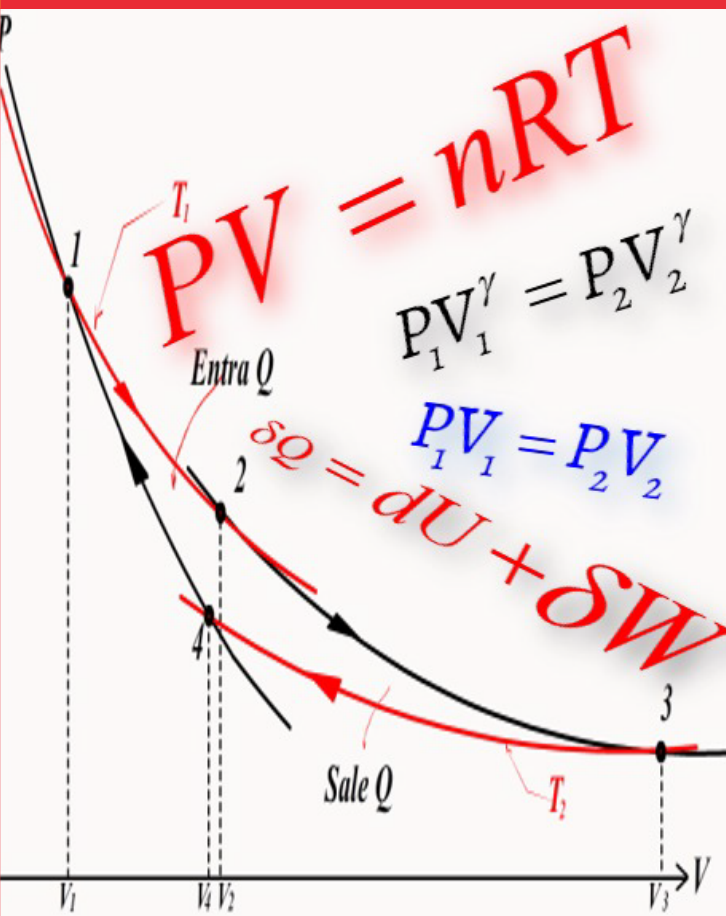


$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T da$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

Termodinámica

Fidel B. Rodríguez Puertas





TERMODINÁMICA

Fidel B. Rodríguez Puertas



CORPORACIÓN UNIVERSITARIA DEL META
VILLAVICENCIO. COLOMBIA

Rodriguez Puerta, Fidel Bautista.

Termodinámica

Villavicencio: Corporación Universitaria del Meta, UNIMETA 2024.

182 páginas: ilustraciones a color.

ISBN: 978-628-7636-15-6 (Versión electrónica)

ISBN: 978-628-7636-14-9 (Versión física)

1. Primera ley de la Termodinámica. 2. Segunda ley de la Termodinámica. 3. Tercera ley de la Termodinámica. 4. Potenciales Termodinámicos 5. Aplicaciones de la Termodinámica.

536.7 / R679t / R69t Sistema de Clasificación Decimal Dewey 22º edición

Corporación Universitaria del Meta - UNIMETA

TERMODINÁMICA

Autor

Fidel Bautista Rodríguez Puertas

Comité Editorial

Rectora

Leonor Mojica Sánchez

Presidenta Sala General

Nancy Espinel Riveros

Vicerrectora Académica, Investigaciones y

Proyección Social

Janeth del Pilar Vaca Devia

Rectora.

Leonor Mojica Sánchez

Vicerrector de Posgrados, Investigaciones

y Proyección Social

Humberto Alejandro Rosales Valbuena

Vicerrector General y de la Calidad

Manuel Humberto Paérez Baquero

Director de Investigaciones y Proyección Social.

Cristian Julián Díaz Álvarez

Vicerrectora Académica, Investigaciones

y Proyección Social

Janeth del Pilar Vaca Devia

Editores

Leonor Mojica Sánchez

Jefferson Esteban Quiñones Bustos

Vicerrector de Postgrados, Investigaciones y

Proyección Social

Humberto Alejandro Rosales Valbuena

Corrección de estilo

Isabella María Mojica Jurado

Diseño gráfico editorial y armada electrónica

Fidel Bautista Rodríguez Puerta

Juan Manuel Bernate Martínez

Lissett Verónica Castro

Impresión.

Proceditor - Proceditor@yahoo.es

Editorial Corporación Universitaria del Meta-UNIMETA

Carrera 32 No. 34B-26, Campus San Fernando

Villavicencio, Meta (Colombia)

Teléfono: (57-8) 662 1825 Ext. 130 Fax: 662 1827

<http://www.unimeta.edu.co>

© Corporación Universitaria del Meta - UNIMETA

ISBN (impreso): 978-628-7636-14-9

ISBN (digital): 978-628-7636-15-6

Septiembre de 2024

Villavicencio, Meta. Colombia

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta publicación puede ser reproducida, almacenada en sistema recuperable o transmitida en ninguna forma por medios electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros, sin la previa autorización por escrito de la Editorial Corporación Universitaria del Meta-UNIMETA y de los autores. Los conceptos expresados en este documento son responsabilidad exclusiva de los autores y no necesariamente corresponden con los de la Corporación Universitaria del Meta-UNIMETA y da cumplimiento al Depósito Legal según lo establecido en la Ley 44 de 1943 de 1993, los decretos 460 de 1995, el 2150 de 1995, el 358 de 2000 y la Ley 1379 de 2010.

Prólogo

La termodinámica, como disciplina científica, se erige como un pilar fundamental en el complejo edificio del conocimiento en ingeniería. Su profunda comprensión de las leyes que rigen el comportamiento de la energía la convierte en la columna vertebral de diversas ramas ingenieriles, desde la transformación de energía hasta la comprensión de sistemas termodinámicos. En este contexto, el libro que tienes en tus manos, cuidadosamente elaborado por el equipo liderado por el distinguido profesor Fidel Bautista Rodríguez, es una contribución excepcional que trasciende las páginas y se erige como un faro guía para aquellos que se aventuran en este fascinante campo del conocimiento.

Este libro no se limita a abordar los conceptos fundamentales de la termodinámica de manera clara y accesible, va más allá. La incorporación de interacciones multimedia y su disponibilidad en red representan un enfoque innovador que no solo facilita el proceso de aprendizaje, sino que también despierta la pasión por la física y las ingenierías. Las herramientas multimedia proporcionadas permiten a los estudiantes no solo leer sobre los conceptos, sino experimentarlos de manera práctica, llevando la teoría a la vida de una manera que enriquece significativamente la comprensión de los principios termodinámicos.

La utilidad de este libro se extiende más allá de las aulas de clases. La disponibilidad en red ofrece un acceso conveniente, fomentando la autonomía del aprendizaje y brindando a estudiantes e ingenieros la flexibilidad de revisar y profundizar en sus conocimientos en cual-

quier momento y lugar. Este enfoque se alinea perfectamente con la naturaleza dinámica de la educación y la formación profesional ante los nuevos desafíos futuros.

El profesor Fidel Bautista Rodríguez, con su experiencia consolidada en la Corporación Universitaria del Meta y su destacado liderazgo en el Círculo de Física del Departamento de Ciencias Básicas, ha plasmado en estas páginas no solo conocimientos técnicos, sino también su profunda pasión y dedicación por la enseñanza y la investigación. Su labor incansable ha dejado una huella perdurable en generaciones de estudiantes con la serie de libros de física, y este texto es una extensión natural de su compromiso con la formación académica de calidad.

Este libro de termodinámica, además de un recurso educativo vital para los estudiantes de ingeniería, es un testimonio tangible del compromiso inquebrantable de la UNIMETA con la excelencia académica y la promoción del aprendizaje innovador. En estas páginas, encontrarás no solo conocimientos científicos, sino también la chispa que enciende la pasión por la ciencia y las ingenierías. ¡Que este libro sea una fuente de inspiración y conocimiento duradero para todos aquellos que buscan comprender las complejidades y maravillas de la Termodinámica!

Dra. Leonor Mojica Sánchez
Rectora

Corporación Universitaria del Meta - UNIMETA

SOBRE EL LIBRO TERMODINÁMICA

DEL PROFESOR FIDEL RODRÍGUEZ PUERTAS.

Corporación Universitaria del Meta

Cuando las Universidades de Vermont y McGill dieron inicio al programa sobre Liderazgo para la Era Ecozoica, el anhelado periodo donde la raza humana tomará conciencia de la crisis cultural, del problema ambiental y ecológico para evitar el colapso, se reiteró en varias ocasiones sobre la necesidad de formar masivamente a los jóvenes en la comprensión de la Termodinámica, cualquiera que fuera su profesión u oficio.

Es decir, para alcanzar como sociedad una relación de mejora mutua con el planeta Tierra y las demás formas de vida a lo largo de nuestra existencia, estas reconocidas casas de estudio consideran necesario, más no suficiente, que los abogados, los economistas, los ingenieros, los arquitectos, los científicos sociales, los artistas y los profesionales en ciencias de la salud y el deporte, entre otros, comprendan la manera como la energía y la materia fluyen, se transforman y aprovechan en los sistemas naturales y aquellos construidos por el hombre. Este llamado se fundamenta en la definición de Termodinámica que el profesor Fidel Bautista Rodríguez Puertas enuncia en el primer capítulo de este libro: la ciencia que estudia los fenómenos que se producen en los sistemas formados por un número muy grande pero no infinito de partículas. Declaración más que válida en el sistema planetario, ya que los elementos constituidos por todas las formas vivas (microscópicas y macroscópicas), dispositivos y constructos existentes alcanzan órdenes de magnitud próximos al número de Avogadro: $6,02214087 \times 10^{23}$.

Si bien la cifra de elementos contenidos en nuestra nave intergaláctica llamada Planeta Tierra es muy grande, también lo es el número de relaciones existentes y posibles entre éstos; muchas de los cuales se desconocen, siendo una frontera de conocimiento por explorar. Interfaz a nuevos posibles mundos que impajaritadamente se rigen según restricciones naturales que los científicos denominan Leyes.

Reglas que son el énfasis de esta publicación, y que, gracias a los padres fundadores Antoine Lavoisier, Benjamin Thompson, Nicolas Leonard Sadi Carnot, William Rankine, Rudolf

Clausius y James Prescott Joules, principalmente, tienen una denominación de fácil recordación, a saber: Ley Cero, Primera Ley, Segunda Ley y Tercera Ley.

Desde el principio termodinámico de equilibrio térmico entre cuerpos y sistemas, la conservación de la energía, la ineficiencia en la transferencia y el aprovechamiento de ésta, y la entropía; así como la imposibilidad de alcanzar el cero absoluto y, por ende, un estado de entropía cero. Estas leyes, desde la dimensión ambiental, pueden ayudar a comprender las causas de la contaminación, proponer estrategias técnicas y tecnológicas para prevenir y controlar la polución, sortear las paradojas de la sostenibilidad y vislumbrar futuros menos apocalípticos. En esta breve disertación quisiera hacer énfasis en el Axioma de la Entropía de la Segunda Ley, puesto que ésta se expresa diaria y contundentemente en el mundo que experimentamos en forma de contaminación. Los flujos de materia, energía e información que no tienen utilidad en nuestro sistema económico, o que difícilmente son aprovechables, terminan siendo disipados dentro o fuera de los distintos sistemas residenciales y productivos de bienes y servicios; siendo llamados comúnmente emisiones, residuos sólidos, vertimientos, residuos peligrosos, ruido y radiación no ionizante, entre otros.

******Más allá de este tipo de perturbaciones de naturaleza fisicoquímica, microbiológica, electromagnética o energética que ocurren en cada instante de tiempo (t), el asunto con la entropía está en su continuo incremento (Principio de Incremento de la Entropía), que tarde o temprano ($t+n$) provocará un cambio de estado planetario drástico en un punto de bifurcación desconocido, para el cual los elementos del sistema pueden no estar preparados.******

Es decir, la comprensión de la Termodinámica es fundamental para develar los mundos posibles que pueden presentarse por el inevitable cambio de estado del sistema planetario; brindándonos herramientas para la anticipación y posterior adaptación. Trance que ya es una realidad por causa de la variabilidad y el Cambio Climático inducido por el hombre, y para el cual, reitero, no estamos preparados.

Este libro, en su rica lógica proposicional, también nos advierte sobre algunas paradojas termodinámicas, sobre la indeterminación del mundo conocido, y la incertidumbre del futuro al que nos enfrentamos en una lucha sin cuartel por no sucumbir al "desorden" y al incremento de temperatura en nuestra casa común.

Más allá del aporte teórico para diseñar, operar y optimizar las máquinas térmicas, los ciclos de potencia y los fenómenos de transferencia de masa y calor, el profesor Fidel Bautista, amparado en un desarrollo matemático riguroso y una redacción técnica prolija, también nos invita a la diaria aplicación de la Termodinámica en nuestro esfuerzo individual y colectivo para obrar correctamente en el mundo determinista y percibir, concomitantemente, la realidad de los sistemas complejos.

Finalmente, sólo me resta decir que, luego de una larga, exitosa y productiva trayectoria académica, el profesor Fidel Rodríguez con este libro, su cátedra e investigación, busca sembrar la semilla del conocimiento de esta fascinante ciencia en las mentes de sus lectores, estudiantes y colegas nóveles.

Confiemos en Dios que la fuerza de voluntad de las jóvenes mentes, aunada a la comprensión y dominio de las fuerzas gravitacional, electromagnética, subatómica y nuclear fuerte, sean la fuente de nuevas vocaciones en las ciencias, la tecnología, la técnica, la ingeniería y las matemáticas.

Les deseo a todos una agradable lectura.

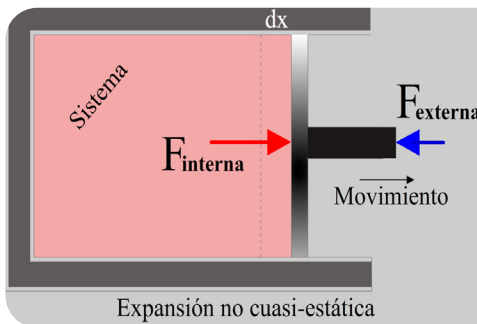
Cristian Julián Díaz Álvarez PhD.
Director de investigaciones. UNIMETA

Resumen por capítulos

Capítulo I

Primera ley de la Termodinámica

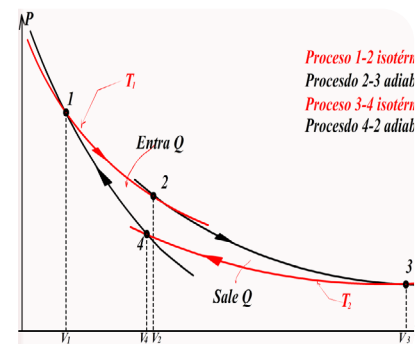
Partiendo de los postulados básicos de la termodinámica se desarrollan las propiedades térmicas y calóricas de los sistemas simples. Se determina la relación entre las capacidades caloríficas y los calores latentes. Se definen los procesos trabajo y calor y se especifica que no son funciones de estado ni formas de energía. Se concluye con el establecimiento de la primera ley de la Termodinámica.



Capítulo II

Segunda ley de la Termodinámica

Partiendo de la tesis fundamental: "no toda la energía que recibe un sistema se puede transformar en otro tipo de energía", se define la magnitud entropía y se relaciona con la desigualdad de Clausius. A continuación se encuentran las relaciones fundamentales de la termodinámica para sistemas simples.



Capítulo III

Potenciales termodinámicos

Inicia el capítulo resumiendo la importancia de la ecuación fundamental de la termodinámica y conjugándola con las primeras dos leyes de la Termodinámicas se obtienen las propiedades más importantes de los potenciales de Gibbs, de Helmholtz, de Entalpía y el de la energía interna, así como de las relaciones entre ellos.

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v$$

$$(T \rightarrow 0): \frac{\partial}{\partial T}(\Delta F) = 0$$

Capítulo IV

Tercera ley de la Termodinámica

El capítulo se centra en los resultados de los trabajos de Nerst y Planck. Se analiza y comprueba la inalcanzabilidad del cero absoluto, se enuncia la tercera ley de la Termodinámica y sus consecuencias fundamentales.

Capítulo V

Aplicaciones de la Termodinámica

Comenzando con la degeneración de los gases ideales en procesos a bajas temperaturas, este capítulo se centra en mostrar la vigencia que tienen en la actualidad las leyes de la Termodinámica y la importancia del cumplimiento de las mismas.



