

IX PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMO-DINÁMICA

9 - 1. Introducción

La conversión del calor en trabajo mecánico se conoce desde la Antigüedad. Así, por ejemplo, Herón de Alejandría (10 – 70 d.C.) diseñó un dispositivo que aprovecha el calor generado por la combustión para abrir las puertas de un templo (Fig. 9 -1)

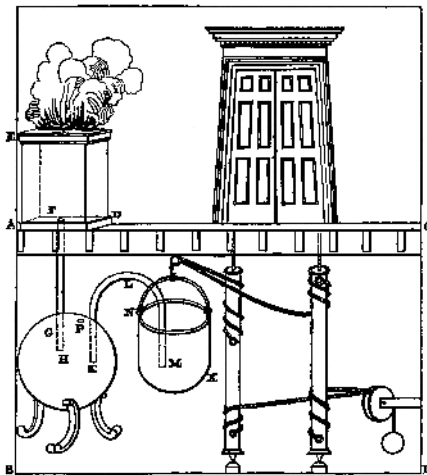


Figura 9 – 1. Esquema del dispositivo ideado por Hierón para abrir las puertas de un templo aprovechando el calor generado en el altar. Tomado de Woodcroft, B., (1851): *The Pneumatics of Hero of Alexandria*, London.

En la Edad Media surgió la idea de construir dispositivos que pudieran poner en movimiento las máquinas sin utilizar ni la fuerza muscular de los hombres o de los animales. Máquinas de este tipo, capaces de funcionar en cualquier lugar, serían de gran utilidad para los artesanos medievales ya que podrían poner en movimiento los fuelles, que suministraban el aire a las fraguas y a los hornos, podrían hacer funcionar las bombas de agua, dar vueltas a los molinos o elevar cargas en las obras.

Entre los primeros intentos de que se tienen constancia figura la máquina del movimiento perpetuo del arquitecto e ingeniero francés Villard de Honnecourt. En su “libro de dibujos”, que datan entre 1235 y 1240 y que se encuentra en la Biblioteca Nacional de París se hallan croquis y dibujos como el que ilustra la Figura 9 – 1. El texto que se refiere a este dibujo, dice: “Desde hace cierto tiempo los maestros discuten cómo obligar a la rueda a girar de por sí misma. Este se puede alcanzar mediante un número impar de martillitos a mercurio de la manera siguiente ...”

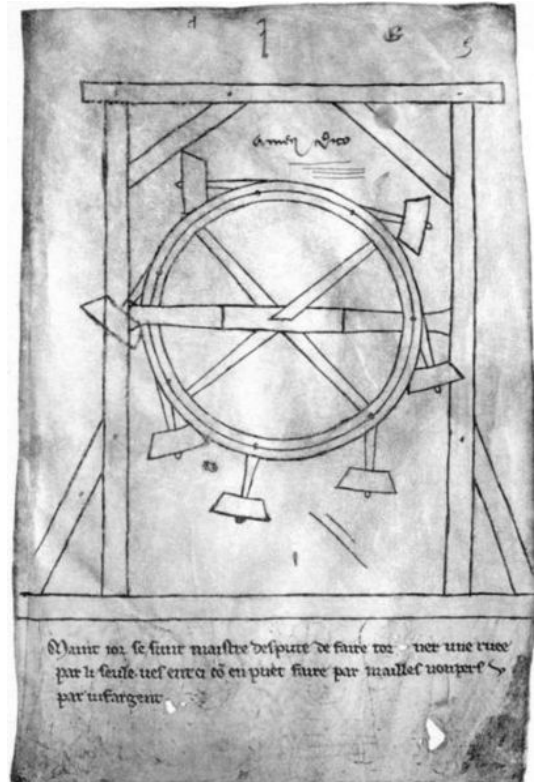


Figura 9 – 1. Motor perpetuo de Villard D'Honnecourt.

Al ser impar el número de martillitos, la cantidad de ellos sería siempre mayor de un lado que del otro. Por consiguiente, un lado de la rueda sería más pesado que el otro lo que obligaría a la rueda a girar. Al hacerlo, el siguiente martillito pasaría al lado de mayor peso lo que haría que la rueda girase constantemente.

La ciencia medieval no estaba en condiciones de dar los fundamentos para el desarrollo de tal tipo de máquina ya que en esa época no se conocían las leyes del movimiento, ni los efectos del rozamiento. Tampoco se tenía en claro qué es la energía y cómo se

transforma. Las personas que se afanaban en la tarea de crear un motor universal sostenían su factibilidad sobre la base de que si en la naturaleza existen móviles perpetuos naturales (*perpetuum mobile naturæ*), como el movimiento del Sol, la Luna y los planetas, los flujos y reflujos de los mares, la corriente de los ríos, etc. sería también posible, para el hombre, crear un movimiento perpetuo artificial (*perpetuum mobile artificæ*). El problema a resolver era el de encontrar el método de reproducir los mecanismos que generan los fenómenos existentes en la naturaleza en las máquinas creadas artificialmente.

Debido a que el desgaste de cualquier máquina de este tipo impide que sea eterna, el concepto de “perpetuum” fue variando su sentido. De significar “sin fin” comenzó a ser considerado como “ininterrumpido” o “de funcionamiento constante”. Con el tiempo, y por su obviedad, el adjetivo “artificial” fue cayendo en desuso y tal tipo de máquinas comenzó a identificarse como “móvil perpetuo”

A medida que la ciencia fue evolucionando, también fue cambiando la concepción del móvil perpetuo y los dispositivos inventados no sólo fueron mecánicos como el de Villard D'Honnecourt, sino que fueron propuestos móviles perpetuos magnéticos e hidráulicos.

Los sucesivos fracasos en concretar fácticamente las ideas creativas de móviles perpetuos fue incrementando, entre los científicos, la convicción de la imposibilidad de crear tal tipo de dispositivos. Esto hizo que en 1775 la Academia de Ciencias de París tomara la decisión de no examinar más ningún proyecto relacionado con la construcción de un móvil perpetuo.

