moléculas es mayor que la correspondiente al equilibrio (las moléculas se quedan "rezagadas" cerca de la pared), y

$$p_{\text{irrev}} > p_{\text{rev}}.$$

Como el trabajo realizado por el sistema durante la compresión es de valor negativo, tomando valores modulares:

$$|W_{\text{irrev}}| > |W_{\text{rev}}| \text{ y } |Q_{\text{irrev}}| > |Q_{\text{rev}}|.$$

En resumen, para un gas ideal en un proceso isotérmico, el trabajo reversible realizado por el sistema es máximo durante la expansión, mientras que el trabajo reversible realizado sobre el sistema para comprimirlo es mínimo en valor absoluto.

Note que el trabajo realizado *por el sistema*, es el trabajo de la fuerza neta que ejerce el gas sobre el pistón.

En forma análoga, *el calor reversible absorbido es máximo durante la expansión y el calor reversible cedido es mínimo durante la compresión*. Este último resultado será

utilizado después para analizar la eficiencia del ciclo de Carnot.

### Procesos adiabáticos

Un proceso adiabático es aquel en que  $\delta Q = 0$ . Entonces, de acuerdo a la 1ra ley,

$$W = - \Delta E,$$

y el trabajo realizado por el sistema se comporta como una función de estado. El sistema puede realizar trabajo solo a costa de su energía interna.

Si solo hay trabajo de expansión  $dW = p dV$ , por tanto,

$$dE + p dV = 0.$$

### Caso particular gas ideal

Para el gas ideal,  $d\bar{E} = \bar{c}_v dT$  y  $p = RT/\bar{V}$ . Sustituyendo en la expresión anterior, tomando valores molares,

$$\bar{c}_v dT + RT \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} = 0.$$

Considerando  $\bar{c}_v \approx \text{constante}$ , aproximación válida para temperaturas cercanas a la ambiente, se obtiene

$$\bar{c}_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 0$$

Integrando y agrupando términos

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \frac{R}{\bar{c}_v} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/\bar{c}_v}.$$

Introduciendo

$$\gamma = \bar{c}_p / \bar{c}_v$$

y sustituyendo:

$$\frac{R}{\bar{c}_v} = \frac{(\bar{c}_p - \bar{c}_v)}{\bar{c}_v} = \gamma - 1$$

se obtiene

$$T \bar{V}^{\gamma-1} = \text{constante}.$$

Sustituyendo en la ecuación anterior  $T = p \bar{V} / R$  se obtiene la ecuación de la adiabática para un gas ideal:

$$p \bar{V}^\gamma = \text{constante}.$$

Si a partir de un estado representado por un punto  $p_i V_i$  se consideran una curva isoterma y otra adiabática, se encuentra que la adiabática siempre tiene mayor pendiente (figura 2.19), resultado que será utilizado más adelante. Esta afirmación se puede verificar por métodos analíticos comparando la pendiente de ambas curvas en  $p_i$  a partir de las correspondientes ecuaciones  $pV = \text{constante}$  y  $pV^\gamma = \text{constante}$ .

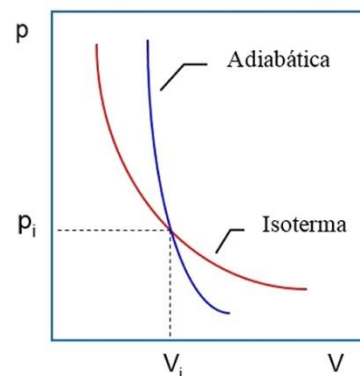
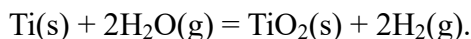


Figura 2.19. La adiabática tiene mayor pendiente

## 2.8 Grado de avance de una reacción

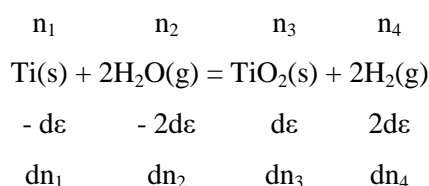
Una ecuación química representa la proporcionalidad que existe entre productos y reaccionantes. Por ejemplo,



Se acostumbra llamar reaccionantes a los compuestos que están a la izquierda, y productos a los de la derecha, aunque la reacción pudiera ocurrir en sentido contrario. Note que la ecuación química no da información sobre la estructura cristalina de la sustancia. En el ejemplo anterior, el  $\text{TiO}_2\text{(s)}$  puede presentarse en tres diferentes estructuras cristalinas; anatasa y rutilo (tetragonales) y brookita (romboédrica).

Considere la ecuación anterior y suponga que al inicio hay  $n_1$  moles de Ti y  $n_2$  moles de  $\text{H}_2$ . Llamando  $dn_i$  a la variación del número de moles de cada componente, por cada  $d\varepsilon$  moles de  $\text{Ti(s)}$  que desaparecen, aparecen  $2d\varepsilon$  moles de  $\text{H}_2$ ,  $d\varepsilon$  de  $\text{TiO}_2$ , etc.

En resumen,



Designando los coeficientes estequiométricos de la ecuación como  $\alpha_i$ , se ve de inmediato que  $dn_i/\alpha_i = d\varepsilon$  constante. La cantidad de reaccionantes o productos puede expresarse entonces en función de una sola variable, *el grado de avance de la reacción*  $\varepsilon$ ,

$$dn_i = \alpha_i d\varepsilon.$$

Generalizando el resultado anterior a cualquier reacción química es posible escribir:

$$\sum_{\text{reacc}}^r \alpha_i A_i = \sum_{\text{prod}}^p \alpha_i A_i .$$

Aquí  $\alpha_i$  es el coeficiente estequiométrico en la ecuación química ajustada y  $A_i$  la fórmula

química de cada componente. Para una variación  $dn_1, dn_2, dn_3, \dots$  en la composición del sistema,

$$d\varepsilon = dn_1/\alpha_1 = dn_2/\alpha_2 = dn_3/\alpha_3 = \dots = dn_i/\alpha_i$$

donde  $\alpha_i < 0$  para los reaccionantes y  $\alpha_i > 0$  para los productos.

Considere un componente cualquiera. Integrando:

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} d\varepsilon = (1/\alpha_i) \int_{n_i^0}^{n_i} dn_i .$$

Suponiendo que  $\varepsilon_0 = 0$  en el instante inicial, integrando y despejando se obtiene lo siguiente para el número de moles presentes  $n_i$  de cada componente cuando la reacción ha avanzado en  $\varepsilon$ :

para los reaccionantes:	$(\alpha_i < 0, n_i^0 \neq 0)$	$n_i = n_i^0 - \alpha_i \varepsilon$
para los productos:	$(\alpha_i > 0, n_i^0 = 0)$	$n_i = \alpha_i \varepsilon$

Con estas condiciones, es posible escribir para el sistema formado por productos y reaccionantes una ecuación de estado del tipo

$$f(p, V, T, \varepsilon) = 0,$$

ya que el grado de avance de la reacción especifica de manera total la composición del sistema en un instante determinado.

En este caso las funciones de estado también serán función del grado de avance; por ejemplo, para la entalpía tendremos  $H = H(T, p, \varepsilon)$ , donde el volumen no aparece explícito debido a la existencia de la ecuación de estado.

*Caso particular.* Un caso particular de interés es cuando el número de moles al inicio

coincide numéricamente con el valor de los coeficientes estequiométricos ( $n_i^\circ = \alpha_i$ ). Si además se considera que la reacción avanza hasta completarse totalmente ( $n_i = 0$ ) se obtiene

$$\varepsilon = (n_i - n_i^\circ) / (-\alpha_i) = 1,$$

y el valor  $\varepsilon = 1$  corresponde a una reacción que ha avanzado hasta consumir todos los reaccionantes.

## 2.9 $\Delta H$ en las reacciones químicas

### Representación de las ecuaciones termoquímicas

Se acostumbra representar las ecuaciones termoquímicas de la siguiente forma:

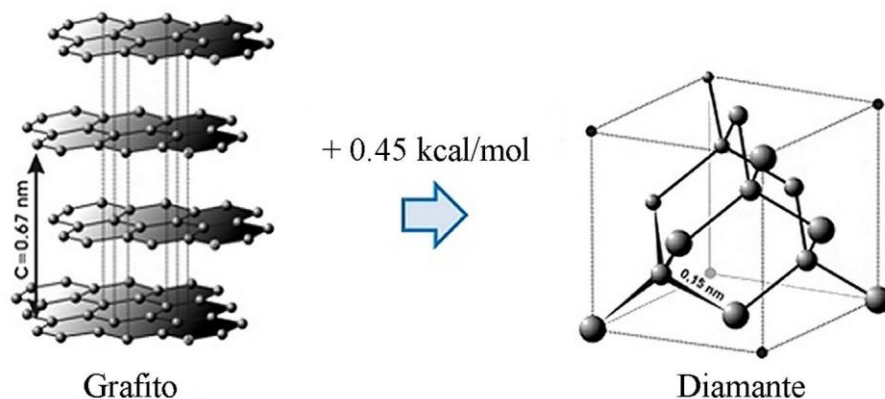
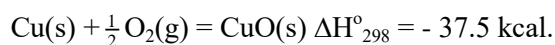


Figura 2.20. Cambio de estructura durante la transición grafito-diamante



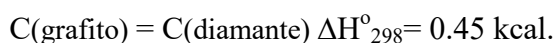
Figura 2.21 Proceso endotérmico. El medio ambiente se enfría.



El supraíndice  $^\circ$  indica  $p = 1$  atm y el subíndice indica la temperatura Kelvin. El signo (-) significa que el proceso es *exotérmico*; la formación de CuO en estas condiciones va acompañada de un desprendimiento de calor. También pueden representarse de esta manera los cambios de fase de cualquier tipo.

### Ejemplo 1

En la figura 2.20:



Un  $\Delta H > 0$  significa que el sistema gana energía en forma de calor (proceso *endotérmico*), y  $\Delta H < 0$  significa lo contrario. Si la reacción se invierte, el signo de  $\Delta H$  cambia.

Note que el proceso endotérmico, al absorber calor, tiende a *enfriar* los alrededores del sistema (figura 2.21). El proceso exotérmico tiende a calentar los alrededores.

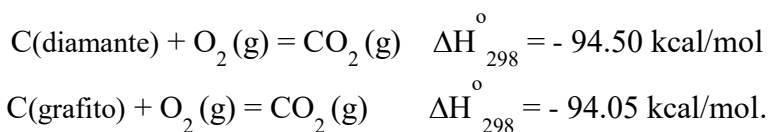
Como la entalpía es función de estado, el  $\Delta H$  asociado a una reacción química deter-

minada (considerando que la reacción avanza hasta completarse toda) es independiente del proceso o de la forma en que se lleva a cabo la reacción. Esto permite sumar

y restar las ecuaciones termoquímicas para calcular valores de  $\Delta H$  que, por una u otra razón, son difíciles de determinar mediante el experimento.

### Ejemplo 2

El valor para la transición del ejemplo anterior se obtuvo restando las reacciones de combustión para el diamante y el grafito:



En la práctica estas reacciones se llevan a cabo en un *calorímetro de bomba*, a una presión de 20 atm de oxígeno (figura 2.22). Los calores  $Q_V$  obtenidos a volumen constante en la bomba se convierten a calores a presión constante  $Q_p$  mediante una expresión que se deduce de la primera ley:

$$Q_p \approx Q_V + RT\Delta n,$$

donde  $\Delta n = n_2 - n_1$  es la diferencia entre los moles gaseosos finales e iniciales al ocurrir la reacción.

Si no hay gases,  $Q_p \approx Q_V$ .

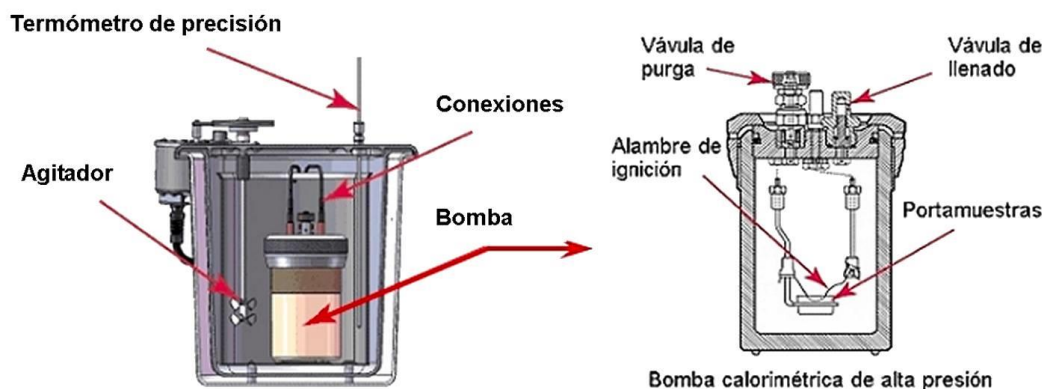
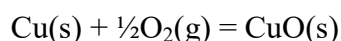


Figura 2.22. Calorímetro de bomba

### Ejemplo 3

En la reacción



desaparece  $\frac{1}{2}$  mol de  $\text{O}_2$ . Por tanto,

$$\Delta n = 0 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$Q_p = Q_V - \frac{1}{2}RT.$$

### Entalpía de reacción

Considere la expresión general

$$H = H(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_k).$$

A una temperatura y presión dadas, si varía

la composición:

$$dH_{T,p} = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,N'} dn_i .$$

Se vio antes que si el número de moles coincide con los coeficientes estequiométricos, se puede expresar  $dn_i = \alpha_i d\varepsilon$  y también  $\varepsilon_{\max} = 1$ . Luego,

$$dH_{T,p} = \sum_{i=1}^k \alpha_i \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,N'} \right\} d\varepsilon .$$

La entalpía parcial molar queda definida por la expresión

$$\bar{H}_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,N'}$$

Donde, en general,  $\bar{H}_i = \bar{H}_i(\varepsilon)$ . Sustituyendo e integrando en  $dH_{T,p}$  para valores de T y p determinados,

$$dH_{T,p}(\varepsilon) = \sum_{i=1}^k \alpha_i \int_0^1 \bar{H}_i(\varepsilon) d\varepsilon .$$

En principio, las funciones  $\bar{H}_i(\varepsilon)$  son desconocidas. Sin embargo, como H es función de estado del sistema,  $\Delta H$  no depende del proceso. De aquí que sea posible escoger un proceso arbitrario entre los mismos estados inicial y final para llevar a cabo la integración. Como estados inicial y final se consideran los reaccionantes y productos puros a 25°C y 1 atmósfera.

Escojamos un proceso tal que se cumpla  $\bar{H}_i = \bar{H}_i^0 = \text{constante}$ . En consecuencia,

$$dH_{T,p}(\varepsilon) = \sum_{i=1}^k \alpha_i \bar{H}_i^0 \int_0^1 d\varepsilon .$$

Integrando y agrupando términos se llega a la siguiente expresión:

$$\Delta H_{T,p} = \sum_{i=1}^{\text{prod}} \alpha_i \bar{H}_i^0 - \sum_{i=1}^{\text{reacc}} \alpha_i \bar{H}_i^0 , \quad (1)$$

donde  $\bar{H}_i^0$  es la entalpía molar del componente i puro a 1 atm y 25°C y  $\alpha_i$  el correspondiente coeficiente estequiométrico en la ecuación química ajustada.

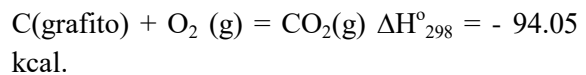
Conociendo los valores de  $\bar{H}_i^0$  se puede calcular  $\Delta H_{T,p}$  para cualquier reacción. Esos valores se encuentran tabulados para muchos compuestos en los manuales de datos químico-físicos; por lo general aparecen bajo el título *calores de formación*.

## 2.10 Calor de formación

El calor de formación es el  $\Delta H$  asociado a la síntesis de cualquier compuesto a partir de los elementos de la tabla periódica en su estado estándar.

*Por estado estándar se entiende la fase más estable del compuesto a 25°C y 1 atmósfera.*

Por ejemplo, para el CO<sub>2</sub> el estado estándar del elemento es el grafito, y



Cuando se refiere a la formación de un producto en estas condiciones, la ecuación (1) de la sección anterior queda como

$$\Delta H_{T,p}^{\text{formación}} = \Delta \bar{H}_o - \sum_{i=1}^r \alpha_i \bar{H}_i^0 . \quad (1)$$

Igual a como sucede en el caso de la energía interna, los valores absolutos de la entalpía por lo general no interesan, sino solo su variación, por ser  $Q_p = \Delta H$ . Note que el valor de  $\Delta H$  no depende del punto de referencia considerado, ya que la expresión

para el cálculo de  $\Delta H_{Tp}$  es lineal. De ahí que sea posible tomar un cero arbitrario para la entalpía y referir todas las variaciones  $\Delta H$  con respecto a ese valor. En la práctica, el cero de referencia se establece bajo el siguiente convenio:

$\bar{H}_i^o = 0$  para todos los elementos de la tabla periódica en estado estándar, a  $25^\circ C$  y  $1 atm$ .

Aplicando el convenio y sustituyendo en (1) se obtiene:

$$\bar{H}_i^o = \Delta H_{\text{formación}}^o$$

y la entalpía molar de cualquier compuesto puro es igual a su calor de formación.

Muchos calores de formación han sido determinados, mediante el experimento, por

$$\left( \frac{\partial(\Delta H_{Tp})}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

$$= C_{p2} - C_{p1} = \Delta C_p$$

Desarrollando los términos,

$$C_{p2} = \left( \frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{i=1}^p \alpha_i H_i^o \right)_p$$

$$= \sum_{i=1}^p \alpha_i \left( \frac{\partial \bar{H}_i^o}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^p \alpha_i \bar{c}_{pi}$$

Aquí  $\bar{c}_{pi}$  es el calor molar del componente  $i$ . Para  $C_{p1}$  se obtiene una expresión análoga, de manera que, al sustituir en (1) se obtiene

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^p \alpha_i \bar{c}_{pi} - \sum_{i=1}^r \alpha_i \bar{c}_{pi}$$

prod                      reac

y se llega a la *ecuación de Kirchhoff*

métodos calorimétricos. A partir de estos calores es posible calcular otros  $\Delta H$  que, por una u otra razón, son difíciles de determinar mediante el experimento.

## 2.11. Variación de $Q_p$ con la temperatura. Ecuación de Kirchhoff

Según la sección 2.8,

$$\Delta H_{T,p} = \sum_{i=1}^{\text{prod}} \alpha_i \bar{H}_i^o - \sum_{i=1}^{\text{reacc}} \alpha_i \bar{H}_i^o$$

Designemos el 1er término a la derecha por  $H_2$  y el segundo por  $H_1$ . De esta forma,

$$\Delta H_{Tp} = H_2 - H_1$$

Derivando esta expresión con respecto a la temperatura a presión constante, como  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ , se llega a:

$$\left( \frac{\partial(\Delta H_{Tp})}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

Cada  $\bar{c}_{pi}$  se puede expresar en función de las constantes experimentales  $a$ ,  $b$  y  $c$ :

$$\bar{c}_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2$$

Al sustituir en la expresión anterior se obtiene:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$$

donde

$$\Delta a = \sum_{\text{prod}} \alpha_i a_i - \sum_{\text{reacc}} \alpha_i a_i$$

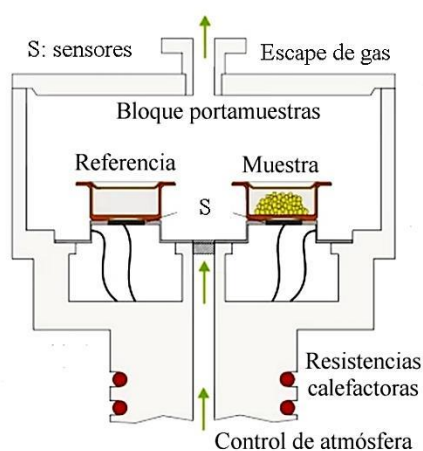
con expresiones similares para  $\Delta b$  y  $\Delta c$ .

La sustitución en la ecuación de Kirchhoff y la posterior integración a una presión determinada conduce a

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \Delta a(T-T_o) + (\Delta b/2)(T^2 - T_o^2) +$$

$$(\Delta c/3)(T^3 - T_0^3).$$

Esta expresión permite calcular el calor de reacción a una temperatura dada si se conoce el calor de reacción a otra temperatura y cómo varían con la temperatura las capacidades calóricas de los compuestos que intervienen en la reacción. Se utiliza para llevar los calores de reacción obtenidos por vía experimental a condiciones estándar ( $T = 298 \text{ K}$ ).



**Figura 2.23:** Calorimetría diferencial de barrido con atmósfera controlada. El equipo comercial de la derecha es capaz de trabajar a presión con un sistema similar al de la figura 2.22. Los sensores pueden ser termopares o termómetros de resistencia.

Existen muchos métodos y técnicas calorimétricas para la determinación de calores asociados a diferentes transformaciones químicas. Una de las técnicas más utilizadas en la actualidad es la Calorimetría Diferencial de Barrido, cuyo principio de trabajo se muestra en la figura 2.23.

La muestra M, junto a una referencia inerte R, se somete a un régimen lineal de elevación de la temperatura en un horno. La diferencia de las energías  $dH/dt$  evolucionadas en la muestra y la referencia se registra en

## 2.12. Determinación experimental de calores de reacción

Los calores de combustión y oxidación se determinan por vía experimental en los denominados *calorímetros de bomba* (figura 2.22), a una presión de oxígeno de 20 atmósferas. A la muestra se le proporciona un punto de ignición con un alambre de resistencia eléctrica. La alta presión del oxígeno garantiza que la reacción avance hasta completarse en su totalidad.

función del tiempo o la temperatura de forma automática. El área bajo la curva en un pico exotérmico o endotérmico es proporcional al calor evolucionado durante el proceso.

Existen equipos comerciales capaces de trabajar desde temperaturas cercanas al helio líquido hasta  $1600^\circ\text{C}$  o más, utilizando distintos regímenes de control de atmósfera.

## 2.13. Calor de disolución

En las secciones anteriores siempre se con-

sidera que los componentes están puros, sin que existan efectos de disolución, o solo se toman en cuenta los estados inicial y final de un proceso. No obstante, en una reacción química los estados intermedios siempre traen asociados la disolución de unos componentes en otros, sean éstos líquidos, sólidos o gaseosos (tabla 2.6).

Por otra parte, existen infinidad de procesos en los que el estado final de equilibrio es una disolución, aunque no haya transformación de unos componentes en otros ni reac-

ción química como tal, en los que se absorbe o desprende calor (tabla 2.7).

Por ejemplo; al disolver nitrato de amonio descenderá la temperatura del agua ( $\Delta H > 0$ , endotérmico), mientras que el agregar hidróxido de potasio a agua se incrementará la temperatura del sistema ( $\Delta H < 0$ , exotérmico).

La disolución se puede considerar formada por tres procesos:

TABLA 2.6 TIPOS DE DISOLUCIONES		SOLUTO		
		Gas	Líquido	Sólido
DISOLVENTE	Gas	El oxígeno y otros gases en nitrógeno (aire).	El vapor de agua en el aire.	La naftalina se sublima en el aire, entrando en disolución.
	Líquido	El dióxido de carbono en agua (agua carbonatada). El gas disuelto no es visible en la disolución, solo la eferescencia.	El etanol en agua; hidrocarburos diversos, unos con otros (petróleo).	La sacarosa en agua; la sal de mesa en agua; oro en mercurio, formando una amalgama.
	Sólido	El hidrógeno se disuelve en los metales; el platino ha sido estudiado como medio de almacenamiento de gases.	El hexano en la cera de parafina; el mercurio en oro.	El acero, duraluminio, y otras aleaciones metálicas.

TABLA 2.7 CALORES DE DISOLUCIÓN		
Variación de entalpía $\Delta H^\circ$ en kJ/mol al disolver en agua		
cloruro de hidrógeno	-	17.89
nitrato de amonio	+	6.14
amoníaco	-	7.29
hidróxido de potasio	-	13.77
cloruro de sodio	+	3.89
clorato de potasio	+	9.89
ácido acético	-	0.360

1. Desarticulación de las atracciones soluto-soluto (endotérmico), por ejemplo la energía reticular en el caso de las sales.

2. Ruptura de las atracciones solvente-solvente (endotérmico), por ejemplo el enlace de hidrógeno en el agua.

3. Formación de atracciones solvente-soluto (exotérmica) en la solvatación.

El valor del cambio de entalpía global es la suma de los cambios de entalpía que tienen

lugar en cada proceso.

### Expresiones analíticas en el caso general

Considere la presencia de  $k$  fases en un sistema cerrado, cada una de ellas con  $n_i$  moles presentes y entalpía molar  $\bar{H}_i^o$ , a una temperatura y presión determinadas. Como la entalpía es una magnitud extensiva si las fases puras no están disueltas, sino solo mezcladas, la entalpía del sistema vendrá dada por

$$H_{T,p}^o = \sum_{i=1}^k n_i \bar{H}_i^o . \quad (1)$$

Asumiendo que  $H = H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$  y la transformación de unas fases en otras tiene lugar, para una variación  $(dn_1, dn_2, \dots, dn_k)$  del número de moles de cada fase, la variación de entalpía del sistema a causa de la disolución será

$$dH_{T,p} = \sum_{i=1}^k \bar{H}_i dn_i .$$

En esta expresión  $\bar{H}_i = (\partial H / \partial n_i)_{T,p,N}$  representa la entalpía parcial molar del componente  $i$ , que puede variar con la composición del sistema en forma desconocida. No obstante, es posible integrar la expresión anterior a composición constante ( $N$ ), variando solo la cantidad de moles totales en el sistema.

Tomando  $x_i = n_i/n = \text{constante}$  para todo  $i$ , nos queda  $dn_i = x_i dn$ , por tanto:

$$\int_0^H dH_{T,p,N} = \sum_{i=1}^k \bar{H}_i x_i \int_0^n dn .$$

Así, la entalpía molar del sistema a una temperatura, presión y composición determinadas puede expresarse como

$$\bar{H}_{T,p,N} = \sum_{i=1}^k \bar{H}_i x_i .$$

La expresión toma en cuenta la suma de todas las posibles contribuciones a la entalpía del sistema.

Supongamos ahora que se llega a un estado de equilibrio, con las fases disueltas unas en otras. El calor asociado a la disolución vendrá dado por la diferencia entre la entalpía final menos la inicial. Dividiendo la ecuación (1) por el número total de moles

$$\bar{H}_{T,p}^o = \sum_{i=1}^k x_i \bar{H}_i^o ,$$

y restando esta expresión de la anterior se obtiene para el calor de disolución:

$$\Delta \bar{H}_m = \bar{H}_{T,p,N} - \bar{H}_{T,p}^o$$

$$\Delta \bar{H}_m = \sum_{i=1}^k x_i (\bar{H}_i - \bar{H}_i^o) . \quad (2)$$

### Disolución ideal

Una disolución ideal es la que cumple  $\Delta H_m = 0$ ; en ese caso  $H_i = H_i^o$  para todo  $i$ . La definición es válida tanto para gases como líquidos y sólidos. El subíndice  $m$  (mezcla, mixture) se utiliza por razones históricas; en la actualidad mezcla significa que el proceso no alcanza la disolución a nivel molecular.

### Teoría de las disoluciones. Aproximación de orden cero

Considere las sustancias puras A y B que se unen a formar una disolución AB, líquida o sólida. Sean  $N_A$  y  $N_B$  el número de átomos o moléculas de A y B respectivamente, de manera que el número de átomos disueltos será  $N = N_A + N_B$  (ver figura 2.24).

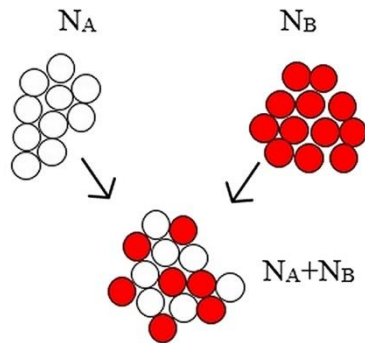
En este modelo se asume que:

- Cada átomo enlaza con los  $Z$  vecinos más cercanos en forma aleatoria y no hay preferencia de un tipo de enlace sobre otro.
- El número de coordinación  $Z$  es el mismo para las sustancias puras y para la disolución.
- Las entalpías asociadas a cada enlace,  $H_{AA}$  y  $H_{BB}$  son las mismas en las sustancias puras y en la disolución.
- El volumen no varía en el proceso de disolución.

Mediante estas consideraciones es posible llegar a la siguiente expresión para el calor de disolución en un mol de sustancia, que presentamos sin demostración: (aproximación de orden cero al calor de disolución):

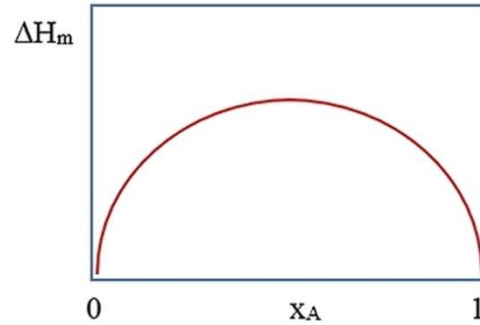
$$\Delta\bar{H}_m = x_A x_B W \quad (1)$$

$$W = NaZ [H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB})] \quad (2)$$



**Figura 2.24.** Teoría de las disoluciones. Aproximación de orden cero.

La expresión anterior aproxima mejor el comportamiento de los líquidos que el de los sólidos, pues durante la formación de las disoluciones sólidas es usual que haya variación en el volumen de la celda elemental y en el número de coordinación, aspectos no considerados en esta aproximación.



**Figura 2.25.** Variación del calor de mezcla en una disolución regular

Si se grafica  $\Delta\bar{H}_m$  vs.  $x_A$  se obtiene una curva como la de la figura 2.25. Las disoluciones que cumplen la condición de aleatoriedad y se rigen por una expresión de este tipo se denominan *disoluciones regulares*. Como ejemplo se puede citar el sistema Au-Ni, que alcanza el valor máximo de  $\Delta H_m$  ( $\cong 3$  kcal/mol) para  $x_A = 0.5$ .

## 2.14. Energías de enlace

Las entalpías  $H_{AA}$ ,  $H_{BB}$  y  $H_{AB}$  asociadas a los enlaces también se denominan energías de enlace. En la disolución ideal  $\Delta H_m = 0$ , y según la ecuación 2 de la sección anterior, haciendo  $W = 0$ ,

$$H_{AB} = \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}).$$

En una disolución regular no es válida la expresión anterior, pues hay variación de energía en los enlaces y la energía del enlace del tipo AB no es el simple valor medio de la energía de los enlaces de A puro y B puro.

Las energías de enlace se pueden obtener a partir de mediciones del calor de vaporización y de sublimación, pues éstos representan la energía necesaria para separar los átomos por completo y hacerlos pasar a la fase vapor. En un sólido puro, no tomando

en cuenta las correcciones debidas a la diferencia de temperaturas a las que tienen lugar los diferentes cambios de estado,

$$\Delta H_{\text{sublimación}} \cong \Delta H_{\text{fusión}} + \Delta H_{\text{vaporización}}.$$

Por otra parte,

$\Delta H_{\text{sublimación}} = \text{número de enlaces} \times \text{entalpía de un enlace}$

$$\Delta H_{\text{sublimación}} = (N_A Z/2) H_{AA}.$$

Tomando  $N_A = N_a$  (1 mol de sustancia) se obtiene la expresión para la energía por mol de enlaces:

$$\bar{H}_{AA} = 2\Delta H_{\text{sub}}/Z.$$

Los valores de algunas energías de enlace obtenidas del experimento aparecen en la tabla 2.8. Las energías de enlace proporcionan una medida de la fortaleza del enlace en cada caso. Son negativas por convenio; el cero de la energía se toma cuando los átomos están disociados por completo.

<b>TABLA 2.8</b>	
<b>Tipo de enlace</b>	<b>Energía de enlace (kcal/mol)</b>
Si-Si	- 42.2
Ge-Ge	- 37.6
C-Si	- 69.3
Si-O	- 88.2

### 2.15 Apéndice. Acerca de la definición de la energía y su significado.

*Adaptado de Introducción a la Mecánica para estudiantes de la educación superior, accesible en [www.geocities.ws/fisicaly2/](http://www.geocities.ws/fisicaly2/)*

La energía NO es una de las magnitudes fundamentales del Sistema Internacional de Unidades; significa que hay que definirla sobre la base de magnitudes conocidas del

Sistema Internacional.

Tratar de encontrar una definición de energía que no cumpla este requisito – lo que es posible encontrar en algunos lugares – no es ciencia. Más bien conduce a algún tipo de filosofía, o aun peor, a alguna pseudociencia. Es algo así como tratar de definir la aceleración sin mencionar la velocidad: un flagrante error, que sólo tiende a tergiversar el significado del concepto.

La física trabaja exclusivamente con magnitudes. Es por eso que, aunque en los libros de texto es usual encontrar diferentes definiciones para “fuerza”, cualquier ambigüedad desaparece cuando se especifica cómo se mide esta magnitud (utilizando un dinamómetro, etc.). De igual forma, es posible obtener una definición precisa para la energía sobre la base de la relación inversa entre fuerza y energía que usualmente se deduce en los cursos de mecánica.

La segunda ley de Newton establece que la resultante de las fuerzas que actúa sobre un cuerpo es igual a la variación de su cantidad de movimiento,

$$\vec{F}_R = \frac{d\vec{p}}{dt} \text{ donde } p = \sqrt{2mE_c}.$$

Aquí  $m$  es la masa del cuerpo y  $E_c$  su energía cinética; si la energía cinética del cuerpo varía en el tiempo, es forzoso que aparezca alguna fuerza. Por otra parte, para las fuerzas conservativas se cumple la igualdad de la fuerza ( $\vec{F}_c$ ) con el gradiente negativo de la correspondiente energía potencial:

$$\vec{F}_c = -\nabla E_p.$$

Por tanto, si la energía varía con la posición, también tiene que aparecer alguna

fuerza.

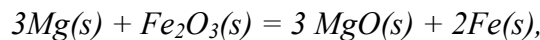
En el primer caso la fuerza está asociada a la *variación temporal* de la energía; en el segundo, a la *variación espacial*, aunque no haya movimiento (ejemplo, fuerzas de gravitación). Esta última expresión indica que tanto las fuerzas que varían con el tiempo como las que varían con la posición están asociadas a la energía de los sistemas.

Ambos resultados analíticos se pueden enunciar de conjunto de la forma siguiente:

*Energía. Capacidad o habilidad de un cuerpo o sistema para ejercer fuerzas sobre otros cuerpos o sistemas o entre sus propios subsistemas.*

## 2.16. Ejemplos resueltos

1. Calcular el calor intercambiado a 25°C y 1 atm en la reacción



si se sabe que los calores de formación del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y del  $\text{MgO}(s)$  son de -822.7 kJ y -610.0 kJ respectivamente. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

Resolución:

$$\Delta H_{\text{Tp}} = \sum_{i=1}^p \alpha_i \bar{H}_i^{\circ} - \sum_{i=1}^r \alpha_i \bar{H}_i^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{Tp}} = 3\bar{H}_{\text{MgO}}^{\circ} + 2\bar{H}_{\text{Fe}}^{\circ} - (3\bar{H}_{\text{Mg}}^{\circ} - \bar{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ}).$$

Pero  $\bar{H}_{\text{Fe}}^{\circ} = \bar{H}_{\text{Mg}}^{\circ} = 0$ , por ser elementos puros en su estado estándar, a 25°C y 1 atm. Como la entalpía molar de un componente puro es, por definición, su calor de formación, sustituyendo en la expresión de arriba,

$$\Delta H_{\text{Tp}} = 3(-610.0) - (-822.7)$$

$$\Delta H_{\text{Tp}} = -1007.3 \text{ kJ}$$

La reacción es exotérmica.

---

2. Demuestre que para un gas ideal en cualquier punto del plano PV la curva que representa un proceso adiabático tiene mayor pendiente que la correspondiente a un proceso isotérmico.

Resolución:

Para la adiabática,

$$pV^{\gamma} = C_1$$

$$p = C_1 V^{-\gamma}$$

$$dp/dV = -\gamma C_1 / V^{\gamma+1}$$

$$m_{\text{adiabática}} = -\gamma p/V.$$

Para la isoterma:

$$pV = C_2$$

$$p = C_2/V$$

$$dp/dV = -C_2/V^2$$

$$m_{\text{isoterma}} = -p/V$$

Evaluando ambas pendientes en el mismo punto  $p_o, V_o$  y tomando valores absolutos;

$$m_{\text{adiab}}/m_{\text{isot}} = \gamma = c_p/c_v = 1 + R/c_v > 1$$

$$m_{\text{adiab}} > m_{\text{isot}}$$

---

3. Cuando cierto gas se comprime por vía adiabática hasta la mitad de su volumen inicial, la temperatura varía de 25°C hasta 200°C. ¿Cuál es el valor promedio de  $\bar{c}_p$  para este gas en este intervalo de temperaturas?

Resolución:

como el proceso es adiabático,

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 (V_1/2)^{\gamma-1}$$

$$(\gamma-1)\ln(2) = \ln(T_2/T_1)$$

$$\gamma-1 = (\bar{c}_p - \bar{c}_v) / \bar{c}_v = (R/\bar{c}_p - R)$$

Sustituyendo arriba y despejando;

$$\bar{c}_p = R \left\{ 1 + \frac{\ln(2)}{\ln(T_2/T_1)} \right\}$$

$$\bar{c}_p = 8.314 \times (1 + (0.693/0.462))$$

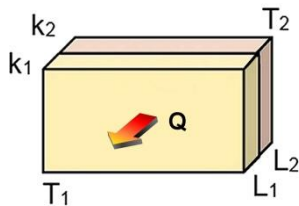
$$\bar{c}_p \cong 20.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}.$$

Se considera valor promedio porque se asumió que  $c_p$  no varía con  $T$  en el intervalo.

4. Una losa está compuesta de dos materiales superpuestos de espesores  $L_1$  y  $L_2$  y conductividades  $k_1$  y  $k_2$ . Si las temperaturas de las superficies externas son  $T_1$  y  $T_2$ , calcule el flujo de calor  $Q/\Delta t$  a través de la losa.

Resolución:

La temperatura  $T_x$  en el centro de las láminas no es conocida. Cuando se alcanza el equilibrio, el flujo de calor en ambas láminas tiene que ser igual:



Problema 4.

$$\frac{Q_1}{\Delta t} = \frac{Q_2}{\Delta t}$$

$$k_1 A \frac{T_1 - T_x}{L_1} = k_2 A \frac{T_x - T_2}{L_2}$$

Un parámetro útil en ingeniería es la *resistencia térmica*,  $R = L/k$ . En ese caso,

$$\frac{T_1 - T_x}{R_1} = \frac{T_x - T_2}{R_2}.$$

Despejando  $T_x$  y sustituyendo para cualquiera de las láminas en

$$\frac{Q}{\Delta t} = A \frac{\Delta T}{R}$$

se llega a

$$\frac{Q}{\Delta t} = A \frac{(T_2 - T_1)}{(R_1 + R_2)}$$

Por tanto, el efecto de las dos láminas es igual al de una sola con  $R = R_1 + R_2$ .

## 2.17. Problemas propuestos

1. En un gas ideal, donde  $pdV = nRdT$ , la expresión del trabajo reversible queda como

$$W_{\text{rev}} = \int pdV = nR \int dT.$$

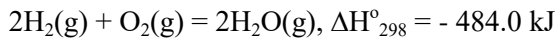
y para un proceso isotérmico ( $dT = 0$ ) tendríamos  $W = 0$ . Sin embargo, esta conclusión es errónea, pues en un proceso isotérmico en un gas ideal  $W \neq 0$ . a) ¿Dónde está el error en el razonamiento anterior? b) ¿Cómo se calcula en realidad el trabajo en un proceso isotérmico en un gas ideal?