CONTENIDOS

CAPÍTULO I

Primera ley de la Termodinámica

I. 1	Introducción	14
I.2	Conceptos y definiciones básicas	16
2.1	Sistemas termodinámicos	16
2.2	Parámetros termodinámicos	16
2.3	Estado termodinámico de un sistema.....	18
2.4	Estado termodinámico estacionario	18
2.5	Estado de equilibrio termodinámico	19
I.3	Postulados básicos de la termodinámica	20
I. 4	Procesos estáticos y no estáticos	22
I. 5	Energía trabajo y calor	24
5.1	Procesos de intercambio de energía entre los sistemas.....	26
I.6	Ecuaciones de estado	30
I.7	Primera ley de la termodinámica	33
I.8	Procesos cíclicos	36
I.9	Trabajo en procesos estáticos y no estáticos.....	37
I.10	Propiedades térmicas y calóricas	39
10.1	Propiedades térmicas:.....	39
10.2	Propiedades caloríficas.....	41
10.3	Capacidad calorífica	41
10.4	Ley de Joule-Thomson	43
10.5	Ecuación de estado calórica para gases ideales.....	44
10.6	Relación entre las capacidades caloríficas	46
I.11	Calor latente	48
11.1	Calor latente para los gases	50
I.12	Procesos termodinámicos fundamentales	52
12.1	Procesos isotérmicos.....	52
12.2	Procesos isocóricos.....	53

12.3 Procesos isobáricos.....	55
12.4 Procesos politrópicos	54
I.13 Problemas resueltos.....	60
I.14 Problemas propuestos	65

CAPÍTULO II

Segunda ley de la Termodinámica

II.1 Introducción	68
II.2 Segunda ley de la Termodinámica.....	68
II.3 Segunda ley de la Termodinámica y la entropía	72
II.4 Segunda ley de la Termodinámica para procesos irreversibles	78
II.5 Ecuación fundamental de la termodinámica.....	81
II.6 Escala absoluta de temperatura.....	83
II.7 Relación entre las ecuaciones de estado calóricas y térmicas	89
II.8 Enunciado de la segunda ley de la termodinámica según Carnot.	94
II.9 Equivalencia enunciados de la segunda ley de la termodinámica	100
II.10 Límites aplicabilidad segunda ley de la termodinámica.....	102
II.11 Problemas resueltos	103
II.12 Preguntas y problemas propuestos	109

CAPÍTULO III

Potenciales termodinámicos

III.1 Introducción	112
III.2 Potencial energía interna.....	114
III.3 Potencial de Helmholtz.....	116
III.4 Potencial de Gibbs.....	122
III.5 Potencial entalpía.....	126
III.6 Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz.....	131

CAPÍTULO IV

Tercera ley de la Termodinámica

IV.1 Introducción.....	117
IV.2 Tercera ley de la Termodinámica.....	117
IV.3 Inalcanzabilidad del cero absoluto de temperatura.....	140

CAPÍTULO V

Aplicaciones de la Termodinámica

V.1 Introducción	146
V.2 Degeneración de los gases ideales	146
V.3 Expansiones adiabáticas	147
V.4 Expansión libre de un gas ideal	147
V.5 Expansión libre de un gas real	149
V.6 Expansión adiabática irreversible	151
V.7 Expansión adiabática reversible	158
V.8 La radiación electromagnética	162
8.1 Ecuación de estado calórica	163
8.2 Ley de Stefan–Boltzmann para la radiación en equilibrio.....	163
8.3 Ley de Wien	167
V.9 Termodinámica del plasma	169
9.1 Magnetohidrodinámica	169
9.2 Plasma del viento solar y campo magnético de la Tierra.....	173
Bibliografía.....	182

CAPÍTULO I

Primera ley de la Termodinámica

- 1 Intruducción.
- 2 Conceptos básicos.
- 3 Postulados básicos de la termodinámica.
- 4 Procesos estáticos y no estáticos.
- 5 Energía trabajo y calor.
- 6 Ecuaciones de estado.
- 7 Primera ley de la termodinámica.
- 8 Procesos cíclicos.
- 9 Trabajos en procesos estáticos y no estáticos.
- 10 Propiedades térmicas y calóricas.
- 11 Calor latente.
- 12 Procesos termodinámicos fundamentales.
- 13 Problemas resueltos.
- 14 Problemas propuestos.

¿Qué debes aprender?

¿Qué es un sistema termodinámico?

¿Cuáes son los postulados básicos de la termodinámica?

¿Cuáles son los procesos termodinámicos más importantes?

¿Cuáles son las diferencias y las similitudes entre trabajo y calor?

¿Cómo se expresa la primera ley de la termodinámica para cada proceso?

¿Por qué puede asegurarse que la primera ley de la termodinámica contiene la esencia de la segunda ley?

1.1 Introducción

La división que históricamente se ha realizado en las diferentes ramas de las ciencias está relacionada estrechamente con la forma específica del movimiento que se estudia. Por ejemplo, la Mecánica en física estudia la forma más elemental del movimiento, el desplazamiento, considerando a los cuerpos como objetos puntuales sin tener en cuenta su constitución, ni muchas otras de sus múltiples cualidades; el electromagnetismo estudia el movimiento de las partículas cargadas eléctricamente y la interacción entre estas y los campos eléctricos y magnéticos, la química general estudia las diferentes formas en que las sustancias reaccionan, considerando diferentes modelos para cada una, y así sucesivamente.

La termodinámica se ocupa del estudio de los fenómenos causados por la acción combinada de un gran número de partículas moviéndose, y de la interacción de estas con los cuerpos o sistemas que las rodean, pero, debido precisamente a que el número de partículas en cada sistema es muy grande, este movimiento tiene una interpretación diferente a la que se presenta en los movimientos clásicos ya conocidos en física y química como son: los cambios de posición y las fuerzas como medida de la interacción entre los cuerpos y esta nueva connotación conduce a que se pueda asegurar que al estudiar el movimiento de un sistema grande de partículas se está produciendo un proceso de transición dialéctica de cantidad en cualidad: porque al incrementarse el número de partículas hasta hacerse muy grande, el movimiento deja de ser mecánico, cambiando cualitativamente a un nuevo tipo de movimiento al que se llama "movimiento térmico". Entonces, a partir del estudio de las leyes que gobiernan el comportamiento de los sistemas formados por un número muy grande de partículas, el movimiento deja de ser el simple cambio de posición para convertirse en un cambio de cualidad. Esto no es nuevo, puesto que desde el electromagnetismo se conoce la corriente de desplazamiento de Maxwell, que no es un

simple movimiento de partículas cargadas, sino un movimiento de campos.

Resumiendo, puede asegurarse que la termodinámica estudia los cambios que se producen en los sistemas formados por un número muy grande de partículas, pero, no infinitas partículas, independientemente de si estos cambios o fenómenos son físicos, químicos o biológicos, por lo que puede asegurarse que las leyes que gobiernan al movimiento térmico son mucho más generales que las leyes de la mecánica, las leyes del electromagnetismo, de la química o de cualquier otra ciencia particular.

El objeto de estudio de la termodinámica son los sistemas formados por muchas partículas, sin tener en cuenta la estructura de las mismas, describiendo fenomenológicamente los cambios que dichos sistemas experimentan, sin explicar las causas que los originan.

Las proposiciones iniciales de la Termodinámica han sido establecidas para sistemas finitos, pero con un número grande de partículas y considerándose siempre que los sucesos ocurren en intervalos de tiempo también finitos.

La termodinámica estudia los fenómenos que se producen en sistemas formados por un número muy grande pero no infinito de partículas

Que las leyes de la Termodinámica sean válidas solamente para sistemas compuestos por un número grande pero no infinito de partículas, permite establecer una cota inferior a las dimensiones de los sistemas a los cuales pueden ser aplicadas dichas leyes, pero también una cota superior, porque las mismas no pueden ser aplicada a sistema con un número infinito de partículas, como son el universo o cualquier parte infinita de éste, de lo que se desprende que los fenómenos que estudia la Termodinámica tienen que ocurrir en intervalos de tiempo también finitos.

1.2 Conceptos y definiciones básicas

1.2.1 Sistemas termodinámicos

En Termodinámica se define como sistema a todo conjunto grande de partículas, siempre que las dimensiones de dichas partículas sean mucho más pequeñas que las propias dimensiones de lo que denominamos sistema termodinámico. De esta definición se desprende que los sistemas termodinámicos son macroscópicos, por ejemplo, cualquier objeto físico macroscópico, un volumen determinado de un gas, una región volumétrica del espacio en el que existe un campo gravitatorio o electromagnético.

Cualquier sistema que tenga muchas partículas o elementos, pero no un número imposible de contar, se considera un sistema termodinámico.

1.2.2 Parámetros termodinámicos

La caracterización de los sistemas termodinámicos se logra a través de parámetros macroscópicos, tales como la densidad, el volumen; la polarización; la magnetización; la presión; la masa, etc. Los parámetros termodinámicos se clasifican fundamentalmente en internos y externos, o en intensivos y extensivos, ambas clasificaciones son independientes.

Los parámetros internos son aquellos que se determinan a través del movimiento y la distribución de los elementos que componen a un sistema. Estas magnitudes son dependientes de las posiciones de cada partícula y en general caracterizan las interacciones y los cambios cuantitativos y cualitativos que se producen entre los elementos que componen al sistema de estudio. Un ejemplo de parámetro interno es la energía interna, puesto que tanto las posiciones como las velocidades de los partículas que componen al sistema, estarán siempre determinadas por las interacciones entre ellas. En este curso elemen-

tal de Termodinámica, en general se trabajará con sistemas simples, como los gases, en los cuales se tomará como parámetro interno, además de la energía interna ya mencionada, a la presión (fuerza por unidad de área que las partículas ejercen sobre las paredes del recipiente que las contiene y sobre otras partículas). Los parámetros externos son aquellos que caracterizan a un sistema en función de la interacción de este con otros cuerpos o sistemas que le son ajenos, ejemplo de este tipo de parámetro es el volumen de un gas (porque esta magnitud queda determinada por la forma del objeto que lo contiene), la presión exterior, un campo externo etc. Los parámetros externos son en general función de la posición del sistema y de los cuerpos que los rodean.

Experimentalmente se ha demostrado que los parámetros internos dependerán en general de las características de los fenómenos que ocurren en el exterior del sistema estudiado, por lo que puede asegurarse que los parámetros internos son en general función de los externos, por ejemplo, si el volumen (V) de un sistema simple es un parámetro externo y la presión (P) se considera un parámetro interno, se cumple que P es una función de V y de la temperatura, lo que matemáticamente se expresa así:

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

Los parámetros intensivos describen las propiedades que son independientes de la masa del sistema y por lo tanto no dependen del número de partículas que lo componen, es el caso de la densidad de masa. Si por el contrario, los parámetros dependen de la cantidad de partículas que componen al sistema, se les clasifican como parámetros extensivos o aditivos. Ejemplos de un parámetro extensivo es la masa de un sistema, su energía interna, y su cantidad de carga eléctrica; para todos ellos se cumple que la suma de sus partes es igual a la magnitud total.

Un parámetro que es intensivo nunca deja de serlo, y lo mismo sucede con los extensivos, pero para el caso de los internos y externos la situación no es así, porque bajo determinadas

condiciones un parámetro puede comportarse como interno, pero en otras, ese mismo parámetro puede ser considerado como un parámetro externo, un ejemplo es la presión, cuando la ejerce un agente externo sobre el sistema es externo, pero cuando se refiere a la interacción de las partículas de un sistema sobre las paredes del recipiente que las contiene es interno.

1.2.3 Estado termodinámico de un sistema

Se denomina estado termodinámico o simplemente estado de un sistema, a la caracterización completa de dicho sistema en un instante de tiempo determinado. En términos matemáticos esto quiere decir que un estado termodinámico queda establecido cuando se conoce el conjunto de todos los parámetros macroscópicos, internos y externos, extensivos e intensivos, que caracterizan totalmente al sistema en un tiempo dado, siempre que los valores de estos parámetros no dependan de la evolución anterior ni posterior de dicho sistema. Por ejemplo, si se tiene un recipiente conteniendo cierto gas, cada vez que se tenga su valor de volumen V_i , de presión P_i , de temperatura T_i (un parámetro que se describirá posteriormente) y de su energía interna U_i , se dice que se conoce el estado termodinámico para este sistema (V_i, P_i, U_i, T_i). Cada vez que uno de estos parámetros cambie, se tendrá otro estado.

Si los parámetros que caracterizan a un sistema termodinámico están relacionados uno con los otros a través de una función (función de varias variables) se dice que se tiene una ecuación de estado.

1.2.4 Estado termodinámico estacionario

Un sistema se dice que se encuentra en estado estacionario si al transcurrir el tiempo todos y cada uno de los parámetros que lo caracterizan permanecen constantes, pudiendo alguno de ellos variar de un punto a otro. Un ejemplo de sistema termodinámico en estado estacionario es un líquido

que tiene un volumen V , una densidad ρ , pero las presiones hidrostáticas son diferentes en función de la profundidad, siendo iguales en todos los puntos que están al mismo nivel.

1.2.5 Estado de equilibrio termodinámico

Si un sistema se encuentra en un estado estacionario y además los parámetros no varían de un punto a otro, se dice que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico. Termodinámicamente no es posible determinar si los parámetros que caracterizan al sistema se mantienen constantes en el espacio y en el tiempo, porque cada uno de estos parámetros se determinan como el valor medio en un intervalo de tiempo suficientemente grande como para poder despreciar las fluctuaciones de los mismos y para asegurar que han cesado las acciones externas que lo obligaban al cambio, por lo que es muy difícil determinar termodinámicamente si un sistema está en estado de equilibrio. Entonces, se hace necesario introducir un parámetro que no varíe de un punto a otro del sistema ni de un instante a otro, cuando el sistema esté en equilibrio termodinámico. Este parámetro, llamado históricamente temperatura, se introduce en termodinámica axiomáticamente a partir de un postulado y no tiene una interpretación elemental, sino a través de la estadística. Los estados de equilibrio termodinámico están relacionados con los términos "sistema aislado", "procesos espontáneos", y "sistemas ordinarios".

Un "sistema aislado" es aquel que no puede interactuar con ningún otro sistema. Un "proceso espontáneo" es cualquier cambio que se produzca en un sistema sin que sobre él hayan actuado agentes externos. Y se llama sistema ordinario al que no experimenta fluctuaciones en los parámetros que caracterizan su estado, o que al menos dichas fluctuaciones sean despreciables.

La existencia de los sistemas ordinarios queda garantizada cuando el número de partículas que lo forman es muy grande.

1.3 Postulados básicos de la termodinámica

La termodinámica, como cualquier ciencia, necesita partir de definiciones y resultados empíricos previamente conocidos, como lo hace la Electrodinámica que desarrolla toda su teoría partiendo de la definición de carga eléctrica, el concepto de vector, y la “idea” de campo; o como la Mecánica Clásica, que soporta todo su andamiaje teórico en el concepto de cuerpo puntual, de la noción intuitiva de tiempo como intervalo de duración de los fenómenos y de la definición de trayectoria, como el lugar geométrico de la posición que ocupa cada cuerpo en cada instante de su movimiento. La Termodinámica se parte de tres postulados:

- Primer postulado de la Termodinámica. Todo sistema aislado alcanza un estado de equilibrio y no puede salir de él espontáneamente.

Algunas veces este postulado aparece como “ley cero” de la termodinámica. Esta afirmación permite asegurar que un sistema aislado no tiene posibilidades de interactuar con ningún otro sistema.

Cuando un sistema está formado por un número relativamente pequeño de partículas, se presentan fluctuaciones en los parámetros termodinámicos que no son estadísticamente despreciables. Cuando esto ocurre la termodinámica no es aplicable y se requiere de la cinética física o química. Si por el contrario, el sistema está formado por infinitas partículas, todos los estados son igualmente probables, por lo que se puede asegurar que la termodinámica de los procesos en equilibrio no es aplicable al universo o cualquier parte infinita de este, como se señaló anteriormente sin justificación.

- Segundo postulado de la Termodinámica. La temperatura es el parámetro que caracteriza el estado de equilibrio termodinámico de un sistema.

La temperatura es un parámetro que se introduce axiomáticamente, cualquier otra interpretación se sale del contexto de la Termodinámica. En correspondencia con este postula-

do la magnitud temperatura deja de tener sentido cuando es diferente en varios puntos de un sistema. En el Sistema Internacional de Unidades (SI), la temperatura se mide en kelvin (K), aunque en algunos casos se utilizan otras escalas de temperatura como la Celsius (°C), o la Fahrenheit (°F). La temperatura siempre será un número positivo.

Los dos axiomas o postulados anteriores permiten asegurar:

1. Si dos sistemas A y B están en estados de equilibrio termodinámico diferentes, caracterizados por las temperaturas T_A y T_B respectivamente, cuando se ponen en contacto el equilibrio termodinámico en ellos se destruye y al cabo de cierto tiempo alcanzan un nuevo estado de equilibrio caracterizado por una nueva temperatura T_C .
2. Si dos sistemas A y B están en equilibrio termodinámico y se ponen en contacto con un tercer sistema C, cuando A, B y C alcancen un nuevo estado de equilibrio, se puede interrumpir el contacto térmico entre ellos y el equilibrio no se altera.
3. Si el Sistema A está en equilibrio termodinámico con B, y A está en equilibrio con C, entonces B necesariamente está en equilibrio con C
4. La introducción axiomática de la temperatura para caracterizar al equilibrio termodinámico permite precisar que los parámetros internos de un sistema en equilibrio siempre dependerán de los parámetros externos y de esta magnitud, lo que matemáticamente, para un sistema simple (gases) se expresa como:

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

La necesidad de la inclusión de la temperatura como parámetro termodinámico queda demostrada por la imposibilidad de medir todas las posiciones, las velocidades de las partículas que componen un sistema y la interacción con el exterior del mismo. De modo que, si por algún método se puede medir la temperatura y los demás parámetros que caractericen a un sistema en

un instante de tiempo cualquiera, se ha encontrado el estado de dicho sistema en ese tiempo.