En el último cuarto del siglo XVIII Lavoisier estableció las bases de la llamada “teoría del calórico” o “sustancia del calor”, un fluido muy tenue que se encuentra entre las moléculas de las sustancias confiriéndole su carácter de sólido, líquido o gas y que se transfiere de un material a otro en las reacciones químicas pero, que al igual que la masa, no se destruye. A pesar de los experimentos del Conde Rumford comentados en la Sección 3 – 6, y de otros investigadores que trataron de demostrar que el calor no es una sustancia sino una forma de “vibración” o “movimiento”, la teoría del calórico, tardó bastante en morir. Avanzado el siglo XIX muchos científicos seguían considerando todavía al calor como un fluido. Esto quedó reflejado en el artículo de la edición de 1860 de la Enciclopedia Britannica titulado “Calor”. En ese artículo la

teoría mecánica de calor es descalificada como “vaga y poco satisfactoria”, mientras que el concepto de calor o calórico era definido como “un agente material de una naturaleza peculiar”.

El incumplimiento de la conservación de la energía mecánica en los casos en que se produce disipación de calor por fricción, llevó a muchos científicos a tratar de establecer la relación entre las magnitudes calor y trabajo. Los logros más importantes en este tema se deben a James Prescott Joule quien llegó a establecer la relación entre las unidades de ambas magnitudes con una precisión que difiere apenas en un 0,7% de la relación de equivalencia que se acepta hoy en día.

En 1842, Julius Robert Mayer extendió el principio de la conservación de la energía a los procesos en los que un sistema intercambia calor y trabajo, — principio que tuvo amplia difusión a través de un trabajo de Hermann von Helmholtz — y que hoy se conoce como “Primer Principio de la Termodinámica”:

Si bien la energía se puede convertir de una forma en otra, no se puede crear ni destruir. Cada vez que se produce una determinada cantidad de energía de una clase se debe consumir una cantidad equivalente de energía de otra (u otras) clase.

A partir de la afirmación de Helmholtz, se fundamentó la disciplina que hoy llamamos Termodinámica a la vez que perdió sustento teórico la posibilidad de crear un móvil perpetuo que, operando cíclicamente, produjese trabajo sin otro consumo de energía. Tal dispositivo utópico fue bautizado como “móvil perpetuo de primera especie”.

Es particularmente importante hacer notar que el Principio de la conservación de la energía es resultado *negativo* de una experiencia: el fracaso en la construcción de un móvil perpetuo de primera especie. La constancia del equivalente mecánico del calor solo corrobora ese resultado negativo.

Los experimentos que dan resultados positivos conducen a la formulación de leyes, en cambio cuando lo único que se puede encontrar experimentalmente es la “no ocurrencia” de un determinado fenómeno, solo se puede enunciar un principio. Recordemos que un principio es un enunciado indemostrable de por sí pero comprobable a través de sus consecuencias. El Principio de la conservación de la energía es un *principio de impotencia* (más adelante analizaremos otros). Alguna vez se lo enunció como “es imposible construir un

móvil perpetuo de primera especie". Es válido mientras subsista esa imposibilidad, como evidentemente ha ocurrido en nuestro planeta hasta nuestros días. Si se demostrase que en otro lugar del Universo y bajo otras circunstancias es posible crear energía de la nada (y sin destrucción de la materia) el principio perdería validez y no sería aplicable. Esta contingencia parece ser lo suficientemente remota como para permitirnos seguir con el desarrollo de las consecuencias de este Principio.

9 - 2. Primer principio de la Termodinámica

El Primer Principio de la Termodinámica es una generalización del Principio de la conservación de la energía aplicado a sistemas que intercambian calor y/o trabajo con el medio exterior.

Los experimentos de Joule mencionados anteriormente arrojaron valores muy parecidos para el factor de equivalencia calor - trabajo, demostrando que *para una transformación cíclica una cantidad determinada de trabajo produce una cantidad equivalente de calorías*, dentro de los lógicos errores de las medidas experimentales. Por lo tanto, para cualquier transformación cíclica en la que un sistema en la que un sistema intercambia W joules y Q calorías.

$$W = E Q \tag{9 - 1}$$

La constante E , que establece la relación entre el trabajo intercambiado y el calor puesto en juego, recibe el nombre de *equivalente mecánico del calor*. El valor de E aceptado hoy en día es

$$E = \frac{W}{Q} = 4,184 \frac{\text{joule}}{\text{cal}} \tag{9 - 2}$$

La relación inversa es

$$\frac{Q}{W} = 0,2390 \frac{\text{cal}}{\text{joule}} = A \tag{9 - 3}$$

A es el llamado *equivalente calórico del trabajo*. De la ecuación (9 - 3) se tiene que para una transformación cíclica

$$Q = A W$$

o

$$Q - A W = 0$$

haciendo $A W = L$ (trabajo expresado en calorías), se tiene

$$Q - L = 0 \tag{9 - 4}$$

La expresión (9 - 4) es la formulación matemática del llamado *Principio de equivalencia restringido* y establece que

Para cualquier transformación cíclica cuyos únicos efectos exteriores sean el intercambio de un cierto calor Q y de un cierto trabajo L , ambas cantidades son equivalentes y la relación entre ellas sólo depende de las unidades en que se las exprese.

La denominación Principio de equivalencia "restringido" se debe a que es válido únicamente para transformaciones cíclicas.

Hemos visto en el capítulo anterior que el trabajo intercambiado por un sistema en una transformación depende de la misma. Dada la relación entre trabajo y calor expresada mediante la ecuación (9 - 4) se desprende que también el calor asociado a una transformación depende de la misma. Por lo tanto, expresaremos las variaciones infinitesimales del calor que un sistema intercambia mediante el símbolo δQ .

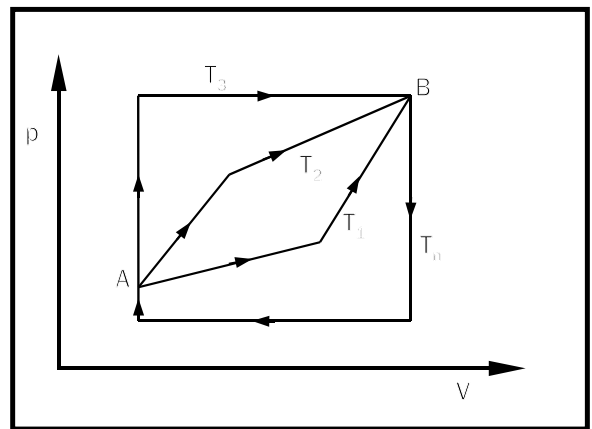


Figura 9 - 1.