2. Demostrar que para cualquier proceso en un gas ideal, y no solo a presión constante,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT.$$

Sugerencia: Considere  $H = H(T,p)$  y analice  $dH$ .

3. Calcular el calor de combustión del H<sub>2</sub> a 1500 K conociendo que, a 25°C y 1 atm:



y que expresadas en cal/mol.K:

$$\bar{c}_p(\text{H}_2) = 6.95 - 0.2 \times 10^{-3}T + 0.48 \times 10^{-6}T^2$$

$$\bar{c}_p(\text{O}_2) = 6.1 + 3.25 \times 10^{-3}T - 1.02 \times 10^{-6}T^2$$

$$\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}) = 7.2 + 2.4 \times 10^{-3}T + 0.21 \times 10^{-6}T^2$$

4. Un mol de H<sub>2</sub> a 27°C y 1 atm se comprime de forma adiabática y reversible a un volumen de 5 litros. Calcular: a) la temperatura final y b) el trabajo efectuado por el gas.

5. ¿Cuál es la energía interna por mol de 20 g de O<sub>2</sub> a una temperatura de 10°C? ¿Qué parte de la energía corresponde al movimiento de traslación y cual al de rotación de las moléculas?

6. Un mol de gas ideal a 25°C y 100 atm se expande reversible e isotérmicamente hasta 5 atm. Calcular: a) W en Joule, b) Q en calorías, c) variación de energía interna, d) variación de entalpía.

7. ¿Cuánto calor se necesita para que 10 gr de Argón ( $\mu = 40\text{g}$ ) incrementen su temperatura en 10°C a presión constante?

8. El punto de ebullición del amoníaco NH<sub>3</sub> es de -33°C a 760 mm de Hg, y su calor de vaporización es de 327 cal/g. Suponga que un mol de NH<sub>3</sub> se licua a la presión de 1 atm. Calcule: a) W<sub>rev</sub>, b) Q, c) ΔH, d) ΔE.

---

### Resumen del capítulo

---

*Energía.* Capacidad o habilidad de cual-

quier sistema para ejercer fuerzas sobre otros sistemas o entre sus propios subsistemas.

*Energía interna.* Suma de todos los tipos de energía almacenada en sus átomos y moléculas.

TRANSMISIÓN DE ENERGÍA		
Calor	Conducción	Sólidos
	Convección	Líquidos y gases
	Radiación	Electromagnético
Trabajo	Mecánico	Movimientos, superficies, etc.
	Eléctrico y magnético	Macroscópico o microscópico

Expresión analítica de la 1ra Ley:

$$\delta Q = dE + \delta W$$

Ley de Fourier. Conductividad térmica,

$$\frac{dQ}{dt} = -k \frac{dT}{dx}$$

La energía es función de estado del sistema:

$$E = E(p, V, T, \dots)$$

En un proceso cíclico,

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

Calor a volumen constante

$$Q_V = \Delta E$$

Calor a presión constante

$$Q_p = \Delta H$$

Capacidad calórica

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

Fórmula fundamental de la teoría cinética de los gases

$$p = \frac{2}{3} n_o \langle E_c \rangle$$

Gas ideal monoatómico

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Para cualquier proceso en un gas ideal

$$\Delta \bar{E} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_v dT$$

$$\Delta \bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_p dT$$

Gas ideal

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = R$$

Gas ideal, proceso adiabático.

$$T \bar{V}^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$p \bar{V}^{\gamma} = \text{constante}$$

Entalpía de reacción

$$\Delta H_{T,p} = \sum_{i=1}^{\text{prod}} \alpha_i \bar{H}_i^{\circ} - \sum_{i=1}^{\text{reacc}} \alpha_i \bar{H}_i^{\circ}$$

Calor de formación

$$\bar{H}_i^{\circ} = \Delta H_{\text{formación}}^{\circ}_{298}$$

Ecuación de Kirchhoff

$$\left( \frac{\partial (\Delta H_{T,p})}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

Calor de disolución

$$\Delta \bar{H}_m = \sum_{i=1}^k x_i (\bar{H}_i - \bar{H}_i^{\circ})$$

## **CAPÍTULO 3**

### **Entropía y espontaneidad**

3.1 Procesos espontáneos y no espontáneos

3.2 Máquinas térmicas

3.3 Máquina frigorífica

3.4 2da ley de la Termodinámica

3.5 Ciclo de Carnot

3.6 Teorema de Carnot

3.7 Escala Kelvin de temperaturas

3.8 Desigualdad de Clausius. Entropía

3.9 Principio del crecimiento de la entropía

3.10 Espontaneidad, equilibrio, degradación  
y grado de orden en un sistema

3.11 Entropía de disolución

3.12 Tercera ley de la Termodinámica

3.13  $\Delta S$  en las reacciones químicas

3.14 Ejemplos resueltos

3.15 Problemas propuestos

Nota 1. Ecuación de Planck-Boltzmann

Nota 2. Entropía de mezcla. Cálculo de  $\Omega$ .

Nota 3. Ciclos técnicos

Resumen del capítulo

## CAPÍTULO 3

### Entropía y espontaneidad

#### 3.1 Procesos espontáneos y no espontáneos

Los procesos que pueden ocurrir en un sistema cualquiera se dividen en dos grandes grupos. Los espontáneos, que ocurren de por sí, sin la intervención de agentes externos, y los no espontáneos, que necesitan de la intervención de algún agente externo para acontecer. Ejemplo de proceso espontáneo es la tendencia que tienen dos sistemas en contacto térmico a igualar sus temperaturas mediante el intercambio de calor. También son espontáneas la disolución de

azúcar en agua, la tendencia de los gases a ocupar el mayor volumen posible y la tendencia de líquidos y sólidos a evaporarse a cualquier temperatura.

De igual forma que en cualquier otro proceso, un proceso espontáneo podrá ser considerado reversible o no de acuerdo a las características de su tiempo de relajación y del tiempo de duración del proceso.

La primera ley de la Termodinámica no proporciona ninguna información acerca de la espontaneidad de un proceso determinado ni de su posible sentido de avance en el transcurso del tiempo. La segunda ley, en combinación con la 1ra, sí permite obtener información en este sentido.

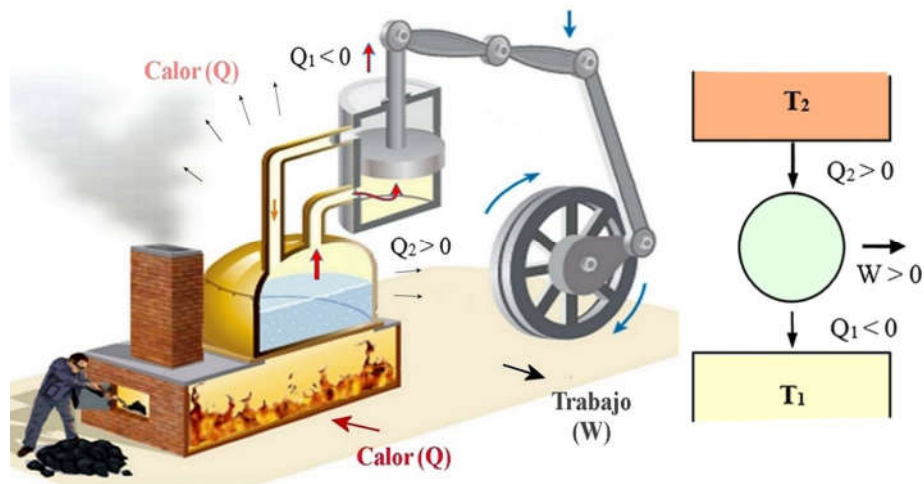


Figura 3.1. Máquina térmica y esquema de su funcionamiento.

#### 3.2 Máquinas térmicas

Una máquina térmica es cualquier sistema capaz de convertir calor en trabajo mediante un *proceso cíclico*, donde el sistema retorna periódicamente a su estado inicial. Se representa mediante el esquema de la figura 3.1, donde tanto el *foco caliente* a la temperatura  $T_2$  como el *foco frío* a la temperatura  $T_1 < T_2$  tienen una capacidad calórica infi-

nita. De esta manera la temperatura de los focos no varía al ceder o ganar cualquier cantidad de calor.

#### Sustancia de trabajo

Es el agente activo que sufre transformaciones termodinámicas (gas, líquido, etc.), capaz de realizar un trabajo sobre otro sistema a costa del calor absorbido. En un motor de combustión interna, por ejemplo,

la sustancia de trabajo es la gasolina, fuel-oil, petróleo u otro combustible vaporizado. En la figura 3.1 la sustancia de trabajo es el agua (máquina de vapor).

En cualquier máquina térmica cuando se recorre un ciclo y se llega al estado inicial,  $\Delta E = 0$ ,

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

$$Q_2 - Q_1 = W. \quad (1)$$

$Q_2$  y  $Q_1$  son los calores intercambiados *durante un ciclo*. Acorde al convenio de signos utilizado para la 1ra ley,  $W > 0$  si el sistema realiza trabajo y, por tanto:

$$Q_2 > Q_1 \text{ siempre.}$$

### Eficiencia

La eficiencia de la máquina térmica se define por la fracción de calor absorbido que se convierte en trabajo:

$$\eta = W/Q_2.$$

Sustituyendo en (1):

$$\eta = 1 - Q_1/Q_2. \quad (2)$$

Como en principio siempre  $Q_2 \geq Q_1$  tendremos  $\eta \leq 1$ . El signo = se obtiene al considerar la posibilidad de que  $Q_1 = 0$  y que todo el calor absorbido se transforme en trabajo.

En consecuencia, la 1ra ley de la termodinámica no es contraria a la posibilidad de construir una máquina térmica que convierta todo el calor el trabajo.

### 3.3 Máquina frigorífica

Una máquina térmica funcionando en sentido inverso se comporta como una máquina frigorífica. Absorbe calor de la fuente a menor  $T_1$  y lo entrega a la fuente a mayor

$T_2$ , a costa de un trabajo externo realizado sobre la máquina (figura 3.1a).

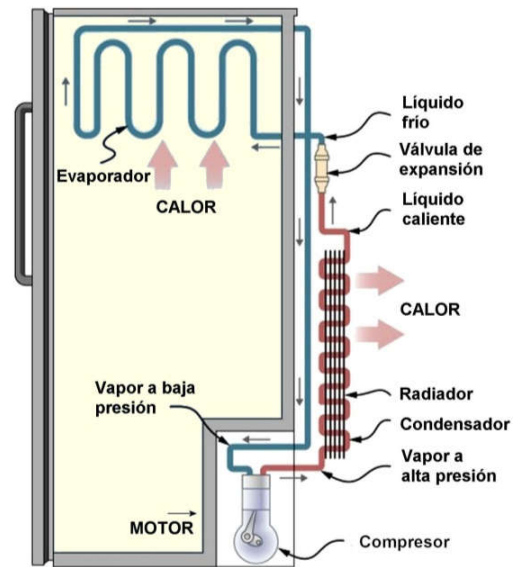


Figura 3.1a. Refrigerador comercial.

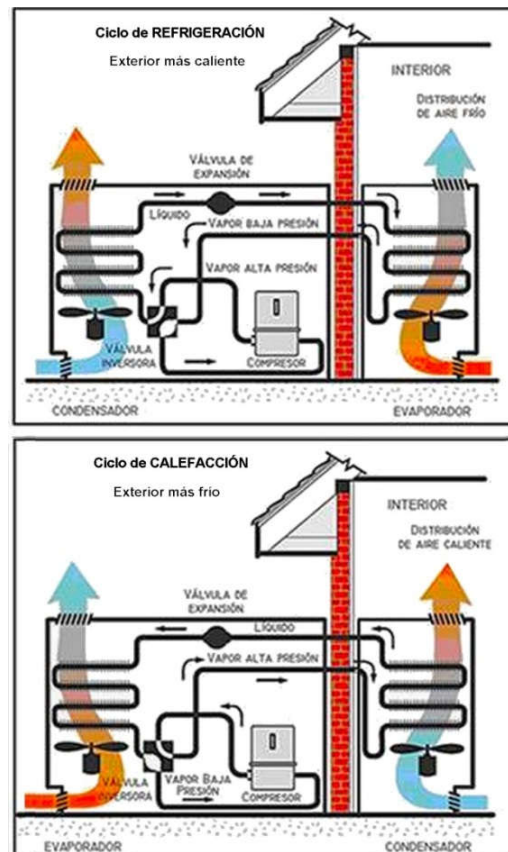


Figura 3.1b. Bomba de calor. Esquemas de su funcionamiento como refrigerador y calefactor.

### Coefficiente de rendimiento

El coeficiente de rendimiento de una máquina frigorífica se define por la relación

$$R = -W/Q_1.$$

En un refrigerador ordinario la sustancia de trabajo es el gas refrigerante. Este gas se expande en el congelador absorbiendo calor y lo expulsa al exterior, en el radiador, al ser comprimido por el sistema pistón-motor. De uso muy común en los climas fríos, la *bomba de calor* toma aire fresco del exterior y entrega aire caliente al interior de la vivienda. Los modelos comerciales más completos también permiten refrigerar (figura 3.1b).

### 3.4 Segunda ley de la Termodinámica

La segunda ley o 2do principio de la Termodinámica es el resultado de la generalización de la evidencia experimental acumulada a lo largo de muchos años en diferentes lugares por diferentes investigadores. Existen varias formas equivalentes de enunciar la segunda ley; una de ellas es la siguiente:

*No es posible construir una máquina térmica que sea capaz de convertir en trabajo todo el calor absorbido.*

En referencia al esquema de la máquina térmica de la sección anterior, significa que  $Q_1 \neq 0$  siempre.

Antes se obtuvo que  $\eta = 1 - Q_1/Q_2 \leq 1$ , donde el signo ( $\leq$ ) solo era válido cuando  $Q_1 = 0$ . Como el 2do principio establece la imposibilidad de que ocurra tal cosa, tendremos que  $\eta < 1$  *siempre*.

Por tanto, otra forma de enunciar la segunda ley es:

*La eficiencia de cualquier máquina térmica siempre es menor que la unidad.*

### Móvil perpetuo de 2da especie.

Una máquina térmica que fuera capaz de convertir todo el calor en trabajo sin ceder parte de ese calor a otro sistema más frío sería un móvil perpetuo de segunda especie.

El término *móvil perpetuo de primera especie* se reserva para aquellas máquinas cuyo principio de funcionamiento infringe la 1ra. Ley. Un ejemplo de móvil de 2da especie sería el de un motor que funcionara a costa de la energía absorbida del medio ambiente (atmósfera, océanos) sin ceder parte del calor absorbido en algún otro lugar.

### 3.5 Ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot es un ciclo ideal reversible; desde el punto de vista práctico es imposible construir una máquina térmica que funcione sobre la base de ese ciclo. Sin embargo, este ciclo resulta ser muy importante desde el punto de vista teórico, ya que no se puede construir una máquina térmica que tenga una eficiencia superior a la de Carnot. Además, a partir de este ciclo se demuestra la existencia de la entropía, que junto con la energía crea la base para extender los conceptos termodinámicos a multitud de aplicaciones.

El ciclo es *reversible*, y utiliza como sustancia de trabajo un *gas ideal*. Está formado por dos procesos adiabáticos y dos isotérmicos. El trabajo realizado durante un ciclo será igual al área encerrada por las curvas en el plano PV.

Para calcular la eficiencia del ciclo de Carnot solo es necesario conocer el calor ab-

sorbido y cedido durante un ciclo y sustituir en la ec.2 del epígrafe 3.2:

$$\eta = 1 - Q_1/Q_2.$$

En la figura 3.2, las curvas AD y BC a son adiabáticas y  $Q_{AD} = Q_{BC} = 0$ . Las curvas AB y CD son isotermas. Como la sustancia de trabajo es un gas ideal y  $\Delta E = 0$  en los procesos isotérmicos, según la 1ra ley:

$$Q_2 = Q_{AB} = W_{AB},$$

$$Q_1 = Q_{CD} = W_{CD}.$$

$$Q_2 = W_{AB} = \int_A^B p dV = RT_2 \int_{V_A}^{V_B} dV/V$$

$$Q_2 = RT_2 \ln(V_B/V_A).$$

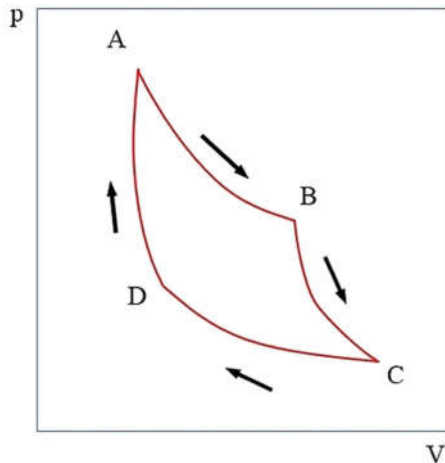


Figura 3.2. Ciclo de Carnot

Como  $V_B > V_A$ , entonces  $Q_2 > 0$ .

Analizando el otro proceso isotérmico se obtiene, en forma análoga,

$$Q_1 = RT_1 \ln(V_D/V_C),$$

en este caso  $V_D < V_C$  y  $Q_1 < 0$ .

En la ecuación (3.2.1) el signo negativo de  $Q_1$  ya había sido considerado y solo se tomó en cuenta su valor modular. Para evitar considerar dos veces el signo (-) es necesario multiplicar por (-1) el valor de  $Q_1$  en la

expresión anterior. Para ello invertimos el cociente  $V_D/V_C$ , y sustituyendo en (3.2.1),

$$\eta = 1 - T_1 \ln(V_C/V_D)/T_2 \ln(V_B/V_A). \quad (1)$$

Para los estados B y C por una parte, y A y D por la otra, se cumple la ecuación de la adiabática:

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

Dividiendo miembro a miembro ambas ecuaciones y aplicando logaritmos, se obtiene

$$\ln(V_B/V_A) = \ln(V_C/V_D).$$

Al sustituir en (3.2.2) se llega a la eficiencia de la máquina térmica de Carnot:

$$\eta = 1 - T_1/T_2. \quad (2)$$

Note que en esta expresión las temperaturas vienen expresadas en Kelvin, derivadas a partir de la ecuación de estado del gas ideal.

### 3.6 Teorema de Carnot

*Teorema:* Con independencia del ciclo utilizado y de la sustancia de trabajo empleada, todas las máquinas térmicas reversibles que trabajen entre dos temperaturas dadas tienen la misma eficiencia.

*Corolario:* Ninguna máquina térmica irreversible puede tener una eficiencia mayor que otra reversible trabajando entre las mismas temperaturas.

En notación simbólica, significa que para cualquier máquina térmica, (y no solo para la máquina de Carnot), se cumple la relación

$$\eta \leq 1 - T_1/T_2.$$

El teorema se demuestra por reducción al

absurdo.

### Demostración

Considere dos máquinas térmicas reversibles (I y II) tales que  $\eta_I > \eta_{II}$ , y suponga la misma cantidad  $Q_2$  de calor absorbida en cada ciclo (figura 3.3). (Si  $Q_2^I \neq Q_2^{II}$ , siempre es posible considerar cada ciclo como compuesto por varios ciclos, de forma tal que el calor total absorbido sea el mismo en cada caso).

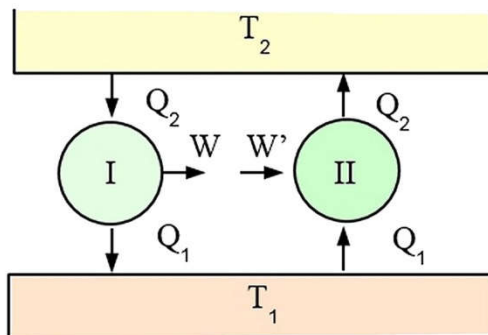


Figura 3.3. Teorema de Carnot

Luego, en estas condiciones:  $W_I > W_{II}$ .

Como  $W = Q_2 - Q_1$ ,

$$\text{Máquina I} \quad Q_2 = Q_1 + W_I$$

$$\text{Máquina II} \quad -Q_2 = -Q_1' - W'$$

Sumando ambas expresiones para obtener la variación neta se llega a:

$$\Delta Q_1 = \Delta W > 0.$$

Es decir, la máquina combinada sería capaz de convertir todo el calor  $Q_1'$  en trabajo sin entregar calor a otro foco a menor  $T$ , en contra de lo que plantea la segunda ley. Luego,  $\eta_I$  no puede ser mayor que  $\eta_{II}$ :

$$\eta_I \leq \eta_{II}.$$

Si las máquinas se invierten se llega a una conclusión similar:

$$\eta_I \geq \eta_{II}.$$

No queda entonces más remedio que las eficiencias sean iguales:

$$\eta_I = \eta_{II} = \eta_{\text{Carnot}}.$$

En consecuencia, *para cualquier máquina térmica reversible*, con independencia del ciclo y de la sustancia de trabajo.

$$\eta = 1 - T_1/T_2. \quad (1)$$

Si en el teorema de Carnot se asume la máquina I como irreversible se llega a la conclusión de que

$$\eta_{\text{irrev}} \leq \eta_{\text{rev}}$$

$$(1 - Q_1/Q_2)_{\text{irrev}} \leq (1 - Q_1/Q_2)_{\text{rev}}. \quad (2)$$

Pero como la máquina I no es reversible, no se puede invertir su funcionamiento y hacer un análisis similar al del caso reversible. De aquí se concluye que:

*Ninguna máquina térmica irreversible puede tener una eficiencia mayor que otra reversible trabajando entre las mismas temperaturas.*

En la sección 2.6 se demostró que el calor reversible absorbido en un gas ideal durante la expansión isotérmica  $Q_{2(\text{rev})}$  es máximo (figura 3.4), mientras que el calor reversible  $Q_{1(\text{rev})}$  cedido durante la compresión isotérmica es mínimo, ya que a  $T$  constante  $Q = W_{\text{rev}} = \int p dV$ .

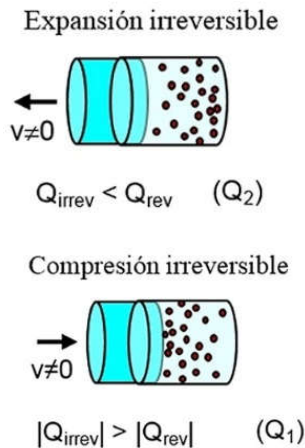
Aplicando este criterio al cociente  $Q_1/Q_2$  en el ciclo de Carnot, cuya sustancia de trabajo es un gas ideal, se ve con claridad que

$$(Q_1/Q_2)_{\text{irrev}} > (Q_1/Q_2)_{\text{rev}}$$

y comparando con la ecuación (2),

$$\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{rev}}.$$

Por tanto, la eficiencia del ciclo irreversible de Carnot es menor que la del correspondiente ciclo llevado a cabo de manera reversible.



**Figura 3.4.** Comparación del calor reversible y el irreversible en un gas ideal a  $T$  constante. La distribución de moléculas gaseosas no es homogénea, lo que afecta al trabajo realizado.

El teorema se demuestra para el ciclo idealizado de Carnot. Más adelante se demostrará que en cualquier otro ciclo la eficiencia siempre resulta ser menor que la correspondiente al mencionado ciclo, y que la relación  $\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{rev}}$  se cumple en realidad para cualquier máquina térmica.

Resulta conveniente utilizar (1) y (2) para expresar el resultado anterior de la manera siguiente;

$$1 - Q_1/Q_2 \leq 1 - T_1/T_2, \quad (3)$$

donde el signo  $<$  es válido para los procesos irreversibles y el signo  $=$  solo para los procesos reversibles. Esta expresión se utilizará más adelante (ver Nota 3, Ciclos técnicos).

### Escala Kelvin de temperaturas

En 1868 William Thomson (Lord Kelvin) propuso utilizar la máquina térmica reversi-

ble para definir una escala "absoluta" de temperaturas; (absoluta en el sentido que la misma fuera independiente de la sustancia termométrica utilizada). Como para la máquina reversible se cumple que  $T_1/T_2 = Q_1/Q_2$ , en principio se podría construir tal escala midiendo  $Q_1$  y  $Q_2$  por métodos calorimétricos. Sin embargo, el método nunca se pudo llevar a cabo de forma satisfactoria. De todas formas, el concepto presenta interés desde el punto de vista teórico, porque permite justificar la existencia de la temperatura como un parámetro independiente de la sustancia termométrica o método utilizado para medir  $T$ .

La temperatura así definida coincide con la del termómetro de gas ideal cuando se toman los valores de  $273$  y  $373^\circ$  como las temperaturas de fusión y ebullición del agua y se hacen los cálculos sobre la base del ciclo de Carnot.

### Cero absoluto

Es posible demostrar que el *coeficiente de rendimiento* de un refrigerador cumple la relación

$$-W/Q_1 \geq (T_2 - T_1)/T_1,$$

donde  $W$  es el trabajo necesario por ciclo para absorber la cantidad de calor  $Q_1$  del foco frío a la temperatura  $T_1$ . Escribiendo la expresión anterior como

$$-W \geq (T_2 - T_1)Q_1/T_1,$$

se ve de inmediato que, aunque la diferencia  $T_2 - T_1$  sea pequeña, cuando  $T_1 \rightarrow 0$ ,  $W \rightarrow \infty$ . Así, el trabajo necesario para extraer calor del foco frío tiende a infinito a medida que la temperatura del foco frío tiende a cero (y se hace infinito en  $T_1 = 0$ ), por lo que se concluye que *el cero absoluto es*

*inalcanzable*. Este resultado coincide por completo con la evidencia experimental.

Para alcanzar temperaturas muy frías, o criogénicas, se necesitan procedimientos especiales. El helio líquido, que tiene un punto de ebullición normal de 4.2 K (-268.9 °C), puede obtenerse mediante criostatos, unos recipientes aislados en extremo. Si este helio se evapora a presión reducida, se pueden alcanzar temperaturas de hasta 0.7 K. Para alcanzar temperaturas más bajas es necesario recurrir a la magnetización y desmagnetización sucesiva de sustancias paramagnéticas, como el alumbre de cromo. Con este procedimiento se han alcanzado temperaturas de 0.002 K. La desmagnetización de núcleos atómicos ha permitido obtener temperaturas de 0.00001 K.

### 3.8 Desigualdad de Clausius. Entropía

Según la ecuación (3) de la sección anterior,

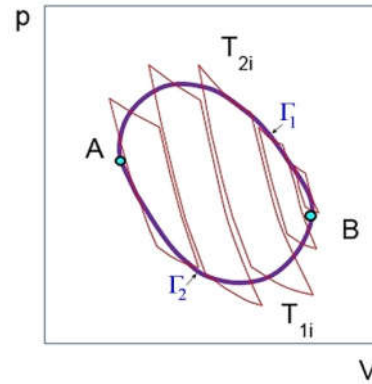
$$1 - Q_1/Q_2 \leq 1 - T_1/T_2.$$

Aquí el signo = solo es válido para el proceso idealizado reversible.

Considerando el signo (-) asociado a  $Q_1$  en forma implícita (es decir, en adelante  $Q_1$  será intrínsecamente negativo) y agrupando términos, se llega a la *desigualdad de Clausius*, donde el cociente  $Q_i/T_i$  se denomina *calor reducido*.

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0.$$

En la figura 3.5 se representa un proceso cíclico reversible en un sistema arbitrario, con una sustancia de trabajo también arbitraria, aproximado por un conjunto de  $N$  ciclos reversibles de Carnot, tan estrechos como se quiera.



**Figura 3.5.** Ciclo reversible arbitrario en el plano pV.

Como el proceso es *reversible*,  $T_1$  y  $T_2$  se pueden considerar como las correspondientes temperaturas *del sistema* en equilibrio con la de los correspondientes focos térmicos, iguales en todo momento.

Solo habrá intercambios de calor en las isothermas, y para cada uno de los pequeños ciclos de Carnot se cumplirá

$$\Delta Q_{1i}/T_{1i} + \Delta Q_{2i}/T_{2i} = 0.$$

Sumando para todos los ciclos, considerando calores infinitesimales,

$$\sum_{i=1}^N \delta Q_i/T_i = 0.$$

Si el ciclo considerado tuviera segmentos irreversibles, en vez del signo = habría que mantener el signo < en la expresión anterior. Además, en ese caso las correspondientes  $T_i$  serían las temperaturas de los focos frío y caliente y no las del sistema.

Al aumentar hasta el infinito el número de ciclos ( $N \rightarrow \infty$ ) la sumatoria se convierte en una integral

$$\oint_{\text{rev}} \delta Q/T = 0.$$

Que la integral de  $\delta Q/T$  sea nula en cualquier proceso cíclico *reversible* significa que la integral es independiente del proceso de evolución del estado A hasta el B o viceversa. Designando por  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  dos posibles procesos desde A hasta B sobre la curva en el plano pV, la integral anterior significa que en el contorno cerrado A→B por  $\Gamma_1$ , B→A por  $\Gamma_2$ :

$$\int_{A \Gamma_1}^B \delta Q/T + \int_{B \Gamma_2}^A \delta Q/T = 0.$$

Invirtiéndolo por vía matemática el sentido de integración de la segunda integral y ordenando los términos, se obtiene la siguiente expresión referida a la figura 3.5:

$$\int_{A \Gamma_1}^B \delta Q/T = \int_{A \Gamma_2}^B \delta Q/T.$$

Lo anterior indica que la integral no depende de la trayectoria escogida, sino solo de los estados inicial y final, en forma similar a como ocurre con la energía interna. Por consiguiente, es posible considerar una cierta función integrando  $S(P)$ , que solo depende del estado particular considerado, representado por el punto P en el plano el plano pV, y no de como se llega a ese estado. Es decir,

$$\int_A^B \delta Q/T = S(B) - S(A).$$

*Esta función se denomina entropía y queda definida de manera formal por la expresión anterior.*

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \text{ reversible}$$

La entropía así definida es una *función de*

*estado* del sistema, pues la integral es independiente de la trayectoria y solo depende de los estados inicial y final, *con independencia de si el proceso entre ambos estados es reversible o irreversible.*

Esto último es muy importante, pues permite calcular  $\Delta S$  tanto en procesos reversibles como irreversibles; en un proceso irreversible, basta escoger para el cálculo cualquier otro proceso reversible *que evolucione entre los mismos estados inicial y final.*

Note que la entropía está indefinida en una constante, pues para conocer el valor de  $S(B)$  hay que conocer  $S(A)$ , o viceversa. Esta indefinición se eliminará más adelante, al considerar la Tercera Ley de la Termodinámica.

### Ejemplo 1. $\Delta S$ en un cambio de estado de agregación

Durante un cambio de estado de agregación la temperatura de la sustancia en cuestión se mantiene constante (fusión, vaporización, sublimación, etc.) El calor absorbido se utiliza en romper enlaces y no en aumentar la temperatura del sistema (figuras 3.6 y 3.7). En el proceso inverso (solidificación, condensación) el sistema cede calor a temperatura constante.

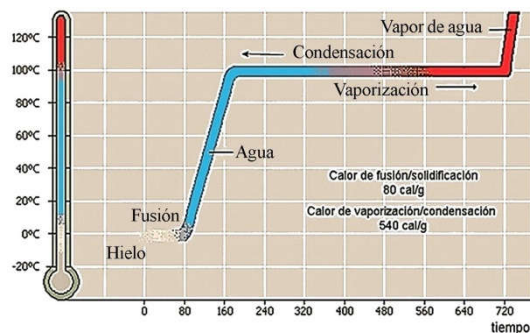


Figura 3.6. Cambios de estado del agua

Estos procesos son irreversibles, ya que no ocurren a la vez en todo el seno de la sustancia (el sólido no funde todo de una vez, sino por partes; la sublimación ocurre solo en la superficie, etc.). Sin embargo, imaginando cualquier trayectoria reversible que tenga lugar a temperatura constante, entonces

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}$$

reversible

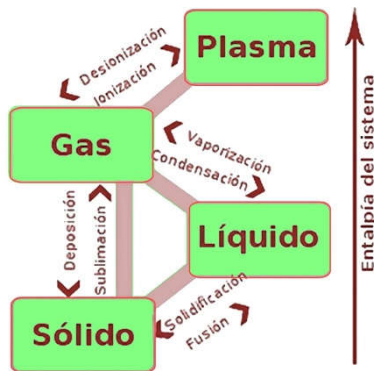


Figura 3.7. Nomenclatura de los cambios de estado.

Si además el cambio de estado ocurre a presión constante (por ejemplo, expuesto a la atmósfera),  $Q_p = \Delta H$  y

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}.$$

Esta expresión es aplicable a cualquier cambio de estado a presión constante.

### Ejemplo 2. Expansión libre de un gas ideal

Considere un gas ideal encerrado en un recipiente de volumen inicial  $V_A$ , que se expande a ocupar un volumen  $V'$  que se encontraba vacío al inicio, de manera que el volumen final es  $V_B$  (figura 3.8). El proceso tiene lugar a una temperatura  $T$  constante y  $\delta W = 0$ ,  $dE = 0$  y  $\delta Q = 0$ .

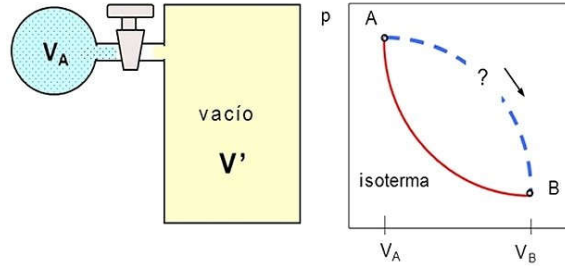


Figura 3.8. Cálculo de la variación de entropía de un gas durante una expansión libre.

Es un proceso irreversible típico, pues durante la expansión el sistema se encuentra en todo momento muy separado del equilibrio. Para calcular  $\Delta S$  es necesario buscar un proceso reversible que lleve el sistema del mismo estado inicial al final.

Como durante la expansión libre  $T$  no varía, escojamos un proceso isotérmico reversible desde  $A$  hasta  $B$ . Entonces, según la 1ra ley  $\delta Q = pdV$  ( $dE = 0$ ) y,

$$\Delta S = \int_A^B \frac{pdV}{T} = nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Como  $V_B > V_A$ ,  $\Delta S > 0$ : la entropía del sistema aumenta durante la expansión libre.

### 3.9 Principio del crecimiento de la entropía

En la sección anterior se demostró que, para cualquier proceso, reversible o irreversible,

$$\sum_{i=1}^N \delta Q_i / T_i \leq 0.$$

El signo ( $=$ ) sólo es válido para los procesos reversibles.

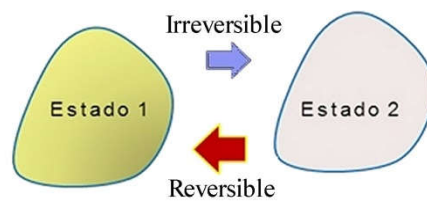


Figura 3.9. Sistema aislado y retorno reversible.

En la figura 3.9 un sistema *aislado* evoluciona de manera *irreversible* del estado 1 al 2. Con posterioridad el sistema se hace regresar al estado inicial siguiendo cualquier otro proceso *reversible*, intercambiando calor con el medio ambiente de forma tal que sea posible calcular la suma de los calores reducidos. Para el proceso total,

$$\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{irev}}} \delta Q_i / T_i + \sum_{\substack{2 \rightarrow 1 \\ \text{rev}}} \delta Q_i / T_i \leq 0.$$

El 1er término se anula por ser  $\Delta Q_i = 0$  para todo  $i$ , pues el sistema aislado no intercambia calor. El 2do término, llevado al límite para  $\delta Q_i \rightarrow 0$ , es la variación de entropía  $\Delta S_{21} = S_1 - S_2$ :

$$\int_2^1 \delta Q / T = \Delta S_{21} \leq 0.$$

Considerando que  $\Delta S_{21} = -\Delta S_{12}$  por ser función de estado y sustituyendo arriba se obtiene,  $\Delta S_{12} \geq 0$ ;

$$S_2 \geq S_1.$$

Este resultado se conoce como el *principio del crecimiento de la entropía*.

Como se vio antes, el signo = en las expresiones anteriores es válido solo para los procesos idealizados reversibles.

Por consiguiente, *en los procesos reales la entropía de los sistemas aislados siempre aumenta*.

### Carácter extensivo de la entropía.

Considere un sistema cualquiera dividido en dos partes capaces de interactuar (figura 3.10).

La capacidad calórica del sistema es una magnitud extensiva. Para una  $T$  dada,

$$C(T) = C_A(T) + C_{A'}(T).$$

Como  $C(T) = \delta Q/dT$ ,

$$\Delta S = \int \frac{C_A(T)dT}{T} + \int \frac{C_{A'}(T)dT}{T} = 0.$$

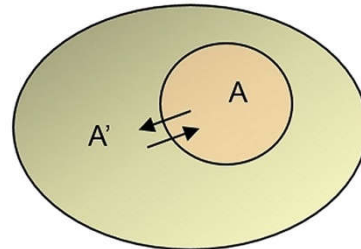


Figura 3.10. Sistema y sus alrededores.

Tomando  $A$  como un sistema cualquiera y  $A'$  como su medio ambiente:  $\Delta S_A + \Delta S_{A'} \geq 0$ . Es posible identificar al sistema  $A$  con cualquier sistema arbitrario y al sistema  $A'$  con el medio ambiente o alrededores de  $A$ . Luego, el principio de crecimiento de la entropía también puede enunciarse de la siguiente forma:

*Durante cualquier proceso, la variación de entropía de cualquier sistema más la de sus alrededores siempre aumenta o se mantiene constante.*

Note que eso no impide la existencia de procesos con  $\Delta S_A < 0$ . En un proceso particular en un sistema *no aislado* puede ocurrir una variación negativa de entropía; pero en ese caso la variación de entropía del medio ambiente será tal que la suma de ambas variaciones será siempre positiva.

### 3.10 Espontaneidad, equilibrio, degradación y grado de orden en un sistema

#### Entropía y espontaneidad

Los criterios termodinámicos dan información acerca de la posibilidad de ocurrencia

de determinado proceso, pero no garantizan que estos ocurran en realidad. Puede suceder que  $\Delta S + \Delta S' > 0$  para un cierto proceso, pero:

1. Si la cinética del proceso es muy lenta, puede que no ocurra en la práctica.

*Ejemplo:* la reacción  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$  no ocurre a temperatura ambiente, a pesar de ser  $\Delta S + \Delta S' > 0$ . Hay que elevar la temperatura para que tenga lugar.

2. Pueden existir estados intermedios con mínimos relativos de la entropía que impidan el inicio del proceso. Se necesita un 'impulso' inicial para que ocurra.

No obstante, el criterio del crecimiento de la entropía es de gran importancia, pues permite identificar los procesos que violan la termodinámica y no pueden ocurrir, lo que ahorra tiempo y esfuerzos de todo tipo. Si  $\Delta S + \Delta S' < 0$ , el proceso no puede ocurrir en forma espontánea hasta alcanzar el estado final.

### Entropía y equilibrio

El hecho de que en un sistema aislado la variación de entropía siempre sea positiva conduce de manera directa al criterio de equilibrio. En el equilibrio, la entropía del sistema + sus alrededores debe tomar su valor máximo:

$$\text{Equilibrio} \leftrightarrow S_{\text{máxima}}$$

De no ser así, existirían estados hacia los cuales el sistema aislado podría evolucionar de manera espontánea para los cuales  $\Delta S \geq 0$  y el sistema no estaría en equilibrio. En la práctica este criterio es poco útil, ya que la mayoría de los sistemas de interés en Termodinámica no se pueden considerar aislados. Sin embargo, existen criterios de es-

pontaneidad y equilibrio para sistemas no aislados, basados en el crecimiento de la entropía, que se estudian en lo que sigue.