La temperatura es un parámetro intensivo, por lo tanto, es incorrecto sumarla o promediarla.

- Tercer postulado de la Termodinámica. La energía interna es una propiedad intrínseca que caracteriza el movimiento térmico de cada sistema termodinámico y es una magnitud univaluada y extensiva.

Al aceptar axiomáticamente la existencia de la energía interna como una propiedad medible de todos y cada uno de los sistemas termodinámicos, se está asumiendo la existencia de un nuevo tipo de movimiento, el movimiento térmico, y además, se evita definir o dar un concepto de energía, lo cual, es prácticamente imposible, porque para hacerlo habría que conocer todos los tipos de energía que existen en la actualidad y existirán en el futuro.

La energía interna para un sistema ordinario se puede expresar siempre como función de los parámetros externos y de la temperatura, de manera que, si la designamos por la letra U , se puede expresar matemáticamente así:

$$U = U(V, T)$$

Cuando para un sistema termodinámico se obtiene la dependencia funcional de la energía interna, con el volumen y la temperatura, se obtiene una ecuación de estado llamada ecuación de estado calórica.

1.4 Procesos estáticos y no estáticos

Cuando alguno de los parámetros de un sistema varía con el tiempo, entonces se dice que en el mismo se ha producido un proceso, por ejemplo, cuando un cuerpo cualquiera disminuye su volumen, ha tenido lugar un proceso de compresión. Los procesos en termodinámica se clasifican, en relación a la rapidez con que se producen, en estáticos y no estáticos.

Un proceso es estático, o con más precisión cuasi-estático, cuando

se produce de forma tal que en cada instante el sistema permanece en equilibrio, lo que en términos de valores de las magnitudes que caracterizan al sistema, garantiza que todos y cada uno de los parámetros que definen sus posibles estados tienen el mismo valor en todas las partes del sistema en un instante dado del fenómeno o proceso que se estudia, permitiendo que el sistema pase por infinitos estados de equilibrio. Los procesos cuasiestáticos se producen lentamente.

Un proceso es no estático si los parámetros que caracterizan al sistema durante su evolución no mantienen el mismo valor en todos los puntos. Casi siempre los procesos no estáticos se producen rápidamente.

Existe una forma de explicar la esencia de los procesos estáticos y no estáticos a través de una expresión matemática, para ello, considérese el proceso mediante el cual el sistema pasa desde un estado de no equilibrio a otro de equilibrio, tal proceso recibe el nombre de proceso de relajación. El tiempo que el sistema invierte en este proceso recibe el nombre de tiempo de relajación, se puede simbolizar este tiempo por la letra griega " τ " (se lee "tau", que en nuestro alfabeto es la letra t). Si P (presión) es uno de los parámetros que varía en un proceso cualquiera, se dice que el mismo es cuasi estático si se cumple que:

$$\frac{dP}{dt} \ll \frac{\Delta P}{\Delta \tau}$$

Donde ΔP es la variación promedio del parámetro P durante el tiempo de relajación. La expresión matemática indica que la variación infinitesimal (la derivada) de ese parámetro con el tiempo se producirá siempre mucho más lentamente que la variación del valor medio del propio parámetro durante el tiempo de relación, por lo que está garantizado que el proceso sea lo suficientemente lento como para que pase por todos los estados de equilibrio intermedios entre el inicial y el final, de aquí la denominación de proceso en equilibrio, que también es muy utilizada.

Si por el contrario, se cumple que al menos un parámetro, por ejemplo la presión, varía durante un tiempo t , menos o igual que durante el tiempo de relajación, entonces el proceso se denomina no estático y se cumple que:

$$\frac{dP}{dt} \geq \frac{\Delta P}{\tau}$$

El concepto de procesos en equilibrio y todas las consideraciones realizadas con éste, se hacen posible gracias a la imposibilidad de que los sistemas salgan espontáneamente de su estado de equilibrio, porque la forma en que se puede producir un proceso cuasi estático está completamente determinado por el carácter de las acciones externas.

El estudio de los procesos cuasi estáticos, aún sabiendo que son procesos ideales y que en la práctica se producen muy raras veces en la naturaleza, permiten conocer el comportamiento y las variaciones de parámetros tales como, trabajo, eficacia, eficiencia, entre otros muchos, encontrándose para ellos valores máximos y mínimos de modo que los valores de los parámetros termodinámicos en los procesos en equilibrio se convierte en la cota inferior de cualquier proceso no estático.

1.5 Energía, trabajo y calor

Las ciencias naturales (química, física y biología) estudian el comportamiento y las leyes de varias formas del movimiento, por ejemplo, el movimiento mecánico el movimiento electromagnético el movimiento térmico, los procesos moleculares, los atómicos, las reacciones químicas, los cambios biológicos etc. En todos estos casos hay un elemento común, la existencia de la energía, que es un atributo de todo lo que tiene existencia material y que se acepta axiomáticamente, incluyendo las múltiples y desconocidas formas en que puede existir. La energía en general responde a la ley más importante de la naturaleza, la de transformación y confirmación de la energía: "cualquier proceso

que ocurre en el universo, cualquier conversión de una forma de energía en otra se realiza de modo tal que la energía total del universo permanece constante".

En todas las ciencias la ley de conservación y transformación de la energía juega un papel preponderante, pero en termodinámica se convierte en su eje central. Los clásicos la han llamado "la gran ley del movimiento".

Esta gran ley del movimiento tiene un aspecto cuantitativo y otro cualitativo. El aspecto cuantitativo está dado por la afirmación de que "la energía es una forma univaluada del estado de un sistema y que se conserva si dicho sistema se encuentra aislado", según se establece en el tercer postulado de la termodinámica, pudiéndose transformar de una forma a otra de acuerdo a cantidades rigurosamente determinadas por relaciones matemáticas. El aspecto cualitativo consiste en la inagotable posibilidad de nuevos tipos de energía y nuevas transformaciones.

La termodinámica estudia las leyes que rigen el intercambio de energía a partir del movimiento de las partículas que componen a los sistemas, a lo que se ha llamado en este contexto movimiento térmico, asociado con el cual se establece la energía interna, independientemente de si el origen de ese movimiento es mecánico, eléctrico, magnético, o de otro tipo incluso desconocido en la actualidad.

En ciencias, la energía de un cuerpo o sistema se divide en interna y externa. La energía externa es la propiedad intrínseca relacionada con el movimiento del sistema como un todo, y viene dada por la interacción entre los sistemas, y los campos o los cuerpos externos incluyendo la energía potencial del propio sistema en función de la posición que ocupa en relación con otros cuerpos. Cualquier otra manifestación de energía de un sistema se denomina energía interna. En termodinámica no se considera el movimiento de un sistema como un todo, ni las energías potenciales del sistema relativa a otros cuerpos; de esta manera, cuando en termodinámica se hace referencia a la energía, se es-

tará hablando de energía interna. La energía relacionada con la velocidad de las partículas, las interacciones moleculares y las atómicas, son algunos ejemplos de energía interna.

Para los gases y otros sistemas simples, se cumple que una variación de temperatura siempre está acompañada de un cambio directamente proporcional de energía interna, ambos directamente proporcionales entre sí, lo cual será demostrado cuando se obtenga la expresión explícita de la energía interna para los gases ideales y los reales. Esto se explica en termodinámica por dos razones: la primera, porque se considera que la energía cubre un continuo de valores y no valores discretos como predice la mecánica cuántica, y la otra razón, porque desde el punto de vista clásico, la energía puede alcanzar valores todo lo grande que se quieran, siempre que sean finitos.

1.5.1 Procesos de intercambio de energía entre los sistemas

En la interacción de un sistema termodinámico con otro, que puede ser incluso el medio que lo rodea, la energía se intercambia, y este intercambio se produce solamente de dos formas, conocidas como trabajo y calor:

- **Trabajo.** Es el intercambio de energía que realiza un sistema con el medio o con otro sistema, variando sus parámetros externos. Al trabajo se le designa con la letra W y se define en general como:

$$W = \int_C \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

En esta expresión F es el agente que cambia los parámetros externos y dr es en general el elemento diferencial del parámetro externo que cambia. Para el caso de los gases, se puede demostrar que la expresión anterior se convierte en:

$$W = \int_C P dV$$

Donde P es la presión (fuerza por unidad de superficie) que actúa sobre el sistema o que el sistema realiza sobre un agente externo, dV es el diferencial de volumen (parámetro exter-

no) y C la curva que representa la forma en que se produce el intercambio (a temperatura constante, a presión constante, etc). Para representar un diferencial de la cantidad de energía que se entrega en forma de trabajo se utiliza el símbolo δW , para resaltar que un elemento infinitesimal de trabajo no es un diferencial total.

- **Calor.** Es el proceso mediante el cual un sistema intercambia energía con el medio o con otro sistema, sin que se produzca variación de sus parámetros externos. El calor se designa con la letra Q y para procesos cuasi estáticos puede expresarse matemáticamente, como:

$$Q = \int_C T dS$$

Donde T es la temperatura, S la entropía del sistema (un importante parámetro de estado que se estudiará en el capítulo II) y C la curva que representa la forma en que se produce el intercambio de energía. Para simbolizar matemáticamente una cantidad infinitesimal de energía intercambiada en forma de calor se utiliza el símbolo: δQ , porque no es un diferencial total, el calor no caracteriza el estado termodinámico de un sistema, sino que es la otra forma que existe de intercambiar energía.

Cuando en el siglo XIX se comenzó a profundizar en los estudios de la Termodinámica, se creyó que el calor era un fluido, que pasaba de un sistema a otro, — como el agua, o como la corriente eléctrica — y desafortunadamente esa idea ha llegado a nuestros días de esa manera, equivocada e inconsistente, por lo que todavía es posible leer en algún texto desactualizado "el calor que tiene un cuerpo", lo que no sucede con el intercambio de energía variando los parámetros externos, porque es poco probable encontrar la frase "el trabajo que tiene un cuerpo". Ambas magnitudes tienen unidades de energía, pero de ninguna manera pueden confundirse con formas de existencia de la energía.

La única característica común del trabajo y el calor es que ambos

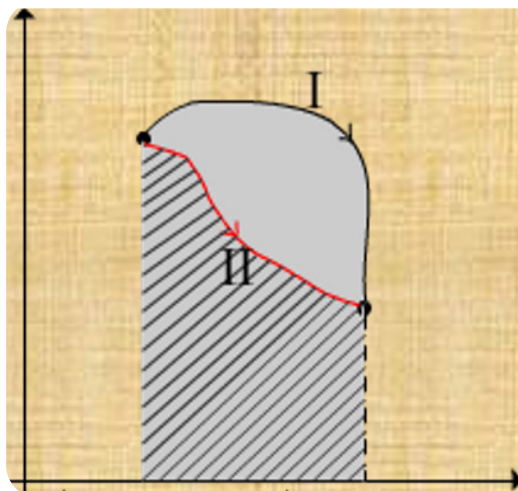


Figura I.1

son los únicos procesos mediante los cuales los sistemas intercambian energía.

Los resultados más importantes de la Termodinámica se obtienen a partir de las características distintivas y la no equivalencia de los procesos trabajo y calor.

El trabajo y el calor son magnitudes que dependen de si los intercambios de energía se producen a temperatura constante, a presión constante o a través de cualquier otro cambio de estado, no son funciones de estado, no caracterizan al sistema. Esto se desprende directamente de las expresiones matemáticas que los definen. En la figura I.1 se han

representado gráficamente los valores de la integral del trabajo para dos trayectorias (procesos) I y II. Cada una de las integrales se pueden interpretar como el área debajo de las curvas respectivas, como puede apreciarse el trabajo por la trayectoria I es mayor que el que se realiza por la trayectoria II.

El análisis anterior se hace innecesario si se considera que la definición de trabajo se establece a través de una integral de línea, porque en este tipo de integrales el resultado siempre dependerá de la curva que se elija para realizar la integración, siempre que la magnitud a calcular no sea una función de estado. Con este criterio no es necesario representar gráficamente el cálculo del calor para explicar que dependerá siempre del proceso físico que se produzca (a temperatura constante, a presión constante, etc.), porque la integral que lo define también es una integral de línea. Que el trabajo y el calor *no son procesos equivalentes*, significa que ambos procesos *no tiene los mismos efectos*.

Para el caso del trabajo: cuando un agente externo le entrega energía a un sistema, esta energía se puede transformar directamente en cualquier otro tipo de energía, ejemplos: si se hace girar una bobina en un campo magnético, la energía entregada en forma de trabajo se convierte en energía eléctrica en correspon-

dencia con la ley de Faraday-Lenz de la inducción electromagnética; si se realiza una fuerza sobre un cuerpo y este adquiere cierta velocidad, la energía entregada se transforma en energía cinética, y así sucede siempre, el trabajo se puede transformar directamente en cualquier tipo de energía.

Para el caso del calor: cuando un sistema le entrega energía a otro sin que varíen los parámetros externos de ninguno (esto se logra, exponiendo al sistema a un campo electromagnético, a una radiación, o al efecto directo de una llama), el que recibe esa energía aumenta su energía térmica, que es la interna, la cual, para ser transformada en otro tipo de energía requiere de un nuevo proceso. Concretamente, para transformar energía recibida a través del proceso calor en otro tipo de energía *"se necesita un intermediario"* que en general es la energía interna del sistema. La "no equivalencia" de los procesos trabajo y calor conduce cualitativamente a la necesidad del planteamiento de la segunda ley de la Termodinámica, esa es una de las causas de la importancia de esta característica.

El signo que se obtiene en los cálculos de trabajo o calor es el indicador de si el sistema recibe o entrega energía. Cuando el trabajo es positivo significa que el sistema le entrega energía al medio o al sistema con el que está en contacto, y cuando es negativo es porque el sistema recibe energía del exterior. Cuando el signo que se obtiene de calor es positivo significa que el sistema recibe energía y viceversa. Resumiendo, "cuando el calor es positivo el sistema recibe energía" y "cuando el trabajo es positivo el sistema entrega energía".

Por último, los procesos calor y trabajo no son iguales, además de por la forma en que se han definido, porque cuando se intercambia energía en forma de calor siempre existe contacto entre los sistemas, mientras que cuando el intercambio es en forma de calor los sistemas no se tocan, los intercambios son a través de movimientos ondulatorios.

La definición del proceso calor permite ampliar el concepto de

sistema aislado así: Un sistema aislado es aquel que no intercambia energía con otros ni con el medio, mientras que se llama sistema aislado adiabáticamente al que no intercambia energía en forma de calor con otros ni con el medio.

En la práctica es imposible determinar la energía que poseen los sistemas, por lo tanto, la Termodinámica se concentra en calcular la energía que estos intercambian. Estos cálculos se realizan de forma directa cuando son a través del proceso trabajo, y de forma indirecta cuando se realizan a través del proceso calor.

1.6 Ecuaciones de estado

La ecuación $P = P(V, T)$ establece que los parámetros internos, en el equilibrio, son funciones de los parámetros externos y de la temperatura, esta situación conduce a la existencia de las ecuaciones de estado. Una ecuación de estado es, en general, una función que establece la dependencia entre los parámetros externo, los internos y la temperatura, así como la relación de estos con cualquier otro conjunto de parámetros necesarios para caracterizar al estado del sistema. Las ecuaciones de estado se subdividen en dos tipos:

1. **Ecuaciones de estado térmicas.** Son las que dependen de los parámetros internos y de la temperatura, lo que en general puede escribirse como: $A_k = A_k(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$

Donde A_i es una fuerza generalizada, a_i los parámetros externos y T la temperatura. Para el caso especial de que el sistema sea un gas, cuyo parámetro externo es el volumen V , y el interno, o fuerza generalizada es la presión P , la ecuación de estado toma la forma general:

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

2. **Ecuaciones de estado calóricas.** Son las que tienen a la energía interna como función de los parámetros internos, de los externos y la temperatura, lo que puede escribirse, para los gases, en forma general como:

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

El nombre de “ecuación de estado calórica” está relacionado con las posibilidades que brindan estas ecuaciones de encontrar las capacidades calorífica, los calores latentes y cualquier otra característica que esté relacionada con intercambios de energía en forma de calor.

El número total de ecuaciones de estado (térmicas y calóricas) que se necesitan para describir totalmente a un sistema está en dependencia del número de parámetros independiente que se requieran para caracterizar el estado de dicho sistema.

Las ecuaciones calóricas y térmicas que caracterizan a un sistema no son totalmente independientes una de otra, sino que siempre estarán relacionadas a través de una ecuación diferencial. La deducción de las ecuaciones de estado no es objeto de la termodinámica sino de la experimentación o de la física estadística. A continuación, se ofrecen las características fundamentales de los modelos aceptados de los gases más sencillos con sus correspondientes ecuaciones de estado.