Hemos dicho que el principio de equivalencia restringido está restringido a transformaciones cíclicas. En el caso de las transformaciones abiertas, la diferencia $Q - L$ puede ser distinta de cero.

Consideremos las transformaciones T_1 , T_2 , T_3 y T_n entre dos estados A y B de un sistema representadas en el diagrama de estado de la Figura 9 - 1. Las transformaciones T_1 , T_2 y T_3 son equivalentes entre sí y a la vez recíprocas de la transformación T_n

Las transformaciones T_1 y T_n forman un ciclo para el cual el principio de equivalencia restringido nos autoriza a escribir

$$\sum Q - \sum L = 0 \quad (9 - 5)$$

$\sum Q$ representa el calor total intercambiado por el sistema a lo largo del ciclo y $\sum L$ el trabajo total asociado a ese ciclo. Para este ciclo

$$\sum Q = Q_1 + Q_n$$

y

$$\sum L = L_1 + L_n$$

Reemplazando en la ecuación (9 - 5) tendremos

$$(Q_1 + Q_n) - (L_1 + L_n) = 0$$

o

$$Q_1 - L_1 = - (Q_n - L_n) \quad (9 - 6)$$

Para el ciclo formado por las transformaciones T_2 y T_n encontramos, mediante un razonamiento similar, que

$$Q_2 - L_2 = - (Q_n - L_n) \quad (9 - 7)$$

Para el ciclo formado por las transformaciones T_3 y T_n

$$Q_3 - L_3 = - (Q_n - L_n) \quad (9 - 8)$$

De las ecuaciones (9 - 6), (9 - 7) y (9 - 8) tenemos que

$$Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 = Q_3 - L_3 = - (Q_n - L_n) \quad (9 - 9)$$

Es decir, para cualquier modificación, la diferencia $Q - L$ es independiente de la transformación y sólo depende de la modificación. Además tiene el mismo valor absoluto (pero signo contrario) al de su recíproca.

De esta manera encontramos que si bien Q y L dependen de la trayectoria, su diferencia es únicamente, *función de estado*. Sobre esta base se define una función de estado del sistema, llamada *energía interna*, que representaremos mediante la letra E , cuya variación, ΔE , viene dada por la diferencia de dos efectos sobre el medio exterior. Cuando un sistema pasa de un estado A a otro B y en esa modificación intercambia trabajo y/o calor con el medio exterior, la variación de su energía interna viene dada por

$$E_B - E_A = Q - L$$

o

$$Q - L = \Delta E \quad (9 - 10)$$

Si se expresan tanto el calor Q como el trabajo W en unidades SI, la (9 - 10) adopta la forma

$$Q - W = \Delta E \quad (9 - 11)$$

La ecuación (9 - 11), que establece que la diferencia entre el calor y el trabajo asociados a una transformación es igual a la variación de la energía interna del sistema, constituye la expresión matemática del *Primer Principio de la Termodinámica*.

Resulta evidente que para una transformación cíclica $\Delta E = 0$ y, por lo tanto, es válida la (9 - 4)

Ejemplo 9.1.

Si la energía interna es función de estado, su diferencial será exacta. Por lo tanto si $E = f(p, V)$ podrá escribirse

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_p = -1$$

Ejemplo 9.2.

En el proceso de vaporizar 1 mol de agua a 25 °C y 3169 Pa se absorben 44,010 kJ. Los volúmenes molares del agua líquida y de su vapor son $1,80720 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $7,81301 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcular la variación de la energía interna.

Solución:

Expresando tanto el calor como el trabajo en joules podemos escribir

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q - W \\ &= Q - p(V_{\text{vapor}} - V_{\text{líquido}}) \\ &= 44010 - 3,169 \times 10^3 \times (0,781301 - 1,8072 \times 10^{-5}) \\ &= -41,534 \text{ kJ. mol}^{-1} \end{aligned}$$

Hemos dicho que el Primer Principio de la Termodinámica se enuncia como la imposibilidad de construir un móvil perpetuo de primera especie. Tal móvil sería una máquina térmica que opera cíclicamente y cuyo único efecto exterior, al cabo de un cierto número de ciclos, es la producción de trabajo. De la ecuación (9 - 11) deducimos que al cabo de un cierto número de ciclos, $\Delta E = 0$ y si $Q = 0$, entonces $W = 0$.

Es importante resaltar que la energía interna es una propiedad *extensiva* del sistema y que no debe identificársela con el trabajo o el calor que el sistema intercambia. Los términos calor y trabajo están únicamente vinculados al flujo de energía a través de la frontera del sistema durante la transformación, mientras que la energía interna es una propiedad *del sistema* cuyas variaciones pueden calcularse mediante esos dos efectos exteriores.

Ejemplo 9.3.

Un sistema que absorba calor del medio exterior sin producir trabajo, no aumenta su cantidad de calor sino su energía interna.

9 - 3. Sistemas en equilibrio

Si un sistema se encuentra en un instante t en un determinado estado, caracterizado por las variables de estado x_t, y_t, z_t , y con el transcurso del tiempo esas variables de estado mantienen los mismos valores y, si el sistema no es perfectamente aislado, no hay modificaciones en el medio exterior, se suele decir que el sistema está en equilibrio. Esta aseveración implica, en primer lugar, que el sistema está en equilibrio con su medio exterior. Notemos que en el caso de las transformaciones en régimen estacionario (transmisión de calor, movimiento de fluidos, etc.), las variables de estado del sistema podrían mantenerse constantes pero esos sistemas no están en equilibrio. Además, dado que no existen aislantes térmicos perfectos si, por ejemplo, la temperatura del medio exterior fuera distinta a la del sistema, ambas temperaturas irían variando hasta alcanzar, en un determinado momento, el equilibrio térmico. Durante el intervalo transcurrido hasta la igualación de la temperatura, todas las demás variables del sistema dependientes de la temperatura también irían variando con lo que el sistema no estaría en equilibrio.