### Entropía y degradación de la energía

Como el calor fluye de forma espontánea de los sistemas de mayor T a los de menor T, el flujo de calor se puede utilizar para intercalar una máquina térmica y realizar un trabajo útil (figura 3.11).

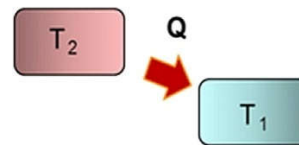


Figura 3.11. Transmisión espontánea del calor

Pero esto conlleva un aumento de la entropía del sistema más sus alrededores. Una vez que la energía ha pasado del sistema 2 al 1, no se puede volver a utilizar de nuevo en forma de trabajo en la misma máquina, porque el sistema se ha acercado más al equilibrio. Habría que emplear más energía para restaurarlo al estado inicial, con el consiguiente aumento de entropía.

Resumiendo: al transmitirse desde el foco a la temperatura  $T_2$  al foco a la temperatura  $T_1$ , la energía pierde parte de su capacidad para ser utilizada en forma de trabajo: la energía se degrada.

*No se pierde energía, pero no puede ser reutilizada para el mismo proceso.*

Una vez que la energía se disipa en un medio de gran capacidad calorífica (la atmósfera, el mar, etc.) no se puede volver a utilizar para realizar trabajo.

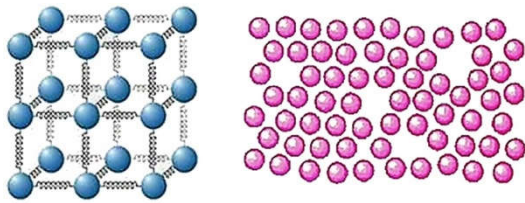
### Entropía y "grado de orden"

Desde el punto de vista microscópico la

entropía se interpreta como una medida del grado de "orden" de un sistema. Un ejemplo es el de la fusión de un sólido. La variación de entropía en el proceso es:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} > 0.$$

Los átomos o moléculas, ordenados en lugares determinados de la red cristalina del sólido, se "desordenan" durante el proceso (figura 3.12).



**Figura 3.12.** Representación microscópica de un sólido (izq.) y un líquido.

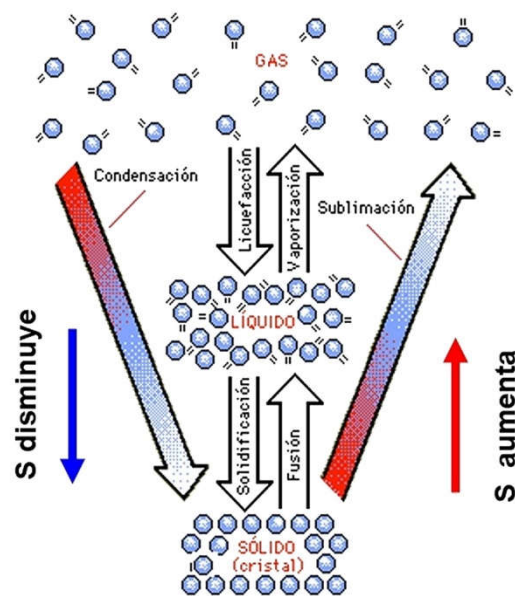
Al pasar a la fase líquida aumenta el número de posibilidades de distribución de los átomos y moléculas y aumenta el número de estados microscópicos accesibles al sistema. Durante la vaporización el grado de desorden aumenta aún más, con el correspondiente aumento adicional de la entropía (figura 3.13).

Otro ejemplo de entropía y desorden es el de la expansión libre de un gas ideal. Se vio antes que en este proceso

$$\Delta S = nR \ln(V/V_0) > 0.$$

El gas que se encontraba "ordenado" en un volumen  $V_0$ , con menos posibilidades de movimiento para cada molécula y menos estados microscópicos accesibles, pasa a ocupar un volumen mayor con acceso a más estados microscópicos. Así, un aumento de la entropía lleva aparejado el aumento del número de posibles estados microscópicos

accesibles al sistema.



**Figura 3.13.** El aumento de entropía trae aparejado un aumento del "desorden" en el sistema.

### Ecuación de Planck-Boltzmann

A partir de consideraciones estadísticas se llega a la conclusión de que la entropía puede expresarse como

$$S = k \ln(\Omega)$$

(ecuación de Planck-Boltzmann). El parámetro  $\Omega$  es el número de estados microscópicos accesibles al sistema para un estado macroscópico dado.

No existe una demostración rigurosa de la ecuación de Planck-Boltzmann. Se considera más bien un postulado razonable que relaciona al micromundo con el macromundo, ya que la entropía es una magnitud macroscópica y  $\Omega$  queda determinado por variables que describen el micromundo. Su validez se comprueba a partir de los resultados que se obtienen con su aplicación (ver nota 1 al final del capítulo).

En resumen, las expresiones

$$\Delta S = \int \delta Q/T \text{ y } \Delta S = k \Delta \ln(\Omega)$$

deben proporcionar igual resultado, *siempre y cuando se interprete de forma correcta el significado de  $\Omega$* .

La determinación de  $\Omega$  es uno de los objetivos principales de la física estadística.

### 3.11 Entropía de disolución

#### a) En gases ideales

Considere dos gases ideales A y B que se encuentran a la misma presión y temperatura en dos balones de volumen  $V_A$  y  $V_B$  unidos por un tubo con una llave de conexión como muestra la figura 3.14.

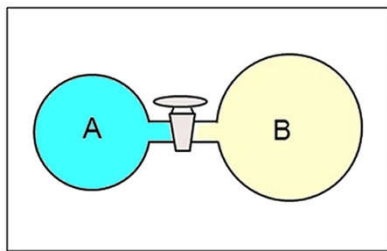


Figura 3.14.  $p_A = p_B$ ;  $T_A = T_B$ .

Al abrir la llave los gases se mezclan de forma espontánea, y para un intervalo de tiempo lo suficiente grande se obtiene una disolución homogénea. Cada gas se comporta como si el otro no estuviera presente (gas ideal).

En la sección 3.8 se vio que, para la expansión libre de un gas ideal,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V}{V_0}.$$

Como la entropía es extensiva, para la mezcla queda:

$$\Delta S_m = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B},$$

donde  $n_A$  y  $n_B$  representan el número de moles respectivos de A y B.

Después de abrir la llave, como la presión y la temperatura no varían,

$$\frac{V_A + V_B}{V_A} = \frac{(n_A + n_B)RT/p}{(n_A)RT/p} = \frac{1}{x_A}$$

$$\frac{V_A + V_B}{V_B} = \frac{(n_A + n_B)RT/p}{(n_B)RT/p} = \frac{1}{x_B}$$

Tomando en cuenta que  $\ln(1/x) = -\ln(x)$  y dividiendo  $\Delta S$  por  $n_A + n_B$ , se llega a la expresión de la entropía molar de disolución (denominada muchas veces *entropía de mezcla* en la literatura):

$$\Delta \bar{S}_m = -R \{x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)\}. \quad (1)$$

Como  $x_A$  y  $x_B$  son menores que la unidad, el logaritmo es (-) y  $\Delta \bar{S}_m > 0$ .

El proceso de disolución lleva aparejado un aumento del "desorden" y, en este caso, también aumenta el # de estados microscópicos accesibles, al aumentar el volumen macroscópico accesible a cada gas.

*Paradoja de Gibbs.* La paradoja surge al tratar de extrapolar la ecuación anterior para el mismo gas en ambos recipientes. Para simplificar, considere  $V_A = V_B$  y  $n_A = n_B$ . En ese caso  $x_A = x_B = 1/2$  y

$$\Delta \bar{S}_m = R \ln 2.$$

Entonces, con solo abrir y cerrar la llave (eliminar la ligadura) se estaría incrementando la entropía del sistema, sin necesidad de que el gas realice algún proceso termodinámico.

*La paradoja se resuelve cuando se acepta que no tiene sentido extrapolar la ecuación obtenida para gases diferentes y distingui-*

bles a la disolución de un gas en sí mismo (partículas indistinguibles), ya que en realidad no hay disolución alguna.

Al analizar qué sucede a partir de la expresión  $S = k \ln(\Omega)$ , se ve que si aumenta el volumen el número de estados microscópicos accesibles a cada partícula se duplica, pero también se duplica el número de partículas a ocupar esos estados y la entropía total no se altera.

En resumen, la paradoja de Gibbs simplemente refleja el hecho de que no es posible extrapolar la expresión de la entropía de mezcla a la disolución de un gas en sí mismo, lo cual está acorde con la realidad de que en ese caso no hay disolución alguna.

### b) En líquidos y sólidos

Para analizar la entropía de disolución en líquidos y sólidos, se asume el modelo similar al de la entalpía de mezcla ya analizada en el capítulo 2.

Considerando  $N_A$  partículas de A y  $N_B$  de B, con un total  $N = N_A + N_B$ , donde en el estado inicial las partículas están puras:

$$\Delta S_m = S_{AB} - (S_A + S_B).$$

En los sólidos se consideran cristales perfectos, sin vacancias, dislocaciones u otros defectos (figura 3.15). No se toman en cuenta las vibraciones de la red, que también contribuyen a la entropía. De esta manera es posible considerar al inicio un solo estado microscópico accesible al sistema, con todos los átomos ocupando posiciones definidas en la red cristalina, donde la permutación de dos átomos indistinguibles no se considera un nuevo estado microscópico.

Entonces,  $\Omega(A) = \Omega(B) = 1$ . Por tanto  $S_A =$

$$S_B = k \ln(1) = 0, \text{ y}$$

$$\Delta S_m = k \ln \Omega_{AB}.$$

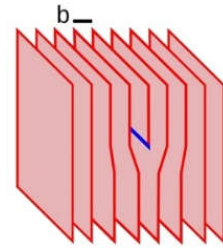


Figura 3.15. Dislocación

Al evaluar  $\Omega_{AB}$  se llega a una expresión idéntica a la vista antes para el gas ideal (ver Nota 2 al final del capítulo):

$$\Delta \bar{S}_m = -R \{x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)\}.$$

Si hay  $k$  especies diferentes en la disolución, entonces

$$\Delta \bar{S}_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln(x_i).$$

### 3.12 Tercera ley de la Termodinámica

De manera similar a como ocurre con las restantes leyes, la tercera ley de la Termodinámica no es más que la generalización de la evidencia experimental acumulada. Tiene la particularidad de que ha sido enunciada (y criticada por una razón u otra) de diversas formas. En este curso se ha adoptado el enunciado siguiente:

*Cuando la temperatura absoluta tiende a cero, la entropía de cualquier sistema tiende a cero, y se hace igual a cero en el caso de las sustancias cristalinas perfectas.*

Por sustancia cristalina perfecta se entiende una idealización que representa un sólido constituido por un solo tipo de átomos o moléculas sin impurezas ni defectos cristalinos como dislocaciones, vacancias, etc.

(ver figura 3.15)

### Aplicación de la tercera ley

Considere la variación de entropía para una sustancia pura en un proceso cualquiera;

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}_{rev}$$

Si el proceso es a presión constante,  $\delta Q = dH = C_p dT$ ,

$$\Delta S(T) = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

Pero según la 3ra ley, para una sustancia pura  $S(0) = 0$ .

Tomando valores molares:

$$\bar{S}^\circ(T) = \int_0^T \frac{\bar{c}_p dT}{T},$$

donde el supraíndice  $^\circ$  indica la sustancia pura a 1 atm de presión.

Esta integral permite calcular la entropía de cualquier sustancia pura a la temperatura  $T$  a partir de los valores experimentales de  $\bar{c}_p$  para cada temperatura.

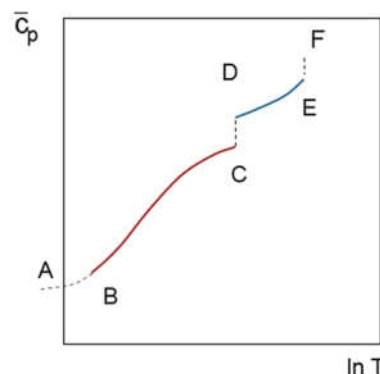
La ecuación anterior se puede escribir como:

$$\bar{S}^\circ(T) = \int_0^T \bar{c}_p d(\ln T),$$

y el valor buscado será igual al área bajo la curva en el gráfico de  $\bar{c}_p$  vs.  $\ln(T)$ .

En la figura 3.16 se muestra la forma de llevar a cabo este cálculo. El tramo AB de la curva se obtiene a partir de consideracio-

nes teóricas (Debye, etc.). Tramo BC: calentamiento del sólido hasta la temperatura de fusión; tramo CD:  $\Delta S(\text{fusión}) = \Delta H_f/T_f$ ; tramo DE: calentamiento del líquido; tramo EF: vaporización, etc.



**Figura 3.16.** Curva experimental del calor molar a presión constante en función del logaritmo de  $T$ .

$$\begin{aligned} \bar{S}^\circ(T) = & \int_0^{T_f} \bar{c}_p d(\ln T) + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \bar{c}_p d(\ln T) \\ & \text{sólido} \qquad \qquad \qquad \text{líquido} \\ & + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T \bar{c}_p d(\ln T) \\ & \qquad \qquad \qquad \text{vapor} \end{aligned}$$

TABLA 1 ENTROPÍAS ABSOLUTAS DE ALGUNAS SUSTANCIAS SÓLIDAS, LÍQUIDAS Y GASEOSAS A 25°C (CAL/K·MOL)			
S (rómico)	7.62	Etanol (l)	38.4
N <sub>2</sub> (g)	45.767	Metanol (l)	30.3
CO <sub>2</sub> (g)	51.061	Benceno (l)	41.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	21.5	Ácido oxálico (s)	28.7

Muchos valores de las entropías absolutas aparecen en las tablas de datos químico-físicos (ver tabla 1). Mediante este procedimiento es posible aplicar criterios termodinámicos de espontaneidad a las reacciones químicas, aunque no en forma directa.

### 3.13 $\Delta S$ en las reacciones químicas

Cualquier reacción química se puede representar como

$$\sum_{i=1}^r \alpha_i A_i = \sum_{i=1}^p \alpha_i A_i$$

Se considera que la cantidad de moles presentes coincide con los coeficientes estequiométricos y la reacción avanza hasta completarse en su totalidad. La variación de entropía se puede calcular entonces como:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{prod}} - S^\circ_{\text{reac}}$$

Como la entropía es una magnitud extensiva,

$$S^\circ_{\text{prod}} = \sum \alpha_i S^\circ_i (\text{prod})$$

$$S^\circ_{\text{reac}} = \sum \alpha_i S^\circ_i (\text{reac})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{prod}} \alpha_i \bar{S}_i^\circ - \sum_{\text{reac}} \alpha_i \bar{S}_i^\circ$$

Conociendo el valor de las entropías absolutas es posible calcular la variación de entropía asociada a cualquier reacción cuando avanza hasta completarse en su totalidad.

Note que  $\Delta S^\circ$  NO proporciona el criterio de espontaneidad de una reacción química. En una reacción siempre se cede o se gana calor, y no es posible considerar al sistema como aislado. Para determinar la posible espontaneidad de la reacción habría que conocer el  $\Delta S$  para el sistema más sus alrededores.

Un criterio de espontaneidad a una  $T$  y  $p$  determinadas se puede establecer con el auxilio de la energía libre de Gibbs, tal como se analiza en el cap. 4.

---

### 3.14 Ejemplos resueltos

#### Ejemplo 1

Calcular  $\Delta S$  cuando 350 g de agua ( $c = 1$  cal/g. $^\circ\text{C}$ ) a  $5^\circ\text{C}$  se añaden a 500 g de agua a  $70^\circ\text{C}$ .

Resolución:

Para encontrar la temperatura final de equilibrio  $T$ :

$$Q_{\text{ganado}} = Q_{\text{cedido}}$$

$$m_1 c_1 \Delta T_1 = m_2 c_2 \Delta T_2$$

$$T(m_1 + m_2) = m_1 T_{o1} + m_2 T_{o2}$$

$$T = (m_1 T_{o1} + m_2 T_{o2}) / (m_1 + m_2)$$

$$T = (350 \times 5 + 500 \times 70) / 850 = 43.2^\circ\text{C}$$

$$T = 316.2 \text{ K}$$

Como  $S$  es una magnitud extensiva,  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ , e integrando desde  $T_{o1}$  hasta  $T$ ;

$$\Delta S_1 = \int \delta Q / T = \int m c_1 dT / T = m_1 c_1 \ln(T / T_{o1})$$

$$\Delta S_2 = m_2 c_2 \ln(T / T_{o2})$$

$$\Delta S = m_1 c_1 \ln(T / T_{o1}) + m_2 c_2 \ln(T / T_{o2})$$

$$\Delta S = 350 \times 1 \times \ln(316.2 / 278) + 500 \times 1 \times \ln(316.2 / 343)$$

$$\Delta S = 4.65 \text{ cal/K} \cong 19.5 \text{ J/K}$$

---

#### Ejemplo 2

Calcule el calor molar desprendido al congelarse agua sobre-enfriada a  $-10^\circ\text{C}$  a presión constante. Para el agua,  $\mu = 18\text{g}$ ;  $c(\text{agua}) = 1 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$ ;  $c(\text{hielo}) = 0.49 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$ ;  $\Delta H_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = 79.7 \text{ cal/g}$ .

Resolución:

Según la ecuación de Kirchhoff; para una reacción química

$$\left( \frac{\partial(\Delta H_{T_p})}{RT} \right)_p = \Delta C_p,$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^p \alpha_i \bar{c}_{pi} - \sum_{i=1}^r \alpha_i \bar{c}_{pi}$$

prod
reac

Integrando esta expresión, se obtiene:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

La transición de fase líquido-sólido puede ser escrita en forma de reacción química según



Considerando que el calor específico no varía mucho con la temperatura de manera que  $\Delta C_p \cong$  constante en el rango analizado y expresando los calores por gramo en vez de por mol se obtiene:

$$\Delta C_p = c_p (\text{hielo}) - c_p (\text{líquido})$$

$$\Delta C_p = 0.49 - 1 = - 0.51 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$$

La sustitución en la integral conduce a:

$$\Delta H_{263} = \Delta H_{273} - 0.51 \times (263 - 273)$$

$$\Delta H_{263} = - 79.7 + 5.1$$

$$\Delta H_{263} = - 74.6 \text{ cal/g.}$$

Multiplicando por la masa molar del agua se obtiene el calor molar de solidificación:

$$\Delta H_{263} = - 1342.8 \text{ cal/mol}$$

### Ejemplo 3

Utilizando los datos del problema anterior, justifique que la solidificación del agua

sobre-enfriada a  $-10^\circ\text{C}$  es un proceso espontáneo. (Sugerencia: considere la variación de entropía del agua más la del medio ambiente, suponiendo que el agua está encerrada en un termostato a  $-10^\circ\text{C}$ ).

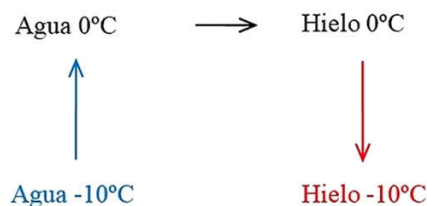


Figura 3.17. Paso del agua a hielo mediante un proceso ideal reversible.

Resolución:

La solidificación del agua sobre-enfriada a  $-10^\circ\text{C}$  es un proceso espontáneo e irreversible, pues ocurre con rapidez con variaciones bruscas de volumen y presión. Para calcular  $\Delta S$  es necesario encontrar un proceso reversible que vaya del mismo estado inicial al final; por ejemplo, el indicado en el esquema que aparece en la figura 3.17.

La variación total de entropía será la suma de las variaciones en cada etapa:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S = \int_{253}^{273} \frac{\bar{c}_a dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{solid}}}{273} + \int_{273}^{263} \frac{\bar{c}_h dT}{T}$$

Considerando que el calor específico del agua y del hielo no varían de manera apreciable en el rango de temperaturas considerado,

$$\Delta S = 18 \times \ln(273/263) - 18 \times 79.7 + 0.49 \times \ln(263/273)$$

$$\Delta S = - 4.91 \text{ cal/mol}\cdot\text{K} = - 20.56 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Para calcular la variación de entropía  $\Delta S'$  del medio ambiente suponemos que el calor  $\Delta H_{\text{sólido}}$  a  $-10^\circ\text{C}$  es cedido por el agua de

forma reversible a T constante (-10°C) en el termostato. Para el medio ambiente  $Q > 0$  y

$$\Delta S' = Q/T = \Delta H_{263}/T = 1342.8/263$$

$$\Delta S' = 5.1 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S + \Delta S' = 0.19 \text{ cal/mol}\cdot\text{K} > 0$$

La variación de entropía del sistema más sus alrededores es positiva, por tanto el proceso es espontáneo.

TABLA 2 ENTROPÍAS ABSOLUTAS DE ALGUNAS SUSTANCIAS	
Sustancia	$S^{\circ}_{298}$ (cal/mol·K)
H <sub>2</sub> (g)	31.2
Cl <sub>2</sub> (g)	56.8
O <sub>2</sub> (g)	53.3
HCl(g)	44.6
H <sub>2</sub> O(l)	16.7

#### Ejemplo 4

El H<sub>2</sub> natural contiene 3 partes de ortohidrógeno (spines nucleares paralelos) y 1 parte de parahidrógeno (spin nuclear anti-paralelo). A bajas temperaturas las moléculas "orto" ocupan 9 diferentes niveles de energía rotacional con igual probabilidad, mientras que las "para" ocupan un solo nivel. Calcule la entropía de mezcla de los 10 tipos diferentes de moléculas de H<sub>2</sub>.

Resolución:

$$\Delta S_m = -R \sum x_i \ln(x_i)$$

donde la suma es para los 10 tipos diferentes de moléculas.

$$x_{\text{para}} = n/n_t = N/N_t = 1/4$$

De los 3/4 de moléculas restantes hay 9

tipos diferentes; de cada tipo hay 1/9 de 3/4; y

$$x_{\text{orto}} = (1/9)(3/4) = 1/12$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_m}{-R} &= \frac{1}{4} \ln(1/4) + \sum_{i=1}^9 \frac{1}{12} \ln(1/12) \\ &= \frac{1}{4} \ln(1/4) + \frac{3}{4} \ln(1/12) = -2.21 \end{aligned}$$

$$\Delta S_m = 2.21R$$

$$\Delta S_m = 18.37 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

### 3.15 Problemas propuestos

1. ¿Qué resulta más eficiente para una máquina térmica que funcione entre dos temperaturas dadas; aumentar la temperatura del foco caliente o disminuir la del foco frío en la misma cantidad de grados?

2. Demostrar que, para una máquina frigorífica cualquiera, el coeficiente de rendimiento cumple la condición

$$-W/Q_1 \geq (T_2 - T_1)/T_1$$

donde (2) se refiere al foco caliente y (1) al foco frío.

3. Si un mol de aire (21% molar O<sub>2</sub> y 79% N<sub>2</sub> aproximadamente) en condiciones TPN pudiera ser separado en sus componentes; ¿Cuál sería la variación de entropía? (R:  $\Delta S = 4.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ).

4. Utilizando los valores de la tabla 2 calcular  $\Delta S$  en J/mol·K durante la formación de un mol de agua a 25°C y 1 atm a partir de sus componentes gaseosos y de 2 moles de cloruro de hidrógeno a partir del cloro e hidrógeno gaseosos.

5. Dos litros de metano (CH<sub>4</sub>) a 4 atm y 25°C y 4 litros de O<sub>2</sub> a 20 atm y 25°C se

introducen a T constante en una cámara de reacción de 3 litros. Calcular  $\Delta S$  asumiendo comportamiento ideal. (R:  $\Delta S = -6.7 \text{ J/K}$ )

6. Un recipiente de 2 litros a  $0^\circ\text{C}$  contiene  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\bar{c}_p = 7.15 + 3.32 \times 10^{-3} T \text{ cal/mol}\cdot\text{k}$ ) a 1 atm. Se calienta el gas a  $100^\circ\text{C}$  manteniendo la presión constante. Calcular: a) calor absorbido, b) trabajo realizado, c)  $\Delta E$ , d)  $\Delta H$ , e)  $\Delta S$ .

---

## Nota 1

### Ecuación de Planck-Boltzmann

El número de estados accesibles de un sistema está determinado por el conjunto de números cuánticos que lo caracterizan. Este aspecto del tema es objeto de estudio detallado en los cursos de física estadística y no se analiza en este curso. No obstante, es posible llegar a conclusiones importantes sobre la base de razonamientos simples.

Sea  $\Omega$  el número de posibles estados microscópicos accesibles al sistema para un determinado estado macroscópico. Según lo analizado antes, la entropía debe ser alguna función (desconocida por el momento) de  $\Omega$ ;

$$S = f(\Omega). \quad (1)$$

Considere un sistema AB compuesto por dos subsistemas A y B. Con el fin de ejemplificar suponga que  $\Omega_A = 4$  y  $\Omega_B = 3$ . Por cada estado de A hay 3 posibles diferentes estados del sistema B. Como en A hay 4 estados, en total habrá  $4 \times 3 = 12$  estados accesibles en el sistema AB.

Este resultado se generaliza con facilidad a cualquier valor  $\Omega_A$  y  $\Omega_B$ ;

$$\Omega_{AB} = \Omega_A \Omega_B. \quad (2)$$

Como la entropía es una magnitud extensiva, de acuerdo a la ecuación (1):

$$S_{AB} = S_A + S_B = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) \quad (3)$$

Pero también, de acuerdo a (2)

$$S_{AB} = f(\Omega_{AB}) = f(\Omega_A \Omega_B) \quad (4)$$

Por tanto, comparando las ecuaciones (3) y (4), se ve que necesariamente

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B).$$

Analizando las posibles funciones que cumplan esta relación se encuentra que la dependencia funcional debe ser logarítmica, y la función entropía debe tener la forma

$$S = \alpha \ln(\Omega) + C$$

donde  $\alpha$  y C son constantes.

Boltzmann y Planck (1912) demostraron que  $C=0$ ; el valor de  $\alpha$  se puede obtener comparando con los resultados que proporciona la física estadística en un caso particular; por ejemplo, calculando  $\Delta S$  para un proceso determinado en un gas ideal. Así se obtiene  $\alpha = k = R/N_a$  (constante de Boltzmann) de manera que

$$S = k \ln(\Omega).$$

Esta es la ecuación de Planck-Boltzmann.

El parámetro  $\Omega$  (# de estados microscópicos accesibles para un estado macroscópico dado) a veces se designa como *probabilidad termodinámica*, aunque en realidad no es una probabilidad.

---

## Nota 2

### Entropía de mezcla. Cálculo de $\Omega$ .

Para calcular el número de estados accesibles al sistema  $\Omega_{AB}$  calculemos el número de formas en que  $N_A + N_B$  átomos pueden ocupar  $N = N_A + N_B$  lugares en la red cristalina, dejando de contar las permutaciones entre átomos idénticos, ya que el intercambio de dos átomos indistinguibles no da origen a un nuevo estado.

En ese caso

$$\Omega_{AB} = N! / N_A! N_B!$$

$$\Delta S_m = k \ln \Omega_{AB}$$

Sustituyendo y simplificando en la expresión de  $\Delta S_m$ , utilizando la *aproximación de Stirling*,  $\ln(N!) \cong N \ln N - N$ , se llega a:

$$\Delta S_m = Nk \left\{ \left( \frac{N_A}{N} \right) \ln \left( \frac{N}{N_A} \right) + \left( \frac{N_B}{N} \right) \ln \left( \frac{N}{N_B} \right) \right\}.$$

Tomando 1 mol de sustancia ( $N = N_a$ ) sustituyendo  $N_a k = R$ ,  $x_A = N_A / N$  y similar para  $x_B$ , se obtiene al final, para la entropía molar de mezcla, la expresión ya vista en la sección 3.11 para líquidos y sólidos:

$$\Delta \bar{S}_m = -R \{ x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B) \}.$$

### Nota 3

#### Ciclos técnicos

Los ciclos reales empleados en la tecnología siempre tienen una eficiencia menor que la del ciclo de Carnot, tal como expresa su teorema. Algunos ejemplos son los siguientes.

*Ciclo Otto de 4 tiempos (motor de gasolina).* Ver figuras A.3.1 y A.3.2.

*Ciclo Diésel* (motor de petróleo). Difiere

del ciclo Otto en que la combustión tiene lugar a presión constante, y no a volumen constante (figura A.3.3).

La diferencia del motor Diesel con el de gasolina radica en que no necesita de la chispa de una bujía para iniciar la combustión. El aire dentro del cilindro se comprime a una pequeña parte de su volumen original, lo que hace que su temperatura llegue hasta  $850^\circ\text{C}$  aproximadamente.

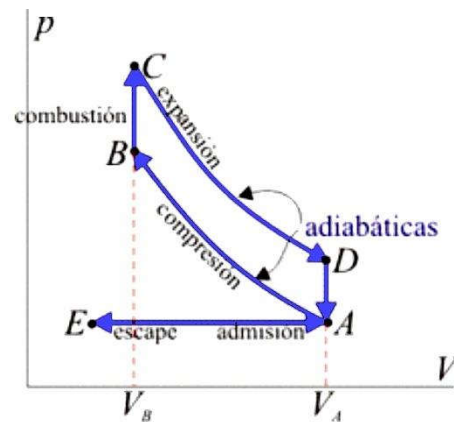
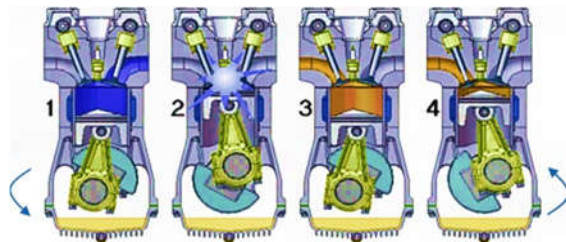
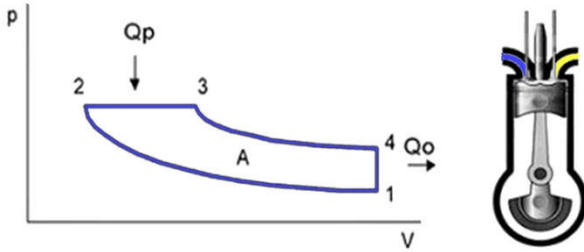


Figura A.1. Ciclo Otto (motor de gasolina).

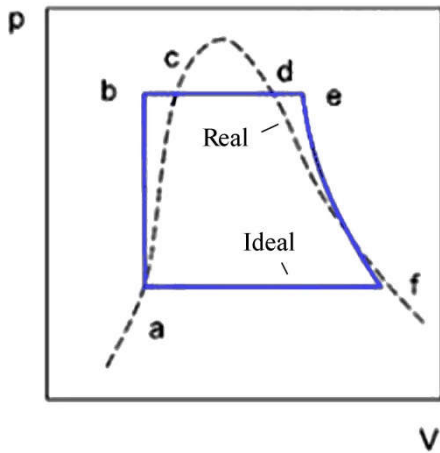


**Figura A.2.** El motor rota a la izquierda. 1. Admisión de la mezcla combustible (CDA y EA en A3.1); 2. Compresión y combustión (AB y BC); 3. Expansión de los gases quemados (CDA); 4. Expulsión de gases remanentes (AE y ABC). Las válvulas regulan la entrada y salida del combustible y los gases.

Al final de la compresión se inyecta combustible pulverizado a través de una válvula. La inflamación se produce a causa de la alta temperatura del aire comprimido.



**Figura A.3.** Ciclo Diesel.  $Q_p$  y  $Q_o$  representan los intercambios de calor de la sustancia de trabajo.



**Figura A.4.** Ciclo Rankine de una máquina de vapor convencional.

*Ciclo Rankine* (máquinas de vapor). En este ciclo se absorbe y se emite calor a presión constante (figura 4). La sustancia de trabajo es vapor de agua presurizado, obtenido en otro lugar (ver máquina térmica en la figura 3.1).

## Resumen del capítulo

*Máquina térmica.* Cualquier sistema capaz de convertir calor en trabajo mediante un proceso *cíclico*.

*Sustancia de trabajo.* Agente activo que se transforma y realiza trabajo a costa del calor absorbido.

*2da ley de la termodinámica.* No es posible construir una máquina térmica que sea capaz de convertir en trabajo todo el calor absorbido. (Imposibilidad de construir un móvil perpetuo de 2da especie).

*Eficiencia de una máquina térmica:*

$$\eta = W/Q_2.$$

*Eficiencia de la máquina térmica de Carnot*

$$\eta = 1 - T_1/T_2.$$

*Teorema de Carnot para cualquier máquina térmica*

$$\eta \leq 1 - T_1/T_2.$$

*Variación de entropía durante cualquier proceso* (función de estado)

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \text{ reversible}$$

*Para cualquier cambio de estado a presión constante.*

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}.$$

*Principio de crecimiento de la entropía.* Durante cualquier proceso en un sistema aislado, la entropía siempre aumenta o se mantiene constante.

*La entropía proporciona:*

- criterio de espontaneidad;
- criterio de equilibrio ( $S_{\text{máxima}}$ ),
- criterio de degradación de la energía,
- criterio de grado de orden.

*Ecuación de Planck-Boltzmann*

$$S = k \ln(\Omega).$$

*Entropía de disolución en gases ideales, sólidos y líquidos.*

$$\Delta \bar{S}_m = -R \{x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)\}$$

*3ra ley de la Termodinámica.*

Cuando la temperatura absoluta tiende a cero, la entropía de cualquier sistema tiende a cero, y se hace igual a cero en el caso de

las sustancias cristalinas perfectas.

*Variación de entropía en una reacción química*

$$\Delta S^{\circ} = \sum_{\text{prod}} \alpha_i \bar{S}_i^{\circ} - \sum_{\text{reac}} \alpha_i \bar{S}_i^{\circ} .$$

## **CAPÍTULO 4**

### **Potenciales termodinámicos**

- 4.1 Relación fundamental de la Termodinámica
- 4.2 Procesos a T y V constantes. Función trabajo
- 4.3 Procesos a T y p constantes. Función energía libre
- 4.4  $\Delta G$  en las reacciones químicas
- 4.5 Energía libre de formación
- 4.6 Magnitudes parciales molares
- 4.7 Potencial químico
- 4.8 Ejemplos resueltos
- 4.9 Problemas propuestos

### **Apéndices**

1. Relaciones matemáticas entre funciones termodinámicas. Relaciones de Maxwell.
2. Demostración de la expresión  $c_p - c_v = TV\alpha^2/\kappa$

## CAPÍTULO 4

### Potenciales termodinámicos

#### 4.1 Relación fundamental de la Termodinámica

El criterio general de espontaneidad para cualquier proceso termodinámico nos dice que

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (1)$$

donde  $\Delta S$  representa la variación de entropía del sistema y  $\Delta S'$  la de sus alrededores.

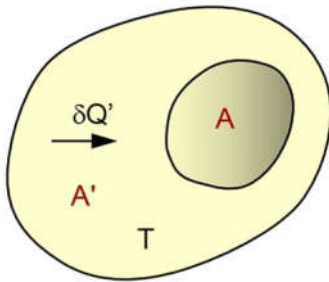


Figura 4.1: A: sistema; A': medio ambiente

Considere un sistema cerrado A y su medio ambiente A' a la temperatura T (figura 4.1) y un proceso en el cual pasa una cantidad infinitesimal de calor  $\delta Q$  desde A' hasta A. La capacidad calórica del medio ambiente se considera infinitamente grande, de forma tal que su temperatura T no varía de manera apreciable durante el paso del  $\delta Q$ .

Aunque el proceso sea irreversible, como la entropía es función de estado del sistema, es posible calcular  $\Delta S'$  considerando un proceso reversible cualquiera a T constante donde se entregue el mismo  $\delta Q$ , de forma que

$$\Delta S' = dS' = -\delta Q/T.$$

Sustituyendo en (1), con  $\Delta S \rightarrow dS$ ,

$$dS - \delta Q/T \geq 0.$$

Haciendo uso de la primera ley aplicada al

sistema A;  $\delta Q = dE + \delta W$  y agrupando términos, se llega a

$$dE - TdS + \delta W \leq 0. \quad (2)$$

Esta es la *ecuación fundamental de la Termodinámica*. Representa la combinación de la primera ley de la termodinámica con el concepto de entropía, derivado de la segunda ley. El trabajo W puede ser cualquier trabajo, no solo el de expansión (magnético, eléctrico, creación de superficies).

A partir de la ecuación fundamental es posible obtener criterios de espontaneidad y equilibrio en casos particulares sin tomar en cuenta los alrededores del sistema, ya que las expresiones que se obtienen dependen solo de parámetros del sistema. Esta característica es de suma importancia, pues por lo general no es posible obtener información de los alrededores, sino solo del sistema considerado.

#### 4.2 Procesos a T y V constante. Función trabajo.

En un sistema cualquiera, la función trabajo (o energía libre de Helmholtz) se define por la expresión

$$A = E - TS.$$

Como E y S son funciones de estado del sistema y T es un parámetro de estado, la función trabajo también es función de estado. Por razones similares también es una magnitud extensiva.

Considere un proceso reversible cualquiera que tiene lugar en un sistema cerrado a *temperatura constante*. De acuerdo con la ecuación fundamental, considerando T la misma en el sistema y el medio ambiente,

$$dE - TdS + \delta W \leq 0$$

$$dA_T + \delta W \leq 0$$

e integrando a temperatura constante y ajustando términos, se llega a:

$$W \leq -\Delta A_T$$

El signo  $<$  corresponde a los procesos irreversibles, mientras que el signo  $=$  corresponde a los reversibles. Significa que el trabajo *de cualquier tipo* (no solo de expansión) intercambiando por un sistema a temperatura constante siempre será menor o igual que la correspondiente variación de la función trabajo (será igual solo si el proceso ocurre de forma reversible).

*Note que el resultado anterior también expresa que, en un proceso reversible a temperatura constante, cualquier trabajo se comporta como función de estado.*

Cuando, además, solo hay trabajo de expansión en el sistema y el volumen se mantiene constante, se llega al criterio de espontaneidad:

$$\Delta A_{TV} \leq 0.$$

Si un sistema interactúa con el medio ambiente a temperatura y volumen constantes, evolucionará de forma espontánea hasta que la función trabajo tome su valor mínimo:

Si T y V constantes y no hay trabajos de otro tipo:

$$\text{Equilibrio} \Leftrightarrow A_{\text{mínimo}}$$

### 4.3 Procesos a T y p constantes. Función energía libre.

La función energía libre de Gibbs se define como:

$$G = E - TS + pV$$

Al igual que la función trabajo, es una función del estado del sistema y una magnitud extensiva.

Considerando el trabajo de expansión sepa-

rado de los restantes trabajos, la relación fundamental de la Termodinámica puede ser escrita como

$$dE - TdS + pdV + \delta W_{ne} \leq 0$$

donde  $W_{ne}$  representa cualquier otro trabajo adicional al trabajo de expansión (no expansión).

A temperatura y presión constantes,

$$dG_{Tp} = dE - TdS + pdV,$$

y sustituyendo en la relación anterior;

$$dG_{Tp} \leq -\delta W_{ne},$$

lo que conduce, tras integrar a T y p constantes, a

$$W_{ne} \leq -\Delta G_{Tp},$$

donde el signo  $<$  corresponde a los procesos irreversibles, y el signo  $=$  a los procesos reversibles. Significa que el trabajo *no expansivo* intercambiado por un sistema a *temperatura y presión constantes* siempre será menor o igual que la correspondiente variación de la energía libre (igual solo si el proceso ocurre de manera reversible).