- **Ecuación de estado térmica de los gases ideales.** Esta ecuación, y consecuentemente el modelo de gas ideal, está estrechamente relacionada con los trabajos sobre Termodinámica realizados por Clausius, Clapeyron, Boltzman, Maxwell, e incluso se cree que las primeras ideas de "gas ideal" se deben a los hermanos Bernoulli.

Se considera "gas ideal" a un sistema gaseoso que cumple con las siguientes características:

1. Está formado por un número grande, de pequeñas partículas (átomos o moléculas), a las cuales se les pueden despreciar sus dimensiones.
2. Cada partícula se mueve a altas velocidades (en general estas velocidades son del orden de los 400 m/s), con trayectorias desordenadas pero rectilíneas en cada tramo.
3. Las partículas en un gas ideal solamente chocan contra las paredes del recipiente que las contiene, ejerciendo,

en conjunto, una presión constante sobre ellas, en consecuencia en este modelo las partículas que forman el sistema no chocan entre sí.

4. Los choques de las partículas contra las paredes de los recipientes que contienen gases ideales son perfectamente elásticos, por lo que no se produce pérdida de energía cinética durante los mismos.
5. Las partículas de un gas ideal no se atraen entre sí, ni interactúan con el campo gravitatorio donde se encuentran.
6. La energía interna de un gas ideal es exclusivamente cinética, dada por la velocidad media de traslación de las partículas que lo componen.
7. La ecuación de estado térmica de los gases ideales se describe matemáticamente como:

$$PV = nRT$$

Donde P es la presión que ejercen las partículas sobre la superficie de las paredes del recipiente que lo contiene, V es el volumen de dicho recipiente, n es el número de moles que forman al sistema, T es la temperatura absoluta (expresada en kelvin) y R es la constante universal de los gases cuyo valor es $8,3144 \text{ J}/(\text{mol})(\text{K})$.

El oxígeno, el hidrógeno y el nitrógeno, se comportan como gases ideales en condiciones de temperatura ambiente y presión de una atmósfera.

• Ecuación de estado térmica de los gases reales

En 1873, el físico neerlandés Johannes Diderik van der Waals (1837-1923. Premio Nobel de Física en 1910 por obtener la ecuación de estado que lleva su nombre), propuso dos modificaciones al modelo del gas ideal:

1. La interacción entre las moléculas produce una fuerza entre las partículas que componen al gas. Esta corrección se realiza sumándole a la presión el término a/V^2 . Los valores de la constante a oscilan entre $5,5 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$

para el vapor de agua y $3,5 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3$ para el helio.

2. Se considera cada partícula con un volumen V , al que se le resta el valor b . Los valores de la constante b oscilan entre $20,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ para el vapor de agua y $23,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ para el helio. La expresión matemática que describe las propiedades de un gas real en la aproximación de Van der Waals, denominada ecuación de estado térmica es la siguiente:

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

El aire contenido en un recipiente, cuando la presión a la que esté sometido no sobrepase las 2 atm y la temperatura no sobrepasa los 250 K, puede ser tratado como un gas real en la aproximación de van der Waals.

En la literatura pueden encontrarse muchos modelos de gases, en dependencia de correcciones en el volumen de las moléculas y el tipo de interacción a que están sometidas.

1.7 Primera ley de la Termodinámica

La Termodinámica es en general una ciencia deductiva. Este enfoque determina, en primera instancia, la forma en que se expone en este texto. Las leyes en las que se basa son generales y empíricas, avaladas por múltiples resultados experimentales, y a través de ellas se obtienen las relaciones entre las cantidades que caracterizan el estado de los sistemas.

Primera ley de la Termodinámica

La energía interna es una función univaluada del estado de cada sistema y varía solamente bajo la influencia de agentes externos

La primera ley de la termodinámica es una formulación cualitativa y cuantitativa del principio general de transformación y conservación de la energía, y se desprende directamente del tercer postulado de la Termodinámica:

Como existen sólo dos posibilidades de interacción entre los sis-

temas termodinámicos: a través de los procesos *trabajo*, y *calor*; esta ley queda totalmente descrita por la ecuación:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

En esta expresión δQ y δW son diferenciales no exactos, como se ha explicado al definir "calor" y "trabajo". En general, a las ecuaciones como esta, que contienen magnitudes que no son diferenciales exactos, se les conoce como ecuaciones diferenciales inexactas, porque no tiene solución directa, es necesario hallar un factor integrante para poderle encontrar las posibles soluciones.

Esta ecuación asegura que un sistema varía su energía interna solamente cuando sobre él actúan agentes externos, bien intercambiando energía sin variar sus parámetros externos (proceso calor), o bien haciéndolo con variación de los parámetros externos (proceso trabajo). Pero se puede comprender mucho mejor la primera ley de la Termodinámica analizando por separado los efectos de los procesos de trabajo y de calor. Para hacerlo, se deben tener presente las características de los procesos trabajo y calor, que pueden resumirse así:

- "Cada uno de estos procesos depende de los mecanismos utilizados para el intercambio de energía", no son funciones de estado".
- "Trabajo y calor no son procesos equivalentes".
- "Trabajo positivo indica que el sistema entrega energía" y viceversa".
- "Calor positivo significa que el sistema recibe energía" y viceversa.

1. Primer caso: el sistema está aislado adiabáticamente, intercambia energía solamente a través del trabajo. En este caso $\delta Q = 0$, por lo que la ecuación de la primera ley queda como:

$$dU = -\delta W$$

Lo que significa que, si el trabajo es positivo, lo realiza el sistema, la energía interna disminuye. Si el trabajo es negativo, el sistema recibe energía del exterior y su energía interna aumenta.

2. Segundo caso: el proceso de intercambio de energía se produce solamente a través de calor, no hay trabajo, y en correspondencia con la definición de trabajo esto ocurre cuando al sistema no le varían los parámetros externos, y la ecuación de la primera ley queda como:

$$\delta Q = dU$$

Si el calor es positivo, el sistema recibe energía, incrementando la que tenía en la misma magnitud que recibe del agente externo, y si el calor es negativo, entonces la energía interna disminuye, porque le entrega energía en forma de calor al agente externo o al medio.

3. Tercer caso: el proceso de intercambio de energía se produce de forma tal que la interna del sistema no cambia, lo que para los gases se manifiesta cuando las transformaciones son a temperatura constante, entonces la ecuación de la primera ley toma la forma:

$$\delta Q = \delta W$$

Lo que indica que el sistema puede realizar trabajo solamente si recibe energía del exterior, y si se realiza trabajo sobre él, cede toda la energía que se le entrega. Esta igualdad matemática de ninguna manera significa que trabajo y calor sean procesos equivalentes, simplemente está expresando una igualdad entre magnitudes físicas.

Ahora se puede generalizar la interpretación de la primera ley de la termodinámica en forma matemática:

Un sistema varía su energía interna solamente cuando sobre él actúan agentes externos, bien sin variar sus parámetros externos (proceso calor), o bien variando los parámetros externos (proceso trabajo).

De la primera ley de la termodinámica también se puede extraer la información de que un sistema puede realizar trabajo, porque gasta parte de su energía interna, porque recibe energía en forma de calor, o ambas a la vez.

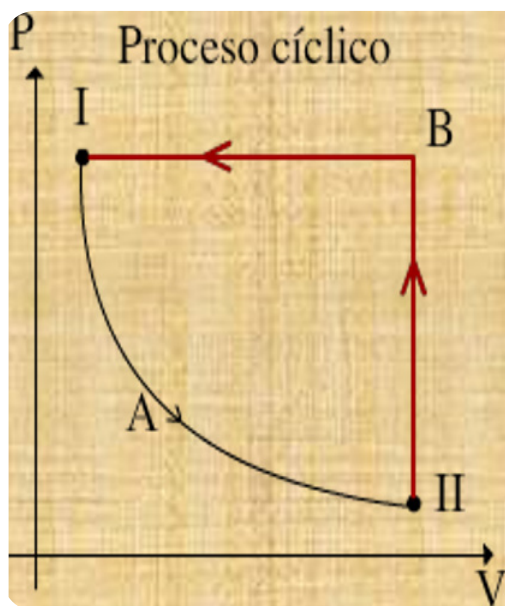


Figura I.2

1.8 Procesos cíclicos

Un proceso cíclico ocurre cuando un sistema pasa de un estado inicial I a un estado II por una trayectoria A y luego regresa al mismo estado I por otro camino o trayectoria B. En la figura I.2 se ha representado un proceso cíclico: el sistema pasa del estado I al estado II por la trayectoria A, y regresa al estado I por el camino B formado por dos líneas rectas.

La Termodinámica alcanzó su máxima importancia cuando comenzó a utilizarse para estudiar los posibles intercambios de energía en los procesos cíclicos, porque de estos procesos dependía el rendimiento de las máquinas de vapor que nacieron en la primera revolución industrial de la humanidad y que según ha ido

transcurriendo el tiempo se han convertido en el eje central del desarrollo tecnológico.

El análisis de los intercambios de energía cuando un sistema pasa de un estado a otro cualquiera, no tiene las mismas características que en los procesos cíclicos, porque en general, en un cambio de un estado 1 a otro 2, todos los parámetros varían, mientras que en un proceso cerrado todos los parámetros que son funciones de estado se mantienen sin variar. Concretando esta idea, cuando un gas cambia de un estado $(P_1; V_1; T_1)$ al que se puede llamar estado 1, a otro $(P_2; V_2; T_2)$ al que se puede llamar estado 2 todos los parámetros cambian; sin embargo, si el mismo gas comienza un proceso cíclico en el estado $(P_1; V_1; T_1)$, cuando termina de pasar por todos los estados posibles y regresa al mismo estado $(P_1; V_1; T_1)$, la presión, el volumen, la temperatura, la energía interna y todos los parámetros medibles en el proceso, que sean funciones de estado, retoman sus valores iniciales.

Todo esto se explica al escribir la primera ley de la Termodinámica en términos matemáticos para un proceso cíclico, donde

al tener en cuenta que la energía interna no cambia, $dU=0$, la expresión de esta ley se reduce a:

$$\delta Q = \delta W$$

Lo que significa que en un proceso cíclico cualquier sistema podrá realizar trabajo neto solamente si recibe energía en forma de calor.

Si un sistema pudiera realizar trabajo en un ciclo, sin recibir energía del exterior, sería un sistema “perfecto”, por esta razón la primera ley de la termodinámica se puede plantear asegurando que no hay un sistema o una máquina perfecta. Al motor “ideal” que pudiera realizar trabajo en un ciclo, sin recibir energía desde exterior, se le ha denominado *móvil perpetuo de primera especie*. Este resultado ha sido recogido por la historia de la termodinámica así:

No es posible la existencia del *móvil perpetuo de primera especie*.

Lo que en ocasiones suele tomarse como enunciado de la primera ley de la termodinámica en función del *móvil perpetuo de primera especie*.

1.9 Trabajo en procesos estáticos y no estáticos

En el epígrafe 1.4 se planteó que, cuando un sistema pasa de un estado a otro cualquiera, de manera que el cambio se realiza lo suficientemente lento como para considerar que se pueden conocer todos los estados intermedios del sistema, al proceso se le denomina *estático* o *cuasi-estático*. Mientras que, cuando el proceso se realiza sin que se puedan conocer los estados intermedios, se le denomina *no estático*.

Ahora es necesario conocer cuáles son las características del cálculo del trabajo cuando los procesos son estáticos y cuando son no estáticos.

La primera ley de la Termodinámica en forma diferencial para sistemas simples, en general se expresa de la siguiente forma:

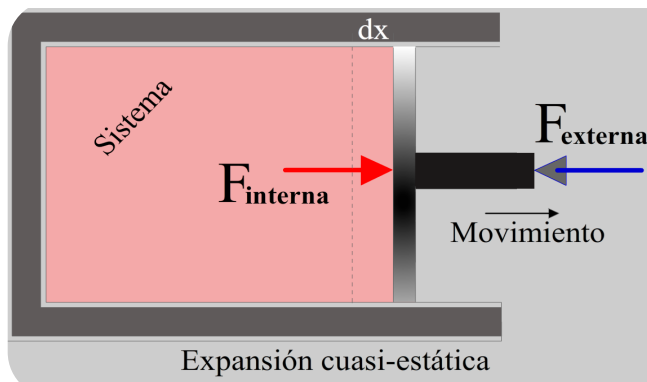


Figura I.3

$$\delta Q = dU + \sum A_i da_i$$

Donde A_i son los parámetros internos y a_i los parámetros externos, que en el caso de los gases son la presión P y el volumen V respectivamente, por lo que en lo adelante, como se trabajará fundamentalmente con gases en las aproximaciones ideal y de Van der Waals, esta expresión general de la

primera ley de la termodinámica se tomará como:

$$\delta Q = dU + PdV$$

Que podrá ser utilizada tanto para los procesos cuasi estáticos como no cuasi estáticos. La diferencia entre estos procesos se manifiesta en que para los procesos cuasi estáticos la presión P depende de los parámetros externos, y en los procesos no estáticos

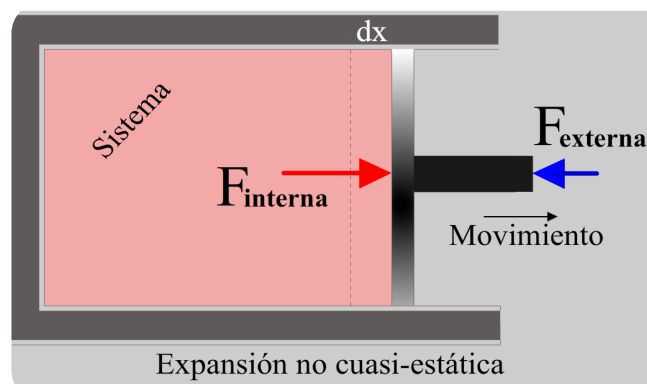


Figura I.4

de los parámetros externos y de las derivadas de estos. Aquí se hace necesario una aclaración sustancial: en la práctica el trabajo se calcula utilizando la presión provocada por la fuerza externa, que es la medible; y que en los procesos cuasi-estáticos siempre es igual a la interna, provocada por los choques de las partículas que forman el sistema contra las paredes del recipiente que lo contiene. En la figura I.3 se muestra

un esquema de un proceso cuasiestático para representar que las fuerzas internas y las externas son iguales para que el proceso se produzca cuasiestáticamente. Si el proceso es de compresión cuasi estática la gráfica mostraría también las presiones internas iguales a las externas. En la figura I.4 se esquematiza un proceso

de expansión no cuasiestática, en este caso la presión medible, la externa, es menor que la interna y, por lo tanto, su trabajo será menor que en el proceso cuasi estacionario.

Con el análisis realizado sobre los valores comparativos del trabajo en los procesos estáticos y no estáticos se puede establecer que la energía que se intercambia en forma de trabajo estáticamente para que un sistema pase del estado 1 al estado 2 no es la misma que cuando el intercambio se produce no estáticamente entre los dos estados. Lo que puede plantearse matemáticamente así:

$$W_{no\ estático} < W_{estático}$$

Este resultado se ha obtenido cualitativamente a partir de un ejemplo, pero rigurosamente puede llegarse a él a partir de la segunda ley de la Termodinámica; por lo tanto, tiene validez general y es una herramienta imprescindible para comprender todos los fenómenos relacionados con el intercambio de energía entre los sistemas termodinámicos, dado que al realizar el cálculo del trabajo, que unicamente puede ser obtenido para un proceso cuasiestático, se está obteniendo una cota superior del valor que dicho trabajo tendría en un proceso real que siempre es no estático.

1. 10 Propiedades térmicas y caloríficas

Todos los fenómenos que ocurren en la naturaleza tienen relación con el proceso de intercambio de energía que conduce a un cambio de estado, por lo que las propiedades de los sistemas se clasifican teniendo en cuenta si se intercambia energía en forma de trabajo o en forma de calor.

1.10.1 Propiedades térmicas: son las relacionadas con intercambios de energía en forma de trabajo y en general involucran cambios de volumen, de presión, de posición y de acciones de fuerzas. Las magnitudes a través de las cuales se miden las propiedades térmicas de un sistema pueden estar

relacionadas con cambios en la temperatura del sistema, como es el caso del coeficiente de expansión térmica; mientras que, en otros casos, las propiedades de un sistema se describen para valores constantes de la temperatura. Las propiedades térmicas de un sistema se obtienen a partir de la ecuación de estado térmica. Las más importantes de estas propiedades son los coeficientes de: expansión térmica y la compresión isotérmica.

- Coeficiente de expansión térmica: es la medida del aumento de la unidad de volumen de un sistema cuando la temperatura aumenta un kelvin manteniendo constante la presión. Se designa con la letra α y se expresa matemáticamente como:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

V_0 es el volumen inicial del gas y la derivada parcial indica la relación de cambio de dicho volumen con respecto a la temperatura. El valor de este parámetro es el mismo para el caso de los gases cuando se comprime, compresión térmica.