Decir que las propiedades de un sistema no varían, equivale a decir que el sistema permanece en el mismo estado durante un cierto tiempo. Supongamos que nuestro sistema es cerrado y que en su interior se encuentran un resorte y una pesa. Si ambos cuerpos están separados, y todo el sistema se encuentra a la misma presión y temperatura que el medio exterior no ocurrirá ninguna transformación dentro del mismo. En cambio, si colocamos la pesa sobre el resorte, este se contraerá y expandirá con un ritmo oscilatorio amortiguado hasta que cese todo movimiento. A partir de ese instante, no se observarán movimientos macroscópicos y la transformación *posible* (el movimiento de compresión y expansión del resorte) deja de producirse. Entonces decimos que se ha alcanzado el equilibrio, estableciéndose un estado de *no transformación*.

Otro ejemplo es el siguiente: nuestro sistema es cerrado, está a la misma presión y temperatura que el medio exterior y contiene dos recipientes, uno con alcohol etílico y otro con ácido acético. Obviamente, no se observará ninguna transformación con el transcurso del tiempo. En cambio si mezclamos ambos líquidos, ocurrirán cambios en la composición, ya que comenzará a formarse una muy pequeña cantidad de una nueva sustancia cuyo nombre vulgar es acetato de etilo.

Si mediante algún procedimiento, dosamos las concentraciones de las sustancias actuantes, detectaremos que las concentraciones de alcohol y ácido acético van disminuyendo con el tiempo, a la par que aumentan las concentraciones de acetato de etilo y de agua. Al cabo de un tiempo el análisis nos revelará que las concentraciones de las cuatro sustancias permanecen constantes. Es decir desde el punto de vista macroscópico la transformación *posible* (la reacción del alcohol con el ácido acético para dar acetato de etilo y agua) deja de producirse. Entonces decimos que se ha alcanzado el equilibrio, estableciéndose un estado de *no transformación*.

Podemos afirmar entonces, que un estado de *no transformación* es de equilibrio cuando habiendo una transformación posible esta no se produce.

Dado que las transformaciones posibles pueden ser varias, se requiere precisar respecto de cuál de las transformaciones un sistema está en equilibrio. Así, en el ejemplo de los dos recipientes conteniendo alcohol y vinagre consideramos la transformación química, pero en ese sistema son posibles otras, por ejemplo, la vaporización del alcohol, la vaporización del agua o del ácido acético en el vinagre, etc. Por esta razón no basta con decir que un sistema se halla en equilibrio sino que, además, hay que especificar respecto de qué transformación está en equilibrio.

Por último debemos remarcar que el equilibrio es un concepto observacional. Un sistema que a simple vista está en equilibrio respecto de una transformación mecánica, puede no estarlo si se lo observa con un instrumento más preciso. Frente al Empire State Building de New York, un edificio de 303 m de altura, hay un aparato óptico que permite apreciar la oscilación del rascacielos. Por ello, cuando se dice que un sistema está en equilibrio respecto de una transformación debe aclararse siempre bajo qué condiciones de observación este equilibrio ha sido determinado. Un sistema en equilibrio respecto de una transformación bajo una ob-

servación macroscópica puede sufrir continuamente transformaciones a nivel molecular o atómico, en un sentido y en sentido inverso de modo tal que macroscópicamente no se observan cambios.

Resumiendo

Un sistema se encuentra en equilibrio respecto de una transformación posible dada cuando, bajo las condiciones en que se observa y manteniéndose constantes las condiciones exteriores, no se verifica ningún cambio en el mismo.

9 - 4. Equilibrios físicos y químicos

Dado que el equilibrio debe ser definido siempre respecto de una determinada modificación, estos se clasifican en equilibrios físicos y químicos según lo sean respecto a una modificación física o química.

Entre los equilibrios físicos de mayor interés están los mecánicos, los térmicos y aquellos relativos a los cambios en los modos de agregación — sólido - líquido, líquido - vapor y sólido - vapor — de una sustancia, los cambios en la estructura cristalina de los sólidos y los equilibrios de ciertas soluciones con soluto sin disolver.

Los equilibrios químicos se refieren a la constancia de las concentraciones de distintas especies químicas en contacto en sistemas aislados.

9 - 5. Equilibrios homogéneos y heterogéneos

Cuando un sistema está en equilibrio respecto de una transformación y todas las sustancias involucradas en dicha transformación posible se encuentran en una sola fase el equilibrio se dice *homogéneo*. En cambio, cuando las sustancias involucradas en la transformación están en dos o más fases, el equilibrio se dice *heterogéneo*.

Ejemplo 9.4.

Si en una solución se tiene acetato de etilo, ácido acético, etanol y agua en equilibrio, dicho equilibrio es homogéneo.

Si a 0 °C y 1 atm se tienen hielo y agua en equilibrio, dicho equilibrio es heterogéneo.

Esas transformaciones tendrán características variadas, podrán ser espontáneas o forzadas, permitirán o no que el sistema recupere el estado inicial, pero en todos los casos, sólo si los estados extremos son de equilibrio, se podrá estimar el cambio de estado del sistema a través de las variaciones de sus coordenadas termodinámicas y establecer así las relaciones entre dichas variaciones y los efectos exteriores (calor, trabajo, etc.) asociados.

9 – 6. La importancia de los estados de equilibrio en Termodinámica

En el Capítulo I, hemos dicho que la Termodinámica es una disciplina experimental cuyo objeto de conocimiento son todos aquellos procesos en los cuales se verifican transferencias de calor y/o trabajo entre un sistema y el medio que lo rodea. Luego hemos concluido que calor y trabajo no son propiedades de los sistemas (los sistemas no *contienen* calor ni trabajo) sino que son efectos del medio exterior o sobre el medio exterior. Para poder precisar los cambios que se producen en cualquier sistema al cabo de sus transformaciones, se requiere cuantificar los cambios en los valores de sus variables de estado. Es decir, se necesitan conocer los valores iniciales y finales de cada una de las coordenadas que determinan el estado de ese sistema. Ello sólo es posible si tanto en el estado inicial como en el estado final, cada una de las variables de estado tiene un valor único y medible (con los errores propios de las limitaciones experimentales). Para que esto sea factible, tanto el estado inicial como el final deben ser estados de equilibrio, ya que en ese tipo de estado cada variable tiene un valor unívoco.