Si solo hay trabajo de expansión en el sistema  $W_{ne} = 0$  y se llega al criterio de espontaneidad:

$$\Delta G_{Tp} \leq 0.$$

Si un sistema interactúa con el medio ambiente a temperatura y presión constantes, el mismo evolucionará de forma espontánea hasta que la energía libre tome su valor mínimo:

Si T y p constantes y solo hay trabajo de expansión:

$$\text{Equilibrio} \Leftrightarrow G_{\text{mínimo}}$$

Note que este resultado, al igual que los anteriores, es general por completo para todo sistema cerrado, con independencia de

si es simple o heterogéneo, líquido, sólido o gaseoso.

#### 4.4 $\Delta G$ en las reacciones químicas

La energía libre  $G = E - TS + pV$  puede ser escrita sustituyendo en función de  $H = E + pV$  como

$$G = H - TS,$$

y para un proceso que ocurra a  $T$  y  $p$  constantes,

$$\Delta G_{Tp} = \Delta H - T\Delta S.$$

En las secciones anteriores se analizó que, para una reacción química a  $T$  y  $p$  constantes,

$$\Delta H_{Tp} = \sum_{\text{prod}} \alpha_i \bar{H}_i^0 - \sum_{\text{reacc}} \alpha_i \bar{H}_i^0.$$

El supraíndice indica elementos puros en su estado estándar a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ . Igual se demostró que

$$\Delta S_{Tp} = \sum_{\text{prod}} \alpha_i \bar{S}_i^0 - \sum_{\text{reac}} \alpha_i \bar{S}_i^0.$$

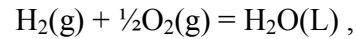
Sustituyendo estas expresiones en  $\Delta G_{Tp}$  es posible evaluar la variación de energía libre que tiene lugar durante una reacción química. Aplicando el criterio de espontaneidad analizado en la sección 4.5, se llega a la conclusión de que la reacción química considerada ocurrirá en forma espontánea si

$$\Delta H - T\Delta S < 0.$$

Calculando  $\Delta H$  y  $\Delta S$  a partir de los datos que aparecen en las tablas es posible, en principio, predecir si tal reacción tendrá o no lugar a una temperatura determinada al mezclar los reaccionantes. En la práctica es necesario tomar en cuenta algunos aspectos adicionales como los siguientes:

a) *Cinética del proceso*

Considere la reacción de formación del agua a  $25^\circ\text{C}$ ,



$$\Delta G_{298}^0 = -56.7 \text{ kcal}.$$

A  $500^\circ\text{C}$  dura varias horas; a  $700^\circ\text{C}$  es casi instantánea.

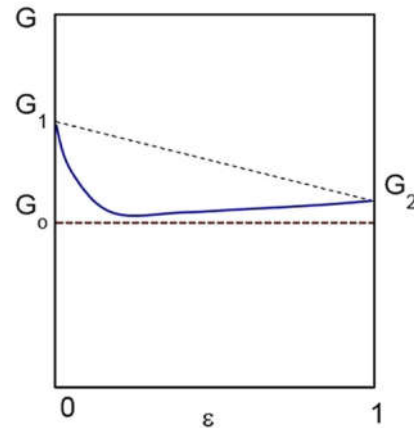


Figura 4.2. Mínimo intermedio en la energía libre.

A pesar de ser  $\Delta G < 0$  esta reacción no tiene lugar de forma espontánea a temperatura ambiente. Es necesario suministrar una energía inicial para que ocurra. Cuando la temperatura se eleva, la reacción comienza a avanzar con mayor rapidez:

El polvo de platino actúa como catalizador, acelerando la velocidad de reacción y dando lugar a una explosión a baja temperatura. Algo similar ocurre si se introduce un punto de ignición en la mezcla gaseosa a la temperatura ambiente.

b) *Existencia de estados intermedios*

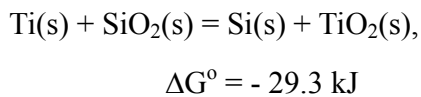
El criterio  $\Delta G < 0$  no contempla la posibilidad de estados intermedios para los que  $\Delta G_{Tp} > 0$ . Como ejemplo de estos estados considere la figura 4.2. La línea recta corresponde a la variación de la energía libre del sistema en el caso ideal, donde no hay efectos de disolución de unos

componentes en otros. La línea curva corresponde a un caso más cercano a la realidad.

Llamando  $G_1$  y  $G_2$  a la energía libre del sistema al inicio y al final de la reacción, respectivamente, se ve con facilidad que la diferencia  $G_0 - G_1$  es menor que  $G_2 - G_1$ , por lo que la reacción en realidad *no avanza hasta completarse en su totalidad*, sino que se detiene al alcanzar el grado de avance correspondiente a  $G_0$ . Estos aspectos se analizarán con más detalle al estudiar el equilibrio químico.

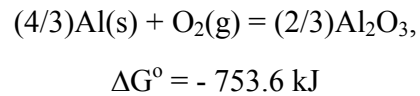
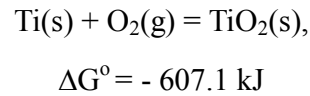
### Reacciones entre óxidos.

No obstante lo anterior, muchos sistemas se comportan de forma tal que el criterio  $\Delta G_{Tp} < 0$  es válido para determinar si la reacción tendrá o no lugar en condiciones determinadas de presión y temperatura. Un ejemplo de esto lo constituyen las reacciones en fase sólida como la siguiente, donde  $\Delta G^\circ$  varía poco con la temperatura y la presión:

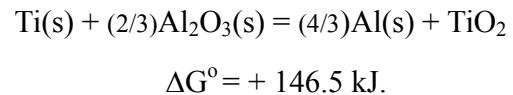


Esta ecuación particular indica, entre otras cosas, que es imposible fundir titanio metálico en un crisol de sílica, pues el titanio se oxidará aunque se trabaje en una atmósfera inerte o al vacío (en realidad el Ti en caliente disuelve el  $\text{SiO}_2$ ).

Los  $\Delta G^\circ$  correspondientes a las reacciones de los metales con el oxígeno se acostumbra representar en función de la temperatura según aparece en la figura 4.3. Si se desea conocer la posibilidad de calentar titanio metálico hasta  $1400^\circ\text{C}$  en crisoles de alúmina, solo hay que formar la correspondiente reacción a partir de las reacciones conocidas.



Las ecuaciones anteriores se pueden sumar y restar por ser  $G$  función de estado y, por tanto  $\Delta G$  independiente del proceso. Invertiendo la segunda ecuación y sumando;



El resultado positivo indica que no es posible que la reacción se lleve a cabo a esta temperatura. Los crisoles de *alúmina pura* no contaminan el titanio.

De este ejemplo queda claro que cada metal desplaza del óxido a los que se encuentran por encima de él y no a los que están por debajo (figura 4.3). El óxido más estable es el de Ca. Después le siguen el Mg, Al, y restantes.

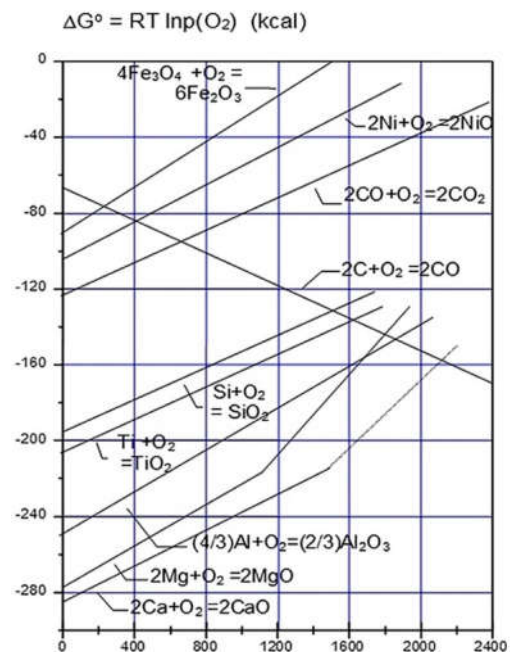


Figura 4.3.  $\Delta G$  en función de la temperatura para algunas reacciones de oxidación.

#### 4.5 Energía libre de formación.

En el capítulo 2 se consideró la entalpía molar de cualquier compuesto como el calor de formación a partir de los elementos de la tabla periódica en su estado estándar, a 298K y 1 atm. También se vio en la sección 2.9 que, en estas condiciones,  $H_{298}^{\circ} = 0$  para los elementos de la tabla y que, para cualquier compuesto,

$$\bar{H}_{298}^{\circ} = \Delta \bar{H}_{\text{formación}}.$$

En forma análoga, los valores de la energía libre de los compuestos se pueden referir a un mismo estado estándar, tomando  $\bar{G}_i^{\circ} = 0$  para los elementos de la tabla periódica a  $p = 1$  atm y alguna temperatura especificada. Esto permite calcular las correspondientes energías libres de formación y expresar  $\Delta G$  en forma análoga a como ocurre con  $\Delta H$  o  $\Delta S$  para una reacción química:

$$\Delta G^{\circ} = \sum_{\text{prod}} \alpha_i G_i^{\circ} - \sum_{\text{reac}} \alpha_i G_i^{\circ}.$$

Los valores de  $G_i^{\circ}$  para muchos compuestos aparecen en las tablas de los manuales de datos físico-químicos.

#### 4.6 Magnitudes parciales molares

En capítulos anteriores se analizaron las variaciones de entalpía y de entropía de mezcla en las disoluciones regulares e ideales, que se resumen a continuación:

Tipo de disolución

Ideal  $\Delta \bar{H}_m = 0$

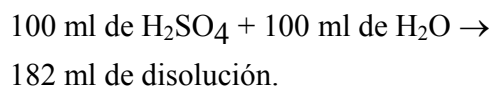
Regular  $\Delta \bar{H}_m = x_A x_B W$

Regular e ideal  $\Delta \bar{S}_m = -R \{x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)\}$

En ambos casos no hay variaciones de volumen durante el proceso de disolución.

#### Disoluciones reales

La mayoría de las disoluciones no se ajustan a la clasificación de ideales o regulares. A título de ejemplo, considere una disolución de agua y ácido sulfúrico. A 25°C y 1 atm se cumple que:



Es decir, los volúmenes no son aditivos durante el proceso. Si  $\bar{V}_i^{\circ}$  es el volumen molar del componente  $i$  puro, entonces:

$$V \neq n_1 \bar{V}_1^{\circ} + n_2 \bar{V}_2^{\circ}.$$

Tampoco se cumplirá la aditividad de las funciones termodinámicas, a causa de los efectos adicionales que aparecen durante la disolución. En el caso de la entalpía, por ejemplo, varía la energía de los enlaces y

$$H \neq n_1 H_1^{\circ} + n_2 H_2^{\circ}.$$

Algo similar ocurre para las restantes funciones termodinámicas. Sin embargo, es posible generalizar lo obtenido en las secciones anteriores al analizar la entalpía y entropía en las disoluciones, que presentamos de forma unificada para beneficio del lector.

Para tomar en cuenta esta particularidad, considere un sistema cerrado con  $k$  fases presentes y representemos por la letra  $G$  el volumen, la energía libre, o cualquier otra función de estado del sistema. En general  $G$  será función, además de la presión y la temperatura, de la cantidad de las sustancias presentes en el sistema, representadas por  $n_i$ ;

$$G = G(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k).$$

Asumiremos que  $n_k$  expresa el número de moles presentes de cada sustancia componente o especie química presente y  $n = \sum n_i$  es el número de moles total. Para una

variación infinitesimal arbitraria de los parámetros de estado es posible escribir:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{pN} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{TN} dp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{TpN'} dn_i, \quad (1)$$

donde N significa que se mantiene constante la cantidad de todos los componentes y N' que se mantiene constante la cantidad de todos los componentes excepto el componente i.

El *valor parcial molar* de la magnitud en cuestión queda definido por la expresión

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{TpN'} \quad (2)$$

$\bar{G}_i$  será en general función de la presión, temperatura y composición del sistema. Se habla así del volumen parcial molar, energía libre parcial molar y entalpía parcial molar. A T y p constantes, según (1) y (2)

$$dG_{Tp} = \sum_{i=1}^k \bar{G}_i dn_i.$$

Si la composición del sistema también se mantiene constante y el número de moles presentes de cada especie no varía, como  $x_i = n_i / n$  es posible sustituir  $dn_i = x_i dn$ , e integrando a composición constante (incrementando la masa total del sistema sin que varíe la composición), se obtiene

$$\int_0^G dG_{TpN} = \sum \bar{G}_i x_i \int_0^n dn$$

y tras dividir por el número total de moles en el sistema,

$$\bar{G}_{TpN} = \sum_{i=1}^k x_i \bar{G}_i. \quad (3)$$

La expresión (3) contiene todas las posibles contribuciones al valor de la magnitud G. Si se desea separar la contribución  $\Delta G_m$  debida

en exclusivo a los efectos de disolución, es necesario restar la contribución debida a los componentes puros.

Si  $\bar{G}_i^0$  es el valor molar de G para el componente i puro, como G es extensiva, a una T y p determinadas, entonces para los componentes puros,

$$\bar{G}_0 = \sum_{i=1}^k x_i \bar{G}_i^0, \quad (4)$$

y la contribución ocasionada por los efectos de disolución vendrá dada por

$$\Delta \bar{G}_m = \bar{G}_{TpN} - \bar{G}_0. \quad (5)$$

#### 4.7 Potencial químico

El potencial químico  $\mu_i$  de un componente en una disolución se define como el valor de su energía libre parcial molar

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{TpN'}.$$

Según la ecuación (1) en 4.12, la expresión general para la energía libre es:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{pN} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{TN} dp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{TpN'} dn_i$$

Como  $G = E - TS + pV$ , a composición constante

$$dG = dE - Tds - SdT + pdV + Vdp$$

$$\delta Q = dE + pdV \quad (1^a \text{ ley})$$

$$dS = \delta Q/T \quad (2^a \text{ ley})$$

Eliminando entre ambas expresiones  $\delta Q = Tds$ :

$$dE = Tds - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Comparando esta última con la expresión general

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{pN} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{TN} dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Se ve de inmediato que

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S ; \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

por tanto, la relación anterior queda como

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

### Potencial químico en sólidos, líquidos y gases

Considere una función de varias variables  $F(x,y,z)$  con diferencial  $dF = Mdx + Ndy + Pdz$ , donde  $M \equiv (\partial F / \partial x)_{yz}$ ,  $N \equiv (\partial F / \partial y)_{xz}$ ,  $P \equiv (\partial F / \partial z)_{xy}$ . La condición de diferenciabilidad implica la igualdad de las derivadas cruzadas:

$$\left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_{yz} = \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_{xz}$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{yz} = \left( \frac{\partial M}{\partial z} \right)_{xy}$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_{xz} = \left( \frac{\partial N}{\partial z} \right)_{xy}$$

Aplicando el criterio a una de las parciales de la expresión anterior:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{TN} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{TpN'} = \bar{V}_i$$

(volumen parcial molar).

Integrando para una composición y temperatura determinadas,

$$(d\mu_i)_{TN} = \bar{V}_i dp$$

$$(\Delta\mu_i)_{TN} = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V}_i dp \quad (1)$$

Note que como  $\mu_i$  es igual a la energía libre parcial molar, para la energía libre existe una relación similar:

$$\Delta G_T = \int V dp$$

### Potencial químico en gases ideales

Para una mezcla de gases ideales, si  $p$  es la presión total en el sistema,

$$V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k) \frac{RT}{p}$$

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{TpN'} = \frac{RT}{p}$$

De manera que la integral (1) puede expresarse como

$$\Delta\mu_i = RT \int_{p_0}^p dp/p$$

Como  $p_i = x_i p$ , y se integra a composición constante ( $N$ ),  $dp_i = x_i dp$ , y al dividir miembro a miembro ambas expresiones,

$$\frac{dp}{p} = \frac{dp_i}{p_i}$$

Sustituyendo en la expresión anterior e integrando entre una presión inicial  $p_0$  y otra final  $p$ ,

$$\mu_i - \mu_{i0} = RT \ln \frac{p_i}{p_0}$$

Eliminando el subíndice  $i$  y tomando  $\mu_0 = \mu^0$  (valor de  $\mu$  para  $p_i = 1$  atmósfera) se obtiene, para cada componente o especie química en la mezcla de gases ideales,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(p)$$

Como se integró a temperatura constante, entonces  $\mu^0 = \mu^0(T)$ .

Note que, según el convenio anterior, cuando el potencial químico del gas ideal se expresa de esta forma, es necesario expresar la presión parcial  $p$  siempre en atmósferas. En el caso de *gases reales* la forma de la expresión se mantiene, pero se sustituye la presión parcial  $p$  por la *fugacidad*  $F$ , que se determina por medio del experimento.

### Potencial químico en líquidos y sólidos

Considere la ecuación (3) de 4.6 para un sistema de dos componentes A y B, con

$$\begin{aligned} \bar{G}_i &\equiv \mu_i : \\ \bar{G}_{TpN}^o &= x_A \mu_A^o + x_B \mu_B^o \end{aligned} \quad (1)$$

Para este mismo sistema, de acuerdo a las ecuaciones (4) y (5) en esa misma sección,

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_m &= \bar{G}_{TpN} - \bar{G}_o \\ \bar{G}_o &= \sum_{i=1}^k x_i G_i^o, \end{aligned}$$

considerando  $\bar{G}_i^o \equiv \mu_i^o$  (potencial químico de la especie química o componente  $i$  puro), conviene escribir lo de arriba como

$$\Delta \bar{G}_m = \bar{G}_{TpN} - x_A \mu_A^o - x_B \mu_B^o; \quad (2)$$

además,  $\Delta \bar{G}_m$  también puede ser escrito, a una  $T$  y  $p$  determinadas, como

$$\Delta \bar{G}_m = \Delta \bar{H}_m - T \Delta \bar{S}_m. \quad (3)$$

Despejando  $\bar{G}_{TpN}$  en (2) y sustituyendo según (3), se obtiene

$$\bar{G}_{TpN} = x_A \mu_A^o + x_B \mu_B^o + \Delta \bar{H}_m - T \Delta \bar{S}_m. \quad (4)$$

Introduzcamos ahora las expresiones obtenidas para el calor y la entropía de disolución en las disoluciones regulares;

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_m &= x_A x_B W \\ \Delta \bar{S}_m &= -R \{x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)\}. \end{aligned}$$

Considerando la igualdad

$$x_A x_B = x_A (1-x_A)^2 + x_B (1-x_B)^2,$$

sustituyendo estas expresiones en (4) y agrupando, se obtiene

$$\begin{aligned} \bar{G}_{TpN} &= x_A \{ \mu_A^o + (1-x_A)^2 W + RT \ln(x_A) \} \\ &+ x_B \{ \mu_B^o + (1-x_B)^2 W + RT \ln(x_B) \}. \end{aligned}$$

Como esta última expresión tiene que ser igual a la ecuación (1), comparando miembro a miembro se ve que, necesariamente;

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^o + (1-x_A)^2 W + RT \ln(x_A) \\ \mu_B &= \mu_B^o + (1-x_B)^2 W + RT \ln(x_B) \end{aligned} \quad (5)$$

a) *Disoluciones ideales*. En una disolución ideal  $\Delta \bar{H}_m = 0$  y  $W = 0$ , lo que conduce a la siguiente expresión para el potencial químico de cada componente o especie química:

$$\mu = \mu^o + RT \ln(x).$$

b) *Disoluciones reales*. En una disolución regular  $\Delta \bar{H}_m = x_A x_B W$ , y de aquí se podría expresar  $W$  en función de  $\Delta \bar{H}_m$  para obtener una expresión para  $\mu$  en función de parámetros conocidos. No obstante, en una disolución real, no regular, la relación anterior no es válida. Con el fin de buscar una expresión general para el potencial químico válida para cualquier disolución no ideal se ha adoptado el procedimiento siguiente.

Supongamos que  $W$  es desconocida en principio. Bajo esta consideración es posible expresar  $\mu$  para cada componente por la misma ecuación (5),

$$\mu = \mu^o + RT \{ \ln(x) + (1-x)^2 W/RT \}, \quad (6)$$

pero ahora el parámetro  $W$  habría que

determinarlo experimentalmente para cada disolución particular. En la práctica no se trabaja con  $W$ , sino con el coeficiente de actividad  $\gamma$ , definido según

$$\gamma = \exp\{(1-x)^2 W/RT\} ,$$

de manera que, sustituyendo en (6),

$$\mu = \mu^0 + RT \{\ln(x) + \ln(\gamma)\} .$$

Si se define la *actividad* del componente en la disolución por la relación  $a = \gamma x$ , se obtiene una expresión para el potencial químico análoga a la de la disolución ideal, donde ahora la *actividad* hace el papel de la *fracción molar*;

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(a) .$$

Los valores de  $\gamma$  se pueden determinar a partir del experimento y, en consecuencia, la expresión anterior representa una forma adecuada de expresar los datos experimentales de cualquier disolución real.

Para los componentes puros,

$$\begin{aligned} x &= 1; \\ \gamma &= e^0 = 1; \\ a &= x = 1 \text{ y} \\ \mu &= \mu^0. \end{aligned}$$

Como todas las expresiones se dedujeron para una  $T$  y  $p$  determinadas, al variar  $T$  ó  $p$  es de esperar que varíe  $\mu^0$ ; significa que  $\mu^0 = \mu^0(T,p)$ . Estos resultados, derivados para un sistema de dos componentes con el fin de facilitar las deducciones, se generalizan de forma inmediata para un sistema con  $k$  componentes o especies químicas.

### Potencial químico en función del número de moléculas

También es usual representar el potencial químico por molécula;  $\mu' = \mu/N$  donde  $N$  representa el número de moléculas;  $N = nN_a$ . En general,

$$\mu'_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N'}$$

## Apéndice 1

Relaciones matemáticas entre funciones termodinámicas. Relaciones de Maxwell.

En lo que sigue consideraremos un sistema cerrado cualquiera, donde solo hay presente trabajo de expansión. Para cualquier variación infinitesimal de los parámetros de estado en este sistema, según la 1ra ley,

$$\delta Q = dE + pdV.$$

De acuerdo con la segunda ley, la variación de entropía del sistema vendrá dada por  $dS = \delta Q/T$ . Sustituyendo para eliminar  $\delta Q$ , que no es función de estado del sistema, permite expresar la energía interna del como función de los restantes parámetros de estado

$$dE = TdS - pdV \quad (1)$$

A partir de esta expresión, considerando  $E = E(T,V)$ , se obtiene en forma inmediata que:

$$\text{si } V = \text{constante, } (\partial E/\partial S)_V = T,$$

$$\text{si } S = \text{constante, } (\partial E/\partial V)_S = -p$$

Si en el sistema existiera más de un componente, habría que especificar además *a composición constante* para que fueran válidas las expresiones anteriores.

Es posible encontrar relaciones análogas para las restantes funciones termodinámicas.

Considere la entalpía  $H = E + pV$ ;

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

y sustituyendo  $dE$  según (1)

$$dH = TdS + Vdp \quad (2)$$

de donde se obtiene, en forma análoga al caso anterior:

$$(\partial H/\partial p)_S = V, (\partial H/\partial S)_p = T.$$

Para la función trabajo, el procedimiento anterior conduce a

$$dA = dE - Tds - SdT,$$

$$dA = -pdV - SdT \quad (3)$$

$$(\partial A/\partial V)_T = -p, (\partial A/\partial T)_V = -S$$

Al final, en el caso de la energía libre de Gibbs se obtiene

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4)$$

$$(\partial G/\partial T)_p = -S, (\partial G/\partial p)_T = V$$

Los resultados anteriores se pueden resumir en forma de tabla. Otras relaciones matemáticas entre las funciones y las variables de estado se obtienen a partir de que las funciones de estado deben de ser *diferenciables*.

**TABLA A1-1**

$(\partial E/\partial S)_V = T$	$(\partial E/\partial V)_S = -p$
$(\partial H/\partial S)_p = T$	$(\partial H/\partial p)_S = V$
$(\partial A/\partial T)_V = -S$	$(\partial A/\partial V)_T = -p$
$(\partial G/\partial T)_p = -S$	$(\partial G/\partial p)_T = V$

Si F representa a cualquier función de estado, como  $\Delta F$  no depende del proceso  $dF$  debe ser el mismo entre dos estados cualesquiera separados infinitesimalmente, con independencia de la forma en que el cálculo se lleve a cabo.

Del análisis matemático se conoce que si  $F(x,y)$  es una función diferenciable, es posible expresar el diferencial  $dF$  como

$$dF = Mdx + Ndy,$$

donde  $M \equiv (\partial F/\partial x)_y$ ;  $N \equiv (\partial F/\partial y)_x$ , de forma que se cumple la igualdad de las

$$\text{derivadas cruzadas } (\partial N/\partial x)_y = (\partial M/\partial y)_x.$$

Considerando la igualdad de las derivadas cruzadas en las expresiones (1) a (4) obtenidas antes se llega a las *relaciones de Maxwell*:

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V \quad (5)$$

$$(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p \quad (6)$$

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V \quad (7)$$

$$-(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p. \quad (8)$$

Otra relación matemática de interés se obtiene a partir de la ecuación de estado  $f(p,V,T)$ , suponiendo que el sistema es simple o de composición constante. Asumiendo que es posible expresar la función como  $V = V(T,p)$ ,

$$dV = (\partial V/\partial T)_p dT + (\partial V/\partial p)_T dp$$

Considerando  $\partial p/\partial T$  a volumen constante ( $dV = 0$ ):

$$(\partial p/\partial T)_V = -(\partial V/\partial T)_p / (\partial V/\partial p)_T \quad (9)$$

y multiplicando por  $(\partial T/\partial V)_p$  y agrupando términos, se llega a

$$(\partial V/\partial p)_T (\partial p/\partial T)_V (\partial T/\partial V)_p = -1. \quad (10)$$

## Apéndice 2

### Demostración de $\bar{c}_p - \bar{c}_v = TV \frac{\alpha^2}{\kappa}$

En un sistema simple se cumple que  $f(p,V,T) = 0$  y solo hay dos variables independientes. Escogiendo T y p como independientes tendremos  $E = E(T,p)$  y

$$dE = (\partial E/\partial T)_p dT + (\partial E/\partial p)_T dp. \quad (1)$$

Si se escogen como variables independientes T y V; entonces  $E = E(T,V)$  y

$$dE = (\partial E/\partial T)_V dT + (\partial E/\partial V)_T dV. \quad (2)$$

Asumiendo que la ecuación de estado puede expresarse como  $V = V(T,p)$  se obtiene

$$dV = (\partial V/\partial T)_p dT + (\partial V/\partial p)_T dp. \quad (3)$$

Sustituyendo (3) en (2) y agrupando términos,

$$dE = \{(\partial E/\partial T)_V + (\partial E/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_p\} dT + (\partial E/\partial V)_T (\partial V/\partial p)_T dp \quad (4)$$

Comparando miembro a miembro la (4) con la (1) se ve de inmediato que

$$(\partial E/\partial p)_T = (\partial E/\partial V)_T (\partial V/\partial p)_T dp \quad (5)$$

$$(\partial E/\partial T)_p = (\partial E/\partial T)_V + (\partial E/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_p. \quad (6)$$

Sustituyendo  $C_V = (\partial E/\partial T)_V$  y despejando,

$$C_V = (\partial E/\partial T)_p - (\partial E/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_p. \quad (7)$$

Por otra parte, la capacidad calórica a presión constante puede expresarse como

$$C_p = (\partial H/\partial T)_p = \{\partial(E+PV)/\partial T\}_p = (\partial E/\partial T)_p + p(\partial V/\partial T)_p. \quad (8)$$

Restando  $C_p - C_V$  y eliminando términos,

$$C_p - C_V = \{p + (\partial E/\partial V)_T\} (\partial V/\partial T)_p.$$

Apliquemos los resultados anteriores a esta relación para derivar una expresión que permita calcular la diferencia  $c_p - c_v$  a partir de parámetros experimentales.

Según la ecuación (1) del apéndice 1,

$$dE = TdS - pdV$$

$$(\partial E/\partial V)_T = T(\partial S/\partial V)_T - p.$$

Por tanto, tomando valores molares:

$$C_p - C_V = T(\partial S/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_p.$$

Considerando la relación de Maxwell (7) del apéndice (1) junto con la ecuación (9) del mismo apéndice, sustituyendo y agrupando se llega a

$$C_p - C_V = -T \frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T}.$$

El coeficiente de dilatación térmica se define por la relación

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p,$$

y el factor de compresibilidad según

$$\kappa = - (1/V)(\partial V/\partial p)_T.$$

Tanto  $\alpha$  como  $\kappa$  se pueden obtener a partir de los datos experimentales. Sustituyendo arriba y agrupando, considerando 1 mol de sustancia, se llega a

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = T \bar{V} \frac{\alpha^2}{\kappa}.$$

#### 4.8 Ejemplos resueltos

1. Calcular el trabajo realizado en contra de la atmósfera cuando 1 mol de tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) se evapora de forma reversible en su punto de ebullición a  $111^\circ C$ . A esta temperatura el calor de vaporización es de  $86.5 \text{ cal/g}$  ( $362.2 \text{ J/g}$ ). Calcule, además, para este proceso; b)  $Q$ ; c)  $\Delta H$ ; d)  $\Delta E$ ; e)  $\Delta G$  y g)  $\Delta S$ .

Resolución:

a)  $W_{rev} = p\Delta V = pV_f = nRT$  ( $V_o = \text{volumen del líquido} \cong 0$ )

$$W_{rev} = 1 \times 1.987 \times (273 + 111)$$

$$W_{rev} = 7612 \text{ cal/mol}$$

Multiplicando por 4.1868 para llevar a Joule;  $W_{rev} = 31.87 \text{ kJ/mol}$

b)  $Q = \mu q = (12 \times 7 + 8 \times 1) \times 86.5$

$$Q = 7958 \text{ cal/mol}$$

$$Q = 33.32 \text{ kJ/mol}$$

c) A presión constante;  $\Delta H = Q_p = 33.32$

kJ/mol .

d)  $\Delta E = \Delta H - p\Delta V$  (a presión constante)

$$\Delta E = 33.32 - 31.87$$

$$\Delta E = 1.45 \text{ kJ/mol .}$$

e) En un proceso reversible, a temperatura y presión constantes,  $\Delta G_{Tp} = W_{ne} = 0$ , ya que en este proceso solo hay trabajo de expansión.

f)  $\Delta S = \Delta H/T = 33.32/(273+111)$

---

2. Calcule  $\Delta G$  cuando la presión actuando sobre un mol de hierro metálico (densidad  $7.86 \text{ g/cm}^3$ ) aumenta de 1 a 10 atm a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Para el Fe,  $\mu = 55.85 \text{ g/mol}$ . ( $1 \text{ atm} = 1013.25 \text{ hPa}$ ).

Resolución:

$$\Delta G_T = \int V dp$$

Para una variación de presión no muy grande en líquidos y sólidos,  $V \cong$  constante. Por tanto,  $\Delta G_T = V\Delta p$ . Considerando el volumen de un mol ( $V_o$ ), designando por  $\rho$  la densidad:

$$V_o = V/n = \mu V/m = \mu/\rho$$

$$\Delta G_T = \mu\Delta p/\rho$$

$$\rho = 7.86 \text{ g/cm}^3 = 7.86 \times 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

Sustituyendo:

$$\Delta G_T = 55.85 \times (10-1) \times 101325 / 7.86 \times 10^3$$

$$\Delta G_T = 6.48 \text{ J}$$

---

3. Demuestre que el potencial químico cumple las siguientes relaciones:

$$\mu_i = (\partial E / \partial n_i)_{SVN'} = (\partial H / \partial n_i)_{SpN'} = (\partial A / \partial n_i)_{TVN'} = -T(\partial S / \partial n_i)_{EVN'}$$

Resolución:

✓ Considere  $G = G(T,p,n)$ ; entonces:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

Expresando  $G$  según su definición,  $G = E - TS + pV$

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

Sustituyendo el  $dG$  en (1) se obtiene:

$$dE = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

Dadas las relaciones funcionales existentes entre las magnitudes  $E, S, H, G, A, P, V$  y  $T$ , donde en realidad hay solo dos independientes, es posible considerar

$$E = E(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k),$$

por tanto,

$$dE = (\partial E / \partial S)_{VN'} dS + (\partial E / \partial V)_{SN'} dV + \sum (\partial E / \partial n_i)_{SVN'}$$

Según las relaciones de Maxwell, el 1ro y 2do términos son iguales a  $T$  y  $-p$  respectivamente;

$$dE = TdS - pdV + \sum (\partial E / \partial n_i)_{SVN'} \quad (3)$$

y (3) será igual a (2) solo si

$$\mu_i = (\partial E / \partial n_i)_{SVN'}$$

✓ Para demostrar otra de las igualdades, despejando  $dS$  en la ecuación (3);

$$dS = dE/T + pdV/T + (1/T)\sum \mu_i dn_i \quad (4)$$

Suponiendo  $S = S(E, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$  y haciendo uso de que

$$dS = \delta Q/T = dE/T + pdV/T$$

$$(\partial S / \partial E)_V = 1/T ; (\partial S / \partial V)_E = p/T$$

se llega a:

$$dS = dE/T + (p/T)dV + \sum (\partial S / \partial n_i)_{EVN'} dn_i \quad (5)$$

y comparando (5) con (4) se ve que ambas expresiones serán iguales solo si

$$\mu_i = T(\partial S/\partial n_i)_{E, V, N'}$$

✓ Considerando la función trabajo  $A = E - TS$  y despejando  $E$ :

$$dE = dA + TdS + SdT$$

Sustituyendo en el  $(dE)$  de la ecuación (2);

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

Expresando  $A = A(T, V, n_i)$  y haciendo uso de las relaciones de Maxwell, se llega a:

$$dA = -SdT - pdV + \sum (\partial A/\partial n_i)_{T, V, N'} dn_i \quad (7)$$

y comparando (6) y (7) se obtiene

$$\mu_i = (\partial A/\partial n_i)_{T, V, N'}$$

✓ La identidad que falta se demuestra considerando  $A = H - TS + pV$ ;

$$dA = dH - TdS - SdT - pdV - Vdp$$

Sustituyendo en (6) se llega a

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (8)$$

Por otra parte, considerando  $H = H(S, p, n_k)$  y diferenciando, haciendo uso de las relaciones de Maxwell,:

$$dH = TdS + Vdp + \sum (\partial H/\partial n_i)_{S, p, N'} dn_i$$

y comparando con (8) se obtiene la igualdad deseada;

$$\mu_i = (\partial H/\partial n_i)_{S, p, N'}$$

#### 4.9 Problemas propuestos

1. Demuestre que, para una disolución regular de dos componentes, donde  $x_i$  es la fracción molar, se cumple la relación

$$x_1 x_2 = x_1 (1-x_1)^2 + x_2 (1-x_2)^2$$

2. Calcule la variación de energía libre de Gibbs cuando un mol de  $O_2$  se calienta de 0 a  $100^\circ C$  a) A presión constante de 1 atm. b) a volumen constante de 1 litro. c) ¿Cuál será

la variación de su potencial químico en ambos casos? (Suponga  $C_V \cong$  constante en el rango considerado. Para el  $O_2$ ,  $S_{298}^0 = 205.15 \text{ J/mol}\cdot K$ ).

3. Para cualquier líquido se cumple en forma aproximada que  $V = V_0 (1 - \beta P)$ , donde  $\beta$  es el factor de compresibilidad y  $V_0$  el volumen para  $P \rightarrow 0$ . a) Demuestre la afirmación anterior. b) Derive la expresión para el  $\Delta G$  asociado cuando  $P$  varía de  $P_1$  a  $P_2$  a  $T$  constante. c) Aplique el resultado anterior al cálculo de  $\Delta G$  molar para el agua ( $\beta = 49 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ) cuando  $P$  varía de 1 a 10 atm. d) ¿Habrá diferencias notables si se asume  $\beta = 0$  (incompresibilidad total) para el agua? A  $25^\circ C$  la densidad del agua es de  $0.997 \text{ g/cm}^3$ , su masa molar es de 18 g y su volumen molar casi no varía con la presión.

#### Resumen del capítulo

*Relación fundamental de la termodinámica.*

$$dE - TdS + \delta W \leq 0$$

*Función trabajo.*

$$A = E - TS$$

*Trabajo realizado por un sistema.*

$$W \leq -\Delta A_T$$

*Si  $T$  y  $V$  constantes y no hay trabajos de otro tipo:*

$$Equilibrio \leftrightarrow A_{\text{mínimo}}$$

*Función energía libre de Gibbs.*

$$G = E - TS + pV$$

*Trabajo adicional al de expansión.*

$$W_{ne} \leq -\Delta G_{T,p}$$

*Si  $T$  y  $p$  constantes y solo hay trabajo de*

expansión:

$$\text{Equilibrio} \leftrightarrow G_{\text{mínimo}}$$

Valor parcial molar de cualquier magnitud.

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, N'}$$

Energía libre de mezcla.

$$\Delta \bar{G}_m = \bar{G}_{T, p, N} - \bar{G}_o$$

Potencial químico.

$$\mu_i^o \equiv \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, N'}$$

Cálculo de la variación del potencial químico.

$$(\Delta \mu_i)_{T, N} = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V}_i dp$$

Potencial químico del gas ideal.

$$\mu = \mu^o + RT \ln(p)$$

Potencial químico líquidos y sólidos en disolución ideal.

$$\mu = \mu^o + RT \ln(x)$$

Potencial químico en disoluciones reales

$$\mu = \mu^o + RT \ln(a)$$

## **CAPÍTULO 5**

### **Transformaciones de fase y equilibrio termodinámico**

- 5.1 Transformaciones de fase en sistemas de un solo componente
- 5.2  $\Delta G$  en las transiciones de fase. Condición de equilibrio
- 5.3 Ecuación de Clapeyron
- 5.4 Presión de vapor. Ecuación de Clausius-Clapeyron
- 5.5 Humedad relativa. Punto de rocío
- 5.6 Diagramas de equilibrio de fases en sistemas de 1 componente
- 5.7 Condición de equilibrio entre fases en sistemas multicomponentes
- 5.8 Equilibrio líquido-vapor en las disoluciones
- 5.9 Disoluciones líquido-gaseosas
- 5.10 Ejemplos resueltos
- 5.11 Problemas propuestos

## CAPÍTULO 5

### Transformaciones de fase y equilibrio termodinámico

#### 5.1 Transformaciones de fase en sistemas de un solo componente

Todas las sustancias presentan cambios de fase cuando la temperatura o la presión varían en un intervalo lo suficiente grande.

Existen diversos tipos de transiciones de fase:

- cambios de estado de agregación de la sustancia (S-L; L-V; S-V)
- transiciones cristalinas (como, por ejemplo, la transición Sn(gris)  $\leftrightarrow$  Sn(blanco) que tiene lugar a los 13°C)
- transiciones vítreas (características de los polímeros)
- transiciones de orden-desorden, (presentes en aleaciones y cerámicas)
- transiciones de estados ferromagnético a paramagnético, de conductor a superconductor, de piezoeléctrico a dieléctrico.

Todas ellas se caracterizan por ocurrir a una temperatura determinada o en un rango de temperaturas muy estrecho, que permite considerar la temperatura de transición constante en la práctica. En algunos casos, la presión tiene gran influencia en la transición; en otros la influencia de la presión es despreciable por completo. Unos van acompañados de absorción o emisión de calor; otros no.

En lo que sigue se analizan los diferentes tipos de transiciones que se presentan en la práctica, así como las particularidades termodinámicas de cada una de ellas.