- Coeficiente de compresión isotérmica: es la magnitud que mide el cambio de la unidad de volumen con respecto a la presión cuando la temperatura se mantiene constante. Se designa con la letra griega κ (kappa, equivalente a la k de nuestro alfabeto) y se expresa matemáticamente como:

$$\kappa = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Como el volumen y la presión son magnitudes inversamente proporcionales, la derivada parcial siempre será negativa, por lo tanto, el signo menos garantiza que esta magnitud sea positiva. El valor de este coeficiente es el mismo si el gas se comprime (coeficiente de compresión), que si el gas se expande.

Existen otras propiedades térmicas, pero en general no son tan útiles para el estudio de los sistemas simples.

1.10.2 Propiedades caloríficas

Las propiedades caloríficas, o calóricas como algunas veces se denominan, son las que caracterizan a los sistemas termodinámicos cuando se producen cambios de estados relacionados con entrega o ganancia de energía en forma de calor.

De acuerdo con esta clasificación, las propiedades calóricas están vinculadas con intercambios de energía junto con las variaciones de otros parámetros internos y de la temperatura. Para calcular las magnitudes que caracterizan las propiedades calóricas de un sistema se necesitan en general las ecuaciones de estado térmicas y también las calóricas.

Las propiedades calóricas más importantes para cualquier sistema termodinámico son la capacidad calorífica y el calor latente.

1.10.3 Capacidad calorífica

Se llama capacidad calorífica a la cantidad de energía que debe suministrársele a un sistema, a través del proceso calor, para que su temperatura varíe en un kelvin, lo que matemáticamente se expresa como:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Cuando se desea conocer la cantidad de energía que hay que suministrarle a la unidad de masa de un sistema para que su temperatura cambie en un kelvin, entonces esta magnitud recibe el nombre de capacidad calorífica específica y se expresa matemáticamente como:

$$C_e = \frac{\delta Q}{mdT}$$

De esta última expresión, suponiendo que se pudiera, de alguna manera y en algún caso concreto, sustituir el diferencial inexacto “cantidad de calor” por una variación macroscópica, lo que

equivale a decir que admite una integración, se obtiene:

$$\Delta Q = mC_e \Delta T$$

Lo que permite asegurar que la cantidad de energía que se le entrega a un sistema o que éste cede en forma de calor, siempre estará relacionado con su masa y con su variación de temperatura. Como la energía que se le entrega a un sistema termodinámico, o que este cede, a través del proceso calor varía en función de las características del fenómeno que se produzca, entonces, la capacidad calorífica del sistema también dependerá de las condiciones bajo las cuales la relación $\delta Q / dT$ sea determinada. Experimentalmente se ha demostrado que la capacidad calorífica puede variar entre $-\infty$ y $+\infty$, por lo que es una de las magnitudes medibles en los fenómenos que ocurren en la naturaleza con un mayor espectro de valores.

En ocasiones ocurre que un sistema recibe o entrega energía de cualquier forma, sin que se produzca una variación apreciable de su temperatura, al sistema que intercambia cualquier cantidad de energía en forma de calor con otro y no se altera su temperatura se le llama termostado. Un ejemplo típico de termostato es el el aire que rodea a una máquina térmica, esta le entrega sistemáticamente energía en forma de calor al aire y la temperatura de éste no varía apreciablemente.

En termodinámica son muy importantes las capacidades caloríficas de los sistemas cuando los cambios de estado se producen a un parámetro constante, en el caso particular de los gases ideales estos parámetros son la presión y el volumen.

- **Capacidad calorífica a presión constante:** es la magnitud que mide la cantidad de energía en forma de calor que hay que suministrarle a un sistema termodinámico para que varíe su temperatura un kelvin, cuando la presión es constante, lo que matemáticamente se escribe como:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

Experimentalmente se ha demostrado que la capacidad calorífica a presión constante de los gases ideales monoatómicos es $C_p = (5/2)R$, mientras que para los diatómicos $C_p = (7/2)R$.

- **Capacidad calorífica a volumen constante:** es la magnitud que mide la cantidad de energía en forma de calor que hay que suministrarle a un sistema termodinámico para que su temperatura varíe un kelvin manteniendo el volumen constante. Matemáticamente:

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$$

Experimentalmente se ha demostrado que la capacidad calorífica a volumen constante de los gases ideales monoatómicos es $C_v = (3/2)R$, mientras que para los diatómicos $C_v = (5/2)R$.

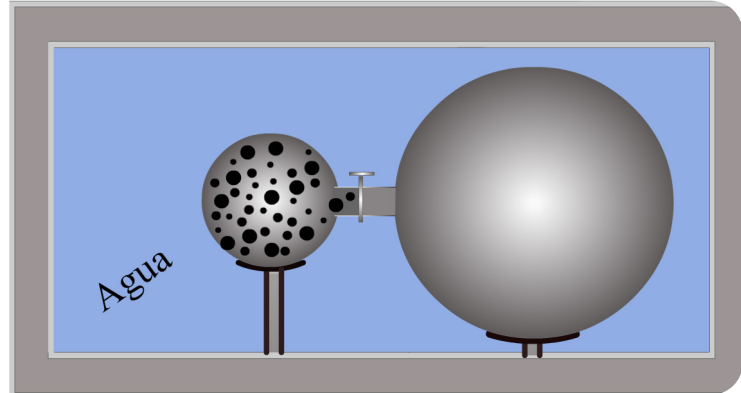


Figura I.5 A

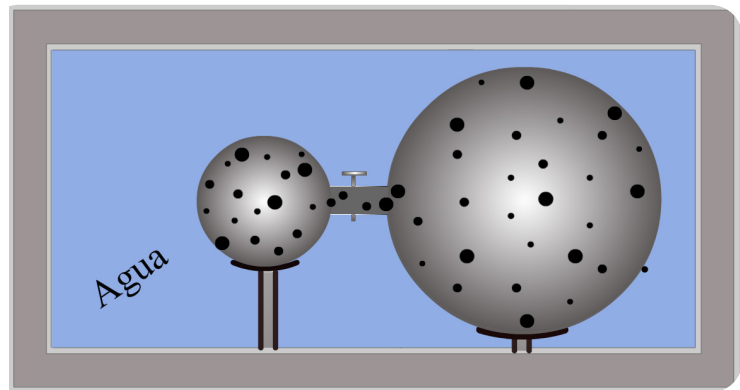


Figura I.5 B

1.10.4 Ley de Joule-Thomson

En el año 1844 James Prescott Joule (1818 - 1889. Físico británico a quien se le debe la teoría mecánica del calor, y en cuyo honor la unidad de la energía en el sistema internacional recibe el nombre de joule) en colaboración con William Thomson (Lord Kelvin: 1824-1907. Físico y Matemático británico) demostró experimentalmente que la energía interna de un gas ideal depende exclusivamente de su variación de temperatura, de donde se desprende que $(\partial U / \partial V)_T = 0$. Un breve análisis del

experimento de Joule puede ayudar a comprender este resultado. Se introducen dos bulbos de vidrio separados por una válvula de orificio pequeño en un recipiente aislado conteniendo agua. Inicialmente, todo el gas se encuentra en el bulbo de la izquierda, y en el de la derecha se ha extraído todo el aire (vacío). Al abrirse la válvula, el gas se estrangula en el orificio pequeño y pasa lentamente hasta el recipiente de la derecha, manteniendo las presiones a ambos lados con muy poca diferencia, y debido a que el gas fluye lentamente de un recipiente hacia el otro, se puede despreciar el trabajo de las fuerzas externas y de las internas. Además, no se produce cambio de temperatura en el agua ni en ninguno de los recipientes antes y después del proceso de expansión, lo que indica que no se ha producido intercambio de energía en forma de calor y que $dT=0$.

Al efecto Joule-Thomson se llega teniendo en cuenta los resultados analizados, que no hay trabajo en el proceso, y que no hay transferencia de calor, por lo tanto, en correspondencia con la expresión matemática de la primera ley se tiene que cumplir que la energía interna no varía: $dU=0$.

Pero en general, para los gases $U=U(V,T)$, y el diferencial total de la energía interna se puede desarrollar así:

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

El primer término de la derecha es nulo para el proceso analizado porque $dT=0$, lo que implica que el segundo tiene que serlo para que el diferencial de energía interna se anule, pero hay variación de volumen, por lo que dV no es cero, entonces tiene que serlo la derivada parcial de U con respecto al volumen:

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

Resumiendo: en los gases ideales la energía interna no depende del volumen, resultado que se conoce en termodinámica como ley de Joule-Tompson o efecto Joule-Tompson.

1.10.5 Ecuación de estado calórica para gases ideales

Hallar las ecuaciones de estado de los sistemas no es objeto de la termodinámica; sin embargo, para los gases ideales, es fácil hallar su ecuación de estado calórica.

Partiendo del primer principio de la termodinámica para los gases:

$$\delta Q = dU + PdV$$

Teniendo en cuenta que, en general, para los gases $U=U(V,T)$, el diferencial total de la energía interna en función del volumen y la temperatura se puede expresar como:

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

Sustituyendo este diferencial en la expresión matemática de la primera ley de la Termodinámica se obtiene:

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

Arreglando esta ecuación se obtiene una relación general del elemento de trabajo en función de la temperatura, el volumen y la presión para cualquier gas:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad [1.1]$$

Si se considera un proceso donde el volumen sea constante, su diferencial se anula, por lo tanto, el segundo término de la derecha de la ecuación anterior se anula y se obtiene:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

Si esta ecuación se divide formalmente entre dT , para un proceso

a volumen constante, se obtiene:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Con esta expresión prácticamente ya se se puede integrar y hallar la ecuación de la energía interna, pero siendo rigurosos, una derivada parcial no necesariamente es igual a una total, entonces es necesario justificar que la derivada parcial de la energía interna con respecto a la temperatura es igual a la total. Esto se logra analizando de nuevo el diferencial total de la energía:

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

Donde, si el proceso es isocórico, ($V=\text{cte}$) el segundo término de la derecha se anula, por dos razones: la ley de Joule y porque $dV=0$, entonces, dividiendo toda la ecuación, formalmente entre dT , se comprueba que:

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Ahora es válido plantear:

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v \Rightarrow dU = C_v dT$$

Y por lo tanto, integrando, se obtiene la ecuación calórica de estado de los gases ideales:

$$U = C_v T + U_0$$

Con la cual se ratifica que la energía interna de los gases ideales depende exclusivamente de su temperatura.

1.10.6 Relación entre las capacidades caloríficas

Las capacidades caloríficas a volumen constante C_v y a presión constante C_p , ofrecen la posibilidad de comprender el

comportamiento de cualquier proceso que se produzca en los sistemas termodinámicos, porque son magnitudes distintivas y para todos los casos las capacidades calóricas a presión y a volumen constantes guardan relaciones bien determinadas. Para hallar la relación entre las capacidades caloríficas de los gases se utiliza en primer lugar la ecuación [I.1]:

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

Si se divide formalmente esta expresión entre dT manteniendo la presión constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{dT}{dT} \right) + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

El término de la izquierda es la capacidad calorífica a presión constante C_p , el primer término de la derecha es la capacidad calorífica a volumen constante C_v , que se pasa para la izquierda quedando:

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

En esta ecuación no es posible realizar la derivada total del volumen con respecto al tiempo para un gas ideal, es necesario sustituirla por una derivada parcial. Esto es posible si se considera que, en general, para los gases $V=V(P,T)$, de forma tal que es posible escribir el diferencial total del volumen así:

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

De forma que, para un proceso isobárico ($P=cte \Rightarrow dP=0$), dividiendo la expresión anterior completa entre dT a presión constante se obtiene:

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

Utilizando esta relación, la ecuación que permite calcular

la diferencia entre las capacidades caloríficas queda definitivamente como:

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (I.2)$$

Si en [I.2] se utiliza la ley de Joule $\left[\left(\partial U / \partial V \right) = 0 \right]$ y la ecuación térmica de estado de los gases ideales, de la cual se puede realizar la derivada parcial del volumen con respecto al tiempo:

$$V = \frac{R}{P} T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P}$$

Sustituyendo este valor y la ley de Joule en [I.2] se obtiene que la diferencia entre las capacidades caloríficas para los gases ideales es igual a la constante universal de los gases:

$$C_p - C_v = R$$

Esta identidad es ampliamente utilizada en Termodinámica.

1.11 Calor latente

Al calcular la energía que se le debe suministrar a un sistema para que su temperatura varíe en un kelvin –la capacidad calorífica–, se está analizando cómo se produce un cambio de un estado cualquiera a otro, donde los parámetros pueden experimentar cualquier cambio, menos la temperatura que solamente varía un kelvin. Hay, muy en contraposición con estos cambios de estado, casos en que todos los parámetros varían de muy diferente forma, pero la temperatura permanece constante. Estas transformaciones, denominadas cambios de estado de agregación de la sustancia, se manifiestan de maneras muy diferentes en correspondencia con las sustancias que los sufren, porque en esencia transforman su estructura molecular. Existen tres cambios de estado de agregación de las sustancias:

1. **Fusión:** el sistema se transforma de sólido en líquido, debe suministrársele energía al sistema para que se produzca este

cambio. El cambio inverso, –el sistema pasa de líquido a sólido–, recibe el nombre de **solidificación**, en este caso el sistema libera energía en forma de calor.

2. **Vaporización**: el sistema se transforma de líquido en gas, debe suministrársele energía. El cambio inverso, –el sistema pasa de gas a líquido– se denomina **condensación**, en este caso el sistema también libera energía.
3. **Sublimación**: el sistema se transforma de sólido a gas, debe suministrársele energía. El cambio inverso –el sistema pasa directamente de gas a sólido– se llama **sublimación inversa**, el sistema libera energía.

La cantidad de energía en forma de calor que hay que suministrarle a un sistema para que se produzca un cambio de estado de agregación se denomina calor latente.

En todos los procesos de cambios de estado de agregación la temperatura permanece constante, precisamente porque la energía recibida se queda "escondida" para propiciar el cambio de estructura de las moléculas, por eso el nombre de "latente", que en latín significa escondido.

La definición rigurosa de calor latente, para el caso de los sistemas simples:

Calor latente

Es la cantidad de energía en forma de calor que hay que suministrarle a un sistema para que varíe una unidad de volumen, manteniendo constantes la temperatura y la presión

Matemáticamente esta definición se escribe como:

$$L_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_{T,P}$$

Para los procesos de fusión, vaporización y sublimación, el calor latente es positivo, porque el sistema recibe energía, mientras que para los procesos inversos esta magnitud tiene el mismo valor absoluto pero negativo, porque el sistema cede energía en forma de calor. El calor latente suele cambiar de nombre

para cada uno de los procesos, pudiendo llamarse calor latente de fusión, calor latente de vaporización o calor latente de sublimación según sea el proceso de cambio de estado de agregación que se esté produciendo, o con el nombre del proceso inverso cuando son negativos, pero, en general, cuando el proceso es positivo se denomina calor latente de expansión, porque el volumen aumenta y viceversa, de compresión si es negativa.

Un ejemplo simple de proceso de cambio de estado de agregación: cuando el hielo (sólido) se convierte en agua (líquido), el sistema necesita recibir energía del exterior, pero la temperatura del sistema formado por agua y hielo no cambia hasta que no se haya derretido todo el sólido.

1.11.1 Calor latente para los gases

Aunque experimentalmente el calor latente puede determinarse a partir de su definición, en el caso de los gases existe la posibilidad de hallarlo si se conocen las ecuaciones de estado calóricas y térmicas. Para encontrar la expresión que puede ser utilizada para determinar el calor latente en los gases se parte de la ecuación del primer principio de la termodinámica:

$$\delta Q = dU + PdV$$

Dividiendo formalmente entre dV a T constante:

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T = \left(\frac{dU}{dV}\right)_T + P \quad [1.3]$$

La derivada total de la energía interna con respecto al volumen se puede cambiar por la parcial, lo cual se demuestra así:

Se supone que $U = U(V, T)$, y se desarrolla el diferencial total:

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

Se divide formalmente toda esta ecuación entre dV a T constante, entonces, el segundo término se anula y queda:

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

Sustituyendo esta última relación en la ecuación [I.3] se obtiene:

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$$

El término de la izquierda es la cantidad de energía en forma de calor que hay que entregarle al gas para que varíe una unidad de volumen, L_v , y la expresión para determinar este parámetro queda como:

$$L_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \quad [I.4]$$

Por lo tanto, si se conocen las ecuaciones de estado calórica y térmica del sistema puede determinarse el calor latente.

Las capacidades caloríficas y el calor latente facilitan el enfoque de la primera ley de la Termodinámica de una forma un poco más rigurosa que como se ha presentado hasta aquí, así:

Se sustituye el diferencial total de la energía interna en función del volumen y la temperatura en la expresión matemática de la primera ley:

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

Arreglando esta ecuación:

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

De acuerdo con lo visto anteriormente, el primer término coincide con la expresión [I.4], L_v y la derivada de la energía interna con respecto a la temperatura a volumen constante es C_v , de manera que esta ecuación puede escribirse como:

$$\delta Q = C_v dT + L_v dV \quad [I.5]$$

Que es una nueva forma de expresar matemáticamente la primera ley de la Termodinámica. Esta expresión es conocida como la formulación de Constantin Carathéodory a partir de la teoría de Pfaff de la primera ley de la Termodinámica.