Obviamente, para que en un sistema se produzca una transformación deberán modificarse alguna o algunas de lo que hemos llamado *condiciones exteriores* y para que se alcance el estado final de equilibrio, las variables de estado del sistema deberán alcanzar valores que posibiliten el equilibrio del sistema con su entorno.

De esta manera,

la Termodinámica se ocupa de transformaciones que van de un estado de equilibrio a otro.

9 - 7. Factores que influyen en el equilibrio. Enunciado de Le Chatelier - Braun

Si un sistema se halla en equilibrio para una transformación dada y se modifica alguna de sus condiciones exteriores, los cambios de sus variables de estado (temperatura, presión, etc.) pueden lograr que la transformación *posible* vuelva a ocurrir hasta llegar a un nuevo estado de equilibrio. En estos casos se dice que ha habido un *desplazamiento del equilibrio*.

Las variables de estado que intervienen en el desplazamiento del equilibrio se llaman *factores de equilibrio*. Aún cuando existen otros, los más comunes son: la temperatura, la presión y la concentración de las sustancias actuantes.

En 1884, Henry Louis Le Chatelier¹ y Karl Friedrich Braun², en forma independiente enunciaron un principio llamado de *equilibrio móvil*, hoy conocido como “*Principio de Le Chatelier – Braun*”. Este enunciado establece que:

“Cuando en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que determinan el equilibrio, presión, temperatura, concentración de sustancias, etc., el sistema evoluciona espontáneamente — en la medida de lo posible — en el sentido de

¹ **Henry Louis Le Chatelier** (1850 – 1936) Químico francés. Profesor de Química en la Escuela de Minas y en la Sorbona. Además de sus investigaciones sobre el equilibrio químico son notables sus trabajos sobre la composición e inflamación de mezclas combustibles gaseosas, sobre análisis térmicos de metales y sobre la química de la sílice y los cementos.

² **Karl Friedrich Braun** (1850 – 1918). Físico alemán. Profesor de la Universidad de Marburg en la Escuela Técnica Superior de Karlsruhe y en las Universidades de Tübingen y Estrasburgo.

anular dicho efecto y llegar a un nuevo estado de equilibrio”

Este enunciado causó una gran impresión en la comunidad científica de fines del siglo pasado. Se imaginó que expresaba una ley fundamental de la naturaleza que tenía no solo aplicación en los equilibrios físicos y químicos, sino que podía extenderse a campos como la Psicología, la Economía, la Sociología, la Política, etc., recibiendo diversos nombres como, “principio de moderación”, “principio de capacidad de adaptación” y otros. Como ejemplo de la vida cotidiana podemos citar el siguiente: una familia tiene determinados ingresos mensuales y luego de varios intentos logra que le alcancen hasta fin de mes, alcanzando un cierto “equilibrio económico”. Si se modifica alguno de los factores que condicionan el “equilibrio económico”, por ejemplo, una suba de precios, una disminución del salario o un gasto inesperado, restringirá otros gastos para poder llegar a fin de mes y lograr un nuevo “equilibrio económico”.

Existen ciertos casos en los cuales la restitución del estado de equilibrio es virtualmente imposible. Eso motiva la inclusión de las palabras “en la medida de lo posible” dentro del enunciado de Le Chatelier - Braun. Precisamente la inclusión de esas palabras ha hecho que se cuestione la categoría de “principio” de tal enunciado. Los principios tienen validez general y en sus enunciados deben figurar cuantificadores universales (todos, ninguno, etc.). La aceptación implícita de la existencia de excepciones transforma al principio en una “regla” que, si bien carece de validez universal, tiene importantes aplicaciones prácticas.

Ejemplo 9.5.

En un recipiente en el que se ha hecho el vacío, se introduce una cierta masa de agua líquida que ocupa una parte del mismo. Experimentalmente se encuentra que a una temperatura dada, se produce vaporización. A medida que la vaporización transcurre, el vapor formado incrementa su presión sobre el líquido hasta que, a partir de un instante dado, la presión que ejerce ese vapor toma un valor constante y macroscópica-

mente no se observan cambios en las cantidades de agua líquida y vapor de agua presentes en el sistema. Decimos entonces que se ha alcanzado un equilibrio de fases. En ese estado coexisten en equilibrio las dos fases y este estado perdurará en tanto la temperatura del sistema permanezca constante. La presión que ejerce el vapor de una sustancia en equilibrio con la fase líquida de la misma se llama *presión de vapor saturado* de dicha sustancia o, simplemente, *presión de vapor*.

Supongamos ahora que extraemos una parte del vapor de agua formado y volvemos a cerrar el recipiente. Al disminuir la masa de vapor de agua observaremos una brusca disminución de la presión que ejerce dicho vapor sobre la superficie del líquido, pero simultáneamente comenzará a vaporizarse agua hasta que el vapor formado ejerza una presión similar a la que ejercía en su estado de equilibrio anterior. Esto verifica el cumplimiento del enunciado de Le Chatelier - Braun, teníamos un sistema en equilibrio y al modificar uno de los factores que determinan el equilibrio, en este caso la presión, el sistema evoluciona espontáneamente en el sentido de anular dicho efecto y llegar a un nuevo estado de equilibrio.

9 – 8. Reversibilidad de las transformaciones

Hemos visto anteriormente que todas las transformaciones en las que coinciden los estados iniciales y finales se llaman *transformaciones equivalentes*. También hemos dicho que si un sistema evoluciona desde un estado A hasta otro estado B, todas las transformaciones que lleven a ese sistema desde el estado B hasta el estado A se llaman *transformaciones recíprocas*.

En algunos casos puede existir, al menos teóricamente, una transformación recíproca que atraviese todos y cada uno de los estados intermedios de la original. Tal transformación se llama *inversa*.

Mucho se ha escrito y opinado acerca de lo que significa una transformación reversible.