#### Transformaciones de 1er orden

Se caracterizan por una discontinuidad en cualquiera de las primeras derivadas de la energía libre.

Para cualquier sistema,

$$\delta Q = dE + pdV \text{ (1ra Ley)}$$

$$dS = \delta Q/T \text{ (2da Ley)}$$

Tal como se vio en la sección 4.7, eliminando  $\delta Q$  y sustituyendo en la expresión para el diferencial de la energía libre  $G = E - TS + pV$ , se llega a:

$$dG = -SdT + Vdp,$$

y al comparar con las parciales de la energía libre, considerando  $G = G(T,p)$ , se obtiene que:

$$(\partial G/\partial T)_p = -S$$

$$(\partial G/\partial p)_T = V.$$

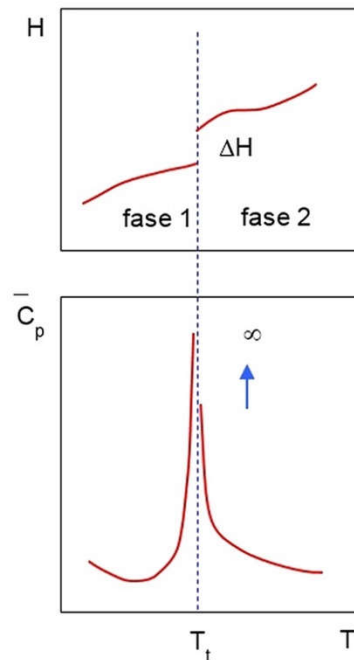


Figura 5.1 Transición de 1er orden

De aquí que durante una transición de 1er orden habrá una discontinuidad en el volumen de la sustancia y también en la entropía (y en la entalpía, ya que  $\Delta S = \Delta H/T$ ). Si la primera

derivada es discontinua, las restantes también lo son. En particular,  $C_p = (\partial H/\partial T)_p \rightarrow \infty$  (figura 5.1).

### Transformación de 2do orden

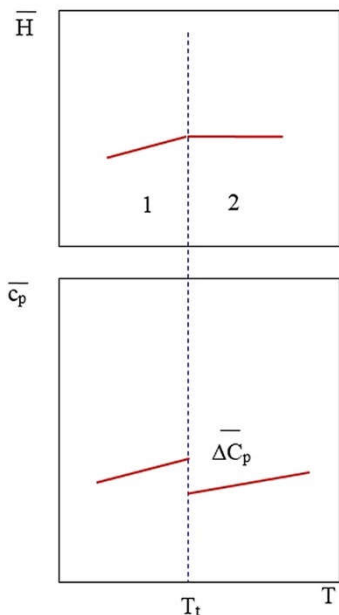


Figura 5.2 Transición de 2do orden

Una transformación es de segundo orden

cuando las primeras derivadas de la energía libre son continuas y la discontinuidad aparece en la segunda derivada.

Considerando en forma similar  $G = G(T,p)$ ;

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_p = -(\partial S/\partial T)_p = -(1/T)(\partial H/\partial T)_p = -c_p/T$$

$$(\partial^2 G/\partial p^2)_T = (\partial V/\partial p)_T = V(1/V)(\partial V/\partial p)_T = \kappa V,$$

y son discontinuos durante la transición el calor específico  $c_p$  y el coeficiente de compresibilidad  $\kappa$  (figura 5.2).

Ejemplos de transiciones de 2do orden son:

- La transición ferro-paramagnética a la temperatura de Curie  $T_C$ .
- Transiciones vítreas en polímeros.
- Transición superconductor-conductor a temperaturas bajas.
- Algunas transiciones de orden-desorden.

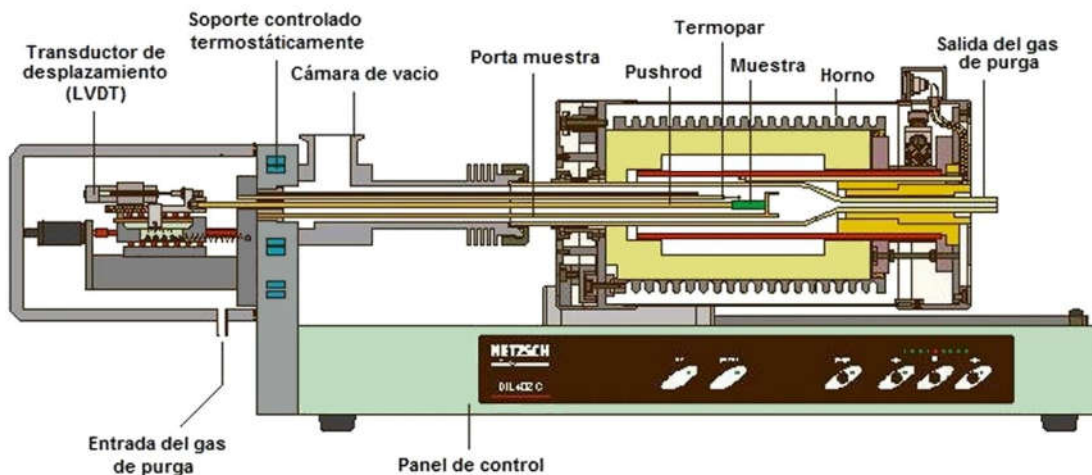


Figura 5.3 Dilatómetro comercial con control de atmósfera.

La medición de  $c_p$  vs.  $T$  proporciona una forma sencilla de detectar estos fenómenos por vía experimental. Otra forma de hacerlo es mediante *dilatometría*, calentando la sustancia

y midiendo su dilatación relativa de manera continua (figura 5.3). Al variar el volumen de forma discontinua, también lo hará el coeficiente de dilatación térmica  $\alpha =$

$(1/V)(\partial V/\partial T)_p$ . Las *transiciones de 3er orden*, posibles en principio, no se detectan en la práctica. A veces incluso resulta difícil catalogar una transición como de 1ro o 2do orden (este caso se presenta, por ejemplo, en las transiciones orden-desorden).

### TEMA AVANZADO. Control de temperaturas mediante cambios de fase.

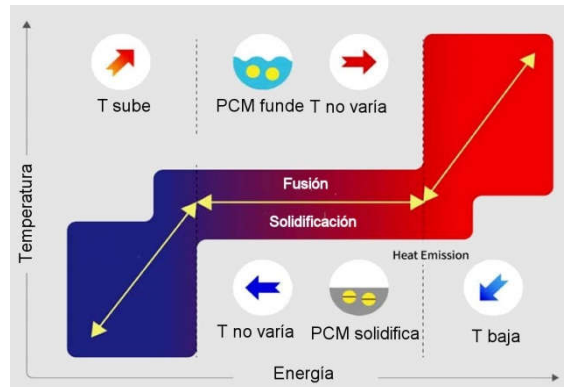
Un material de cambio de fase PCM (del inglés *Phase-Change Material*) es alguna sustancia con un alto valor del calor de cambio de fase a una temperatura cercana a la que se desea regular. Puede ser tanto orgánico como inorgánico.

Los PCM ganan o ceden una cantidad apreciable de energía cuando se alcanza la temperatura de transición; se usan en situaciones donde es necesaria una temperatura estable, así como sistemas de almacenamiento de energía. Muchas veces se le denomina *calor latente* a esta energía cedida o absorbida, que no ocasiona cambios de temperatura en el material, para diferenciarla del *calor sensible*, que hace aumentar la temperatura del cuerpo sin variar su estado de agregación o cristalización (figura 5.4).

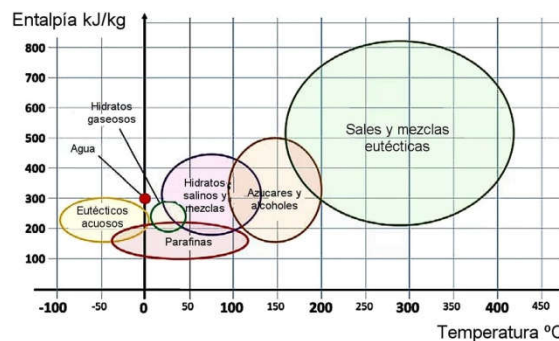
Entre otras aplicaciones, estos materiales se utilizan en plantas solares, sistemas térmicos espaciales, ropa de invierno, vehículos y viviendas para mantener una temperatura confortable, protección térmica en dispositivos electrónicos, enfriamiento de computadoras y bombas de calor.

La figura 5.5 muestra los tipos de sustancias utilizadas en diversos intervalos de temperatura; en la 5.6, un ejemplo simple de aplicación para mejorar la eficiencia de un calentador

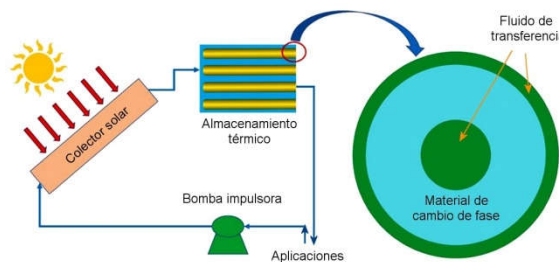
solar.



**Figura 5.4** Durante la fusión el PCM absorbe calor del medio ambiente. Al solidificar cede el calor absorbido previamente. En ambos casos T no varía.



**Figura 5.5** Intervalos de temperatura de trabajo de diversas sustancias PCM.



**Figura 5.6** Sistema de calefacción solar con almacenamiento PCM. Las transiciones sólido-líquido a la temperatura adecuada son muy usadas. Cuando hay suficiente luz solar, el PCM se funde, absorbiendo calor. Al atenuarse la luz solar, el PCM solidifica, entregando la energía almacenada previamente.

En la tabla 5.1 se muestran las principales características de algunos materiales inorgánicos

usados en sistemas PCM; en la 5.2 las de ma-  
teriales orgánicos.

TABLA 5.1				
PROPIEDADES DE ALGUNAS SUSTANCIAS INORGÁNICAS CON POTENCIALIDAD PCM				
MATERIAL	TIPO	T <sub>F</sub> (°C)	CALOR DE FUSIÓN KJ/KG	CALOR ESPECÍFICO KJ/KG.K
KFH <sub>2</sub> O	Hidrato salino	18.5	231	1.84 (s), 2.39 (l)
Mn(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O	Hidrato salino	25.8	125.9	----
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Hidrato salino	29.7	171	1.45 (s)
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (2 :1)	Eutéctico	25	127	----
48%CaCl <sub>2</sub> + 4.3%NaCl + 0.4%KCl + 47.3%H <sub>2</sub> O	Eutéctico	26.8	188	----

TABLA 5.2		
PROPIEDADES TÉRMICAS DE COMPUESTOS PCM		
PCM	T. de fusión (°C)	Calor de fusión (kJ/kg)
Parafina C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	20-22	152
Parafina C <sub>13</sub> -C <sub>24</sub>	22-24	189
Parafina C <sub>18</sub>	28	244
Butil estearato	19	140
1-Dodecanol	26	200
n-Octadecano	28	200
Vinil estearato	27-29	122
Dimetil sabacato	21	120-135
Poliglicol E600	22	127.2
45/55 caprico + ácido laurico	21	143
Propil palmitato	19	186
Octadecil	19	186
3-mencaptopropilato	21	143

## 5.2 Equilibrio de fases en sistemas de un componente.

La figura 5.7 muestra cómo puede variar la energía libre con la temperatura a presión constante durante una transición en una sustancia pura.

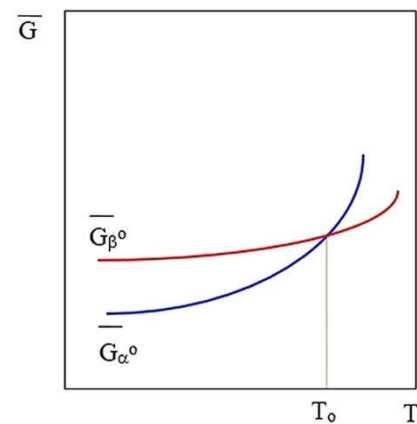


Figura 5.7: Variación de G durante una transición de fase

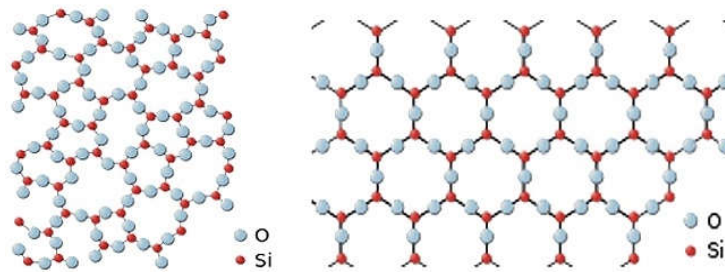
En la figura  $\bar{G}_\alpha^\circ$  y  $\bar{G}_\beta^\circ$  representan la energía libre por mol de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. La fase  $\alpha$  es la estable a la temperatura ambiente (menor energía libre) y el compuesto evoluciona de forma espontánea hacia esa fase.

Llamando  $T_0$  a la temperatura de transición, si  $T < T_0$  la variación de energía libre a esa temperatura será

$$\Delta\bar{G} = \bar{G}_\alpha^\circ - \bar{G}_\beta^\circ < 0.$$

y la transición  $\beta \rightarrow \alpha$  ocurre en forma espontánea. Si  $T > T_0$  la fase estable pasa a ser la  $\beta$ . En ese momento el sistema evoluciona hacia la menor energía libre

$$\Delta\bar{G} = \bar{G}_\beta^\circ - \bar{G}_\alpha^\circ < 0.$$



**Figura 5.8.** Ejemplo de fases amorfas y cristalinas. A la izquierda  $\text{SiO}_2$  amorfo (vidrio); a la derecha  $\text{SiO}_2$  cristalino, mostrando la periodicidad de la red.

La relación entre el desorden y el calor absorbido se refleja en transiciones tales como las fusiones y vaporizaciones, donde la absorción de calor está asociada al aumento del desorden en la sustancia. El caso contrario  $\Delta S < 0$  indica un aumento del grado de "orden" y está asociado a un  $\Delta H < 0$  (proceso exotérmico).

Un ejemplo de este comportamiento tiene lugar cuando un sólido amorfo se calienta hasta una temperatura cercana a la temperatura de fusión (figura 5.8). Es usual que en el sólido

Cuando  $T = T_0$  se obtiene  $\Delta G = 0$  y

$$\bar{G}_\alpha^\circ = \bar{G}_\beta^\circ. \quad (1)$$

Esta es la condición que deben cumplir las fases cuando están en equilibrio a una temperatura y presión dadas. Considerando  $\bar{G}_\alpha = \bar{H}_\alpha - T_\alpha \bar{S}_\alpha$  y en forma similar para  $\beta$ ;

$$\Delta\bar{H}_{\alpha\beta} = T_0 \Delta\bar{S}_{\alpha\beta}. \quad (2)$$

Para analizar el significado de esta última expresión, válida para cualquier transición de fase, supongamos que la transformación tiene lugar en el sentido  $\alpha \rightarrow \beta$ . Si  $\Delta S > 0$  esto significa que aumenta el "desorden" asociado a un  $\Delta H > 0$  (proceso endotérmico).

tenga lugar una recristalización antes de llegar a la fusión, y esa recristalización va acompañada de un aumento del orden y del desprendimiento de calor.

### 5.3 Ecuación de Clapeyron

En el equilibrio,  $\bar{G}_\alpha^\circ = \bar{G}_\beta^\circ$ . Si la temperatura o la presión varían de forma infinitesimal, para que se mantenga el equilibrio se debe cumplir

$$d\bar{G}_\alpha^\circ = d\bar{G}_\beta^\circ.$$

Antes se vio que  $dG = -SdT + Vdp$ . Tomando

valores molares, sustituyendo arriba para cada fase y agrupando términos

$$((\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha)dT = (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha)dp),$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}}.$$

Como  $\Delta S = \Delta H / T$ , sustituyendo se llega a la ecuación de Clapeyron,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta\bar{H}}{\Delta\bar{V}}.$$

Si  $\Delta H$  y  $\Delta V$  son positivos,  $p$  debe aumentar cuando  $T$  aumenta para mantener las 2 fases en equilibrio. Cuando el intervalo de temperaturas considerado es pequeño, es posible despreciar la variación de  $\Delta H$  y  $\Delta V$  con la temperatura, considerándolos constantes y tomar  $dp \approx \Delta p$ , y similar para  $\Delta T$ .

### Ejemplo

Calcular  $\Delta T$  para la transición  $Sn(\text{gris}) = Sn(\text{blanco})$ ,  $\Delta H = 500 \text{ cal/mol}$ , que tiene lugar a  $13^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ , cuando la presión aumenta a  $100 \text{ atm}$ .

Datos:  $\rho_{\text{gris}} = 5.75 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{blanco}} = 7.28 \text{ g/cm}^3$ ; masa molar ( $\mu$ ) =  $118.7 \text{ g}$ .

Resolución

$$\bar{V} = V/n = V/m/\mu = \mu V/m = \mu/\rho$$

$$\bar{V}_b - \bar{V}_g = \mu \{ (1/\rho_b) - (1/\rho_g) \}$$

Considerando la aproximación a la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{1}{T} \frac{\Delta\bar{H}}{\Delta\bar{V}},$$

y sustituyendo en la expresión anterior para  $\Delta T$ :

$$\Delta T = (\mu T \Delta p / \Delta\bar{H}) (1/\rho_b - 1/\rho_g).$$

Compatibilizando unidades:

$$\rho_b = 7280 \text{ g/l}; \rho_g = 5750 \text{ g/l},$$

$$\Delta T = (286.99.118.7/22.3) \{ 1/7820 - 1/5750 \}$$

$$= 1.51 \times 10^5 \{ - 4.6 \times 10^5 \} = - 7^\circ\text{C}$$

Respuesta: la temperatura de la transición disminuye en  $7^\circ\text{C}$ .

### 5.4 Presión de vapor. Ecuación de Clausius-Clapeyron

La figura 5.9 representa un líquido o un sólido que se encuentra en un recipiente cerrado en equilibrio dinámico con su vapor. Es un hecho comprobado muchas veces en la práctica que los átomos o las moléculas que se encuentran en la superficie de la fase condensada tienden a pasar a la fase vapor a cualquier temperatura.

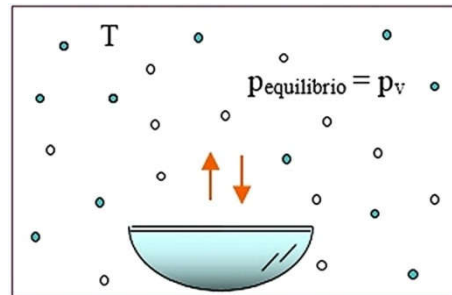


Figura 5.9. Fase condensada en equilibrio con su vapor

Equilibrio dinámico significa que las moléculas con mayor energía escapan de la superficie de manera continua, mientras que las de menor energía en la fase vapor quedan atrapadas en ella cuando colisionan. En el equilibrio, el proceso tiene lugar de forma tal que la cantidad promedio de moléculas que escapa en la unidad de tiempo es igual a las que quedan atrapadas.

La presión parcial de equilibrio en estas condiciones es, por definición, la presión de vapor

del sólido o líquido en cuestión que, en general, depende de la temperatura.

Según la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{V}}, \text{ donde}$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_{\text{vapor}} - \bar{V}_{\text{líquido}} \gg \bar{V}_{\text{vapor}} .$$

Por ejemplo, 1 mol de agua en fase vapor ocupa 22.4 L a temperatura y presión normales (25°C y 1 atm, TPN), mientras que 1 mol de agua en fase líquida en condiciones similares ocupa 0.018 L, un volumen 1200 veces menor. Todos los gases y vapores a temperatura y presión normales se comportan como gases ideales. Por tanto, con excelente aproximación para cualquier gas o vapor en estas condiciones.

Sustituyendo en la ecuación de Clapeyron el volumen del gas ideal,

$$\bar{V} = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta \bar{H}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln(p)}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{RT^2} .$$

Esta es la *ecuación de Clausius-Clapeyron*, y posee las siguientes características:

- Si se conoce el  $\Delta H_{\text{vap}}$  permite conocer cómo variará  $p_{\text{vapor}}$  vs.  $T$  en ese intervalo.
- No es válida para condiciones muy alejadas de TPN.
- Los resultados son independientes de la presencia de otros gases en el recipiente (aproximación del gas ideal)
- Cuando el intervalo de temperaturas no es muy grande, tal que se pueda considerar  $\Delta H \approx$

constante, la ecuación se puede usar para determinar ese valor a partir del experimento.

Integrando la ecuación de forma indefinida, en un intervalo no muy grande de temperaturas para poder considerar  $\Delta H \cong$  constante, se obtiene

$$\ln(p) = -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \frac{1}{T} + C .$$

Graficando  $\ln(p)$  vs.  $(1/T)$ , la pendiente de la curva será igual al cociente entre el calor de vaporización (o sublimación) y la constante de los gases. Los calores de vaporización y sublimación, a su vez, pueden proporcionar información sobre la energía de los enlaces atómicos y moleculares.

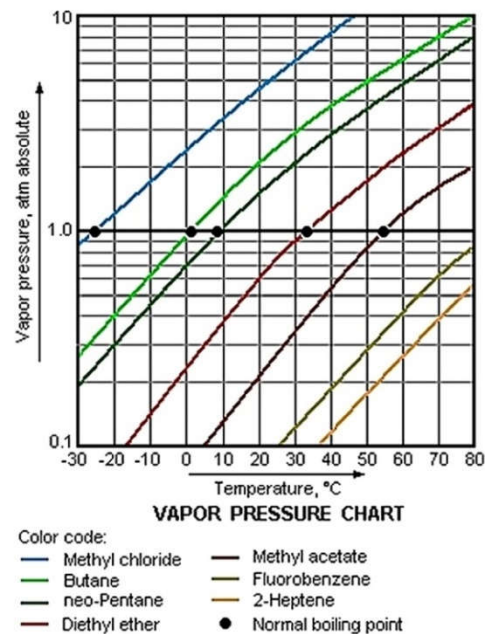


Figura 5.10. Curvas de presión de vapor de algunos compuestos.

Muchos valores de la presión de vapor de diversas sustancias aparecen en las tablas de datos químico-físicos. Estos datos se usan, por ejemplo, en cuestiones de seguridad ambiental.

El Índice de Peligrosidad ambiental (IP) se determina por el cociente entre la presión de

vapor a la temperatura dada y la Concentración Máxima Permitida (CMP). La figura 5.10 muestra las curvas de presión de vapor de algunos compuestos orgánicos. Note que los puntos donde la presión de vapor es igual a 1 atmósfera (temperatura de ebullición) están resaltados.

¿Por qué  $p_v = 1 \text{ atm}$  corresponde al punto de ebullición? En un recipiente abierto nunca se alcanza el equilibrio, y la evaporación continúa en la superficie hasta que desaparece la fase condensada. Al calentar la sustancia, cuando se alcanza la temperatura a la que  $p_v \geq 1 \text{ atm}$ , la formación de vapor ocurre en todo el líquido, pues la presión del vapor es suficiente para ‘empujar’ el líquido y formar burbujas bajo la superficies (figura 5.7).

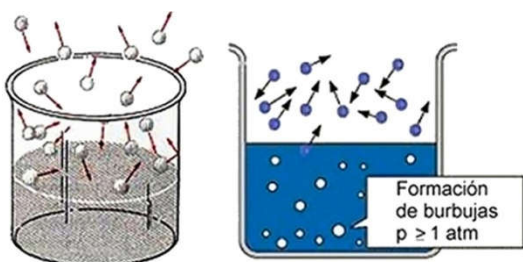


Figura 5.11 Punto de ebullición.

Si el recipiente se hermetiza parcialmente (autoclave, olla de presión) el agua puede alcanzar 120-130 °C antes de hervir, a causa de la mayor presión de los gases en su interior y el aumento de la temperatura de equilibrio. Si la presión externa disminuye, (por ejemplo, haciendo vacío o subiendo a gran altura) también se hará menor el punto de ebullición.

### Determinación experimental de la presión de vapor

Existen diversos métodos de determinar la presión de vapor en líquidos. Mencionaremos solo el *isoteniscopeo* (figura 5.8). Como líquido manométrico se utiliza la misma sustancia a

medir. Al llenar el bulbo se toma la precaución de que el aire quede excluido de la rama del manómetro en contacto con el líquido. Regulando la presión en la rama abierta, cuando las alturas en ambas ramas del manómetro en U son iguales, la presión externa es igual a la presión de vapor del líquido. La presión externa se mide con un manómetro convencional. Sumergiendo todo el sistema en un termostato es posible estudiar la variación de la presión de vapor con la temperatura.

En los sólidos se utiliza una celda tensiométrica como la que aparece esquematizada en la figura 5.12. Cuando se construye de cuarzo, logra alcanzar altas temperaturas. El sólido a medir se encuentra aislado en (1), sellado a la llama. La sombra de la espiga indicadora (3), soldada a la membrana flexible de separación (2), se proyecta en una pantalla para amplificar sus posibles variaciones.

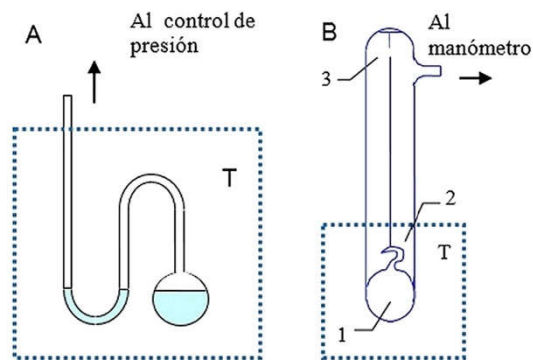


Figura 5.12 A) Isoteniscopeo. B) Celda de Cuarzo.

Al modificarse la temperatura, la presión de vapor del sólido deforma la membrana y altera la posición de la espiga indicadora. La presión externa se regula de manera continua, de manera tal que la espiga no se aleje demasiado de su posición inicial. Así, al lograr llevar la espiga a su posición inicial, la presión externa será igual a la presión de vapor del sólido.

## 5.5 Humedad relativa

La humedad relativa  $h$  es un parámetro que se utiliza para describir la cantidad de agua presente en forma de vapor en la atmósfera. Por definición,

$$h = 100 \left( \frac{p}{p_v} \right),$$

donde  $p_v$  es la presión de vapor a la temperatura ambiente y  $p$  la presión parcial de agua que hay en la atmósfera a esa temperatura. La presión en la atmósfera no puede ser mayor que la presión de vapor, porque al momento comenzaría a condensar agua sobre cualquier superficie, por lo tanto  $p \leq p_v$  siempre. Cuando  $p = p_v$ ,  $h = 100\%$ . Valores de la presión de vapor del agua son, a  $27^\circ\text{C}$ : 26.7 mm de Hg; a  $30^\circ\text{C}$ : 31.8 mm de Hg.

### Punto de rocío

Es la temperatura a la cual la presión parcial del agua presente en la atmósfera se hace igual a la presión de vapor durante un enfriamiento brusco (figuras 5.13 y 5.14).

Supongamos que  $p < p_v$  a una temperatura determinada  $T_0$ . Si la temperatura de la atmósfera comienza a disminuir con rapidez como sucede, por ejemplo, en la madrugada, también disminuirá la correspondiente  $p_v$ . Si  $T$  disminuye lo suficiente como para que  $p_v \leq p$  (por ej., hasta  $T'$ ) aparece una fina capa de agua (rocío) sobre todas las superficies en contacto con la atmósfera. También se puede presentar en forma de niebla o escarcha, si la temperatura es muy fría.

La temperatura  $T$  a la cual tiene lugar que  $p_v = p$  se denomina temperatura o *punto de rocío*, que varía con el valor de la presión parcial de agua en la atmósfera (fig. 5.10).

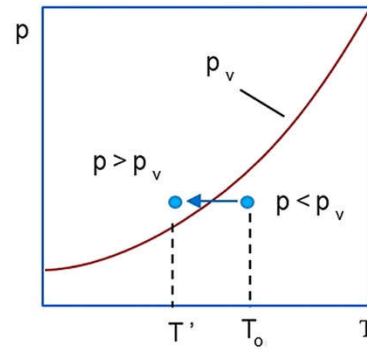


Figura 5.13 Punto de rocío.

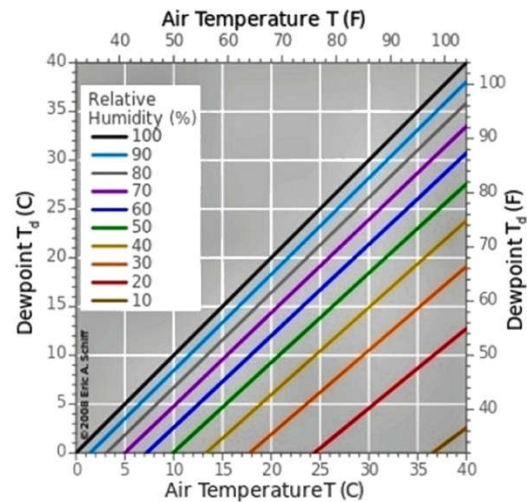
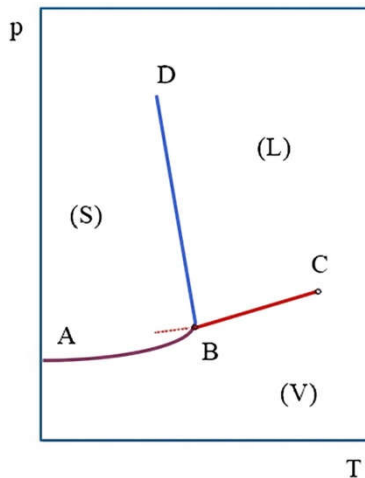


Figura 5.14 Punto de rocío (Dew point) en función de la temperatura del aire, con la humedad relativa como parámetro.

## 5.6 Diagramas de equilibrio en sistemas de 1 componente

En los sistemas de un solo componente o especie química las curvas de equilibrio entre fases representan en un gráfico de presión vs. temperatura.

La figura 5.15 muestra un diagrama típico para un sistema de un solo componente, donde aparecen las regiones de estabilidad de cada fase. Los puntos que coinciden con las curvas de separación entre las diversas regiones representan valores de  $p$  y  $T$  para los cuales coexisten dos fases en equilibrio.



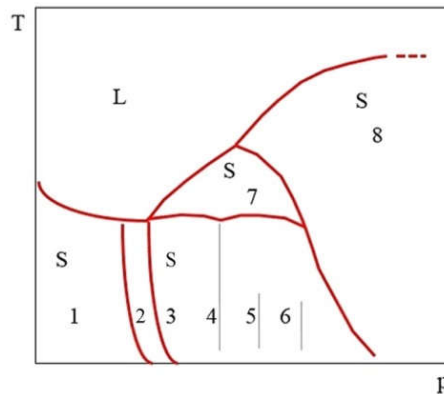
**Figura 5.15** Diagrama de equilibrio de fases (1 componente).

- *Puntos en la curva AB:* Valores de  $p$  y  $T$  tales que el sólido se encuentra en equilibrio con su vapor (equilibrio S-V).
- *Puntos en la curva BC:* equilibrio liquido-vapor (L-V).
- *Puntos en la curva BD:* equilibrio sólido-líquido (S-L).

En estas tres curvas se cumple la ecuación de Clapeyron dentro de las aproximaciones consideradas (y la de Clausius-Clapeyron en la curva L-V). Las regiones S, V y L corresponden a valores de  $T$  y  $p$  donde el sistema es monofásico (sólido, líquido o vapor).

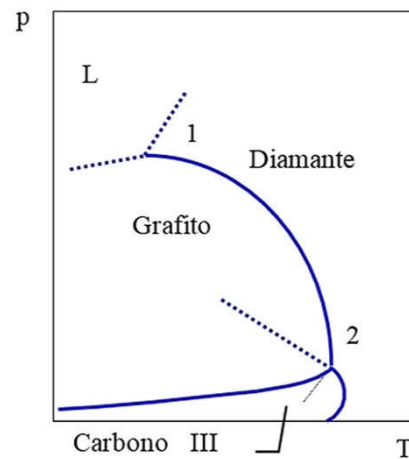
El punto C es el *punto crítico*, donde desaparece la superficie de separación líquido-vapor. El punto B es el *punto triple*, donde coexisten en equilibrio las fases sólida, líquida y vapor.

Las figuras 5.16 y 5.17 muestran ejemplos de diagramas de equilibrio en sistemas de un componente. La primera corresponde al bismuto, que presenta 8 diferentes fases cristalinas y varios puntos triples. (La región del vapor no aparece).



**Figura 5.16** Diagrama de equilibrio de fases del bismuto.

Note que hay un solo valor de  $T$  y  $p$  donde pueden coexistir las tres fases en equilibrio. Para el agua, el punto triple se presenta para  $T = 0.01^\circ\text{C}$  y  $p_v = 4.6 \text{ mm de Hg}$ .



**Figura 5.17** Diagrama de equilibrio de fases del carbono.

### 5.7 Sistemas multicomponentes

La figura 5.18 representa un sistema heterogéneo de 2 fases, capaces de intercambiar calor, trabajo y masa (sistemas abiertos), evolucionando hacia el equilibrio a una  $T$  y  $p$  dadas.

Si  $dn$  partículas pasan de una fase a otra en estas condiciones, las variaciones de energía libre  $G$  serán

$$dG_\alpha = (\partial G_\alpha / \partial n_{i\alpha}) dn_{i\alpha} = \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha}$$

$$dG_\beta = (\partial G_\beta / \partial n_{i\beta}) dn_{i\beta} = \mu_{i\beta} dn_{i\beta}$$

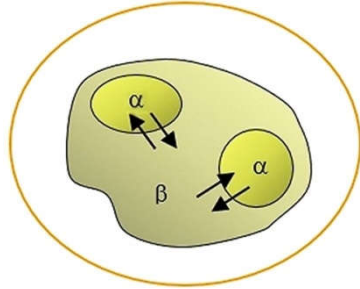


Figura 5.18 Sistema heterogéneo.

Imponiendo la condición de mínimo (ver figura 5.19),

$$G = dG_\alpha + dG_\beta = 0$$

$$\mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} + \mu_{i\beta} dn_{i\beta} = 0$$

$$(\mu_{i\alpha} - \mu_{i\beta}) dn_{i\beta} = 0.$$

Y como  $dn_\beta \neq 0$ ,  $\rightarrow$

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}.$$

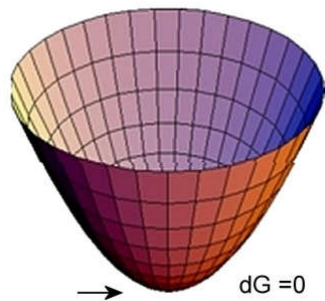


Figura 5.19 Condición de mínimo.

Por tanto,

la condición de equilibrio a unas  $T$  y  $p$  determinadas es la igualdad de los potenciales químicos.

Si hay  $k$  fases presentes,

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} = \mu_{i\delta} = \dots = \mu_{ik}.$$

Resulta oportuno recordar que una fase es el conjunto de las partes de un sistema homogéneas entre sí, separadas de otras partes por superficies bien definidas.

### Ejemplo

*Juntura PN en un diodo rectificador (circuito abierto)*

Una juntura se forma por la unión íntima microscópica de un semiconductor con exceso de electrones  $e^-$  (tipo N) y otro tipo P, con carencia de ellos (huecos  $h^+$ ). Los electrones pasan de manera espontánea del material N al P hasta que se llega a un equilibrio con las fuerzas de atracción iónica (figura 5.20).

Es posible considerar a electrones y huecos como especies químicas separadas por una superficie.

Los electrones se mueven por difusión de la región n, de mayor concentración, a la región p. A esta difusión se oponen las fuerzas electrostáticas. Al llegar al equilibrio, a una temperatura y presión determinadas, el sistema completo alcanza el mínimo de la energía libre. Como el paso de electrones de uno a otro lado de la juntura representa la transmisión de masa de un componente o especie química desde una fase hasta la otra, en el equilibrio se debe cumplir la igualdad de los potenciales químicos de los electrones que se encuentran en las regiones p y n. Si  $\mu_p$  representa el potencial químico de un electrón en la región p, y similar para  $\mu_n$  en la región n, al llegar al equilibrio,

$$\mu_p = \mu_n = N_a E_F.$$

$N_a$  es el número de Avogadro y  $E_F$  el potencial químico por electrón en el equilibrio, que se conoce como *energía de Fermi* en los textos de física estadística.

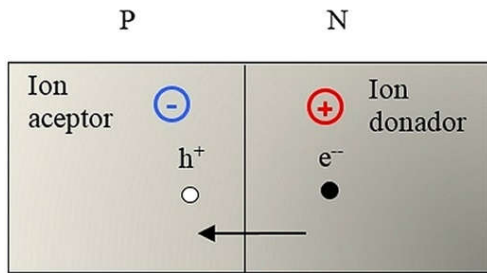


Figura 5.20 Juntura pn

### 5.8 Equilibrio líquido-vapor en disoluciones

Considere dos líquidos A y B miscibles por completo entre sí en todo el rango de composiciones, en un sistema cerrado (figura 5.21). En una disolución de este tipo, llamaremos *soluto* al componente que se encuentra en menor cantidad. El otro será el *disolvente*.

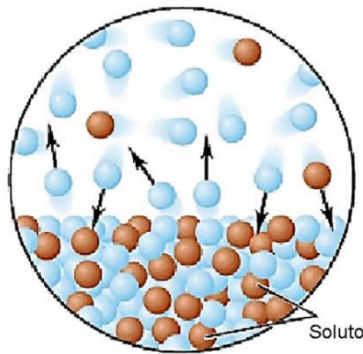


Figura 5.21 Equilibrio líquido-vapor en disoluciones.

En la aproximación del gas ideal, de acuerdo a la Ley de Dalton:

$$p_A = x_A' p$$

$$p_B = x_B' p$$

$x_A'$  y  $x_B'$  representan las fracciones molares de A y B *en el vapor* ( $x_A' + x_B' = 1$ ). Para cada uno de los componentes, en el equilibrio, según lo visto en la sección anterior:

$$\mu_i(\text{disolución}) = \mu_i(\text{vapor}).$$

#### Disoluciones ideales. Ley de Raoult

En las disoluciones ideales;

$$\mu_i(\text{vapor}) = \mu_{iv}^\circ + RT \ln(p)$$

$$\mu_i(\text{disolución}) = \mu_{iL}^\circ + RT \ln(x_i)$$

Igualando y agrupando:

$$\frac{\mu_L^\circ - \mu_v^\circ}{RT} = \ln\left(\frac{p_i}{x_i}\right).$$

Como T y p total son constantes:

$$\frac{p_i}{x_i} = \exp\left\{\frac{\mu_L^\circ - \mu_v^\circ}{RT}\right\}$$

$$\frac{p_i}{x_i} = \text{constante}.$$

La constante se puede evaluar sabiendo que cuando  $x_i = 1$  la correspondiente presión es la del componente i puro ( $p_i^\circ$ ). Sustituyendo se obtiene la *Ley de Raoult*:

$$p_i = p_i^\circ x_i.$$

#### Diagramas de presión de vapor

Se obtienen graficando la presión total experimental p en función de la fracción molar de uno de los componentes *en el líquido*, a una temperatura dada. En la figura 5.22 se muestra el diagrama de presión de vapor del sistema acetona-disulfuro de carbono a la temperatura de 35°C.