Como habrá podido corroborar el lector, la Termodinámica hasta

aquí y en lo que sigue del texto, tiene una formulación netamente matemática, pero elemental, comenzando la dificultad cuando se plantea la ecuación de la primera ley, que es una ecuación diferencial no exacta, no es integrable directamente, porque el calor y el trabajo no son funciones de estado y por lo tanto no tienen diferenciales totales, lo que necesariamente obliga a encontrar un factor integrante para poder hallar sus posibles soluciones. Por otra parte, la Termodinámica hasta aquí desarrollada y también en lo que sigue, es elemental porque solamente se han tratado, básicamente, los procesos estacionarios (en equilibrio). Pero la Termodinámica además de multidisciplinaria, basa sus resultados en formulaciones teóricas. Una prueba de esto último lo confirman los trabajos de Constantin Carathéodory (matemático alemán), que a principios del siglo XX propuso un enfoque axiomático y absolutamente riguroso de esta ciencia, basándose en las teorías matemáticas de otro coterráneo, Johann Friedrich Pfaff (22 de diciembre de 1765 – 21 de abril de 1825). El primer axioma de esta teoría es la ecuación [I.5].

1. 12 Procesos termodinámicos fundamentales

Un sistema termodinámico evoluciona, cambia de estado, de infinitas maneras, pero cuando uno de los parámetros que conforman las ecuaciones de estado, o interviene en las leyes de la termodinámica, permanece constante durante un proceso dado, se facilita el estudio de las variaciones de los demás parámetros. A estos procesos se les denominan procesos fundamentales. Los más conocidos de estos procesos son:

- Isotérmicos (temperatura constante).
- Isocóricos (volumen constante).
- Isobáricos (presión constante).
- Politrópicos (capacidad calorífica constante).
- Adiabático (sin intercambio de energía en forma de calor)

Los procesos adiabáticos son un caso particular de los politrópicos

porque en un proceso donde no hay intercambio de energía en forma de calor la capacidad calorífica necesariamente vale cero, que también es una constante.

Las ecuaciones características de cada uno de los procesos mencionados se obtienen directamente de las ecuaciones de estado térmicas de cada sistema.

1.12.1 Procesos isotérmicos

Para un gas ideal, como se planteó en el epígrafe I.6, la ecuación de estado térmica relaciona la presión P , el volumen V , la temperatura T , la constante universal de los gases R , y el número de moles que forman al sistema con n , través de la ecuación:

$$PV = nRT$$

Cuando se produce un cambio de estado donde la temperatura permanece constante, esta relación conduce a la expresión:

$$PV = cte$$

porque n , R y T son constantes conocidas en cada proceso, por lo que para un fenómeno en el que un gas ideal pasa de un estado cualquiera ($P_1; V_1; T_1$) a otro estado ($P_2; V_2; T_1$) necesariamente se tiene que cumplir que:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

Este resultado fue obtenido de forma experimental en 1662 por el físico y químico irlandés Robert Boyle y en 1676 por el físico y botánico Edme Mariotte, por lo que se le conoce históricamente como ley de Boyle-Mariotte. En la figura I.6 se ha representado un proceso isotérmico en un diagrama P (presión) vs V (volumen) para un mol de gas ideal, con $R = 8,3 \text{ J / Mol} - K$ y $T=100 \text{ K}$, esta curva es asintótica en los dos ejes. Si la temperatura se hace mayor la curva en general se alejará del origen de coordenadas, como se muestra en el diagrama de la figura I.7.

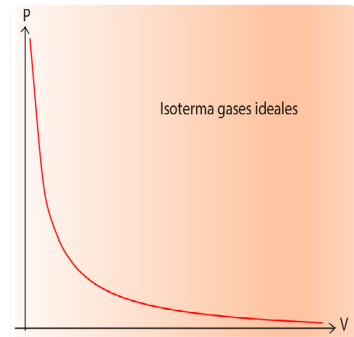


Figura I.6

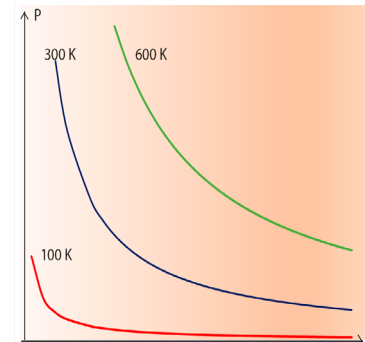


Figura I.7

I.12.2 Procesos isocóricos

Cuando se produce un fenómeno en el que el sistema cambia de un estado ($P_1; V_1; T_1$) a otro ($P_2; V_1; T_2$) manteniendo todo el tiempo que dura el proceso el volumen constante V_1 , se dice que se ha producido un proceso "isocórico", también suelen

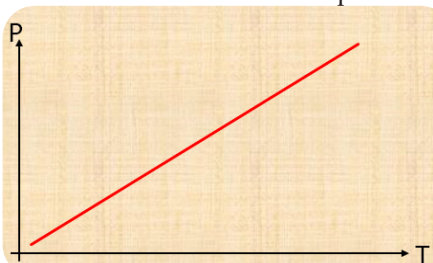


Figura I.8

llamarse procesos "isométricos" o "isovolumétricos". El fenómeno del aumento de presión con el aumento de la temperatura cuando el volumen permanece constante fue establecido en 1802 por Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), y desde entonces esta ley lleva su nombre. Un dato histórico curioso: Gay-Lussac fue el primer hombre, reconocido por la historia, en

ascender en globo a una altura de siete mil metros para estudiar la composición de las capas altas de la atmósfera y el magnetismo terrestre a esa altura.

A partir de la ecuación de estado termica de los sistemas se puede obtener una expresión matemática para los procesos isocóricos. Para el caso de los gases ideales se tiene:

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = cte$$

De donde, para un volumen conocido se cumple la relación:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

La representación gráfica de los procesos isocóricos en diagramas P-V se representan con una línea vertical (que no puede tocar al eje horizontal, eje de los volúmenes). Pero en un diagrama P-T se puede observar la dependencia lineal de la presión con el volumen. En la figura I.8 se ha representado un proceso isocórico tomando como volumen un metro cúbico de gas. Según se haga mayor el volumen constante que se tome, la pendiente será más pequeña y la recta estará menos inclinada.

1.12.3 Procesos isobáricos

Alrededor del año 1780, Jacques Charles (químico francés 1746-1823) descubrió que cuando un gas se mantenía a presión constante su volumen aumentaba linealmente con el aumento de la temperatura. A los procesos termodinámicos en los que la presión se mantiene constante se les denominan "isobáricos". Curiosamente, el comportamiento de los gases en los cambios isobáricos no fue publicado sino hasta más de 20 años después por Gay Lussac, quien reconoció públicamente que estos resultados habían sido obtenidos por Charles. Como en los casos anteriores, la ecuación que describe los procesos isobáricos se obtiene a partir de la ecuación de estado de estos sistemas, despejando la presión, llegándose a:

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

Como n , R y P son constantes en esta ecuación, el término de la derecha será constante y se puede plantear:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Los procesos isobáricos se representan como una línea perpendicular al eje vertical (P), mientras que en un diagrama V - T también es una línea recta. Es un ejercicio entretenido representar los procesos isobáricos en un diagrama V - T . En la figura I.9 se han representado en un diagrama P - V los tres procesos analizados, isotérmico, isocórico e isobárico.

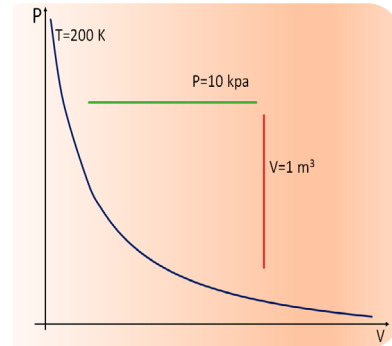


Figura I.9

1.12.4 Procesos politrópicos

La mayoría de los fenómenos en los que intervienen los gases se producen con variaciones de presión y/o de volumen y se denominan politrópicos. El término politrópicos, sin que se tenga precisión del momento en que se introdujo en termodinámica, está relacionado con su significado etimológico "poli" alusivo

a muchos y "tropía" a direcciones, lo que permite interpretarlo como "procesos en muchas direcciones". Con más precisión:

Sellamaprosesopolitrópicoacualquercambiodeestadoquese produzcamanteniendoconstantelacapacidadcaloríficadelsistema

Para poder comprender en toda su extensión la esencia de los procesos politrópicos es necesario encontrar una expresión matemática que los represente.

En este caso se necesita la dependencia funcional de la energía interna, que para los sistemas simples, más específicamente los gases, puede expresarse en forma general como:

$$U = U(V, T)$$

De donde puede obtenerse formalmente su diferencial total, así:

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

Además, para estos procesos, en correspondencia con su definición, la energía que se le suministra al sistema en forma de calor será siempre constante, –capacidad calorífica constante– lo que se expresa así:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Sustituyendo el elemento de calor de esta ecuación ($\delta Q = CdT$) en la expresión matemática de la primera ley se obtiene:

$$CdT = dU + PdV$$

Sustituyendo el diferencial total de la energía interna y arreglando:

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

Si en esta ecuación se sustituye la derivada parcial de la energía interna por la capacidad calorífica a presión constante se obtiene:

$$CdT = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

pasando el primer término de la derecha para la izquierda:

$$(C - C_v)dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

Multiplicando y dividiendo el miembro de la derecha por $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ se obtiene:

$$(C - C_v)dT = \frac{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dV}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

De acuerdo con [I.2] el numerador del miembro derecho es la diferencia $C_p - C_v$, sustituyendo:

$$(C - C_v)dT = \frac{C_p - C_v}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} dV$$

Pasando $C_p - C_v$ para la izquierda, y haciendo:

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

Se llega a:

$$(C - C_v)dT = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

Sabiendo que $C_v \neq C$, pasando el término de la derecha para la izquierda, dividiendo entre $C - C_v$ y arreglando los signos, se obtiene definitivamente:

$$dT + \frac{(C_p - C_v)}{(C_v - C)} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0$$

Que es la ecuación general de un proceso politrópico en función de las variables T y V. Pero la ecuación de los procesos politrópicos más utilizada se expresa en función de P y V, para ello se considera $T=T(P,V)$, se desarrolla su diferencial total y se sustituye en la ecuación anterior:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \frac{(C_p - C_v)}{(C_v - C)} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0$$

Agrupando los términos en dV :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[1 + \frac{(C_P - C_V)}{(C_V - C)}\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0$$

Resolviendo el corchete:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[\frac{(C_P - C)}{(C_V - C)}\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0$$

Por último, haciendo el cambio $(C_P - C)/(C_V - C) = n$,

La ecuación que describe los procesos politrópicos en las variables P y V es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0 \quad [I.6]$$

A n se le conoce como coeficiente de los procesos politrópicos, o índice politrópico.

A partir de esta expresión, conociendo la ecuación de estado térmica de cada sistema se pueden encontrar las relaciones entre P, V y T para cada proceso específico. Para un gas ideal, cuya ecuación de estado para un mol es $PV = RT$, hallando las derivadas parciales de T con respecto a P y a V:

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

Sustituyendo estas derivadas en la ecuación de los procesos politrópicos [I.6], y dividiendo toda la ecuación entre PV, se obtiene:

$$\frac{1}{P} dP + n \frac{1}{V} dV = 0$$

Ecuación diferencial con variables separables que integra directamente, cuya solución es:

$$PV^n = cte$$

Dependiendo de los valores que tome n esta ecuación describirá el comportamiento de los parámetros termodinámicos en cualquier proceso, los ejemplos más significativos son los procesos ya conocidos:

- **Procesos isotérmicos.** El coeficiente de la ecuación de los procesos politrópicos se hace igual a 1 ($n=1$); por lo tanto $C_p=C_v$, y se puede escribir:

$$PV = \text{cte}$$

- **Procesos isobáricos.** El índice politrópico es cero, por lo tanto $C_p=C$; lo que permite escribir:

$$PV^n = PV^0 = P = \text{cte}$$

Lo que implica, teniendo en cuenta la ecuación de estado térmica, que:

$$\frac{V}{T} = \text{cte}$$

- **Procesos isocóricos.** El coeficiente de la ecuación de los procesos politrópicos es infinito: $n = \infty$. Lo que indica que $C_v=C$, sustituyendo este valor de n en la ecuación de los procesos politrópicos:

$$PV^n = PV^\infty = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1^\infty = P_2 V_2^\infty$$

Arreglando esta ecuación y utilizando las propiedades de los logaritmos se llega al siguiente resultado:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\infty \Rightarrow \infty = \frac{\ln \left| \frac{P_1}{P_2} \right|}{\ln \left| \frac{V_2}{V_1} \right|}$$

La única forma de obtener este resultado es que el denominador sea nulo, para ello los volúmenes deben ser iguales, $V=\text{cte}$, para que el logaritmo sea nulo. Conclusión, si $n = \infty$ y el proceso es isovolumétrico.

- **Procesos adiabáticos.** Cuando la capacidad calorífica de un sistema es nula $C=0$, significa que en el proceso no hay

ganancia ni pérdida de energía en forma de calor, $Q=0$, la ecuación queda como:

$$PV^\gamma = cte$$

Donde:

$$n = \frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

Después de analizar la forma en la que a partir de la ecuación de la politropa se obtienen las ecuaciones de todos los procesos conocidos en los que se producen variaciones de la presión y el volúmenes, se puede comprender un poco mejor el término "politrópico" porque ellos involucran un gran número de procesos particulares.

1. 13 Problemas resueltos

Ejemplo 1.1

Demostrar que la expresión diferencial del trabajo no es una diferencial exacta.

Demostración:

En correspondencia con principio cero de la termodinámica "cualquier función de estado para un sistema ordinario depende de los parámetros externos y de la temperatura", si el trabajo fuera una función de estado podría asegurarse que: $W = W(V, T)$ y por lo tanto:

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

Comparando esta ecuación con la definición de trabajo:

$$\delta W = PdV$$

$$\text{Se debiera cumplir que: } \left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_T = P \text{ y que } \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V = 0$$

La primera igualdad pudiera ser cierta, pero la segunda nunca es posible, porque siempre que hay una variación de volumen el trabajo es diferente de cero, incluyendo los procesos isotérmicos, lo que indica que el diferencial del trabajo no existe, por lo tanto esta magnitud no es una función de estado.

Ejemplo 1.2

Determinar el trabajo y la energía en forma de calor que se debe suministrar a un mol de agua para que se evapore a presión normal (1 atm).

Solución:

Considerando el mol de vapor de agua como un gas, el trabajo se calcula como: $W = \int P dV$

Y como la presión es constante, entonces: $W = P(V_2 - V_1)$, donde V_2 es el volumen de un mol de vapor de agua y un mol de cualquier gas, incluyendo el vapor de agua, tiene un volumen de $22,4 \text{ dm}^3$ y V_1 el volumen de un mol de agua, que es igual $0,018 \text{ dm}^3$.

Para determinar la energía en forma de calor mínima para poder evaporar este mol de agua se pueden seguir dos caminos:

1. Cada sustancia tiene un calor latente, el de evaporación del agua es de 2257 KJ/kg , pero un mol de agua tiene $0,018 \text{ kg}$, luego si se multiplica esta cantidad por el calor latente se obtiene la energía mínima que se necesita para convertir un mol de agua en vapor.
2. Como el proceso es isotérmico el mol de agua al convertirse en vapor no cambia su energía interna, por lo tanto la cantidad mínima de calor necesaria para esta transición es igual al trabajo realizado sobre el sistema en el cambio de estado, en virtud de la primera ley de la termodinámica: $Q = \Delta U + W$ suponiendo que el vapor de agua se comporta como un gas ideal, la variación de energía interna es nula, y el trabajo es igual a la cantidad de calor.

Ejemplo 1.3.

Hallar la expresión matemática que permite calcular la energía que intercambia un mol de gas ideal, en forma de trabajo, cuando el sistema pasa isotérmicamente de una presión P_2 a otra presión P_1 con $P_2 > P_1$. Explicar si el trabajo es positivo o negativo y qué interpretación tiene este signo.

Solución:

El trabajo se calcula con la expresión: $W = \int_{P_1}^{P_2} P dV$

Pero no es posible calcular esta integral hasta que no se plantee una relación entre el volumen y la presión que permita eliminar una de estas variables.