Para el concepto de reversibilidad debemos considerar el siguiente criterio formal: Sea P un proceso

que produce una modificación que lleva al sistema de un estado inicial Z_i a otro final Z_f

$$\langle s_i Z_i \rangle \xrightarrow{P} \langle s_f Z_f \rangle \quad (9 - 12)$$

El proceso P es reversible si es posible otro proceso P^* que produzca la modificación

$$\langle s_f Z_f \rangle \xrightarrow{P^*} \langle s_i Z_i \rangle \quad (9 - 13)$$

Esta representación es válida en tanto no estemos interesados en las etapas intermedias.

Planck sostuvo que para considerar reversible a una transformación no importa tanto que el sistema atravesase todos los estados intermedios en sentidos opuestos sino que producida una transformación y su “reversa” no debe quedar ni en el sistema ni en su entorno señal alguna de su realización. La única excepción que admitió es la variación de la altura de un peso (uno sólo) en el medio exterior ya que el movimiento de un solo peso en el campo gravitatorio es considerado reversible. Planck insistía en que el proceso de recuperación P^* debe estar disponible en nuestro mundo real, no meramente en algún modelo teórico. Como corolario de alguna teoría biológica podría ser posible el retorno a nuestra juventud pero, en la concepción de Planck (y en la de muchos de nosotros) sería un consuelo demasiado magro si sabemos que en el mundo real la reversión del envejecimiento no se puede efectuar.

La literatura termodinámica moderna, no usa el concepto de reversibilidad en el sentido de Planck. La definición más estricta de transformación reversible es la de aquella que admite una transformación inversa. Esto es una transformación que pasa exactamente por los mismos estados que la transformación directa pero en sentido inverso. De este modo, producida una transformación reversible y su inversa no queda en el sistema ni en el entorno ninguna señal de que ambas hayan ocurrido. No se necesita un análisis muy profundo para aceptar que, en este sentido, una transformación reversible es un caso límite. Para que un sistema evolucione (reversiblemente o no) se requiere que haya alguna diferencia entre sus variables de estado y las respectivas condiciones exteriores. Por ejemplo, para que un gas se expanda contra la presión exterior, su presión debe ser mayor. En el mismo estado de su inversa, para que el gas se comprima su presión debe ser menor que la exterior. Obviamente, es imposi-

ble que el sistema atravesase todos los mismos estados en sentido inverso. Es por ello que el concepto de reversibilidad se aplica para aquellos casos en que durante una transformación la diferencia entre los valores de las condiciones exteriores y los respectivos valores de las variables del sistema sean cantidades infinitesimales. Para producir entonces una transformación reversible ella debe ocurrir tan delicada y lentamente que en todo momento los valores de las variables de estado difieren de las que tendría si el estado fuese de equilibrio en cantidades infinitesimales. Es decir, es comparable a arrastrar sobre una mesa una taza de té llena hasta el borde sin derramar una sola gota. Este fue el criterio original de Rudolf Clausius³ y es el que más aceptación concita en la literatura termodinámica⁴. Debido a la extremada lentitud con que tendrían que efectuarse los procesos reversibles se los suele indicar (en la acepción que acabamos de mencionar) con el término “cuasiestático”⁵.

Obviamente, la reversión temporal de un proceso cuasiestático es (por su propia definición) un proceso cuasiestático. Recíprocamente la reversión temporal de un proceso no cuasiestático no es un proceso cuasiestático.

Podríamos decir que la característica esencial de los procesos cuasiestáticos es que *en todos sus estados intermedios sus coordenadas termodinámicas difieren en cantidades infinitesimales de los valores que tendrían en los respectivos estados de equilibrio*. En el presente sentido un proceso es “irreversible” si y sólo si sus estados intermedios involucran desviaciones no despreciables de los respectivos estados de equilibrio. Ejemplos típicos de proceso irreversibles son los flujos turbulentos de fluidos o los procesos vitales. La Termodinámica Clásica es inadecuada para dar una descripción detallada de tales procesos.

³ **Rudolf Julius Emmanuel Clausius** (1822 – 1888). Médico y físico alemán, fue profesor en las universidades de Berlín y de Zurich, fue quien primero enunció el llamado “Segundo Principio de la Termodinámica” e hizo contribuciones importantes a la llamada “Teoría Cinética de los gases”.

⁴ Ver, por ejemplo, **Hollinger, H. y Zenzen, M.** (1985) *The Nature of Irreversibility*. D. Reidel. Dordrecht. **Denbigh, K.** (1989) *The many faces of irreversibility*, *British Journal for Philosophy of Science* 40, 501-518.

⁵ Debemos notar que no todo proceso cuasiestático es reversible. Por ejemplo, si un gas encerrado en un pistón es comprimido cuasiestáticamente con rozamiento dicha transformación no es reversible ya que la fuerza de rozamiento tiene siempre sentido opuesto al del movimiento y por lo tanto no se “compensa” en la expansión cuasiestática.

Por lo tanto, a fin de no entrar en discusiones epistemológicas sobre el real significado del término “reversibilidad termodinámica”, convenimos en considerar que

Una transformación se dice reversible si, y sólo si, admite una inversa.

Ocurridas una transformación y su inversa, es imposible detectar *experimentalmente* su ocurrencia.

Para que una transformación pueda considerarse como reversible debe producirse de manera cuasiestática. Mas adelante, al considerar el Segundo Principio de la Termodinámica, analizaremos casos en los que ciertas transformaciones cuasiestáticas son irreversibles. De modo que el carácter cuasiestático de una transformación es condición necesaria pero no suficiente para ser reversible.

Obviamente, la velocidad a la cual debería producirse una transformación cuasiestática es tan lenta que torna imposible su concreción empírica. De manera que analizar procesos cuasiestáticos no es más que una idealización, como la de utilizar poleas sin masa ni rozamiento en Mecánica. Pero la importancia, de tales procesos estriba en que varias variables termodinámicas importantes, como la eficiencia de un proceso, toman en este tipo de transformaciones valores máximos posibles. De esta manera, las conclusiones obtenidas en la Termodinámica para las transformaciones cuasiestáticas, juegan, de alguna manera, el papel de los teoremas límites.