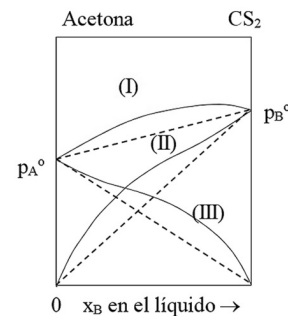


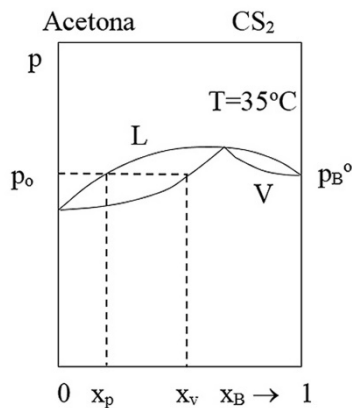
Figura 5.22 Diagrama de presión de vapor Acetona-Disulfuro de carbono.

Curva I: presión de vapor del sistema (presión total).

Curva II: presión parcial de CS<sub>2</sub> en el vapor.

Curva III: presión parcial de acetona.

En la 5.23 se muestra el gráfico que se obtiene al añadir a la curva I de la figura 5.22 la curva de la presión de vapor  $p_v$  en función de la composición *del vapor*, de manera que el eje  $x$  indica de conjunto la composición del líquido y del vapor. Note que para una presión determinada de equilibrio  $p_o$  la composición del líquido y del vapor en el equilibrio difiere.



**Figura 5.23** Presión de vapor en función de la composición del líquido y del vapor

La ley de Raoult  $p_i = p_i^o x_i$  proporciona la ecuación de una recta (línea punteada en la figura 5.22, que representa la disolución ideal). En las disoluciones ideales los gráficos análogos al de la figura 5.23 no presentan un punto de contacto en las curvas L y V. En los puntos de contacto, las composiciones del líquido y del vapor son iguales y no es posible separar los componentes por destilación.

La ley de Raoult es válida en forma estricta solo en las disoluciones ideales, pero en la práctica se encuentra que siempre se cumple para el disolvente en el caso de disoluciones diluidas (baja concentración de soluto):

*En cualquier disolución la ley de Raoult se cumple para el disolvente cuando*

$$x_{\text{disolvente}} \cong 1.$$

### Ley de Henry

Cuando las concentraciones son diluidas, una relación empírica similar a la anterior se cumple *para el soluto* a pequeñas concentraciones; aunque en este caso  $K \neq p^o$  y la constante se debe determinar mediante el experimento:

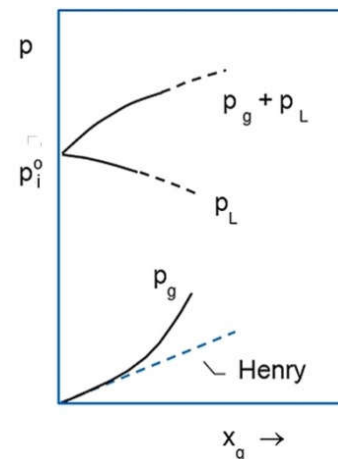
$$p_i = Kx_i.$$

Esta relación se conoce como la *Ley de Henry*.

*En cualquier disolución la ley de Henry se cumple para el soluto cuando  $x_i \cong 0$ .*

### Disoluciones líquido-gaseosas

En el caso que el sistema analizado consiste en un gas disuelto en un líquido no es posible construir el diagrama de presión de vapor en su totalidad. Sin embargo, sí es posible construirlo para la región en que  $x_{\text{gas}} \approx 0$ , obteniéndose algo similar a lo que aparece en la figura 5.24.



**Figura 5.24** Ley de Henry

Se encuentra en la práctica que, como por fuerza la disolución está muy diluida, el soluto gaseoso cumple la ley de Henry

$$p_g = Kx_g,$$

donde  $x_g$  es la fracción de gas en el líquido. De la misma forma la ley de Raoult se cumple para el disolvente;  $p_L = p_L^\circ x_L$ .

La presión de equilibrio en el sistema cerrado a una temperatura dada es la *presión de saturación*  $p_s$ . Cuando  $p_g < p_s$  a una temperatura dada, el gas se escapa de la disolución. Por ejemplo, en el  $\text{CO}_2$  disuelto a presión en las bebidas carbonatadas, al destapar el recipiente el gas escapará hasta que  $p_g = p(\text{CO}_2)_{\text{atm}} \approx 3.5 \times 10^{-4}$  atm.

Cuando hay presentes dos o más gases, cada uno de ellos se disuelve con independencia de la presencia de los restantes. No obstante, la ley de Henry se cumple para cada gas con diferente  $K$ , de forma tal que la composición de los gases disueltos no tiene por qué coincidir con la composición de los gases en equilibrio con la disolución.

### Ejemplo

El  $\text{O}_2$  y el Ar son más solubles en agua que el  $\text{N}_2$ , de acuerdo a los valores de la tabla que aparece a continuación:

COMPOSICIÓN APROXIMADA DEL AIRE (%)		
	Atmósfera	Disuelto en agua
$\text{O}_2$	21	35.2
$\text{N}_2$	78	63
<b>Argón</b>	1	1.8

### 5.9 Diagramas de temperatura de ebullición

Una disolución líquido-líquido hierve cuando la suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión externa. El comportamiento difiere de las soluciones ideales y las que no lo son.

### Disolución ideal

Como ejemplo de disolución que se acerca mucho a la ideal se encuentra la de benceno-tolueno (figura 5.25).

### Disoluciones no ideales

En la figura 5.26, a la derecha, se muestra un diagrama de temperatura de ebullición  $T_e$  a la presión de 1 atm, similar al sistema acetona-cloroformo. Está construido de forma tal que para una temperatura dada  $T_0$  los interceptos con las curvas V y L se corresponden con las composiciones del vapor y el líquido  $x_V$  y  $x_L$  respectivamente.

La figura 5.27 muestra diversas aplicaciones de la destilación en el laboratorio y en la industria.

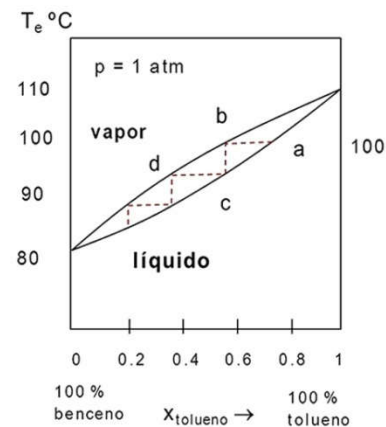


Figura 5.25 Ebullición de la mezcla benceno-tolueno.

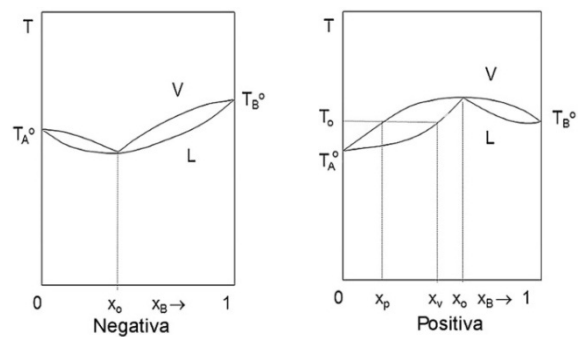


Figura 5.26 - Diagramas de temperatura de ebullición; desviaciones positiva y negativa de la disolución ideal.

El diagrama muestra que el vapor es más rico en A que en B. Si se va extrayendo el vapor, el líquido restante se va enriqueciendo en B y aumenta la temperatura de ebullición.

Mediante la repetición del procedimiento es posible llegar a obtener A puro en el vapor.

Cuando  $x_B = x_o$  las composiciones del líquido y el vapor son las mismas y no es posible seguir separando los componentes A y B por destilación (mezcla azeotrópica). Entonces se hace necesario usar otras técnicas como, por ejemplo, añadir un tercer compuesto a la disolución.

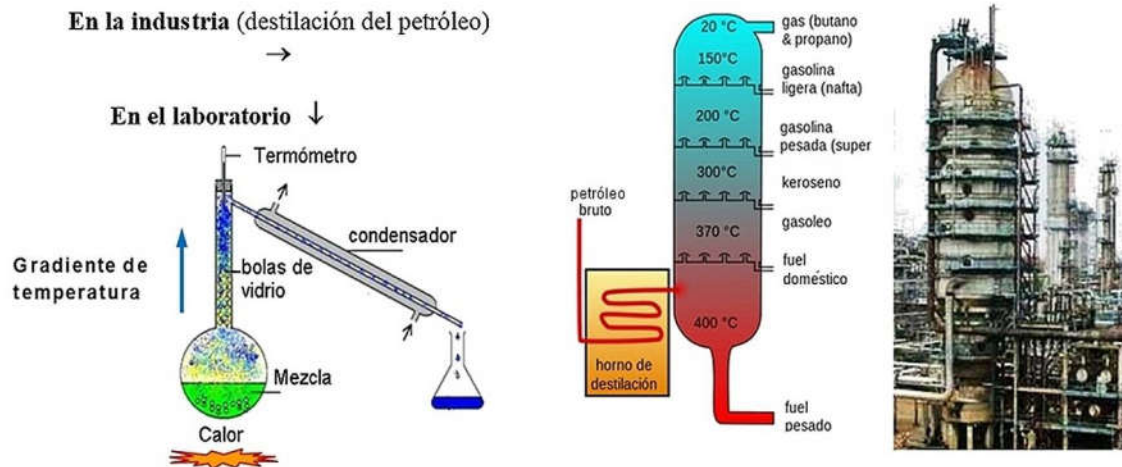


Figura 5.27 – Destilación fraccionada

## 5.10 Ejemplos resueltos

1. Demuestre que en las transiciones de 2do orden se cumplen las ecuaciones de Ehrenfest para las fases en equilibrio:

$$dp/dT = \Delta\alpha ; (\partial p/\partial T)^2 = \Delta c_p/TV\Delta\kappa,$$

donde  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$  es el coeficiente de expansión térmico y  $\kappa$  el factor de compresibilidad;  $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ .

Demostración:

En una transición de 2do orden no hay discontinuidad en las primeras derivadas, por tanto  $\Delta S$  y  $\Delta V$  son nulas para  $\Delta T$  y  $\Delta p \rightarrow 0$  y no se puede aplicar la ecuación de Clapeyron. Sin embargo, derivando el numerador y el denominador del miembro derecho de esa ecuación

respecto a la presión (L'Hopital), designando a las fases por 1 y 2:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{(\partial S_2/\partial p)_T - (\partial S_1/\partial p)_T}{(\partial V_2/\partial p)_T - (\partial V_1/\partial p)_T}$$

Según las relaciones de Maxwell,  $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ , y sustituyendo en la expresión anterior,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta(\partial V/\partial T)_p}{\Delta(\partial V/\partial p)_T} = \Delta(V_\alpha) / \Delta(V_\kappa).$$

Como no hay discontinuidad,  $V_2 = V_1$  y la expresión anterior se simplifica obteniéndose al final

$$dp/dT = \Delta\alpha/\Delta\kappa,$$

donde  $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ ,  $\Delta\kappa = \kappa_2 - \kappa_1$ .

Para obtener la otra expresión hay que derivar en la ecuación de Clapeyron respecto a la temperatura;

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{(\partial S_2/\partial T)_p - (\partial S_1/\partial T)_p}{(\partial V_2/\partial T)_p - (\partial V_1/\partial T)_p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} = \frac{(\partial H_2/\partial T)_p - (\partial H_1/\partial T)_p}{\Delta(\partial V/\partial T)_p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T\Delta(\alpha V)} = \frac{\Delta c_p}{TV(dp/dT)\Delta\kappa}$$

$$(dp/dT)^2 = \Delta c_p / TV\Delta\kappa.$$

Note que las ecuaciones de Ehrenfest relacionan  $dp/dT$  en el equilibrio con parámetros que se pueden obtener a partir de la evidencia experimental.

---

2. Para la transición de fase del  $\text{CaCO}_3$  (aragonita) al  $\text{CaCO}_3$  (calcita),  $\Delta G_{298} = -795.5$  J/mol en la atmósfera. Si  $\rho(\text{aragonita}) = 2.93$  g/cm<sup>3</sup> y  $\rho(\text{calcita}) = 2.71$  g/cm<sup>3</sup> a 25 °C; ¿A qué presión estarán en equilibrio estas dos formas cristalinas a esta temperatura?  $\mu(\text{CaCO}_3) = 100$  g.

Resolución:

Considere la transición de fase

aragonita ( $\alpha$ ) → calcita ( $\beta$ ),  $\Delta G_{25^\circ\text{C}} = -795.5$  J/mol

En el equilibrio  $G_\alpha = G_\beta$ , y en consecuencia  $\Delta G = 0$ . Por tanto, es necesario variar la presión a temperatura constante hasta alcanzar que  $\Delta G$  se anule. Considerando 1 mol de sustancia,

$$(\partial G/\partial p)_T = V_\alpha; (\partial G_\beta/\partial p)_T = V_\beta$$

Restando ambas expresiones;

$$\{\partial(\Delta G)/\partial p\}_T = \Delta V,$$

donde  $\Delta G = G_\beta - G_\alpha$ ;  $\Delta V = V_\beta - V_\alpha$ . Integrandolo a temperatura constante, designando por  $p_e$  la presión de equilibrio;

$$\int_{-190}^0 d(\Delta G) = \int_1^{p_e} \Delta V dp.$$

Como el volumen del sólido prácticamente no varía con la presión, integrando y sustituyendo;

$$-\Delta G = \Delta V(p_e - 1)$$

$$p_e = 1 - \Delta G/\Delta V,$$

y tomando en cuenta que  $V = V/n = \mu V/m = \mu/\rho$ ;

$$p_e = 1 - \frac{\Delta G}{\mu(1/\rho_\beta - 1/\rho_\alpha)}.$$

Haciendo uso de las equivalencias 1J = 0.239 cal; 1 cal = 0.0412 atm·L; 1 g/cm<sup>3</sup> = 10<sup>3</sup> g/L;

$$p_e = 1 - \frac{(-795.5 \cdot 0.239 \cdot 0.0412)}{100 \cdot 10^{-3} \cdot ([1/2.71] - [1/2.43])}$$

$$p_e = 2826 \text{ atm}$$

---

3. La presión de vapor del hielo seco ( $\text{CO}_2$  sólido) es de 1 mm de Hg a -134 °C, y de 20 mm a -114 °C. Calcular el  $\Delta H$  de sublimación para el hielo seco en ese rango de temperaturas.

Resolución:

La integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron conduce a

$$\ln(p/p_o) = -(\Delta H/R)(1/T - 1/T_o)$$

donde  $p$  y  $p_o$  son las presiones de equilibrio a las temperaturas  $T$  y  $T_o$  respectivamente y  $\Delta H$  el calor de cambio de fase. Por tanto,

$$\Delta H_{\text{sub}} = -R \ln(p/p_o)/(1/T - 1/T_o).$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = -8.314 \times \ln(20) / (1/158.6 - 1/138.7)$$

$$\Delta H_{\text{sub}} \cong 27.5 \text{ kJ/mol}$$

4. ¿Cuántos gramos de agua hay en la atmósfera de un cuarto de  $5 \times 10 \times 4 \text{ m}$  a  $20^\circ\text{C}$  si la humedad relativa es de 80%? A  $20^\circ\text{C}$  la presión de vapor del agua es de 23.76 mm de Hg.

Resolución

Por definición  $h = 100p/p_v$  donde  $p$  es la presión parcial de agua en la atmósfera y  $p_v$  la presión de vapor del agua a la misma temperatura. Sustituyendo  $p = nRT/V$ ;  $n = m/\mu$  y despejando;

$$m = hp_v \mu V / 100RT.$$

Tomando en cuenta que  $1 \text{ mm Hg} = (1/760) \text{ atm} = (1/760)(1013.25 \text{ hPa})$ ;  $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} = 0.018 \text{ kg}$ ;  $V = 200 \text{ m}^3 = 200 \times 10^3 \text{ l}$ .

$$m = \frac{80 \cdot 23.76 \times (1/760) \cdot 0.018 \times 200 \cdot 10^3}{100 \cdot 0.082 \cdot 293}$$

$$m = 3.75 \text{ kg}$$

5. Demuestre que en una disolución líquido-líquido no ideal, el coeficiente de actividad de cada componente viene dado por la relación  $\gamma = p_i(\text{real}) / p_i(\text{ideal})$  donde  $p_i$  es la presión parcial de vapor del componente considerado.

Resolución

Para cada uno de los componentes, en el equilibrio:

$$\mu_i(\text{disolución}) = \mu_i(\text{vapor})$$

$$\mu_i(\text{disolución}) = \mu_{iL}^\circ + RT \ln(a_i)$$

$$\mu_i(\text{vapor}) = \mu_{iV}^\circ + RT \ln(p)$$

donde  $a_i = \gamma_i x_i$  es la actividad del componente

considerado,  $\mu_{iL}^\circ \equiv G_{iL}^\circ$  es el potencial químico del componente  $i$  puro en la fase líquida,  $p$  la presión parcial del componente en el vapor y  $\mu_{iV}^\circ$  el potencial químico de vapor cuando  $p = 1 \text{ atm}$  (el vapor se comporta como gas ideal).

$$\mu_{iL}^\circ + RT \ln(a_i) = \mu_{iV}^\circ + RT \ln(p_{\text{real}})$$

Para el caso ideal; sustituyendo  $a_i$  por  $x_i$ ;

$$\mu_{iL}^\circ + RT \ln(x_i) = \mu_{iV}^\circ + RT \ln(p_{\text{ideal}})$$

donde  $p(\text{ideal})$  es la presión que se obtendría de cumplirse la ley de Raoult. Restando ambas expresiones y simplificando las energías libres del componente puro (iguales a una misma presión y temperatura);

$$RT \ln(a_i/x_i) = RT \ln(p_{\text{real}}/p_{\text{ideal}})$$

La sustitución de  $a_i = \gamma_i x_i$  conduce a

$$\gamma = p_{\text{real}}/p_{\text{ideal}}.$$

6. Demostrar que el efecto de la presión externa  $P$  sobre la presión de vapor  $p$  de un líquido de volumen parcial molar  $\bar{V}_L$  a la temperatura  $T$  viene dado por  $d \ln(p)/dP = \bar{V}_L/RT$ .

Resolución

En el equilibrio, a una temperatura y presión dadas;  $\mu_L = \mu_V$

$$\mu_L^\circ + RT \ln(a) = \mu_V^\circ + RT \ln(p)$$

para el líquido puro  $a=1$ ; y  $\mu_L^\circ \equiv G_L^\circ$ . Para el vapor  $\mu_V^\circ = \mu_V^\circ(T)$  y no depende de la presión. Por tanto, si  $p$  varía en un  $dp$

$$dG_L^\circ = RT d \ln(p).$$

Por otra parte,  $(\partial G/\partial P)_T = V$ , donde  $P$  es la presión total en el sistema. Considerando el líquido tendremos, a  $T$  constante

$$d\bar{G}_L^\circ = \bar{V}_L^\circ dP$$

Sustituyendo arriba;

$$\bar{V}_L^\circ dP = RT d\ln(p)$$

$$d\ln(p)/dP = \bar{V}_L^\circ / RT$$

Considerando que  $d\ln(p) = dp/p$  y que  $p/RT = 1/\bar{V}_v$  se llega a

$$dp/dP = \bar{V}_L^\circ / \bar{V}_v^\circ \ll 1,$$

por lo que, en la región donde el vapor se comporta como un gas ideal, en la práctica la presión de vapor no se afecta por cambios en la presión externa.

### 5.11 Problemas propuestos

1. Calcule el cambio de presión necesario para que el punto de fusión del agua disminuya 1°C. Para la transición hielo-agua a 0°C,  $\Delta H = 79.7 \text{ cal/g}$ ;  $\rho(\text{agua}) = 0.9998 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho(\text{hielo}) = 0.9168 \text{ g/cm}^3$ . (R: 133.5 atm).

2. El calor de vaporización del éter es de 370.0 J/g (88.4 cal/g) en su punto de ebullición (34.5°C) a 1 atmósfera. a) ¿Cuál es el punto de ebullición si la presión disminuye a 750 mm de Hg? b) ¿Cuál es la presión de vapor del éter a 36°C? ( $\mu_{\text{éter}} = 74 \text{ g}$ ). (R: (a) 1°C).

### Resumen del capítulo

*Transformación de 1er orden.*

Si hay discontinuidad en cualquiera de las primeras derivadas de la energía libre,

$$(\partial G/\partial T)_p = -S ; (\partial G/\partial p)_T = V.$$

*Transformación de 2do orden.*

Si hay discontinuidad en las segundas derivadas.

$$\text{Ecuación de Clapeyron; } \frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{V}}$$

*Presión de vapor.*

Presión parcial del vapor en el equilibrio líquido-vapor o sólido-vapor.

*Punto de ebullición*

Temperatura a la cual la presión de vapor se iguala a la atmosférica.

*Ecuación de Clausius-Clapeyron*

$$\frac{d\ln(p)}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{RT^2}$$

$$\text{Humedad relativa: } h = 100 \left( \frac{p}{p_v} \right)$$

*Condición de equilibrio en sistemas multicomponentes*

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} = \mu_{i\delta} = \dots = \mu_{ik}$$

*Ley de Raoult:*  $p_i = p_i^\circ x_i$

*Ley de Henry:*  $p_i = Kx_i$

## **CAPÍTULO 6**

### **Equilibrio químico y regla de las fases**

6.1 Constante de equilibrio

6.2 Reacciones en fase gaseosa.  $K_p$ ,  $K_c$  y  $K_x$ .

6.3 Grado de disociación de un gas

6.4 Isoterma de reacción. Criterio de espontaneidad en las reacciones químicas

6.5 Combinación de equilibrios

6.6 Reacciones gas-sólido

6.7 Variación de  $K$  con  $p$  y  $T$ . Ecuación de Van't Hoff. Principio de Le Chatelier

6.8 Regla de las fases de Gibbs

6.9 Sistemas de dos componentes

6.10 Influencia de las impurezas en la temperatura de fusión de compuestos puros

6.11 Nociones sobre sistemas ternarios

6.12 Ejemplos resueltos

6.13 Problemas propuestos

Apéndice. Aplicaciones de la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

## CAPÍTULO 6

### Equilibrio químico y regla de las fases

#### 6.1 Constante de equilibrio

En la sección 2.14 se concluyó que una ecuación química cualquiera puede ser representada como

$$\sum_{i=1}^r \alpha_i A_i = \sum_{i=1}^p \alpha_i A_i,$$

donde  $\alpha_i$  es el coeficiente estequiométrico en la ecuación química ajustada y  $A_i$  representa la fórmula química de cada componente. Para cada componente, si  $n_i$  es el número de moles presentes; se cumple la relación

$$dn_i = \alpha_i d\varepsilon.$$

Aquí  $\varepsilon$  es el *grado de avance* de la reacción y  $\alpha_i$  es positivo para los productos y negativo para los reaccionantes.

En la sección 4.13 se analizó que la energía libre de un sistema de  $k$  componentes capaces de disolverse unos en otros puede expresarse como

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i,$$

y  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$  a una temperatura, presión y composición determinadas y la suma es para los  $k$  componentes. Para valores especificados de  $T$  y  $p$  la expresión anterior se reduce a

$$\begin{aligned} dG_{Tp} &= \sum \mu_i dn_i \\ &= d\varepsilon \sum \mu_i \alpha_i. \end{aligned}$$

Al mezclar los reaccionantes a una temperatura y presión determinadas, la reacción

avanzará cambiando su composición hasta llegar a un estado de equilibrio. Imponiendo el mínimo de la energía libre como condición de equilibrio,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{Tp} &= 0 \\ \sum \mu_i \alpha_i &= 0. \end{aligned}$$

Si se sustituye la expresión del potencial químico de cada componente  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$  en la condición de equilibrio, se llega a

$$\sum \alpha_i \mu_i^\circ + RT \sum \alpha_i \ln(a_i) = 0. \quad (1)$$

En el capítulo anterior se definió  $\mu_i^\circ \equiv \bar{G}_i^\circ$  (energía libre por mol del componente  $i$  puro). Considerando la suma de productos y reaccionantes por separado y expresando el signo de los  $\alpha_i$  en forma explícita, el término a la izquierda en (1) queda como

$$\Delta G^\circ = \sum \alpha_i \mu_i^\circ = \left( \sum \alpha_i \bar{G}_i^\circ \right)_{\text{prod}} - \left( \sum \alpha_i \bar{G}_i^\circ \right)_{\text{reacc}}$$

y se conoce como variación de energía libre tipo o variación de energía libre estándar.

La sustitución en (1) conduce a

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \left\{ \left[ \sum \alpha_i \ln(a_i) \right]_{\text{prod}} - \left[ \sum \alpha_i \ln(a_i) \right]_{\text{reacc}} \right\} \\ &= -RT \left\{ \left[ \sum \ln(a_i)^{\alpha_i} \right]_{\text{prod}} - \left[ \sum \ln(a_i)^{\alpha_i} \right]_{\text{reacc}} \right\} \\ &= -RT \ln \left[ \frac{\prod [a_i^{\alpha_i}]_{\text{prod}}}{\prod [a_i^{\alpha_i}]_{\text{reac}}} \right]. \end{aligned}$$

Sustituyendo en (1) se llega a:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K). \quad (2)$$

Aquí  $K$  es la *constante de equilibrio*;

$$K = \frac{\left(a_1^{\alpha_1} a_2^{\alpha_2} a_3^{\alpha_3} \dots\right)_{\text{prod}}}{\left(a_1^{\alpha_1} a_2^{\alpha_2} a_3^{\alpha_3} \dots\right)_{\text{reac}}} \quad (3)$$

Para analizar el significado de  $K$ , despejando en la ecuación (2) es posible escribir

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad (4)$$

Como  $\Delta G^\circ$  es una sumatoria de los  $\bar{G}_i^\circ$  y estos, a su vez, dependen de la temperatura y de la presión, entonces  $K = K(T,p)$ . Sin embargo, la ecuación (4) muestra que  $K$  es independiente de la composición y de la cantidad de sustancia presente en el sistema; y de ahí el nombre de constante de equilibrio.

Si alguno de los componentes se encuentra en fase gaseosa, es necesario sustituir el potencial químico por el del gas ideal

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i),$$

lo que equivale a sustituir  $a_i$  por la presión parcial  $p_i$  en las expresiones anteriores y a interpretar el correspondiente  $\mu_i^\circ$  como la energía libre por mol del gas a la presión de 1 atmósfera. En el caso que todos los componentes sean gaseosos,  $\Delta G^\circ$  será función solo de la temperatura, ya que la energía libre de los componentes puros para los gases está especificada a 1 atmósfera.

Note que si se conocen las variaciones de entalpía y entropía de reacción  $\Delta H_{T_p}$  y  $\Delta S_{T_p}$  es posible determinar  $\Delta G^\circ$  a partir de la relación  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  y el valor de  $K$  a partir de (4).

## 6.2 Reacciones en fase gaseosa. $K_p$ , $K_c$ y $K_x$

Si todos los componentes o sustancias reaccionantes son gases, sustituyendo  $a_i$  por  $p_i$  en la ecuación 6.1.3 se obtiene

$$K_p = \frac{\left(p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} p_3^{\alpha_3} \dots\right)_{\text{prod}}}{\left(p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} p_3^{\alpha_3} \dots\right)_{\text{reac}}}.$$

En esta expresión las  $p_i$  tiene que estar expresadas en atmósferas, ya que en la definición del potencial químico

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i/p_o),$$

el factor  $p_o$  se omite al tomarlo como 1 atmósfera.

Solo en el caso particular en que se cumple la expresión

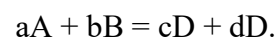
$$(\sum \alpha_i)_p = (\sum \alpha_i)_r$$

es posible utilizar cualquier unidad para expresar la presión, pues en ese caso los términos omitidos se cancelan. Además, por razón similar,  $\Delta G^\circ$  en la expresión (2) de la sección 6.1 será solo función de la temperatura.

*Por consiguiente, en las reacciones gaseosas  $K = K_p = K_p(T)$  y solo depende de la temperatura.*

Note que a pesar de que es necesario expresar las presiones en atmósferas, la constante de equilibrio  $K_p$  es adimensional, ya que cada término de presión representa en realidad un cociente en el que la presión  $p_o = 1$  atmósfera se ha omitido.

En las reacciones gaseosas se acostumbra expresar la constante de equilibrio en otras formas equivalentes. Para simplificar, consideraremos solo una reacción del tipo



Para esta reacción,

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

Sustituyendo  $p_i = n_i RT/V = c_i RT$ ;

$$K_p = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} RT^{c+d-a-b}$$

$$K_p = K_c RT^{\Delta n}.$$

En la expresión anterior se ha sustituido

$$\Delta n = c+d-[a+b]; K_c = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \text{ y } c_i = n_i/V.$$

Si el número de moles no varía durante la reacción,  $\Delta n = 0$  y  $K_c = K_p$ .

$K_p$  se puede expresar también en función de las fracciones molares y la presión total en el sistema. Sustituyendo  $p_i = x_i p$  se obtiene

$$K_p = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} p^{c+d-a-b}$$

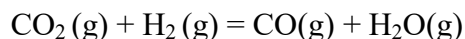
$$K_p = K_x p^{\Delta n}$$

Por lo general  $K_x$ ,  $K_p$  y  $K_c$  toman valores diferentes. Si  $\Delta n = 0$ , entonces  $K_x = K_p = K_c$ .

---

### Ejemplo 1

Considere la reacción de formación del "gas de agua" (mezcla de monóxido de carbono y vapor de agua):

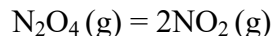


Como  $\Delta n = 2 - 2 = 0$ ;  $K_p = K_x = K_c$  y el sistema puede ser analizado tanto en función de la presión como de la composición o la fracción molar.

---

### Ejemplo 2

Disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$ .



$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c RT$$

$$K_p = K_x p$$

¿Qué sucede si, a partir de un equilibrio dado, la presión aumenta a temperatura constante? (Por ejemplo, disminuyendo el volumen del sistema)

Como  $K_p$  solo depende de la temperatura  $K_p = \text{constante}$  y la relación de las presiones parciales  $p_{\text{NO}_2}^2/p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  no varía.

- $K_p = K_c RT$  indica que  $K_c$  también se mantiene constante, pues  $T$  no varía.

- $K_p = K_x p$  indica que  $K_x$  disminuye cuando la presión total  $p$  aumenta. Analizando la expresión

$$K_x = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}},$$

se ve que la fracción de  $\text{NO}_2$  en el nuevo equilibrio debe disminuir con relación a la fracción de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Como por cada mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que se forma desaparecen 2 moles de  $\text{NO}_2$ , el aumento de la presión tiende a disminuir el número de moles gaseosos (lo que tendería a hacer disminuir la presión del sistema). El equilibrio se desplaza en el sentido de la disminución de la presión.

*El aumento de presión por inyección de un gas inerte no afecta al equilibrio del mismo modo; por ej., la concentración de cada gas no varía, ya que  $p_i$  es independiente de la*

presencia de otros gases siempre que el sistema no esté muy alejado de las condiciones normales.

Principio de Le-Chatelier.

El resultado del ejemplo anterior se generaliza con facilidad. Considere la expresión

$$K_p = K_x p^{\Delta n}.$$

Aplicando logaritmos y derivando  $K_p$  respecto a la presión, como  $dK_p/dp = 0$ ; se obtiene

$$dK_x/K_x = -\Delta n(dp/p)$$

Suponga que  $\Delta n > 0$ , lo que significa que al llegar al equilibrio hay un número mayor de moles en los productos que en los reaccionantes. Si la presión se incrementa en un  $dp > 0$ , tendremos  $dK_x < 0$ . La constante disminuye, lo que implica que la fracción molar relativa de los productos disminuye (y la de los reaccionantes aumenta), tendiendo a anular el incremento de presión. El equilibrio se desplaza en el sentido que se opone al incremento de la presión, o sea, hacia la disminución del número de moles gaseosos.

Si se analiza el caso en que  $\Delta n < 0$  se llega a un resultado similar en el sentido de que el equilibrio evoluciona en el sentido que tiende a anular la variación del parámetro considerado.

Este resultado es un caso particular de un principio más general que fue enunciado en 1884, el *principio de Le-Chatelier*:

*Si en un sistema en equilibrio varía alguno de los parámetros que definen el estado del sistema, el equilibrio se desplaza en el sentido que tiende a contrarrestar el efecto de*

*esa variación.*

El principio no es válido si varían dos parámetros a la vez.

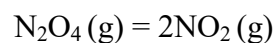
### 6.3 Grado de disociación de un gas

Cuando la reacción se refiere a un gas que se descompone en otras especies, se acostumbra representar la constante de equilibrio en función del grado de disociación  $\alpha$ .

#### Ejemplo 1

Considere la disociación del  $N_2O_4$ .

Según indican los coeficientes de la fórmula estequiométrica, por cada fracción de mol  $\alpha$  que desaparece de  $N_2O_4$  deben aparecer  $2\alpha$  de  $NO_2$ ,



$$1-\alpha \quad 2\alpha$$

Designemos por A al  $N_2O_4$  y por B al  $NO_2$ .

Si llamamos  $n^\circ$  al número de moles iniciales entonces el grado de avance será  $\varepsilon = \alpha/n^\circ$ . Consideraremos  $n^\circ = 1$ .

El número de moles total en cualquier instante será  $n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ ; por tanto:

$$x_A = (1-\alpha)/(1+\alpha), \quad x_B = 2\alpha/(1+\alpha)$$

$$K_x = x_B^2/x_A = 4\alpha^2/(1-\alpha^2)$$

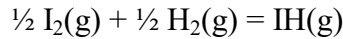
$$K_p = [4\alpha^2/(1-\alpha^2)]p$$

Los valores de  $\alpha$  se pueden determinar mediante el experimento a partir de mediciones de la densidad del gas.

#### Ejemplo 2

A la temperatura de  $444.5^\circ C$  la constante de

equilibrio de la reacción



toma un valor  $K_p = 6.76$ . Calcule la cantidad de moles de IH en el equilibrio si en un inicio se añadieron  $n_0(\text{I}_2) = 2.94$  moles de  $\text{I}_2$  y  $n_0(\text{H}_2) = 8.1$  moles de  $\text{H}_2$ .

**Resolución:**

$$\Delta n = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow K_p = K_c = K_x$$

Luego, es posible expresar  $K_p$  en función de las concentraciones;

$$K_p = \frac{c(\text{IH})}{c_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{I}_2}^{1/2}}.$$

Sustituyendo  $c_i = n_i / V$  los volúmenes se cancelan y la constante de equilibrio queda en función del número de moles presentes

$$K_p = \frac{n(\text{IH})}{n_{\text{H}_2}^{1/2} n_{\text{I}_2}^{1/2}}.$$

Designando por  $\alpha$  la fracción de moles transformada al llegar al equilibrio, tendremos

$$n(\text{IH}) = \alpha; n(\text{H}_2) = n_0(\text{H}_2) - \frac{1}{2}\alpha; n(\text{I}_2) = n_0(\text{I}_2) - \frac{1}{2}\alpha$$

La sustitución en la expresión de  $K_p$  conduce a una ecuación de 2do grado en  $\alpha$ :

$$\alpha^2 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{K_p} \right) - \{n_0(\text{H}_2) + n_0(\text{I}_2)\} \frac{\alpha}{2} + n_0(\text{I}_2)n_0(\text{H}_2) = 0$$

Esta ecuación tiene dos raíces:  $\alpha_1 = 49.9$ ;  $\alpha_2 = 4.89$ . Como la suma inicial de moles es 10.95 y el total de moles  $n_0$  varía durante la reacción, la raíz  $\alpha_1$  carece de sentido físico. Por tanto, en el equilibrio:

$$n(\text{IH}) = 4.89 \text{ moles}$$

$$n(\text{H}_2) = 2.94 - 4.89/2 \cong 0.5 \text{ moles}$$

$$n(\text{I}_2) = 8.1 - 2.44 \cong 5.66 \text{ moles}$$

#### 6.4 Isoterma de reacción. Criterio de espontaneidad en las reacciones químicas.

Considere la expresión general analizada en la sección 6.1 para la energía libre en una reacción química de  $k$  componentes:

$$dG_{T,p} = d\varepsilon \sum \alpha_i \mu_i$$

Derivando con respecto al grado de avance de la reacción y sustituyendo el potencial químico;

$$\begin{aligned} \left( \frac{dG}{d\varepsilon} \right)_{T,p} &= \sum \alpha_i \left( \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \right) \\ &= \sum \alpha_i \mu_i^\circ + RT \sum \ln(a_i) \\ &= \sum \alpha_i \mu_i^\circ + RT \ln \left[ \frac{\prod a_i^{\alpha_i}_{\text{prod}}}{\prod a_i^{\alpha_i}_{\text{reac}}} \right]. \end{aligned}$$

El 1er término es  $\Delta G^\circ$ , mientras que el segundo es similar a la constante de equilibrio, *pero ahora los  $a_i$  no representan la actividad (o las presiones parciales) de los componentes en el equilibrio sino cualquier posible valor.*

Designando por  $J$  este cociente de las actividades, tendremos

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{T,p} = \Delta G^\circ + RT \ln J.$$

Esta ecuación es la *isoterma de reacción* de Van't Hoff. Sustituyendo  $\Delta G^\circ$  por  $-RT \ln(K)$  la expresión anterior también puede escribirse como

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{T,p} = RT \ln \frac{J}{K}.$$

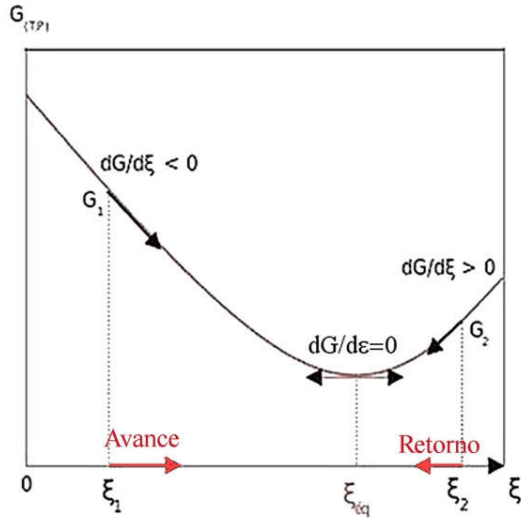


Figura 6.1. Isoterma de reacción;  $G = f(\xi)$ .

De acuerdo con la ecuación de Van't Hoff, si para una composición determinada  $\Delta G^0 < RT \ln(J)$  y  $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} < 0$ , la reacción avanza de manera espontánea hacia un equilibrio en el sentido de la disminución de la energía libre. Si, por el contrario, para una composición determinada de los reaccionantes y productos la derivada es positiva, la reacción no avanzará con espontaneidad en tal sentido. En el equilibrio  $(dG/d\xi)_{T,p} = 0$  y  $J = K$  (figura 6.1). De esta forma, la isoterma de reacción proporciona el criterio de espontaneidad en las reacciones químicas.

Note que variando la composición del sistema (o la presión y temperatura) es posible lograr que el signo de  $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$  varíe, logrando que una reacción que no tiene lugar en determinadas condiciones pueda tenerlo en otras.

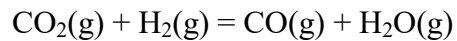
### 6.5 Combinación de equilibrios

En la mayoría de los casos en un sistema reaccionante de más de dos componentes hay más de un equilibrio presente entre las

especies y también más de una constante de equilibrio. Lo usual es que estas constantes no sean independientes, y en ocasiones es posible obtener una expresión sencilla que las relacione.