Esta relación viene dada porque el proceso que se produce es isotérmico, y para un mol de gas ideal se cumple que:

$$V = \frac{RT}{P} \text{ con } T = \text{constante}$$

Ejemplo 1.3 (continuación)

De donde:

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

Pero para un proceso isotérmico el diferencial de la temperatura se anula: $dT=0$, por lo tanto el diferencial de la temperatura es cero $dT=0$, por lo que el diferencial total del volumen queda como:

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

Sustituyendo este diferencial en la definición de trabajo se obtiene:

$$W = \int_{P_2}^{P_1} P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

Donde la derivada parcial del volumen con respecto a la presión a temperatura constante, de la ecuación de estado de un mol de gas ideal queda como:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2}$$

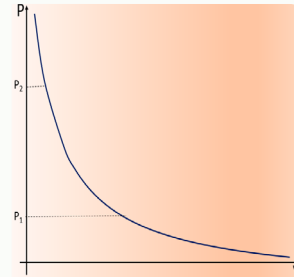
Sustituyendo en la integral del trabajo e integrando:

$$W = - \int_{P_2}^{P_1} \frac{RT}{P} dP \Rightarrow W = -RT \ln \left| \frac{P_1}{P_2} \right|$$

Como $P_1 < P_2$ entonces $P_1/P_2 < 1$ y por lo tanto el logaritmo es negativo, multiplicado por el signo menos que tiene la expresión, arroja como resultado que el trabajo es positivo: $W > 0$.

Que el trabajo sea positivo significa que el sistema realiza el trabajo sobre agentes externos.

Pero en un proceso isotérmico la energía interna de un gas ideal, no cambia $dU=0$, por lo tanto el trabajo es realizado con energía en forma de calor recibida del exterior.



Ejemplo 1.4

Demostrar que para cualquier sistema simple que puede describirse con una presión P y un parámetro externo V y la temperatura, se cumple que: $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -1$

Solución:

La termodinámica garantiza la existencia de una ecuación de estado térmica, que para los

Ejemplo 1.4 (Continuación)

sistemas simples puede expresarse de forma general como $P = P(V, T)$ lo que asegura que:

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

Si este diferencial total se divide entre dT , la expresión puede escribirse como:

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right) \quad (1)$$

Pero si $P = P(V, T)$ de alguna manera también se cumple que $V = V(P, T)$ y por lo tanto:

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

Dividiendo también esta ecuación entre dT :

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (2)$$

Si se hace $dP=0$, entonces, de (2):

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{y} \quad \frac{dP}{dT} = 0$$

Sustituyendo estas relaciones en (1):

$$0 = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Dividiendo toda esta ecuación entre $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ miembro a miembro, y arreglando se llega a la expresión que piden demostrar:

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

Ejemplo 1.5

Conociendo la ley de Joule-Thompson $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ para los gases ideales, y que para estos gases también se cumple que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \text{cte.}$, encontrar la expresión matemática de la ecuación de estado calórica para los sistemas que cumplen las condiciones de este modelo.

Solución:

Para los gases ideales se cumple que $U = U(V, T)$, donde U es la energía interna, por lo tanto, en forma general se puede asegurar, que el diferencial total de esta energía se puede plantear como:

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

Peró la derivada parcial con respecto al volumen se anula porque se cumple la ley de Joule-Thompson, y si se sustituye la derivada de la energía con respecto a la temperatura, la ecuación anterior queda como: $dU = C_V dT$ lo que se integra fácilmente obteniéndose la ecuación de estado calórica de los gases ideales:

$$U = C_V T + U_0$$

Que es lo que pedían encontrar.

Ejemplo 1.6

Demostrar que para un mol de gas ideal se cumple la relación: $C_P - C_V = R$

Solución:

Se sabe (I.12) que para un sistema simple en general se cumple: $C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

La derivada del volumen con respecto a la temperatura se puede calcular a partir de la ecuación de estado térmica de un mol de gas ideal:

$$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se encuentra la ecuación pedida: $C_P - C_V = R$

Ejemplo 1.7

Hallar una expresión que permita determinar el calor latente a volumen constante para un mol de gas ideal.

Solución:

Se debe partir de la expresión matemática de la primera ley de la termodinámica para un mol de gas ideal: $\delta Q = dU + PdV$

Dividiendo toda la expresión entre dV a T constante se obtiene el calor latente de compresión o expansión:

$$L_v = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T = \left(\frac{dU}{dV} \right)_T + P$$

Pero en el gas ideal la energía interna nada más depende de la temperatura:

$$\frac{dU}{dT} = 0$$

Por lo que:

$$L_v = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T = P$$

1.14 Preguntas y problemas propuestos

1. Demuestre que la relación $C_p - C_v = R$ para el caso de los sistemas sólidos.
2. Conociendo que $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$; $\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$; $\gamma = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ son los coeficientes de expansión térmica, compresión isotérmica y elasticidad, demuestre que: $\alpha = P_0 \beta \gamma$
3. Encuentre la temperatura para la cual el primer coeficiente del virial del gas de Vander Waals sea nula. $\left[\text{Ecuación de estado del virial: } PV = RT \left(1 + \frac{B_1(T)}{V} + \frac{B_2(T)}{V^2} + \dots + \frac{B_n(T)}{V^n} \right) \right]$
4. Hallar la expresión matemática que permite calcular el trabajo que se realiza sobre un gas de Van der Waals para comprimirlo isotérmicamente, desde una presión P_2 hasta otra P_1 con $P_1 > P_2$.
5. Encuentre la diferencia $C_p - C_v$ para un gas de Van der Waals.

¿De dónde podemos conseguir hoy nuestro suministro de energía? Nuestros suministros de energía provienen del sol, la lluvia, el uranio y el hidrógeno. El sol hace la lluvia, de modo que todo esto proviene del sol. Aunque la energía se conserva, la naturaleza no parece estar interesada en ella; libera mucha energía del sol, pero sólo una parte entre dos mil millones cae sobre la Tierra. La naturaleza conserva la energía, pero en realidad no le importa; ella gasta mucho en todas direcciones. Ya hemos obtenido energía del uranio, también podemos obtener energía del hidrógeno, pero por el momento sólo en una condición explosiva y peligrosa. Si se puede controlar en reacciones termonucleares, resulta que la energía que se puede obtener de \$10\$ cuartos de agua por segundo es igual a toda la energía eléctrica generada en Estados Unidos. ¡Con \$150\$ galones de agua corriente por minuto, tienes suficiente combustible para suministrar toda la energía que se utiliza hoy en día en los Estados Unidos! Por lo tanto, corresponde al físico descubrir cómo liberarnos de la necesidad de tener energía. Se puede hacer.

Richard Feynman.

CAPÍTULO II

Segunda ley de la Termodinámica

1. Intruducción.
2. Segunda ley de la Termodinámica y la entropía.
3. Segunda ley de la Termodinámica para procesos irreversibles.
4. Escala absoluta de temperatura.
5. Relación entre las ecuaciones calóricas y térmicas de estado.
6. Enunciado de la segunda ley de la Termodinámica según Carnot.
7. Límites de aplicabilidad de la segunda ley de la Termodinámica.
8. Problemas resueltos.
9. Preguntas y problemas propuestos.

¿Qué debes aprender?

¿Porqué la diferencia entre los procesos trabajo y calor condicionan la aparición de la segunda ley?

¿Cómo se interpreta la magnitud entropía como el parámetro que indica el sentido en que deben ocurrir los procesos en la naturaleza?

¿Como puede asegurarse que el enunciado de Carnot coincide con el de Clausius para la segunda ley de la Termodinámica?

11.1 Introducción

Las leyes de la termodinámica describen el comportamiento de tres cantidades físicas fundamentales: la temperatura, la energía y la entropía, que caracterizan a los sistemas termodinámicos. El término «termodinámica» proviene del griego *thermos*, que significa “calor”, y *dynamis*, que significa “fuerza”. Matemáticamente, estos principios se describen mediante un conjunto de ecuaciones que explican el comportamiento de los sistemas termodinámicos, definidos como cualquier objeto de estudio (desde una molécula o un ser humano, hasta una muestra de la atmósfera o el agua hirviendo en una cacerola).

Estas leyes o “principios” poseen orígenes distintos, y algunos fueron formulados a partir de los anteriores. El primero en establecerse, de hecho, fue el segundo, obra del físico e ingeniero francés Nicolás Léonard Sadi Carnot en 1824. Sin embargo, en 1860 este principio volvió a formularse por Rudolf Clausius y William Thompson, añadiendo entonces la que hoy llamamos la Primera ley de la Termodinámica. Más adelante apareció la tercera ley, también conocida como “postulado de Nerst”, porque surgió gracias a los estudios de Walther Nernst entre 1906 y 1912. Finalmente, la llamada “ley cero” apareció en 1930, propuesta como ley por Guggenheim y Fowler. Cabe decir que no en todos los ámbitos es reconocida como una verdadera ley, específicamente en este texto se considera como el “postulado cero” de la Termodinámica y se considera uno de los axiomas de partida de esta ciencia.

11.2 Segunda ley de la Termodinámica

La primera ley de la termodinámica asegura que para todo sistema existe la propiedad medible energía interna, que es un parámetro univaluado en cada uno de sus estados posibles y cumple una ley de conservación, lo que implica que varía exclusivamente dependiendo de las interacciones con otros sistemas. En concordancia con esta primera ley, si la energía interna de

un sistema aumenta, es porque ha recibido energía del exterior, y si disminuye ha entregado energía. En cualquier caso, estos intercambios se podrán producir solamente en forma de trabajo, en forma de calor, o en ambas formas a la vez, todo lo que se garantiza cuando el primer principio de la termodinámica se escribe de la siguiente manera:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

En esta ecuación las magnitudes calor (Q) y trabajo (W), son la energía que cualquier sistema puede intercambiar, por lo tanto, como se ha explicado reiteradamente, no son parámetros de estado porque no son propiedades de ningún sistema en particular, sino de las características de la interacción entre estos, y consecuentemente no se pueden representar ni calcular a través de una ecuación diferencial exacta, pero estas magnitudes están intrínsecamente relacionados con los cambios de estado, porque no hay ningún proceso por sencillo que sea, por ejemplo, la simple variación de la presión en un gas sin que se produzca intercambio de energía.

Del trabajo y el calor se puede asegurar también que no son procesos equivalentes, lo que queda garantizado en primer lugar por la definición de estas magnitudes; en segundo lugar, porque mientras un sistema puede intercambiar energía en forma de trabajo de infinitas maneras, con tal de que exista un cambio en cualquiera de sus parámetros externos, el calor es un intercambio de energía que puede producirse solamente por radiación, por convección, o por conducción; y, en tercer lugar, trabajo y calor no son procesos equivalentes porque la energía que se comunica a un sistema termodinámico mediante un proceso trabajo se puede transformar directamente en cualquier tipo de energía, por ejemplo, cuando un sistema realiza trabajo cediéndole energía a otro para mover una bobina en un campo magnético, el trabajo se transforma directamente en energía eléctrica, pero cuando un sistema le cede energía a otro en forma de calor,

esta energía pasa directamente a variar la energía interna del sistema que recibe el calor, para convertir solamente parte de la que recibe en otro tipo de energía.

La diferencia entre trabajo y calor no tendría importancia si no fuera por esta tercera diferencia, lo que ha sido comprobado por múltiples experimentos:

Cuando un sistema recibe energía en forma de trabajo, dicha energía puede convertirse en otro tipo de energía, mientras que cuando un sistema recibe energía en forma de calor el sistema toma parte de ella para variar su energía interna y el resto cambia el estado termodinámico de los sistemas o cuerpos que lo rodean.

Un ejemplo sencillo de cada caso puede ayudar a comprender esta diferencia:

- Un gas convierte parte de su energía interna en energía mecánica haciendo trabajo para poner en movimiento un pistón en un proceso de expansión adiabática, todo el trabajo se convierte en energía mecánica.
- Un gas recibe energía de una llama (por radiación o convección), parte de la energía recibida se convierte en energía interna del gas, pero parte calienta el aire circundante, el recipiente que contiene el gas, y hasta el mechero donde se produce la llama.

En el segundo caso la energía recibida por el gas, que es menor que la entregada por la llama, se convierte en energía interna, para que sea posible transformarla en otro tipo de energía. La energía interna, en el proceso de conversión de calor en trabajo, se comporta como un intermediario, y a la vez, queda inutilizada una cantidad de energía casi imposible de medir.

Si se ha comprendido la diferencia entre los procesos calor y trabajo, se puede analizar la expresión matemática de la primera ley para cualquier proceso cíclico:

$$\delta Q = \delta W$$

Lo que se desprende de la expresión matemática de la segunda

ley de la termodinámica para un proceso cíclico ($dU=0$), la energía interna no varía, porque esta magnitud, en virtud del tercer postulado de la Termodinámica, es una función de estado. En correspondencia con la no equivalencia de los procesos trabajo y calor, la igualdad anterior debe analizarse por encima de su interpretación aritmética, donde si $a=b$ implica que $b=a$, por lo tanto, en la expresión se debe indicar el sentido en el que se hace posible convertir calor en trabajo y viceversa. Entonces, se debe plantear:

- Todo el trabajo se puede convertir en calor en un ciclo.
- Es imposible convertir todo el calor en trabajo en un ciclo.

Lo que simplificado podría escribirse así:

$$\begin{aligned}\delta W &= \delta Q \\ \delta Q &> \delta W\end{aligned}$$

Sintetizando, se puede asegurar que no es posible convertir calor en trabajo sin compensación. Donde compensación en termodinámica se interpreta como la cantidad de calor que cede el cuerpo que trabaja o el cambio de estado que el mismo experimenta.

La compensación concebida como el cambio en el estado del cuerpo que está trabajando se refiere a procesos no cíclicos y la cantidad de calor cedida para el caso de un proceso cíclico. Por ejemplo, en una expansión cuasi estática isotérmica de un gas ideal, el gas gasta una cantidad de energía en forma de trabajo igual a la energía que recibe en forma de calor de un foco caliente, pero al ocurrir esto disminuye la densidad del gas, por lo tanto, la transformación del calor en trabajo no es el único resultado del proceso realizado.

Analizando los resultados experimentales se ha comprobado que la energía que intercambia un sistema con otro no puede convertirse netamente en trabajo sin compensación, mientras que la energía que gana o pierde un sistema variando sus parámetros externos (trabajo) puede convertirse totalmente en calor sin compensación.

De lo analizado hasta aquí se concluye que en la naturaleza los procesos ocurren privilegiadamente en la dirección en que se pierde posibilidad potencial de realizar trabajo, lo que permite hacer un enunciado primario de la segunda ley de la Termodinámica:

En un ciclo no es posible convertir todo el calor en trabajo sin compensación, pero es posible convertir todo el trabajo en calor sin compensación

11.3 Segunda ley de la Termodinámica y la entropía

Con lo explicado hasta aquí es posible encontrar una expresión matemática para la segunda ley de la termodinámica partiendo de las siguientes definiciones:

Se llama proceso reversible al que se produce cuando un sistema, luego de experimentar un cambio de estado, regresa al estado inicial pasando por los mismos estados por los que pasó en su transición

De esta definición se desprende que un proceso es reversible si el regreso al estado inicial no conlleva conversión de calor en trabajo sin compensación:

Se llama proceso irreversible al que se produce cuando un sistema, luego de experimentar un cambio de estado, no puede regresar al estado inicial pasando por todos y cada uno de los estados por los que pasó en su transición

Cualquier proceso cuasi-estático puede ser reversible, porque en tales procesos para cada instante de tiempo, el estado del sistema queda totalmente determinado por los parámetros externos y

la temperatura y, por lo tanto, en un proceso inverso el sistema pasará por todos los estados intermedios por los que transitó, y retornará al estado inicial con sus mismos parámetros, sin variar el estado de los cuerpos que lo rodean. En general, todos los procesos que involucran a la fuerza de rozamiento son irreversibles y no estáticos.

Los procesos irreversibles, por su definición, son no estáticos, pero la afirmación inversa no es absolutamente cierta, y, en particular para los procesos no estáticos tales como la superconductividad y la super fluidez, esto no se cumple, aunque para la mayoría de los procesos naturales cuasi estático significa reversibilidad, y viceversa: no estático implica irreversibilidad.

Cuando un sistema está en equilibrio termodinámico (todas sus partes tienen la misma temperatura), existen estados que son inalcanzables a través de algunos procesos, por ejemplo, si un sistema simple está en un estado $(P_1; V_1; T_1)$, es evidente que no podrá llegar al estado $(P_2; V_2; T_2)$ isotérmicamente. De la misma forma, existen estados que son inalcanzables adiabáticamente, aunque su explicación no es del todo sencilla, pero se puede demostrar por "reducción al absurdo" de la siguiente forma: sea un sistema simple que pasa del estado I al estado II recibiendo una cantidad de energía en forma de calor igual a Q y entregando cierta cantidad de energía en forma de trabajo W_1 ; para este proceso, en virtud de la primera ley de la Termodinámica, matemáticamente se puede escribir:

$$Q = U_2 - U_1 + W_1$$

Si ahora se asume "que sí es posible que el sistema regrese al estado I adiabáticamente realizando un trabajo W_2 " (lo que es un absurdo, porque se está tratando de demostrar que esto no es posible, pero si se llega a una imposibilidad entonces lo que se ha asumido es falso), para este otro proceso, otra vez la primera ley de la Termodinámica permite escribir la ecuación:

$$0 = U_2 - U_1 + W_2$$

La ecuación aparece igualada a cero porque el proceso asumido de retorno al estado inicial es adiabático ($Q=0$).