9 – 9. Trabajo de expansión en transformaciones reversibles

El trabajo de expansión desarrollado por un sistema durante una transformación reversible infinitesimal viene dado por la expresión

$$\delta W = p_e \cdot dV \quad (9 - 14)$$

donde p_e es la presión exterior. Obviamente, si el sistema se expande, su presión p debe ser mayor que la presión p_e . Dado que la transformación es considerada reversible (cuasiestática), la diferencia entre ambas presiones debe ser infinitesimal, lo que permite escribir

$$p - dp = p_e$$

De modo que la expresión del trabajo de expansión en función de la presión exterior adoptaría la forma

$$\delta W = (p - dp) dV = p dV - dp \cdot dV$$

El producto $dp \cdot dV$ es un infinitésimo de segundo orden y su valor es despreciable frente a $p_e dV$. Por lo tanto, la expresión anterior se puede aproximar a

$$\delta W = p dV \quad (9 - 15)$$

Esta expresión es particularmente útil pues permite expresar el trabajo contra el medio exterior en función de una variable *del sistema*.

Para una transformación reversible finita, entre dos estados A y B , la integración de la (9 - 13) nos da

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (8 - 6)$$

En algunos casos la resolución de la integral es sencilla. Así por ejemplo, en las transformaciones isobáricas, al ser la presión constante

$$W = p (V_B - V_A) \quad (8 - 7)$$

En aquellas transformaciones en las cuales la presión del sistema varía, debe conocerse la dependencia del volumen con la presión. Un caso sencillo se presenta cuando el sistema contiene un gas ideal. Siendo

$$p = n \frac{RT}{V} \quad (9 - 16)$$

La (8 - 6) toma la forma

$$W = \int_{V_A}^{V_B} nRT \frac{dV}{V} = nR \int_{V_A}^{V_B} T \frac{dV}{V}$$

Si la transformación es isotérmica

$$W = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (9 - 17)$$

Como en una transformación isotérmica $p_A V_A = p_B V_B$

$$W_1 = nR(T_2 - T_1)$$

$$= 0,5 \times 8,314 \times (400 - 300) = 415,7 \text{ J}$$

$$W = nRT \ln \frac{p_A}{p_B} \quad (9-18)$$

En la segunda etapa se produce la expansión a temperatura constante. El calor intercambiado en esta etapa es equivalente al trabajo de expansión

$$W_2 = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= 0,5 \times 8,314 \times 400 \ln \frac{5 \times 10^4}{3 \times 10^4} = 849,4 \text{ J}$$

Ejemplo 9.6.

Calcular el trabajo en una expansión reversible e isotérmica (a 50 °C) al llevar 10 moles de agua desde una presión de 0,2 bar a 0,12 bar. En esas condiciones el vapor de agua se comporta como gas ideal

Solución:

Aplicando la (9 - 16)

$$W = 10 \times 8,314 \times 323 \times \ln \frac{2}{1,2} = 44,757 \text{ kJ}$$

La variación de la energía interna será

$$\Delta E = Q - (W_1 + W_2)$$

$$= 1460,2 - (415,7 + 849,4) = 195,1 \text{ J}$$

Ejemplo 9.7.

Se tienen 0,5 moles de nitrógeno a 300 K y 5×10^4 Pa y se los lleva a presión constante hasta alcanzar los 400 K y luego se los expande isotérmicamente hasta una presión de 3×10^4 Pa. Calcular la variación de la energía interna asociada a ese proceso sabiendo que el calor específico medio a presión constante del nitrógeno en ese intervalo térmico es $1,0415 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solución:

En la primera etapa el calor que absorbe el nitrógeno está dada por

$$Q = \bar{c}_p m (T_2 - T_1) = 1,0415 \times 14,02 \times (400 - 300) = 1460,2 \text{ J}$$

y el trabajo a presión constante en esa etapa

$$W_1 = p(V_2 - V_1)$$

y como el gas se comporta idealmente, $V = nRT/p$

9 - 10. Trabajo máximo en expansión isotérmica reversible

En la sección anterior hemos visto que si una transformación es cuasiestática, en cada estado intermedio de la misma, la diferencia entre la presión exterior y la del sistema es un infinitésimo y, por lo tanto, en la expresión de trabajo puede reemplazarse la presión exterior por una función de estado del sistema: su presión interior. Si la transformación no es cuasiestática, para que el sistema se expanda isotérmicamente contra el medio exterior se requiere que la presión exterior sea *sensiblemente inferior* a la presión del sistema. De esto se concluye que esta expansión isotérmica realizará un trabajo menor que si fuera cuasiestática, para la misma variación de volumen. Se deduce entonces que el trabajo de expansión isotérmica cuasiestática (o reversible) es el *trabajo máximo* posible para esa transformación. Dicho de otra manera, el trabajo isotérmico de expansión irreversible entre dos estados - que es el que se lleva a cabo en la práctica - es siempre menor que el trabajo isotérmico de expansión reversible entre los mismos estados.

Dado que los procesos reversibles se deben verificar a una velocidad infinitamente baja, se requiere un tiempo infinito para su producción. Por lo tanto, los procesos reversibles son impracticables y deben considerarse como casos ideales. Sin embargo, a pesar de su impracticabilidad su estudio tiene un gran valor pues indican la eficacia máxima que se puede lograr para una transformación dada.

Isnardi, T.; (1972) *Termodinámica*. Eudeba. Buenos Aires

Planck, M.; (1897) *Vorlesungen über Thermodynamik*. Verlag, von Veit & Co. Leipzig.

Sontag, R.E., Van Wylen, G.J.; (1991) *Introducción a la Termodinámica*. Ed. LIMUSA. México.

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

Referencias bibliográficas

Atkins P.W., Physical Chemistry. 6th. edition. W.H. Freeman Company. San Francisco. 1997

Brodianski, V. M. *Móvil Perpetuo, antes y ahora*. Editorial Mir. Moscú. 1990

Castellan, G.W. Físicoquímica. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México 1987.

Glasstone, S., Tratado de Química Física. 5a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. 1969.

Laidler, K.J. - Meiser, J. H. Físicoquímica. 2a. edición. C.E.C.S.A. México. 1997

Uffink, J. (2001) *Bluff your way in the second law of Thermodynamics*. Studies in History and Philosophy of Modern Physics **32** 305-394.

Abou Salem, W. K. - Fröhlich, J.; *Status of the Fundamental Laws of Thermodynamics*. arXiv:math-ph/0604067 v2 2 May 2006

Bertrand, J.L.F.; (1887). *Thermodynamique*. Gauthier-Villars. Paris. Reimpresión electrónica. Gallica. 1995.