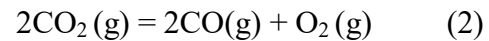
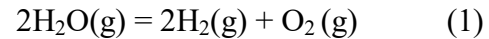
### Ejemplo

Considere la formación del "gas de agua" analizada antes,



$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}$$

Como todos los gases pueden interaccionar por separado, se encuentran presentes al menos otras dos posibles reacciones, que se manifestarán en mayor o menor grado de acuerdo a la presión y la temperatura del sistema:



$$K_1 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}; \quad K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}$$

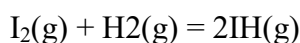
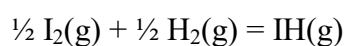
Al llegar al equilibrio las tres ecuaciones se deben cumplir de manera simultánea y la presión parcial de cada gas tiene que ser la misma en  $K_p$ ,  $K_1$  y  $K_2$ . Sustituyendo se llega a

$$K_p^2 = \frac{K_2}{K_1}$$

Conociendo dos de las constantes es posible obtener la tercera.

El resultado anterior resulta importante desde el punto de vista práctico. En este ejemplo  $K_p$  y  $K_1$  se pueden determinar con

buena precisión mediante mediciones, y de ahí es posible obtener  $K_2$ , muy difícil de determinar por vía experimental. Note que si se invierte el orden de los productos y de los reaccionantes el valor de la constante de equilibrio cambia. También habrá variación si cambia el valor de los coeficientes estequiométricos, de aquí que siempre sea necesario especificar a qué ecuación química se está refiriendo la constante; por ejemplo, las ecuaciones



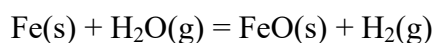
proporcionan diferente valor de la constante de equilibrio;

$$K_p = \frac{P_{\text{IH}}}{P_{\text{I}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}; K_p' = \frac{P_{\text{IH}}^2}{P_{\text{I}_2} P_{\text{H}_2}}$$

de manera que  $K_p' = (K_p)^2$ .

## 6.6 Reacciones gas-sólido

Para ilustrar los criterios de equilibrio en el caso de reacciones gas-sólido analicemos el caso particular de la siguiente reacción de oxidación del hierro con vapor de agua:



De acuerdo con lo analizado en las secciones anteriores, la constante de equilibrio tendrá la forma

$$K = \frac{a_{\text{FeO}} P_{\text{H}_2}}{a_{\text{Fe}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La  $a$  indica la actividad del sólido y  $p$  la correspondiente presión parcial del gas. Si los sólidos están puros, separados entre sí por superficies bien definidas de manera que no forman disolución sólida,

$$a = \gamma x = 1,$$

ya que para el compuesto puro  $x \rightarrow 1$  y  $\gamma \rightarrow 1$ . Este criterio también es válido, como aproximación, si un sólido está disuelto en el otro en una proporción muy pequeña (por ejemplo, si la reacción se lleva a cabo solo en la superficie del sólido).

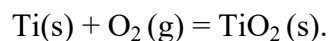
Como consecuencia,

$$K = K_p = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

y el equilibrio no depende de la cantidad de sólido presente, pues solo intervienen en la constante las presiones parciales de los gases presentes. Además, como  $K = K_p$ , la constante de equilibrio depende solo de la temperatura y no de la presión en el sistema.

## Formación de óxidos metálicos

Un caso importante de reacciones heterogéneas del tipo gas-sólido es el de las reacciones de formación de óxidos metálicos. Considere, por ejemplo, la reacción



Como el equilibrio no depende de la cantidad de sólido presente,

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{O}_2}}.$$

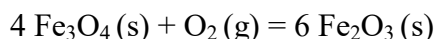
Sustituyendo en la ecuación general del equilibrio químico  $\Delta G^\circ = -RT \ln(K)$  se obtiene

$$\Delta G^\circ = RT \ln(p_{\text{O}_2}). \quad (1)$$

En el capítulo 4 se analizó en detalle el cálculo de  $\Delta G^\circ$  para diferentes reacciones de oxidación. En particular, en la figura 4.3

aparecen distintas reacciones ordenadas de acuerdo al menor o mayor valor de  $\Delta G^\circ$  en función de la temperatura. Designando por  $p(\text{O}_2)_{\text{eq}}$  a la presión de equilibrio definida por la ecuación (1), y por  $p(\text{O}_2)$  a la presión parcial de oxígeno real en contacto con el metal a la temperatura dada, si  $p(\text{O}_2) > p(\text{O}_2)_{\text{eq}}$  el metal se oxidará.

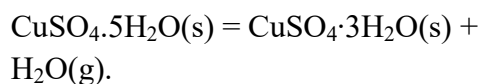
Note de la figura 4.3 que el elevar la temperatura puede representar la disminución del grado de oxidación en algunos casos. Por ejemplo, en el equilibrio entre la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (fase  $\alpha$ ) a la temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ ,



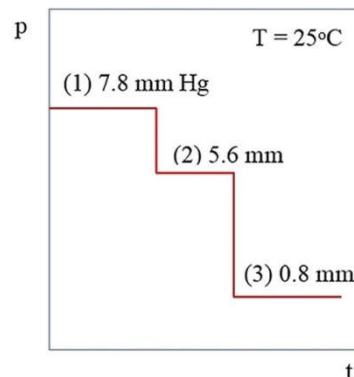
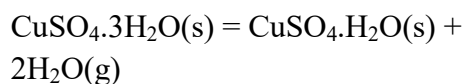
y  $p(\text{O}_2)_{\text{eq}} = 0.21 \text{ atm}$  (igual a la presión parcial de  $\text{O}_2$  en el aire). Por debajo de esta temperatura la presión de oxígeno es mayor que la necesaria y el sistema se encuentra desplazado hacia la derecha. Si  $T > 1400^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2)_{\text{eq}} > p(\text{O}_2)_{\text{atm}}$ , el sistema tiende a perder oxígeno y el equilibrio se desplaza hacia la formación de magnetita. Para obtener esta magnetita a temperatura ambiente sería necesario enfriarla con rapidez en una atmósfera inerte, de lo contrario pasaría de nuevo a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  durante el enfriamiento.

### Descomposición de hidratos salinos

Considere como ejemplo la descomposición del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;



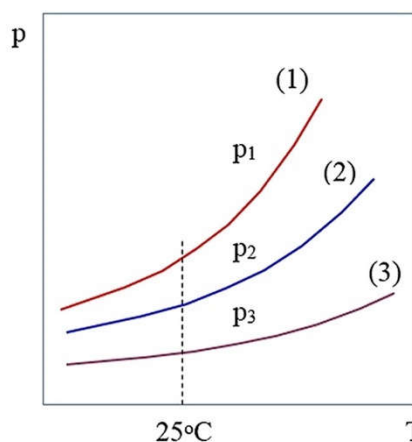
Además son posibles otras dos reacciones;



**Figura 6.2:** Presiones de equilibrio del sistema sulfato de cobre – agua.

Por tanto, hay tres constantes de equilibrio asociadas al sistema y tres presiones de vapor de agua de equilibrio  $p(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}$ .

Si en un recinto cerrado a  $25^\circ\text{C}$  con sulfato pentahidrato se comienza a hacer vacío con mucha lentitud, registrando la variación de la presión con el tiempo, el gráfico que se obtiene será similar al de la figura 6.2.



**Figura 6.3:** Variación de la presión de equilibrio con la temperatura

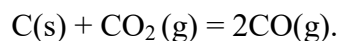
Las regiones (1), (2) y (3) en que  $p$  es constante son las correspondientes al equilibrio pentahidrato - trihidrato, trihidrato - monohidrato y monohidrato - sulfato anhidro. Si,

por ejemplo, en el recinto cerrado  $p(\text{H}_2\text{O}) > 7.8 \text{ mm de Hg}$  a  $25^\circ\text{C}$ , todo el sulfato pasa a pentahidrato. En los países húmedos la presión parcial de agua en la atmósfera llega a ser del orden de  $25 \text{ mm de Hg}$ , y la fase estable en contacto con la atmósfera es el pentahidrato. La variación de las presiones de equilibrio con la temperatura aparece en la figura 6.3.

Al calentar el sulfato pentahidrato a la atmósfera, cuando se alcance una temperatura tal que  $p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{eq}) > p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{atm})$  el pentahidrato comenzará a descomponerse a trihidrato y así sucesivamente. El comportamiento de otros hidratos es similar.

### Equilibrio dióxido-monóxido de carbono

Otro ejemplo de reacción importante en la metalurgia es la reacción de formación del monóxido de carbono,



Aquí  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ , y en consecuencia

$$K = K_p = K_x p^{\Delta n}.$$

En la fase gaseosa  $x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1$ , y es posible escribir

$$K_p = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} p.$$

Como  $K_p$  depende de la temperatura, en el equilibrio  $x_{\text{CO}}$  depende tanto de la presión total  $p$  como de la temperatura. Se acostumbra representar este resultado en forma de curvas de  $x$  vs.  $T$  (o de por ciento molar) para diferentes valores de  $p$  (figura 6.4).

A la presión de  $1 \text{ atm}$ , la composición del gas es de  $\text{CO}_2$  puro si  $T < 650^\circ\text{C}$ , mientras que para  $T > 1200^\circ\text{C}$  es  $\text{CO}$  puro. La presen-

cia del monóxido en las combustiones puede detectarse porque arde con llama azul radiante.

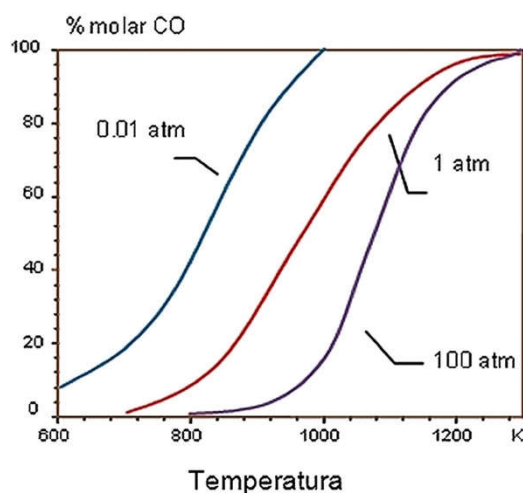


Figura 6.4: Curvas de formación del monóxido de carbono

El  $\text{CO}$  en frío no reacciona de inmediato con el  $\text{O}_2$  del aire a formar  $\text{CO}_2$  y puede quedar en el aire sin combinarse por un período de tiempo largo. Es un componente del escape de los motores de combustión interna inodoro y muy tóxico. Se comporta como un veneno directo y acumulativo, pues se combina con la hemoglobina formando carboxihemoglobina, y cuando  $1/3$  de la hemoglobina ha sido combinada, ocasiona la muerte del sujeto. Un volumen de  $\text{CO}$  en  $800$  volúmenes de aire ocasiona la muerte en  $30$  minutos, de aquí la alta peligrosidad de mantener motores de combustión en locales cerrados.

### 6.7 Variación de $K$ con $T$ y $p$ . Ecuación de Van't Hoff.

Ecuación de Gibbs-Helmholtz

Antes se vio que

$$G = H - TS \quad (1)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

En un proceso que evolucione a T constante desde un estado inicial con valor G1 hasta otro estado final con valor G2:

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

Sustituyendo G1 y G2 por la ecuación (1), restando y agrupando se llega a la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

$$\Delta G = \Delta H + T \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p.$$

Se obtiene otra forma útil de la ecuación dividiendo por T<sup>2</sup> a ambos lados y agrupando los términos que tienen ΔG. Dividiendo por T<sup>2</sup>:

$$\frac{\Delta G}{T^2} = \frac{\Delta H}{T^2} + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$$

Agrupando:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H}{T^2} &= \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p - \frac{\Delta G}{T^2} \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2};$$

ΔH es la correspondiente variación de entalpía asociada a ese proceso. La ecuación proporciona como varía este ΔG, obtenido a una temperatura determinada, cuando la

temperatura varía. Algunas aplicaciones de la ecuación de Gibbs-Helmholtz aparecen en el Apéndice de este capítulo.

Si nuestro sistema está formado por los reaccionantes y productos de una reacción química con un número de moles igual al de los coeficientes estequiométricos de la ecuación química ajustada, identificando ΔG con ΔG° = -RTln(K<sub>p</sub>) y ΔH con el correspondiente ΔH°;

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{prod}} \alpha_i \bar{H}_i^\circ - \sum_{\text{reac}} \alpha_i \bar{H}_i^\circ,$$

y al sustituir en la ecuación de Gibbs-Helmholtz, considerando reacciones gaseosas o heterogéneas, se obtiene

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (1)$$

Esta ecuación se conoce como la *ecuación de Van't Hoff para el equilibrio químico*, y es válida para reacciones entre gases y gases y sólidos. Hemos utilizado d en lugar de ∂ en la expresión anterior ya que K<sub>p</sub> depende solo de la temperatura.

### Principio de Le Chatelier

A partir de la ecuación (1) es posible verificar la validez del principio de Le Chatelier en el caso específico de los cambios energéticos que tienen lugar en la reacción. Analicemos la variación de K<sub>p</sub> con la temperatura. Derivando en (1);

$$\frac{1}{K_p} \frac{dK_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}.$$

En una reacción en la que el sistema absorbe calor ΔH° > 0. Si la temperatura se incrementa en un ΔT > 0, entonces ΔK<sub>p</sub> > 0, y

el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos, en el sentido de absorber calor y hacer disminuir la temperatura de los alrededores.

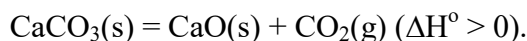
Si se analizan otras posibilidades ( $\Delta T < 0$ ;  $\Delta H^\circ < 0$  y otras) se encuentra que el equilibrio siempre se desplaza en el sentido que tiende a compensar la variación de temperatura.

### Reacciones heterogéneas, variación de K con la presión.

En el caso de las reacciones gas-sólido, la variación de K con la presión viene dada en función de la diferencia de los volúmenes molares de los sólidos que intervienen en la reacción, lo que hasta ahora no se ha considerado pues  $K_p$  depende solo de la presión. Sin embargo, como el volumen molar de un sólido prácticamente no varía en un rango muy grande de presiones, en la práctica esta dependencia es muy pequeña en la mayoría de los casos y se puede despreciar.

### Descomposición de carbonatos

Una reacción gas-sólido típica es la descomposición de un carbonato; por ej.



En el equilibrio  $K_p = p(\text{CO}_2)$ ; la constante de equilibrio adimensional es numéricamente igual a la presión parcial del  $\text{CO}_2$  expresada en atmósferas. La figura 6.5 muestra la curva de la presión de equilibrio en función de la temperatura del  $\text{CaCO}_3$ .

Sustituyendo  $K_p$  en la ecuación de Van't Hoff,

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} > 0.$$

Y la presión aumenta con la temperatura. Integrando esta ecuación en forma indefinida,

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C;$$

Donde C es la constante de integración. Graficando  $\ln(p)$  vs.  $1/T$ , es posible obtener el calor de reacción  $\Delta H^\circ$  a partir de la pendiente ( $\Delta H^\circ/R$ ).

### Ejemplo

La presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es  $p(\text{CO}_2) = 0.3$  mm de Hg, que corresponde en el gráfico de la figura 6.5 a una temperatura de  $520^\circ\text{C}$ . Esto indica que para  $T < 520^\circ\text{C}$  el  $\text{CaCO}_3$  no se descompone a la atmósfera (la presión parcial de  $\text{CO}_2$  es mayor que la necesaria para el equilibrio y la reacción se encuentra desplazada hacia la formación de  $\text{CaCO}_3$ ).

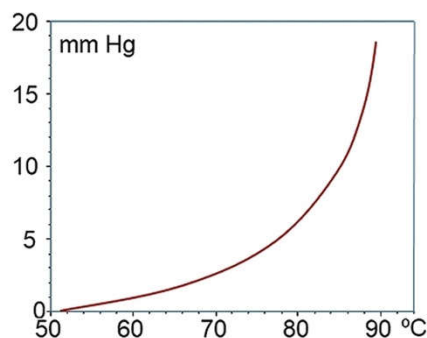


Figura 6.5 – Presión de equilibrio en la descomposición del  $\text{CaCO}_3$ .

Si la temperatura aumenta por encima de  $520^\circ\text{C}$  comienza la descomposición. Si el  $\text{CO}_2$  formado se va retirando del sistema a medida que se forma, el carbonato se descompondrá por completo. Si no hay suficientes vías para que el  $\text{CO}_2$  escape, el gas evolucionado hace crecer la presión parcial

en los alrededores del carbonato e inhibe la ulterior descomposición del mismo. En ese caso es necesario un incremento mayor de la temperatura para lograr la descomposición.

### 6.8 Regla de las fases de Gibbs

La regla de las fases establece la relación que existe en el equilibrio entre las *fases* presentes, los *componentes* y las *variables* de estado necesarias para especificar el estado del sistema. Es una regla general; la mayor dificultad para su aplicación consiste en que a veces resulta difícil determinar con exactitud cuáles son los componentes del sistema.

En el capítulo 1 se definió el concepto de *fase*, que reproducimos a continuación para beneficio del lector, junto a otros conceptos necesarios.

*Fase (F):*

Conjunto de las partes de un sistema homogéneas entre sí, separadas de otras partes del mismo por superficies bien definidas.

*Sustancia componente (S):*

Cualquier sustancia o especie química que puede existir fuera del sistema de forma independiente. Por ejemplo, en una disolución de sal común y agua, el H<sub>2</sub>O y el NaCl son sustancias componentes, pero no son sustancias componentes los iones de Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> que se forman durante la disolución.

*Componentes (C):*

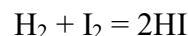
Cantidad de componentes *independientes* tales que, si se conoce su concentración, es posible conocer la de las restantes sustancias componentes en el equilibrio. Si desig-

namos por *n* al número de ecuaciones de equilibrio independientes que existen en las sustancias componentes y por *m* al número de ecuaciones originadas por condiciones iniciales específicas, entonces

$$C = S - (n + m).$$

### Ejemplo

En una mezcla de I<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> gaseosos con concentración inicial arbitraria, se tiene el equilibrio



$$K_x = \frac{x_{\text{HI}}^2}{x_{\text{H}_2} x_{\text{I}_2}}.$$

Para esta mezcla *S* = 3; *n* = 1 y *m* = 0. Por tanto *C* = 3 - 1 = 2 y el sistema es de 2 componentes. Significa que para determinar el estado del sistema, además de *T* y *p* solo hace falta especificar dos de las tres composiciones, pues la otra es dependiente a través de la constante de equilibrio.

Si además se impusiera la condición inicial de iguales concentraciones de H<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> al inicio, tendríamos *m* = 1 y *C* = 1 (un solo componente).

Se define el *número de grados de libertad (L)* del sistema como el número mínimo de variables necesarias para especificar por completo el estado del mismo. Al fijar el valor de estas *L* variables, el valor de las restantes queda determinado con exactitud. Dicho de otra forma:

*Grados de libertad (L):* cantidad de variables de estado independientes cuyo valor se puede fijar en forma arbitraria.

Sea *N* el número total de variables involucradas en el sistema a analizar (*p*, *T* y la

concentración de cada componente en cada fase). Si existen  $k < N$  ecuaciones que relacionen estas  $N$  variables, entonces

$$L = N - k.$$

Si hay  $C$  componentes en cada fase y  $F$  fases presentes, habrá que especificar  $CF$  composiciones en general, además de  $T$  y  $p$ . Por tanto

$$N = CF + 2.$$

*La regla de las fases se obtiene calculando  $k$  a partir de las condiciones de equilibrio termodinámico.*

Al analizar la condición de equilibrio entre fases vimos que para cada componente se debía cumplir la igualdad de los potenciales químicos todas las fases presentes:

$$\mu_i(1) = \mu_i(2) = \mu_i(3) = \dots = \mu_i(F).$$

Esta igualdad representa en realidad  $(F-1)$  ecuaciones independientes que se deben cumplir por separado entre cada dos fases. Como hay  $C$  componentes, habrá  $C(F-1)$  ecuaciones. Además, para cada fase se debe cumplir que  $\sum x_i = 1$ , y  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ .

Esto proporciona  $F$  ecuaciones adicionales. Por tanto

$$k = C(F-1) + F,$$

y queda para el número de grados de libertad la *regla de las fases de Gibbs*;

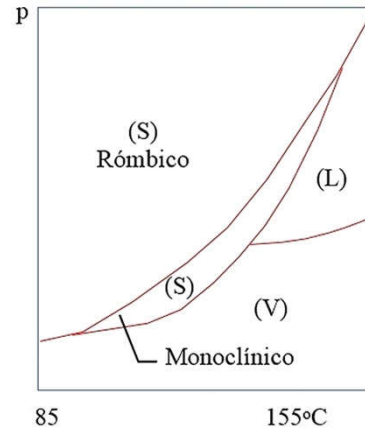
$$L = C - F + 2.$$

El sistema de ecuaciones tendrá solución solo si  $k \leq N$ . Sustituyendo  $k$  y  $N$  por su valor en esta desigualdad se obtiene

$$C(F-1) + F \leq CF + 2$$

$$F \leq C + 2,$$

y el número de fases presentes en un sistema nunca puede ser mayor que el número de componentes más dos.



**Figura 6.6:** Diagrama de fases en equilibrio del azufre

### Sistemas de un componente

Los sistemas de un componente fueron mencionados antes sin tomar en cuenta la regla de las fases de Gibbs. Para un componente,  $C = 1$  y  $F \leq 3$ ; no pueden existir más de 3 fases a la vez en el equilibrio (figura 6.6). El número de grados de libertad vendrá dado por  $L = 3 - F$ .

En las regiones en que solo hay presente una fase ( $F=1$ ) el resultado  $L = 2$  indica que es posible fijar de forma arbitraria la temperatura y la presión. Si hay dos fases presentes,  $L = 1$  y la presión y la temperatura no son independientes; existe una ecuación  $p = p(T)$  que relaciona la presión y la temperatura de equilibrio sobre la curva: la ecuación de Clapeyron,

$$dp/dT = (1/T)\Delta H/\Delta V;$$

$\Delta H$  es el correspondiente calor de cambio de fase. Finalmente, si  $F = 3$ ,  $L = 0$ . El sis-

tema no tiene grados de libertad y solo hay un valor de  $p$  y  $T$  que permite coexistir las tres fases en equilibrio. Esto no quiere decir que haya un solo punto triple en cada sistema. Puede haber más de un punto triple en dependencia del número de fases sólidas que se formen. El diagrama del azufre de la figura 6.6 tiene tres puntos triples correspondientes al equilibrio de fases rómbico-monoclínico-líquido; monoclínico-líquido-vapor y rómbico-monoclínico-vapor.

### 6.9 Sistemas de dos componentes

Para un sistema de dos componentes independientes  $C = 2$ ;  $F \leq 4$  y  $L = 4 - F$ . Puede haber hasta 4 fases en equilibrio, por lo que en estos sistemas se acostumbra estudiar por separado el equilibrio sólido-líquido y

el equilibrio líquido-vapor.

En secciones anteriores se analizaron algunos diagramas de equilibrio líquido-vapor junto a las leyes de Raoult y Henry. A continuación se analizan algunos ejemplos de equilibrios sólido-líquido, graficando la temperatura de equilibrio a la presión de 1 atm en función de la composición del sistema.

#### No hay compuestos intermedios ni disolución sólida

El ejemplo más sencillo que se puede mostrar de diagrama de equilibrio de fases sólido-líquido es aquel en que no se forma disolución sólida ni aparecen compuestos intermedios al mezclar los componentes, como es el caso del diagrama Cd-Bi de la figura 6.7.

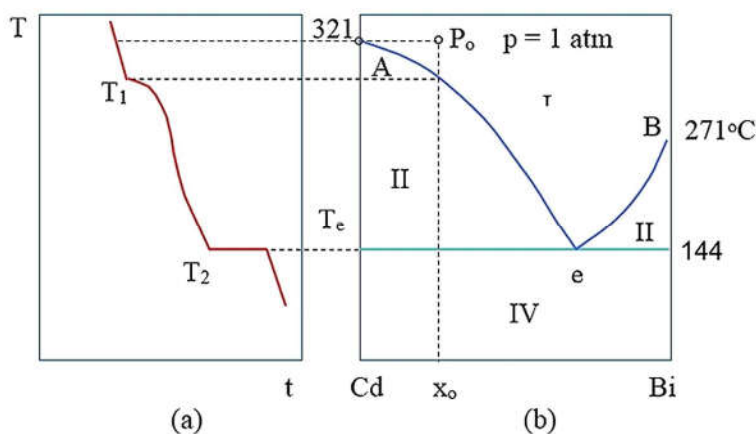


Figura 6.7: Diagrama de equilibrio sólido-líquido Cd-Bi; a) curva de enfriamiento, b) diagrama.

A la izquierda aparece la curva experimental que se obtiene al mezclar Cd + Bi metálico de composición  $x_0$ , calentar hasta una temperatura  $T_0$  en que todo el sólido ha pasado a líquido y medir la temperatura en función del tiempo a medida que después se va enfriando el sistema. El punto figurativo

$P_0$  en el diagrama de la derecha representa una temperatura y composición inicial determinada. A medida que la temperatura disminuye por debajo de la correspondiente a  $P_0$  tienen lugar los siguientes procesos:

a) al llegar a la curva que separa la región II de la I, comienzan a precipitar del líquido

cristales de Cd puro;

b) al proseguir la disminución de  $T$ , la composición del líquido varía de acuerdo a la curva  $Ae$ , y continúa la formación de cristales de Cd puro.

c) cuando se alcanza la temperatura  $T_e$  (temperatura eutéctica) solidifica el líquido restante en forma de mezcla fina de cristales de Cd y Bi (mezcla eutéctica).

De esta forma, el gráfico queda dividido en 4 regiones;

I: líquido

II: líquido + cristales de A puro (Cd)

III: líquido + cristales de B puro (Bi)

IV: sólido de composición eutéctica  $x_e$  con cristales de A o B en exceso en dependencia de la composición inicial del líquido.

El ejemplo anterior es válido tanto para metales como para sales, óxidos y otros compuestos.

### Sistemas que presentan solubilidad parcial en fase sólida

Considere la figura 6.8. Al enfriar el líquido con composición y temperatura correspondiente al punto figurativo  $P_o$  y cortar las diferentes curvas, las diferentes regiones representan los siguientes estados del sistema:

I: líquido.

II: líquido + cristales de disolución sólida de A saturado en B. La composición del líquido varía según la curva (1) y la del sólido precipitado según la (2).

V: disolución sólida de composición variable. Los cristales que solidifican primero

son más ricos en A que el último que se forma.

IV: si  $P_o$  estuviera a la derecha del punto  $a$  en vez de a la izquierda, a llegar la temperatura eutéctica  $T_e$  solidificaría el eutéctico como mezcla fina de cristales de disolución saturada de B en A y de A en B, con composiciones  $x_A$  y  $x_B$ .

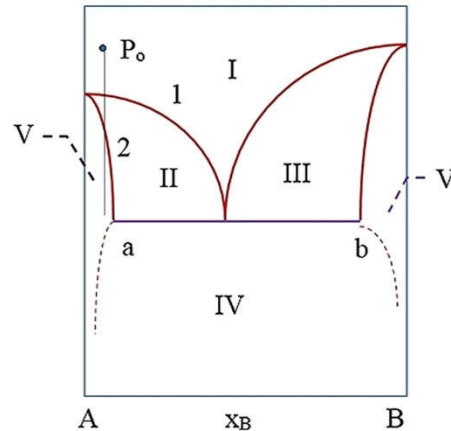


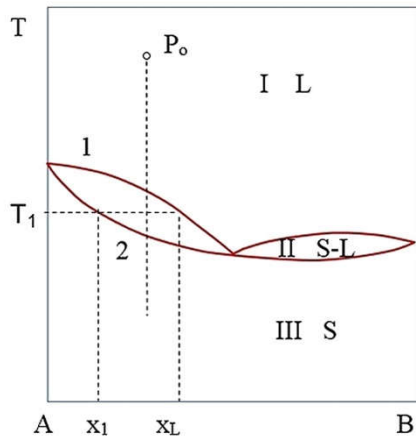
Figura 6.8: Solubilidad parcial en fase sólida

Por debajo de  $T_e$  la composición de los sólidos en el equilibrio varía según la curva punteada. Por lo general, para llegar al equilibrio se necesita un intervalo de tiempo relativamente largo. Las regiones III y VI son análogas a las II y V.

### Disolución sólida en todo el rango de composiciones

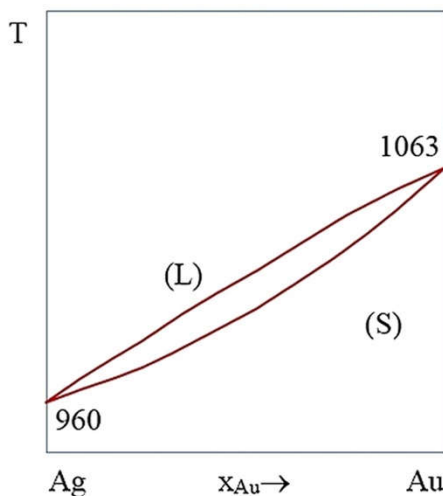
La figura 6.9 representa un caso típico de disolución sólida en todo el rango de composiciones. La región I corresponde al líquido, y la III al sólido. La región II comprende los puntos figurativos para los cuales se encuentran en equilibrio el líquido de composición según la curva (1) con el sólido de composición según la curva (2). Existen disoluciones sólidas en que la temperatura de fusión de uno de los componentes

aumenta como sucede, por ej., en el sistema Au-Ag de la figura 6.10.



**Figura 6.9.** Disolución sólida en todo el rango de composiciones.

A medida que se enfría a partir del punto figurativo  $P_0$ , al llegar a la temperatura correspondiente a la curva (L) la composición del líquido va variando según (L), y la del sólido precipitado según la curva (S). En la figura 6.10,  $x_1$  es la composición del sólido que precipita primero, a la temperatura  $T_1$ . Para una  $T_2 < T_1$ ,  $x_2 < x_1$ , etc.



**Figura 6.10.** Diagrama de fases en equilibrio del sistema Ag-Au

El sólido final que se obtiene no es homo-

géneo y su composición varía de punto a punto. Para homogeneizarlo es necesario aplicarle un tratamiento térmico a temperatura lo suficiente alta como para activar la difusión atómica, durante un intervalo de tiempo que puede llegar a ser de muchas horas.

### Sistemas que forman compuestos intermedios

En los sistemas que forman compuestos intermedios hay dos posibilidades:

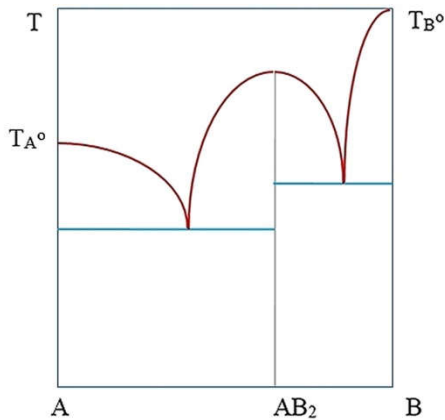
- el compuesto posee un punto de fusión *congruente*;
- el compuesto posee un punto de fusión *incongruente* (se descompone antes de fundir).

Las figuras 6.11 y 6.12 muestran diagramas típicos con formación de compuestos. El diagrama de la primera equivale a la unión de dos diagramas simples, A- $AB_2$  y  $AB_2$ -B. La diferencia es que hay dos composiciones eutécticas y dos temperaturas eutécticas, pero la interpretación de las restantes características es similar al de la primera de las dos figuras.

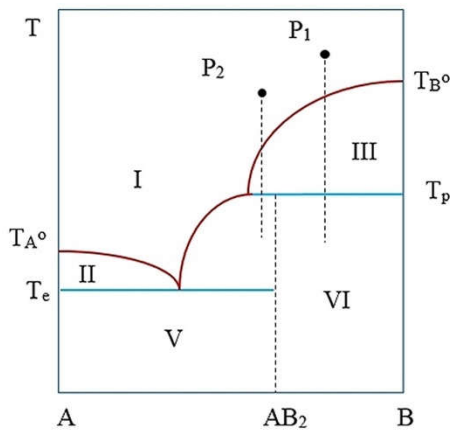
En el diagrama de la figura 6.12, cuando se enfría a partir del punto figurativo  $P_1$ , al llegar a la región III comienzan a segregarse cristales de B puro, y la composición del líquido varía a lo largo de la curva L. Al llegar a la temperatura  $T_p$ , (temperatura peritética) el líquido de composición  $x_p$  solidifica a dar el compuesto  $AB_2$  + cristales de B en exceso.

En la región VI coexisten los cristales de  $AB_2$  y B. Cuando se enfría a partir del punto figurativo  $P_2$  el comportamiento es simi-

lar hasta llegar a la temperatura peritética. Al llegar a  $T_p$ , como hay A en exceso para formar el compuesto  $AB_2$ , el sólido B que se había segregado antes se redisuelve a formar  $AB_2$  en equilibrio con el líquido de composición  $x_p$ .



**Figura 6.11:** Formación de compuestos. Punto de fusión congruente.



**Figura 6.12:** Formación de compuestos. Punto de fusión incongruente.

En la región IV coexisten el  $AB_2$  sólido y el líquido. Al seguir enfriando se sigue separando  $AB_2$  puro del líquido. El resto del gráfico es similar a los analizados antes.

### Orden-desorden

Las transiciones de orden-desorden se pre-

sentan en muchas aleaciones y también en algunos sistemas cerámicos. Un ejemplo típico de transformación de orden-desorden es la que tiene lugar en la aleación de estructura cristalina cúbica  $Cu_3Au$ . Por encima de  $395^\circ C$  los átomos de Au están desordenados en la red cristalina sin ocupar sitios preferentes en la celda elemental. La estructura cristalina es del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) y su patrón de difracción de rayos x es similar a la del Au o Cu puros, mostrando solo las llamadas reflexiones *fundamentales* típicas de la estructura FCC.

Por debajo de la temperatura de transición los iones de Au se ordenan en las mismas posiciones relativas en todas las celdas elementales sin que varíe de forma apreciable el tamaño de la celda, originando una estructura del tipo cúbica simple. La pérdida de simetría en los planos cristalinos da origen a las llamadas *superreflexiones* en el patrón de difracción de rayos x, sin que se alteren las reflexiones fundamentales. Las superreflexiones son características de los fenómenos de orden-desorden; su presencia indica que algún tipo de ordenamiento ha tenido lugar en la red cristalina.

En la figura 6.13 aparece el diagrama de fases del sistema Pt-Cu. En el caso de las composiciones PtCu y PtCu<sub>5</sub>, si el enfriamiento es suficiente lento los átomos de Pt se ordenan en lugares preferenciales sin cambiar la estructura cristalina, dando lugar a variaciones en el patrón de difracción. La transición del PtCu<sub>5</sub> es de 1er orden, mientras que la del PtCu es de 2do orden.

Es posible "congelar" el estado desordenado al enfriar con brusquedad hasta la temperatura ambiente. En los alrededores de la

composición estequiométrica la temperatura de transición disminuye y la transformación ocurre solo de manera parcial.

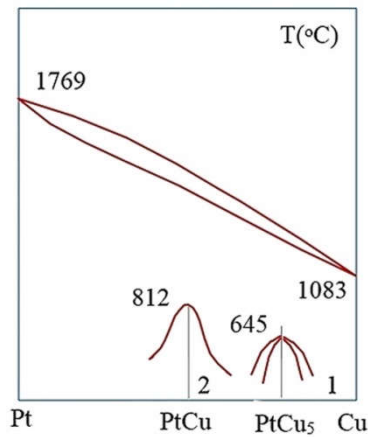


Figura 6.13: Diagrama de fases del sistema Pt-Cu

### Descomposición spinodal

La descomposición spinodal tiene lugar cuando una fase cristalina estable a alta temperatura se descompone en otras dos fases durante el enfriamiento. Por regla general la transición tiene lugar muy rápido, en fracciones de segundo, y es necesario enfriar muy rápido para lograr obtener la fase de alta temperatura a temperatura ambiente.

Considere el ejemplo de la figura 6.14. Al enfriar desde el punto figurativo  $P_0$  y homogeneizar, se encuentra que a la temperatura  $T'$  son estables dos sólidos de composición  $x'$  y  $x''$ . Para lograr una disolución homogénea es necesario elevar la temperatura del sistema y enfriar después muy rápido.

El nombre *spinodal* proviene de la curva de la energía libre de mezcla  $\Delta G_m$  en función de la composición (figura 6.15). Cuando  $T=T_0$ ,  $\Delta G_m$  presenta dos mínimos relativos o *puntos spinodales* (del inglés *spin* = giro

y *node* = vuelta, protuberancia). Los dos mínimos indican que hay dos composiciones de equilibrio en el sistema.

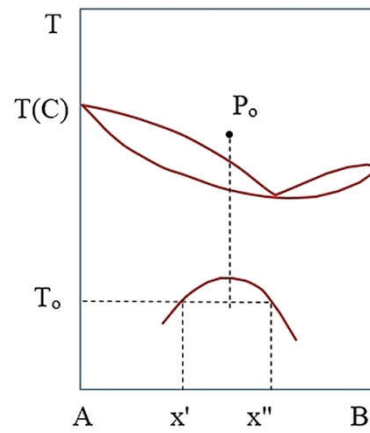


Figura 6.14. Descomposición spinodal ( $T$  vs  $x$ ).

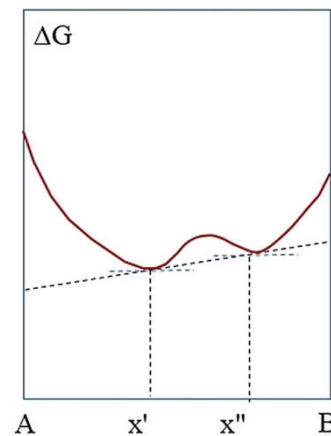


Figura 6.15. Descomposición spinodal ( $\Delta G$  vs  $x$ ).

La descomposición spinodal no solo tiene lugar a partir de disoluciones, sino también puede presentarse a partir de compuestos. Un caso típico de interés es el del diagrama Sm-Co. La aleación de  $\text{SmCo}_5$  ha sido utilizada para confeccionar imanes permanentes de alta energía. La presencia de una descomposición spinodal en el sistema hace que sea necesario enfriar el material a varios cientos de grados por segundo para obtener el compuesto a la temperatura am-

biente.

### 6.10 Influencia de las impurezas en la temperatura de fusión de compuestos puros

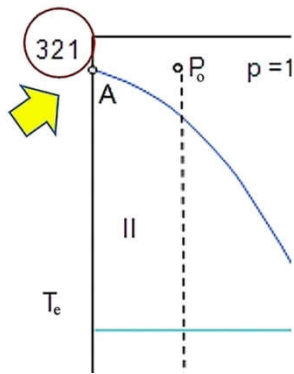
Al revisar cualquiera de los gráficos anteriores se encuentra que, con la excepción de las disoluciones sólidas, la temperatura de fusión de cada compuesto disminuye cuando se añade una pequeña cantidad del otro compuesto. En lo que sigue se analiza cómo influye la concentración de pequeñas cantidades de soluto en la temperatura de fusión de un compuesto puro.

A partir de cualquier diagrama de equilibrio de fases, en la región  $x_A \rightarrow 1$  ( $x_B \rightarrow 0$ ) siempre es posible considerar al sistema como formado por A con impurezas de B.

Considere el equilibrio del líquido con el sólido puro a la temperatura T en un diagrama como el de la figura 6.16. Designando por (1) al disolvente y por (2) al soluto, el potencial químico del componente (1) debe tomar el mismo valor en el sólido puro y en el líquido:

$$\mu_{1S} = \mu_{1L}$$

$$\mu_{1S}^{\circ} + RT \ln(a_{1S}) = \mu_{1L}^{\circ} + RT \ln(a_{1L}).$$



**Figura 6.16.** Descenso de la temperatura de fusión al añadir impurezas.

Es posible considerar el equilibrio entre las dos fases como equivalentes a una reacción química del tipo  $A_{1S} = A_{1L}$ .