Bridgman, P. W.; (1941) *The Nature of Thermodynamics*. First HARPER TORCHBOOK edition. Gloucester. Mass. 1969.

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

- 9 - 1. Enuncie el Principio de la Conservación de la Energía
- 9 - 2. Enuncie el Principio de Equivalencia Restringido
- 9 - 3. ¿Cuál es la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica?
- 9 - 4. ¿Qué es un móvil perpetuo de primera especie?
- 9 - 5. ¿En qué casos un equilibrio se dice heterogéneo?
- 9 - 6. Enuncie el Principio de Le Chatelier - Braun.
- 9 - 7. ¿A qué se llama presión de vapor saturado de una sustancia?
- 9 - 8. ¿En qué casos se dice que una transformación es reversible?
- 9 - 9. ¿Cuál es la expresión del trabajo de expansión para una transformación virtual?
- 9 - 10. ¿Cuál es la expresión del trabajo de expansión para una transformación finita isobárica?

Una calculadora hace lo que se le ordena hacer, no lo que se quiere que haga.

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

- 9 - 1. Un sistema se expande contra una presión exterior constante de $0,8 \text{ atm}$, variando su volumen de 25 a 50 dm^3 . En ese proceso, su energía interna varía en 1250 J , Calcular el calor que intercambia en ese proceso.

9 - 2. Una corriente de $1,25 \text{ ampere}$ circula durante 2 minutos a través de una resistencia de $9,7 \text{ ohm}$. Calcular el calor generado en joule y en calorías.

9 - 3. Se dispone de un pozo artesiano que suministra agua potable. En un día de verano, con una temperatura ambiente de 27° C , la temperatura del agua en el pozo es de 14° C . Para levantar agua del pozo, se usa una máquina termodinámica que opera entre estos dos reservorios con una eficiencia del 30% . Si se levantan 30 dm^3 de agua a 6 m , ¿cuánto calor debe ingresar al pozo?

9 - 4. Una locomotora cuya masa es de 200 toneladas puede ascender por una pendiente de ángulo α a una rapidez de 60 km/h . La locomotora quema 865 kg de combustible por hora aprovechando sólo el 25% de la energía generada en la combustión. Calcular el ángulo de la pendiente sabiendo que el poder calorífico del combustible es de 7900 kcal/kg .

9 - 5. Un refrigerador se mantiene a una temperatura de 2° C . Cada vez que se abre su puerta para colocar o sacar algo de su interior, se introduce en promedio una cantidad de calor equivalente a 50 kcal . Para anular el aumento de temperatura el motor hace un trabajo adicional con una eficiencia del 15% . En promedio, la puerta se abre quince veces al día. Suponiendo que el costo de la energía es de $\$ 0,09 \text{ kW-hora}$, ¿Cuál será la incidencia de la apertura y cierre del refrigerador en monto en la factura mensual de energía eléctrica?

9 - 6. Un sistema produce un trabajo de $8,0 \text{ kJ}$ al absorber 14 kJ de calor. Calcular la variación de la energía interna y la capacidad calorífica del sistema sabiendo que su temperatura se incrementó en 20 K

9 - 7. Un sistema absorbe cuasiestáticamente $20,0 \text{ kcal}$ a una presión constante de 1000 hPa y realiza un trabajo eléctrico de 12 kJ . Calcular la variación de energía interna sabiendo que en esa transformación el volumen se contrajo en $0,2 \text{ m}^3$.

9 - 8. Una batería eléctrica suministra un trabajo de 240 kJ en un proceso en el cual el sistema se expande isobáricamente (a 1 atm) de 300 a 500 dm^3 . Calcular la variación de energía interna asociada a ese proceso sabiendo que durante el mismo el sistema libera 25 kcal .

9 - 9. Cuando un sistema absorbe un trabajo de 54 J incrementa su energía interna en 180 J . Determinar su capacidad calorífica sabiendo que esa transformación su temperatura aumenta en 10 K .

9 - 10. Calcular cuántas calorías se liberan en la formación de un mol de ${}^4\text{He}^{2+}$ de masa relativa $4,002601$ sabiendo que cada partícula α se forma a partir de dos protones y dos neutrones. La masa en reposo del protón es $1,6726485 \times 10^{-24} \text{ g}$ y la del neutrón es $1,6749543 \times 10^{-24} \text{ g}$. Sabiendo que el calor latente de vaporización del agua a 100° C y 1 atm es 537 cal g^{-1}

a) ¿qué masa de agua se podría vaporizar a 100 °C y 1 atm con el calor liberado b) ¿qué volumen ocupará el vapor en esas condiciones? c) ¿cuál sería el trabajo máximo que podría efectuar ese vapor si se lo expande isotérmicamente hasta duplicar el volumen? (suponer comportamiento ideal). Datos: $N_A = 6,022137 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$.

9 - 11. La capacidad calorífica molar a volumen constante de un gas es $5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcular la variación de energía interna de 5 moles de ese gas al evolucionar de 300 °C hasta 350 °C.

9 - 12. En una pileta de natación climatizada a 20 °C se forma una burbuja de aire de $2,5 \times 10^{-3} \text{ m}$ de radio a 3 m de profundidad. En ese nivel la presión es de 983,44 torr. Calcular el trabajo de expansión que realiza la burbuja contra el agua que la rodea en su ascenso a la superficie sabiendo que la presión atmosférica en la superficie es de 1008,2 hPa y que el aire se comporta como un gas ideal. (Suponer que la expansión es reversible)

9 - 13. La ecuación de van der Waals para un mol de gas viene dada por

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

Sabiendo que a presiones moderadas el CO_2 cumple con la ecuación de van der Waals y que para ese gas: $a = 3,60 \text{ atm litro}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ y $b = 4,28 \text{ litro mol}^{-1}$ y C_p a 600 K es $1,075 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$; calcular el trabajo asociado a la compresión isotérmica (a 600 K) de un mol de CO_2 desde 4 atm hasta 8 atm. Alcanzado este estado el sistema absorbe 60 kcal. ¿Cuál será la variación de la energía interna en todo el proceso?