Entonces  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K)$ , y

$$K = a_{1L}/a_{1S}.$$

La ecuación de Gibbs-Helmholtz expresa que

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2},$$

y la sustitución en esta ecuación conduce a la *ley de Van't Hoff*;

$$\ln(a_{1L}/a_{1S}) = \Delta H^{\circ}/RT^2.$$

$\Delta H$  representa ahora el *calor de fusión del compuesto A puro*. Analizaremos por separado el caso de las impurezas solubles e insolubles en fase sólida.

#### a) Impurezas no solubles en fase sólida

En este caso  $a_{1S} = x_{1S} = 1$ , ya que no hay disolución sólida y el sólido A se encuentra puro, con inclusiones microscópicas (pero no a nivel molecular) de B. Por otra parte;  $a_{1L} \cong x_{1L} = 1 - x_{2L}$  (pues para el disolvente  $\gamma \rightarrow 1$ , ya que  $x_2$  es pequeño). Desarrollando en serie de Taylor,

$$\ln(a_{1L}) \cong \ln(1 - x_{2L}) \cong -x_{2L}$$

y sustituyendo en la ley de Van't Hoff;

$$dx_{2L}/dT = -\Delta H^{\circ}/RT^2.$$

La integración de esta expresión, designando por  $T_0$  la temperatura de fusión de A puro ( $x_{2L} = 0$ ) y por  $T_f$  a la nueva temperatura de fusión, conduce a

$$\int_0^{x_{2L}} dx_{2L} = -\frac{\Delta H_f}{R} \int_{T_0}^{T_f} \frac{dT}{T^2}$$

$$x_{2L} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_o} \right) = \frac{\Delta H (T_o - T_f)}{R T_o T_f}$$

Como  $\Delta T$  es pequeño si  $x_{2L}$  lo es, es posible considerar  $T_f \cong T_o$  en la expresión de la derecha, obteniéndose al final

$$T_f \cong T_o - \frac{RT_o^2 x_{2L}}{\Delta H^o}$$

Al calentar el sólido con impurezas este comenzará a fundir a una temperatura  $T_f < T_o$ ; sin embargo, no se funde por completo a esa temperatura, sino que se establece un equilibrio. Para fundir el sólido en su totalidad es necesario incrementar la temperatura hasta  $T_o$  (ver diagramas de equilibrio en la región cercana al disolvente puro). El resultado depende de la naturaleza del disolvente a través del calor de fusión. Si  $\Delta H^o$  es grande,  $\Delta T$  será pequeño y viceversa.

Note que el resultado *no depende de la naturaleza del soluto* sino solo de la cantidad presente. Las propiedades de las disoluciones que dependen solo de la cantidad de partículas y no de su naturaleza se denominan *propiedades coligativas*. Significa que cualquier impureza no soluble, en cantidades pequeñas, ocasiona un efecto similar en la temperatura de fusión de un compuesto puro. Este resultado proporciona un método para determinar la concentración de impurezas no solubles a partir de mediciones precisas del comienzo de la temperatura de fusión.

### b) Impurezas solubles en fase sólida

Es posible demostrar que en este caso se

obtiene la siguiente expresión:

$$T_F = T_o - \frac{RT_o^2 x_2}{\Delta H^o} \left( \frac{1}{\alpha + F} \right);$$

$F = x_2 / x_{2L}$ ;  $x_2$  es la fracción total del soluto y  $x_{2L}$  la parte de esa fracción en la fase líquida;  $\alpha = k/(1-k)$ , donde  $k = x_{2S} / x_{2L}$  es el *coeficiente de distribución de impurezas*. Cuando no hay disolución sólida  $x_{2S} = 0$  y la expresión se reduce al caso en que las impurezas no son solubles.

Se pueden presentar los casos siguientes:

$k < 1$ : impurezas más solubles en el líquido que en el sólido.  $T_f$  disminuye al añadirse impurezas.

$k > 1$ : impurezas más solubles en el sólido que en el líquido.  $T_f$  aumenta con la concentración de impurezas.

$k = 1$ : la temperatura de fusión no varía.

## 6.11 Nociones sobre sistemas ternarios

En un sistema de 3 componentes;  $L = 5 - F$ ;  $F \leq 5$  y pueden coexistir hasta 5 fases diferentes en el equilibrio. En estos sistemas se acostumbra especificar la composición del sistema a una temperatura y presión determinadas, utilizando un diagrama triangular basado en una propiedad geométrica particular de los triángulos equiláteros (figura 6.17).

En un triángulo equilátero, la suma de las  $\perp$ s bajadas de un punto a cada lado del triángulo equilátero es igual a su altura  $h$  (teorema de Viviani). En la figura 6.18,  $a + b + c = h$ .

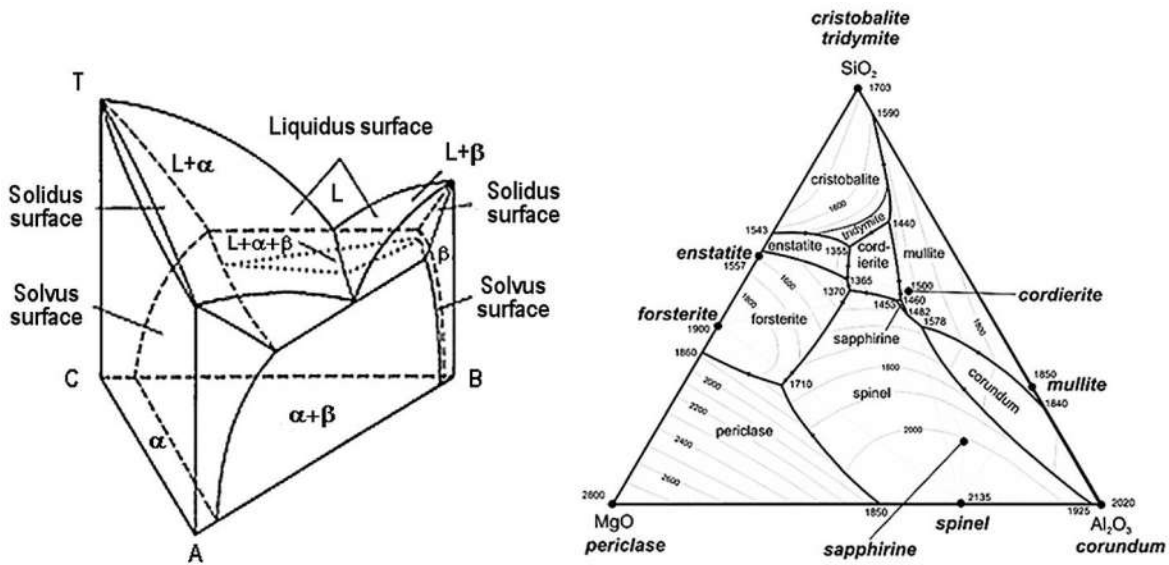


Figura 6.17. Diversas representaciones de un sistema ternario.

Si se toma  $h = 100\%$  y se identifica cada vértice con el 100% de cada componente, los segmentos  $a$ ,  $b$  y  $c$  representarán el % de  $A$ ,  $B$  y  $C$  que hay en la mezcla. Para representar la variación con  $T$  se necesitan diagramas tridimensionales como el de la figura 6.17.

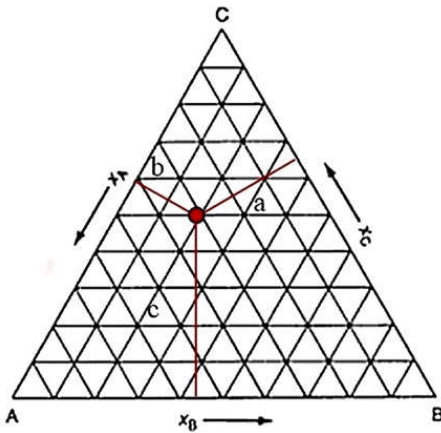


Figura 6.18. Representación de sistemas ternarios.

En la práctica, lo que se hace en realidad es tomar un corte plano horizontal, indicando las diferentes temperatura con líneas punteadas ( $\alpha$  y  $\beta$  representan disoluciones sólidas).

En la figura de la derecha, las líneas de puntos indican isotermas a diferente temperatura. Las líneas gruesas las regiones de separación de fases. Los bordes del triángulo reflejan el comportamiento de los correspondientes diagramas binarios.

## 6.12 Ejemplos resueltos

1. A  $55^\circ\text{C}$  y 1 atm el  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\mu = 92\text{g}$ ) se disocia en  $\text{NO}_2$  en un 53% de acuerdo a la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ . a) ¿Cuál es la densidad del gas? b) ¿Cuál su masa molar promedio?

Resolución:

$$pV = nRT = (m/\mu)RT$$

$$\mu p = (m/V)RT$$

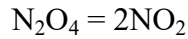
$$\rho = \mu p/RT,$$

pero en esta expresión no son conocidos  $\mu$  ni  $\rho$ . Para hallar la  $\mu$  promedio;

$$\langle \mu \rangle = (n_1\mu_1 + n_2\mu_2)/(n_1 + n_2) = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$$

y hace falta calcular  $x_1$  y  $x_2$ . Para esto con-

sideremos la ecuación química;



$$n_0 - \alpha \quad 2\alpha$$

$$\Delta n = n_0 - \alpha + 2\alpha$$

$$x(\text{N}_2\text{O}_4) = (n_0 - \alpha) / (n_0 + \alpha)$$

$$x(\text{NO}_2) = 2\alpha / (n_0 + \alpha)$$

como 50.3% de disociación equivale a  $\alpha = 0.503n_0$ , sustituyendo arriba:

$$x(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - 0.503) / (1 + 0.503)$$

$$x(\text{N}_2\text{O}_4) \cong 0.33,$$

Por tanto:

$$\langle \mu \rangle = 0.33 \times 0.92 + 0.67 \times 46$$

$$\langle \mu \rangle = 61.18 \text{ g.}$$

Sustituyendo en la expresión de la densidad;

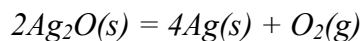
$$\rho = (61.18 \times 1) / (0.082 \times 328)$$

$$\rho = 2.274 \text{ g/l.}$$

2. La presión parcial del equilibrio del  $\text{O}_2$  con una mezcla de óxidos de plata está dada por

$$\log(p) = 6.2853 - 2859/T;$$

$p$  está en atmósferas y  $T$  en  $^\circ\text{C}$ . Calcule la temperatura de descomposición del óxido de plata cuando se calienta en el aire a la presión de 1 atmósfera asumiendo que la reacción tiene lugar según



Resolución

En esta reacción heterogénea (gas-sólido) en el equilibrio,  $K = K_p = p(\text{O}_2)$  y solo

depende de la temperatura. La presión parcial de  $\text{O}_2$  en la atmósfera es  $p_{\text{atm}} = 0.21$  atm. Si el óxido se calienta a una temperatura tal que  $p(\text{O}_2) \geq p_{\text{atm}}$  comenzará a descomponerse. Despejando  $T$  en la expresión de  $p = p(T)$  y evaluando para  $p = 0.21$ ;

$$T = 2859 / (6.2853 - \log(0.21))$$

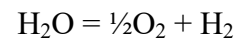
$$T = 406^\circ\text{C}$$

Note que calentar por debajo de esta temperatura favorece la oxidación de la plata.

3. A  $2000^\circ\text{C}$  el  $\text{H}_2\text{O}$  se disocia un 2% molar en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  a la presión de 1 atm. a) Calcular  $K_p$ . b) Diga si el grado de disociación aumenta o disminuye cuando se reduce la presión. c) Ídem si se añade Argón manteniendo  $p=1$  atm. d) Ídem si se añade argón a volumen constante sin variar otros parámetros. e) Ídem si se añade  $\text{O}_2$  manteniendo  $p$  a 1 atm.

**Resolución:**

a) Asumiendo un mol de  $\text{H}_2\text{O}$  en el equilibrio:



$$1 - \alpha \quad \alpha/2 \quad \alpha$$

$$\Delta n = 1 + \frac{1}{2} - 1 = \frac{1}{2}$$

$$K_p = K_x p^{1/2}$$

$$K_x = \frac{x_{\text{O}_2}^{1/2} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Llamando  $n_T$  al número total de moles en el equilibrio;

$$n_T = 1 - \alpha + \alpha + \alpha/2 = (2 + \alpha)/2$$

$$x(\text{O}_2) = \alpha / (2 + \alpha)$$

$$x(\text{H}_2) = 2\alpha/(2+\alpha)$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 2(1-\alpha)/(2+\alpha)$$

Sustituyendo en  $K_x$  con  $\alpha = 0.02$  se obtiene:

$$K_x = \alpha 2\alpha^{1/2}/(2+\alpha)^{1/2} 2(1-\alpha)$$

$$K_x = 0.072$$

$$K_p = 0.072x(1)^{1/2}$$

$$K_p = 0.072 \text{ (adimensional)}$$

b) Cuando  $p$  disminuye, como  $K_p$  no depende de la presión y  $K_p = K_x P^{\Delta n}$ ,  $K_x$  debe aumentar. De acuerdo con Le Chatelier, la reacción se desplaza en el sentido que tienda a compensar el aumento de la presión; en este caso, en el sentido del aumento del número de moles gaseosos y el grado de disociación aumenta.

c) Como  $pV = nRT$  para la mezcla de gases, aumentar el número de moles  $n$  a presión constante implica aumentar el volumen o disminuir la temperatura. Si la temperatura disminuye, variará  $K_p$ . Si el volumen aumenta a  $T$  constante, entonces  $K_p$  no varía y tampoco varían  $K_c$  y  $K_x$ . En este caso, la inyección de Argón manteniendo  $P = 1 \text{ atm}$  y  $T$  constante no afecta el equilibrio.

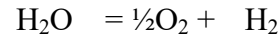
d) La definición de la constante de equilibrio no considera la presencia de sustancias inertes. Si  $P$  aumenta a  $T$  y  $V$  constante por la inyección de  $n$  moles de Argón;

$$K_p = K_c RT^{\Delta n} = \text{constante}$$

y como  $T$  es constante  $K_c$  también es constante. Además, la concentración de cada gas no varía y la presión parcial  $p_i = c_i RT$  tampoco. Como la inyección de argón no afecta las presiones parciales ni las concentraciones, no hay que tomar en cuenta el aumento

de la presión total en la relación  $K_p = K_x P^{1/2}$  ( $\alpha$  no varía).

e) Al añadir  $\text{O}_2$  se varían las condiciones iniciales del problema; si  $n_0$  es el número de moles añadidos, designando por  $n$  el número de moles iniciales de  $\text{H}_2\text{O}$ , al transformarse  $\alpha$  moles,



$$n - \alpha \quad n_0 + \alpha/2 \quad \alpha$$

$$n_{\text{Total}} = \frac{2 + \alpha}{2} + n_0$$

Según el principio de Le-Chatelier, el equilibrio debe desplazarse en el sentido que tienda a contrarrestar el aumento de la concentración de  $\text{O}_2$ ; es decir, hacia la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$  disminuye).

4. Considere la reacción gaseosa  $A = 2B$ , con  $K_p = 0.1$  a  $27^\circ\text{C}$ . ¿Será posible obtener  $B$  a la presión de una atmósfera partiendo de  $A$ , que se encuentra a  $20 \text{ atm}$ ?

#### Resolución:

Según la isoterma de Van't Hoff,

$$(\partial G/\partial \epsilon)_{T,p} = \Delta G^\circ + RT \ln(J)$$

Como  $\Delta G^\circ = -RT \ln(K)$ ,

sustituyendo y agrupando

$$(\partial G/\partial \epsilon)_{T,p} = RT \ln(J/K).$$

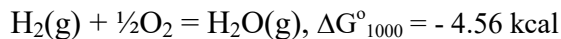
Pero  $J = p(B)^2/p(A) = 1^2/20 = 0.05$

$$(\partial G/\partial \epsilon)_{T,p} = 1.987 \times 300 \times \ln(0.05/0.1)$$

$$(\partial G/\partial \epsilon)_{T,p} = -413.2 < 0$$

La pendiente de la isoterma de reacción es

negativa y, en consecuencia, la reacción es espontánea bajo las condiciones establecidas y sí será posible obtener B en estas condiciones.



### 6.13 Problemas propuestos

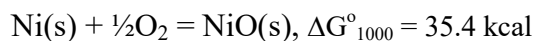
1. A 1273°C y 30 atm hay un 17% molar de  $\text{CO}_2$  en el equilibrio en la reacción  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$ . a) ¿Cuál será el porcentaje de  $\text{CO}_2$  si la presión cae a 20 atm? b) ¿Qué efecto tendrá sobre el equilibrio inyectar  $\text{N}_2$  con presión parcial de 10 atm? c) ¿A qué presión el 25% del gas será  $\text{CO}_2$ ? (R: a) 12.5%; c) 54 atm).

2. Cuando se calienta Pt en presencia de Cl gaseoso, la siguiente reacción tiene lugar:  $\text{Pt}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PtCl}_2(\text{g})$ . Si a 1000K tenemos  $\Delta G^\circ = 14 \text{ kcal}$  y la presión parcial de cloro es de 1 atm, ¿Cuál será la presión parcial de  $\text{PtCl}_2$ ? (R:  $9 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ ).

3. A la temperatura de 444.5°C,  $K_p = 6.76$  para la reacción  $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{g}) = \text{HI}(\text{g})$ . Calcular la cantidad de moles de HI en el equilibrio si en un inicio se añadieron 2.94 moles de  $\text{I}_2$  y 8.1 moles de  $\text{H}_2$ . (R: 4.89 moles)

4. Diez gramos de  $\text{CaCO}_3$  se colocan en un recipiente de 1 litro y se calientan a 800°C. a) ¿Cuántos gramos de  $\text{CaCO}_3$  permanecen sin descomponerse? b) Si fueran 20 g, ¿cuántos quedarían sin descomponerse? ( $\mu_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g}$ ).

5. Una mezcla de 97% molar  $\text{H}_2\text{O}$  y 3%  $\text{H}_2$  se calienta a 1000 K en presencia de Ni metálico. ¿Reaccionará la mezcla con el Ni a producir NiO?



## Apéndice

### Aplicaciones de la ecuación de Gibbs-Helmholtz

*Determinación experimental de calores de reacción por medidas de FEM.*

Considere un electrodo de metal puro  $\text{Me}^\circ$  y otro del metal en disolución sólida  $\text{Me}_{\text{dis}}$  sumergidos en un electrolito adecuado (figura A1). Entre los electrodos se establece una diferencia de potencial  $V_{\text{ab}}$  originada por el paso de los cationes de uno a otro electrodo.

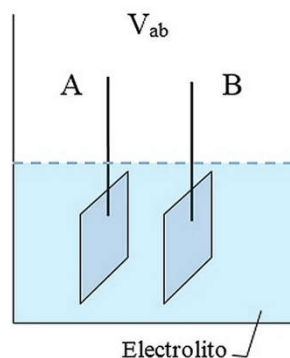
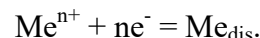
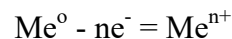


Figura A1. Celda electroquímica

Si cada átomo intercambia  $n$  electrones, las semi-reacciones que tienen lugar en cada electrodo pueden representarse según



En estas expresiones  $\text{e}^-$  representa la carga de un electrón y  $\text{Me}^{n+}$  el catión metálico en la disolución electrolítica.

Cuando el circuito está abierto y no circula corriente,  $V_{\text{ab}} = \varepsilon$  (fuerza electromotriz de la celda). Como el potencial es trabajo por

unidad de carga  $q$ , el trabajo realizado al pasar un mol de sustancia de uno a otro electrodo en condiciones de corriente nula será

$$W = qV_{ab} = nF\varepsilon$$

$F = N_a e^-$  es el *número de Faraday* (carga eléctrica de un número de Avogadro de electrones,  $\cong 96500$  Coulomb).

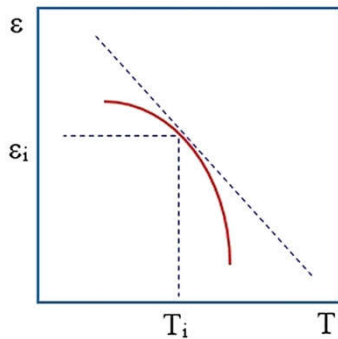
En secciones anteriores se vio que el trabajo eléctrico cumple la relación  $W_{ne} \leq -\Delta G_{Tp}$ . Si el proceso tiene lugar en forma reversible (por ejemplo, midiendo la FEM con un potenciómetro, de forma que no circule corriente por el circuito) entonces:

$$\Delta \bar{G}_{Tp} = -nF\varepsilon.$$

Sustituyendo  $\Delta G$  en la ecuación de Gibbs-Helmholtz, se llega a

$$\Delta \bar{H}_{Tp} = -nF\left[\varepsilon - T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p\right].$$

Graficando  $\varepsilon$  vs  $T$  es posible obtener la pendiente a la temperatura  $T$  y el valor de  $\Delta \bar{H}_{Tp}$  para cada par de valores  $\varepsilon_i, T_i$  (figura A2).



**Figura A2:** Variación de la FEM con la temperatura en una celda electroquímica

Como  $\Delta \bar{H}_T = \Delta \bar{G}_T + T\Delta \bar{S}_T$ , se ve de in-

mediato al comparar con la ecuación anterior que

$$\Delta \bar{S}_{Tp} = nF\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p.$$

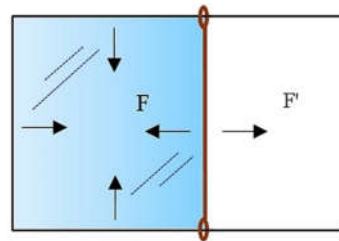
Aquí  $\Delta \bar{H}_{Tp}$  y  $\Delta \bar{S}_{Tp}$  representan el calor y la variación de entropía asociadas al paso de un mol de átomos del metal puro a la disolución sólida. Como  $H$  y  $S$  son funciones de estado, estos valores son independientes de la forma en que se llevó a cabo la disolución de un metal en otro.

### Energía superficial

Considere una película líquida jabonosa formada en un marco de alambre metálico, con uno de sus lados deslizantes como muestra la figura A3. La película jabonosa ejerce una fuerza  $F$  sobre el alambre y, para que éste no deslice, es necesario introducir una fuerza externa aplicada  $F'$  que equilibra a la fuerza  $F$  ejercida por la superficie ( $F' = F$ ).

El experimento proporciona que la fuerza  $F$  ejercida es proporcional a la longitud del alambre deslizante;

$$F = kL.$$



**Figura A3.** Tensión superficial

Se define entonces el coeficiente de tensión superficial por la relación

$$\alpha = F/2L.$$

El número 2 aparece porque se considera la fuerza ejercida por las dos caras superficiales (frente y reverso).

Para un  $L$  dado  $F$  es constante e independiente de la posición. Esto significa que  $F$  es conservativa y que la integral del trabajo solo depende de la posición inicial y final, y no de la trayectoria. Por tanto, de acuerdo a la definición de energía potencial, con la fuerza aplicada trabajando *en contra* de la fuerza conservativa;

$$\Delta E_p = \int \vec{F}' \cdot d\vec{r} = -2\alpha L \Delta r = -\alpha \Delta A .$$

$\Delta A$  es la variación de área de la superficie. Considerando  $E_p = 0$  cuando  $A = 0$  se obtiene la expresión para la *energía superficial*:

$$E = \alpha A .$$

De aquí se ve que el coeficiente de tensión superficial  $\alpha$  también representa *energía por unidad de superficie creada*. Como el trabajo de una fuerza conservativa es igual a *menos* la variación de su energía potencial, para un proceso reversible

$$\Delta G = - W_{ne} = \Delta E_p = \alpha \Delta A .$$

Sustituyendo en la ecuación de Gibbs-Helmholtz y tomando valores por unidad de área;  $\Delta G' = \Delta G/A$ ;  $\Delta H' = \Delta H/A$  se llega a la siguiente expresión para la entalpía por unidad de área (asociada a la creación de la superficie):

$$\Delta H' = \alpha - T(\partial\alpha/\partial T)_p .$$

El valor de  $\Delta H'$  se puede calcular a partir de las determinaciones experimentales del coeficiente de tensión superficial en función de la temperatura. Un valor típico de  $\alpha$  es el

del agua a 20°C;  $\Delta H' = 0.116 \text{ J/m}^2$ .

## Resumen del capítulo

### Constante de equilibrio

$$K = \frac{(a_1^{\alpha_1} a_2^{\alpha_2} a_3^{\alpha_3} \dots)_{\text{prod}}}{(a_1^{\alpha_1} a_2^{\alpha_2} a_3^{\alpha_3} \dots)_{\text{reac}}}$$

### En función de la presión

$$K_p = \frac{(p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} p_3^{\alpha_3} \dots)_{\text{prod}}}{(p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} p_3^{\alpha_3} \dots)_{\text{reac}}}$$

### En función de la concentración

$$K_c = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} .$$

### En función de las fracciones molares

$$K_p = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} p^{c+d-a-b} .$$

### Relaciones entre constantes de equilibrio

$$K_p = K_c RT^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x p^{\Delta n}$$

### Isoterma de reacción

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{T,p} = \Delta G^\circ + RT \ln(J)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{T,p} = RT \ln \left( \frac{J}{K} \right)$$

Para las reacciones gas-sólido:

$$K = K_p .$$

*Ecuación de Gibbs-Helmholtz*

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

*Ecuación de Van't Hoff*

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

*Regla de las fases de Gibbs*

$$L = C - F + 2$$

$$F \leq C + 2$$

*Efecto de impurezas en la  $T_f$  de compuestos puros*

$$T_f \cong T_o - \frac{RT_o^2 x_{2L}}{\Delta H^\circ}$$

## **CAPÍTULO 7**

### **Nociones sobre fenómenos eléctricos y magnéticos**

7.1 Ecuación fundamental

7.2 Fenómenos eléctricos

    Energía del campo eléctrico

    Electrostricción y piezoelectricidad

7.3 Fenómenos magnéticos

    Magnetostricción y coeficiente piezomagnético

## CAPÍTULO 7

### Nociones sobre fenómenos eléctricos y magnéticos

#### 7.1. Ecuación fundamental

La ecuación fundamental de la termodinámica expresa que

$$TdS = dE + \delta W.$$

Si además del trabajo mecánico considerado hasta el momento se toman en cuenta los posibles trabajos eléctricos y magnéticos realizados *por el sistema* considerado, la expresión queda como

$$TdS = dE + pdV + \delta W_{\text{eléctrico}} + \delta W_{\text{magnético}}.$$

En los casos de interés que se analizan más adelante, se considera el trabajo realizado *sobre el sistema*, por lo que hay que considerar los trabajos eléctrico y magnético con el signo cambiado.

#### 7.2 Fenómenos eléctricos

La densidad de energía de un dieléctrico ubicado en el seno de un campo eléctrico de intensidad  $\vec{E}$  tiene la forma<sup>1</sup>

$$\epsilon = \frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E}_0,$$

donde

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_0 + \vec{P}.$$

$\vec{D}$  es el *desplazamiento eléctrico*, asociado a las cargas "libres", no ligadas a los momentos dipolos que se inducen (o se alinean) en el material al aplicar un campo  $E$  externo (ver 7.1);  $\epsilon_0$  es una constante universal, la permitividad del vacío:  $8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m. En valor modular,  $D = \sigma_L$ .

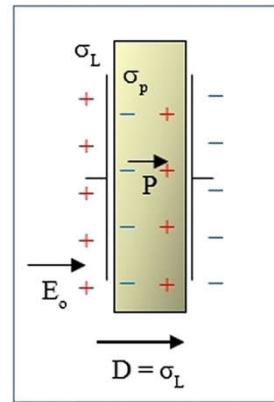
<sup>1</sup> No confundir la energía  $E$  con la intensidad de campo  $E$ .

$\vec{P}$  es la *polarización* del material, que para valores no muy intensos de la intensidad de campo cumple la siguiente relación experimental:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_D \vec{E}_0,$$

donde la susceptibilidad dieléctrica  $\chi_D$  depende de las características del material en cuestión. La polarización se define por la relación

$$\vec{P} = \left( \frac{1}{V} \right) \sum \vec{p}_i.$$



**Figura A1.** Condensador con dieléctrico

Los vectores  $\vec{p}_i$  representan los momentos dipolos en el material a nivel molecular. En valor modular,  $P = \sigma_p$  (densidad de carga de polarización en la superficie del dieléctrico). La intensidad de campo en el seno del dieléctrico se encuentra atenuada por el campo de polarización  $E_p = \sigma_p / \epsilon_0$ , de sentido contrario al campo externo. En el seno del dieléctrico

$$E^* = E_0 - E_p.$$

Otros parámetros relacionados con los fenómenos eléctricos son la permeabilidad relativa  $\epsilon_r$  y la absoluta  $\epsilon$  del material, que se relacionan por la expresión

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 = 1 + \chi_D.$$

## Energía del campo eléctrico

En lo que sigue se asume que no hay histéresis y el dieléctrico es lineal; significa que  $\chi_D$  es constante. Se considera además que el dieléctrico es *homogéneo e isótropo*, lo que trae por consecuencia que  $D$ ,  $E$  y  $P$  son colineales, al no haber direcciones preferenciales de polarización y, en consecuencia, se puede obviar trabajar con vectores. Sustituyendo en (1) el valor del desplazamiento eléctrico y soslayando la notación vectorial,

$$\epsilon_D = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2 + \frac{1}{2}PE_0.$$

El 1er término depende de factores externos a la muestra considerada como sistema; el segundo es la energía de polarización, asociado a las cargas ligadas en el dieléctrico. Como el campo eléctrico es un campo de fuerzas conservativas, el trabajo se relaciona con la energía potencial como  $W = -\Delta E_p$ . En este caso  $E_p = V \epsilon_D$ , donde  $V$  es el volumen del sistema. Si  $E_p$  varía en un  $dE_p$ , entonces

$$dW_{\text{eléctrico}} = -Vd\left(\frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2\right) - Vd\left(\frac{1}{2}PE_0\right).$$

El término de la extrema derecha se puede ajustar según

$$d\left(\frac{1}{2}PE_0\right) = \frac{1}{2}PdE_0 + \frac{1}{2}E_0dP.$$

Como  $P = \epsilon_0\chi_D E_0$  y  $dP = \epsilon_0\chi_D dE_0$

$$\begin{aligned} d\left(\frac{1}{2}PE_0\right) &= \frac{1}{2}\epsilon_0\chi_D E_0 dE_0 + \frac{1}{2}E_0 dP \\ &= \frac{1}{2}E_0 dP + \frac{1}{2}E_0 dP, \end{aligned}$$

$$dW_{\text{eléctrico}} = -Vd\left(\frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2\right) - VE_0 dP$$

Al sustituir en la ecuación fundamental, como el término de la izquierda depende de factores externos al sistema y no varía con las características del material. Entonces es

posible considerarlo parte de la energía interna del sistema y al final se obtiene:

$$dE = TdS - pdV - VE_0 dP.$$

Si el sistema recibe energía en forma de trabajo eléctrico, entonces el término correspondiente será positivo de acuerdo al convenio usual de signos.

## Electrostricción y piezoelectricidad

Cuando se consideran los fenómenos eléctricos es necesario tomar en cuenta una variable de estado adicional para describir al sistema. Escogiendo como variable independiente el campo aplicado  $E_0$ , la correspondiente ecuación de estado tendrá la forma

$$f(p, V, T, E_0) = 0.$$

Al añadir el término de la energía eléctrica a la energía libre de Gibbs, se obtiene

$$G' = E - TS + pV - VPE_0.$$

Considerando la diferenciabilidad de la función y la igualdad de las derivadas cruzadas del último y antepenúltimo términos, con

$$P' = VP$$

se obtiene:

$$dG' = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp - VE_0 dP - P'dE_0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E_0}\right)_{pT} = -\left(\frac{\partial P'}{\partial p}\right)_{E_0T}.$$

El término de la izquierda es el *coeficiente de electrostricción*, que mide la variación de volumen de la sustancia como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico. El de la derecha está relacionado al *coeficiente piezoeléctrico*  $(\partial P/\partial p)_T$ , que da

una medida de la variación de la polarización en función de la presión aplicada al material. Según este resultado, un material con alta piezoelectricidad también poseerá una alta electrostricción.

En un piezoeléctrico convencional, al comprimir y retirar la presión bruscamente aparece una gran diferencia de potencial en los extremos, que se puede usar para hacer saltar una chispa eléctrica. Este es el principio de funcionamiento de los encendedores piezoeléctricos y de algunos detonadores. También se usan los piezoeléctricos como sensores de vibración en maquinaria, micrófonos, altavoces e instrumentos musicales.

Los materiales electrostrictivos se utilizan como generadores de vibraciones (por lo general en sonido y ultrasonido). Ejemplo típico es el de las pastillas de cerámica PZT (óxidos mixtos de Pb, Zr, Ti). Al formar un condensador depositando plata en sus caras y aplicar un voltaje alterno de frecuencia apropiada, es posible lograr que el dispositivo vibre emitiendo un sonido con la frecuencia de la fuente. Otro ejemplo es el cuarzo, utilizado en resonadores electromecánicos como dieléctrico de un condensador en un circuito resonante; este sistema se utiliza en los relojes electrónicos. Una aplicación más reciente de estos materiales es como regulador de la entrada de combustible a alta presión en los motores de combustión interna, lo que reduce el gasto y mejora notablemente el rendimiento.

### 7.3 Fenómenos magnéticos

Existe una analogía notable entre las ecuaciones del magnetismo y las correspondientes a los fenómenos eléctricos, a causa de

las similitudes entre E y B; D y H; P y M. La *magnetización* M se define como

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i,$$

donde  $\vec{\mu}_i$  es el momento magnético atómico. En lo que sigue se asumen condiciones análogas a las asumidas en el estudio de los fenómenos eléctricos; no hay histéresis,  $\chi_M = \text{constante}$  y el material es homogéneo e isótropo, lo que trae por consecuencia que los vectores magnéticos son colineales y no hay que tomar en cuenta el carácter vectorial de B, H y M.

En el Sistema Internacional de unidades,

$$M = \chi_M H ; B = \mu H ; B = \mu_0(H+M);$$

$\mu_0$  es la *permeabilidad del vacío*;  $\mu$  la *permeabilidad absoluta* y  $\mu_r = \mu/\mu_0$  la *permeabilidad relativa*. Esta última cumple la relación

$$\mu_r = 1 + \chi_M.$$

Para describir el estado termodinámico del sistema hace falta incluir una variable independiente más en la ecuación de estado, que ahora tendrá la forma  $f(p, V, T, H) = 0$ .

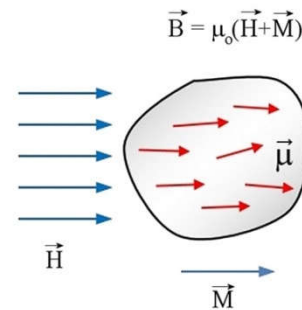


Figura A2. Material magnético.

La densidad de energía del campo magnético viene dada por

$$\epsilon_M = \frac{1}{2} \vec{H} \cdot \vec{B} = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 + \frac{1}{2} \mu_0 M H.$$

El término en  $H^2$  es la energía en el vacío del campo magnético aplicado; el siguiente la energía de magnetización de la sustancia. Para una variación arbitraria de  $H$  y  $M$

$$dW_{\text{magnético}} = -Vd\mu_0\left(\frac{1}{2}H_0^2\right) - Vd\mu_0\left(\frac{1}{2}MH\right).$$

El término de la derecha se puede ajustar según

$$\begin{aligned} d\left(\frac{1}{2}MH\right) &= \frac{1}{2}MdH + \frac{1}{2}HdM, \\ &= \frac{1}{2}\chi_M HdH + \frac{1}{2}HM \\ &= \frac{1}{2}HdM + \frac{1}{2}HdM \end{aligned}$$

$$dW_{\text{magnético}} = -Vd\mu_0\left(\frac{1}{2}H_0^2\right) - \mu_0 VHdM$$

Al sustituir en la ecuación fundamental, de forma análoga a lo que sucede en el caso eléctrico, el término de la izquierda no depende de las características del material, y puede ser considerado parte de la energía interna del sistema, por lo que al final se obtiene

$$dE = TdS - pdV - \mu_0 VHdM.$$

### Magnetostricción y coeficiente piezomagnético

Al añadir el término de la energía magnética a la energía libre de Gibbs, se obtiene

$$G' = E - TS + pV - VMH.$$

$$dG' = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp - \mu_0 VMdH - \mu_0 VHdM.$$

Y considerando la igualdad de las derivadas cruzadas, con  $M' = VM$ :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{Tp} = -\mu_0 \left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right)_{TH}.$$

El término de la izquierda es el *coeficiente de magnetostricción*; el de la derecha se relaciona con el *coeficiente piezomagnético*

$(\partial M/\partial p)_T$ . Los dispositivos magnetostrictivos se emplean para generar ultrasonidos, utilizando el material como núcleo de una bobina por la que se hace circular una corriente alterna de frecuencia adecuada. El cobalto exhibe la mayor magnetostricción a temperatura ambiente de todos los elementos puros, llegando a 60 partes por millón (es decir  $6,0 \times 10^{-5}$  m/m). Entre las aleaciones, la de mayor magnetostricción conocida hasta el momento la presenta el Terfenol-D (aleación de terbio, disprosio y hierro), la cual ha mostrado una magnetostricción de 2000 partes por millón (0.002 m/m) en un campo de 160 kA/m a temperatura ambiente. Es el material más usado en aplicaciones magnetostrictivas. Otro material magnetostrictivo muy común es la aleación amorfa  $Fe_{81}Si_{13.5}B_{13.5}C_2$ , cuyo nombre comercial es *Metglas 2605SC*.

El efecto piezomagnético (variación de la magnetización con la presión) ha sido utilizado en sensores de presión, donde la sustancia piezomagnética forma parte de una inductancia conectada a un circuito electrónico capaz de detectar las correspondientes variaciones de inductancia con la presión.

### BIBLIOGRAFÍA GENERAL

Hugh D. Young, Roger A. Freedman y A. Lewis Ford. **Sears y Zemansky; Física Universitaria con Física Moderna 1**. Traducción autorizada de la edición en inglés titulada *University Physics With Modern Physics, 14th Edition*, publicada por Pearson Education, Inc., Copyright © 2016.

David Halliday, Robert Resnick, Kenneth S. Krane. **Física**. Vol. I, Tomo II, 4ta. Ed. John Wiley and Sons, 1992. Versión en Español Editorial Félix Varela.

Samuel J. Ling, Jeff Sanny, William Moebs. **University Physics, Volume 2**. OpenStax Rice University, ©2021 Rice University.

<https://openstax.org/details/books/university-physics-volume-2>

F. Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. Mc. Graw-Hill Book Co., 1965.

David R. Gaskell, **Introduction to the Thermodynamics of Materials**. 4th Ed. Taylor and Francis Group.

Robert T. Balmer, **Modern Engineering Thermodynamics**, © 2011 Elsevier Inc.

Robert DeHoff, **Thermodynamics in Materials Science**. CRC Press, Taylor and Francis Group, © 2006 by Taylor & Francis Group, LLC.

F.W. Sears y G.L. Salinger, **Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística**, 2da Ed. Editorial Reverté, S.A. 1978.

Richard A. Swalin, **Thermodynamic of Solids**, 2nd. Ed., John Wiley & Sons, 1972.

F Reif, **Statistical Physics Berkeley Physics Course vol. 5**, *Copyright © 1965 by McGraw-Hill, Inc.*