Si se considera el ciclo reversible $I \rightarrow II \rightarrow I$, al sumar las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$Q = W_1 + W_2$$

Lo que significa que en el ciclo se ha convertido todo el calor recibido Q en trabajo, sin compensación, porque en el proceso de regreso al estado inicial se impusieron condiciones adiabáticas. Pero esto no es posible en virtud del enunciado de la segunda ley, por lo tanto, no es posible alcanzar el estado I, arbitrario, –puede ser cualquiera– partiendo del estado II, adiabáticamente. Resumiendo, hay estados termodinámicos que son inalcanzables adiabáticamente. Esta afirmación se conoce con el nombre de principio de la inalcanzabilidad adiabática.

Entonces, si la inalcanzabilidad de algunos estados es imposible isotérmicamente, resultado estrechamente relacionado con que en los procesos isotérmicos la temperatura se comporta como un parámetro de estado que se mantiene constante; de igual forma, en los procesos adiabáticos debe existir un parámetro de estado que permanezca constante durante estos procesos.

Se define entropía como la función de estado termodinámico de cada sistema que permanece constante en todo proceso adiabático

La entropía, por definición, es una función que caracteriza al estado termodinámico de cualquier sistema y por lo tanto puede asegurarse que tiene diferencial total. La magnitud entropía está relacionada con la cantidad de energía que cede o gana un sistema en forma de calor, por cuanto se mantiene constante en los procesos en los que Q es cero, por lo tanto, matemáticamente se puede escribir:

$$dS \propto \delta Q$$

donde dS es el diferencial total de entropía y δQ una infinitésima cantidad de energía en forma de calor, y se coloca el símbolo δ para destacar que no es un diferencial exacto. Para convertir la cantidad infinitesimal de calor en una diferencial exacta habría que multiplicar esta expresión por un factor integrante. El factor que convierte al diferencial no exacto de calor en un diferencial exacto es el inverso de la temperatura (puede demostrarse que $1/T$ es el factor integrante que convierte a la cantidad infinitesimal δQ en un diferencial exacto, pero esta demostración se sale del alcance de este texto y aquí se acepta sin demostración) y entonces se obtiene la expresión:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad [II.1]$$

Ecuación que garantiza la existencia del parámetro S como una función de estado para los sistemas en equilibrio y procesos cuasiestacionarios, y que además indica que el parámetro T , que fue introducido como uno de los postulados básicos de la Termodinámica para caracterizar los estados de equilibrio de los sistemas, no puede valer cero ni ser negativa y no debe depender de la sustancia termométrica que se utilice para medirla (esto se demuestra en el epígrafe II.4).

La expresión [II.1], además, conduce a la segunda ley de la Termodinámica en forma matemática, si se tiene en cuenta que para un proceso cíclico cuasiestacionario, por ser S una función de estado se debe cumplir que:

$$dS = 0$$

Si se integra [II.1] para un ciclo reversible cualquiera, se obtiene:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

A lo que se llama igualdad de Clausius, y que representa la expresión matemática de la segunda ley de la Termodinámica para procesos cíclicos reversibles.

La entropía S es una propiedad aditiva. Esto puede demostrarse

de la siguiente manera: si se tiene un sistema a temperatura T , y por cualquier proceso dicho sistema recibe una cantidad de energía en forma de calor δQ , esta energía por su carácter aditivo puede expresarse cómo:

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$$

Lo que significa que se ha dividido al sistema en dos partes, cada una de las cuales mantiene su equilibrio a temperatura T . Dividiendo cada término de esta expresión entre dicha temperatura, se obtiene:

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_1}{T} + \frac{\delta Q_2}{T}$$

Lo que también puede escribirse como:

$$dS = dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2)$$

De donde se desprende que:

$$S = S_1 + S_2$$

Y por lo tanto puede asegurarse que la entropía es una magnitud aditiva.

Hasta aquí se puede concluir que la segunda ley de la termodinámica establece la existencia de un nuevo parámetro de estado, la entropía, y que para cualquier sistema en equilibrio este nuevo parámetro, en contraste con la energía interna, sólo permanece constante en cambios de estados que se produzcan en sistemas aislados y para procesos cíclicos cuasi estáticos.

Para poder analizar el comportamiento de la entropía en cualquier proceso, se debe recordar con precisión el significado de los valores positivos y negativos del calor y del trabajo, y la forma más sencilla es utilizar la primera ley de la Termodinámica para sistemas simples:

$$\delta Q = dU + PdV$$

En correspondencia con esta expresión, los signos que toman

el trabajo y el calor, para los procesos elementales de los gases ideales pueden ser:

- Que el sistema no realice trabajo (por ejemplo en un proceso isocórico), entonces, de la ecuación anterior se puede concluir que si $W=0$, y la temperatura aumenta: $dU>0$ y $\delta Q>0$, entonces *el sistema recibe energía del exterior*. Al contrario, si la temperatura disminuye $dU<0$ y $\delta Q<0$, entonces *el sistema entrega energía en forma de calor al medio*.
- Que el sistema realice trabajo aumentando su temperatura (ejemplo un proceso isobárico de expansión), entonces $W>0$; $dU>0$ y la primera ley permite asegurar que $\delta Q>0$, *el sistema recibe energía en forma de calor del exterior*. Al contrario, si la temperatura disminuye (proceso isobárico disminuyendo el volumen) $W<0$; $dU<0$ y $\delta Q<0$, *el sistema entrega energía en forma de calor al medio*.
- Que el sistema realice trabajo a temperatura constante (proceso isotérmico) si se produce un aumento de volumen, entonces: $dU=0$: $W>0$ y $\delta Q>0$, *el sistema recibe energía en forma de calor del exterior* para poder realizar ese trabajo. Al contrario, si la temperatura es constante el gas disminuye su volumen, $dU=0$: $W<0$ y $\delta Q<0$, *el sistema entrega la energía que le dieron al medio en forma de calor*.
- Que el sistema realice trabajo adiabáticamente, en este caso $\delta Q=0$ porque no hay intercambio de energía en forma de calor. La primera ley de la Termodinámica se expresa matemáticamente como $\delta W=-dU$ de manera que el trabajo es positivo (el sistema realiza el trabajo) cuando pasa de una temperatura alta a una baja (aumentando su volumen) y viceversa.

De todo lo que puede concluirse que si el trabajo es positivo lo realiza el sistema y si es negativo se realiza sobre el sistema, y si el calor es positivo el sistema recibe energía del medio y si es negativo el sistema le entrega energía al medio.

11.4 Segunda ley de la Termodinámica para procesos irreversibles

La segunda ley la Termodinámica se puede formular para procesos no estáticos e irreversibles partiendo de lo obtenido para ella en sistemas en equilibrio y para procesos cuasiestáticos. Considérese un sistema en un estado de equilibrio 1 y que, en un proceso no estático, se le comunica cierta cantidad de energía a través del proceso calor δQ_{No-S} desde un termostato, mientras el sistema entrega la cantidad de energía en forma de trabajo δW_{No-S} cambiando su energía interna en dU y pasando no estáticamente al estado 2. Para este cambio de estado de acuerdo con la primera ley se tiene la siguiente expresión:

$$\delta Q_{No-S} = dU + \delta W_{No-S}$$

Si además, se toma al sistema en el estado 1 y se lleva al estado 2, pero por un proceso cuasiestático, el termostato le suministrará la energía en forma de calor δQ y el sistema realizará el trabajo δW variando su energía en la misma cantidad, todo lo que puede escribirse como:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

La primera transición es irreversible, por lo tanto, el sistema no puede volver al estado inicial sin compensación, pero la segunda transición es reversible, por lo que el sistema puede regresar al estado inicial sin compensación. Restando la segunda de las ecuaciones de la primera, se obtiene:

$$\delta Q_{no-S} - \delta Q = \delta W_{no-S} - \delta W \quad [11.1]$$

Estas diferencias son, respectivamente, la cantidad neta de energía en forma de calor absorbida por el sistema (si la diferencia es positiva), o cedida por el sistema (si la diferencia es negativa) y la cantidad neta de energía en forma de trabajo, entregada por el sistema (si la diferencia es positiva), o recibida por el sistema (si la diferencia es negativa), según se explicó al final del anterior epígrafe.

Las diferencias que aparecen en la ecuación no pueden ser nulas, porque ello significaría que el calor y el trabajo serían iguales por diferentes caminos, indicando que ambas magnitudes son funciones de estado, lo que no es cierto.

Estas diferencias no pueden ser positivas, porque de serlo, el sistema estaría absorbiendo en un ciclo cierta cantidad de energía neta en forma de calor, se estaría convirtiendo trabajo en calor sin compensación en un ciclo, lo que contradice el segundo principio.

Entonces, estas diferencias tienen que ser negativas, lo que además está indicando que en un ciclo se está convirtiendo todo el trabajo realizado en una variación de energía interna del sistema, lo que no contradice el segundo principio. En este caso, la compensación se manifiesta en el cambio de estado que experimenta el agente externo que realiza el trabajo sobre el sistema. De esta conclusión y a partir de [II.1] se llega a las relaciones:

$$\begin{cases} \delta Q_{no-S} - \delta Q < 0 \\ \delta W_{no-S} - \delta W < 0 \end{cases}$$

De donde se pueden extraer las siguientes expresiones matemáticas:

$$\begin{cases} \delta Q > \delta Q_{no-est} \\ \delta W > \delta W_{no-est} \end{cases} \quad [II.2]$$

La segunda de estas desigualdades ya fue obtenida para el caso particular de la expansión de un gas, y ahora se ha generalizado para cualquier proceso irreversible y no estático, utilizando la segunda ley de la Termodinámica.

En la primera de las desigualdades, si se sustituye $\delta Q = TdS$, se obtiene:

$$TdS > dQ_{no-S}$$

Pasando la T para el miembro derecho e integrando para todo el ciclo se llega a la ecuación:

$$\Delta S > \int \frac{\delta Q_{no-S}}{T}$$

Y si el proceso además de ser no estacionario, se produce muy rápidamente, tanto que pueda considerarse adiabático ($Q=0$), entonces la integral anterior se convierte en la ecuación:

$$\Delta S > 0$$

Lo que significa que en cualquier ciclo irreversible la entropía siempre crece. Este resultado se conoce como segunda ley de la termodinámica para procesos irreversibles.

De todo lo anterior se puede concluir que la segunda ley de la Termodinámica para los procesos no estáticos, puede considerarse como *el principio del crecimiento de la entropía* y permite asegurar que la entropía es la magnitud física que indica la dirección en que se producen todos los procesos naturales. Una manera más sencilla de explicarlo: *la entropía es la medida de la irreversibilidad de los procesos naturales*.

Puesto que todos los procesos que ocurren en la naturaleza de forma espontánea (natural, sin intervención de agentes externos) son no estáticos, entonces para ellos, en sistemas cerrados los procesos siempre se producirán con un aumento de la entropía. En resumen, que un proceso se producirá espontáneamente siempre que en el mismo la variación de entropía sea mayor que cero.

De la última integral:

$$\Delta S > \int \frac{\delta Q_{no-S}}{T}$$

Y teniendo en cuenta el aumento de entropía para cualquier proceso, se puede escribir:

$$0 > \int_{Irrev} \frac{\delta Q_{No-S}}{T}$$

O lo que es lo mismo:

$$\int_{Irrev} \frac{\delta Q_{No-S}}{T} < 0$$

Ecuación que expresa matemáticamente el segundo principio de la termodinámica para procesos no estáticos en sistemas

no aislados, y se conoce como desigualdad de Clausius. Los resultados anteriores pueden generalizarse resumiendo que para cualquier proceso que se produzca espontáneamente en la naturaleza ha de cumplirse que:

$$\Delta S \geq 0$$

Donde el signo “mayor que” es válido para los procesos irreversibles y el de “igualdad” para los procesos reversibles.

De todo lo anterior se puede concluir que la segunda ley de la Termodinámica para los procesos no estáticos puede considerarse como el principio del crecimiento de la entropía, y permite asegurar que la entropía es la magnitud física que indica le dirección en que se producen todos los procesos naturales. Una manera más sencilla de explicarlo: *“la entropía es la medida de la irreversibilidad de los procesos naturales”*.

Puesto que todos los procesos que ocurren en la naturaleza de forma espontánea (natural, sin intervención de agentes externos) son no estáticos, entonces para ellos, en sistemas cerrados, los procesos siempre se producirán con un aumento de la entropía. En resumen, que un proceso se producirá espontáneamente siempre que en el mismo la variación de entropía sea mayor que cero. De esta forma se completa el concepto de entropía para todo tipo de procesos.

La entropía fue establecida a partir de la segunda ley de la termodinámica como una función de estado cuando se multiplica el diferencial no exacto de la cantidad de calor por el factor integrante $1/T$, pero presenta los inconvenientes de no ser intuitiva, ni de poderse medir directamente, pero sí puede ser calculada para cualquier proceso, con las expresiones obtenidas anteriormente.

Para una interpretación acabada de la entropía se debe recurrir a la física estadística, a partir de cuyos resultados se establece la relación directa entre esta magnitud, la entropía y los estados estadísticamente accesibles de cada sistema, de modo que la ley

del crecimiento de la entropía, desde este enfoque se interpreta como la probabilidad de que un sistema pase de un estado menos probable a otro más probable.

II. 5 Ecuación fundamental de la Termodinámica

Teniendo en cuenta la ecuación [II.1] se puede escribir:

$$TdS = dQ$$

Expresión válida para todos los procesos cuasi estáticos, mientras que en el epígrafe anterior se obtuvo que para los procesos no estacionarios se cumple la desigualdad:

$$TdS > dQ_{no.s}$$

De manera que estas dos expresiones se pueden generalizar así:

$$TdS \geq dQ$$

Entendiéndose que el signo "igual" es válido para los procesos cuasi estacionarios y el signo de "mayor que" es válido para todos los procesos irreversibles.

Si se combina esta ecuación con la expresión matemática de la primera ley de la termodinámica para los gases, se obtiene:

$$TdS \geq dU + PdV$$

Que recibe el nombre de ecuación fundamental de la termodinámica, porque es la relación matemática que se utiliza para el análisis de todos los procesos que ocurren en cualquier sistema termodinámico. Por ejemplo, la variación de entropía, para cualquier proceso cuasiestacionario se calcula como:

$$\Delta S = \int \frac{dU + PdV}{T}$$

De las expresiones anteriores se desprende que para calcular las variaciones de entropía se hace necesario conocer las ecuaciones térmicas y calóricas de estado del sistema que se esté analizando.

Ejemplo 11.1

Determinar la variación de entropía en un gas ideal para un proceso cualquiera donde el volumen no sea constante y el proceso no sea adiabático.

Solución:

Se suponen conocidas las ecuaciones de estado calóricas y térmicas para el gas ideal:

$$dU = C_V dT \text{ y } PV = RT$$

Sustituyendo estas ecuaciones de estado en la integral:

$$\Delta S = \int \frac{dU + PdV}{T}$$

Se obtiene:

$$\Delta S = \int \left(\frac{C_V dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$$

Cuyo resultado es inmediato:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Si fueran n moles de gas ideal el resultado no sería el mismo, por lo que este resultado permite concluir que la entropía es una magnitud aditiva. Si el proceso que se produce es irreversible, entonces el signo de igualdad se sustituye por el de mayor que.

Un ejercicio interesante podría ser hallar la ecuación de la adiabata partiendo de este resultado general.

11.6 Escala absoluta de temperatura

La temperatura que se ha venido tratando como el parámetro que permite determinar cuándo un sistema está en equilibrio, (segundo postulado de la termodinámica) se mide utilizando el termodinámica permite demostrar que la medición de la temperatura no depende de dicha sustancia. Esta demostración

se logra partiendo de cierta función T que caracterizará absolutamente a todos los sistemas termodinámicos y de un parámetro $\times$ que representa la temperatura determinada a través de algunos resultados empíricos.

Sea el estado de un sistema caracterizado por un parámetro externo V , el parámetro interno P y la temperatura absoluta T , y sea $\tau \times$ la temperatura empírica que haya sido medida de acuerdo con algunos parámetros termométricos, entonces, en correspondencia con la primera ley de la termodinámico para sistemas simples, se tiene:

$$\delta Q = dU + PdV$$

Lo que puede transformarse teniendo en cuenta la ecuación fundamental de la termodinámica para procesos reversibles:

$$dS = \left(\frac{dU}{T} \right) + \left(\frac{PdV}{T} \right)$$

Si además se tiene en cuenta que la entropía y la energía interna pueden tener las dependencias funcionales:

$$S = S(V, T) \text{ y } U(V, T)$$

Desarrollando los diferenciales de estas variables teniendo en cuenta estas dependencias:

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

Sustituyendo estos diferenciales en la ecuación fundamental de la termodinámica y arreglando se obtiene:

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

Comparando ambos miembros de esta ecuación (transformación de Legendre), se puede asegurar que:

$$\left[\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \right]$$

Derivando la primera de estas ecuaciones con respecto a T y la segunda con respecto a V, se obtiene:

$$\left[\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \right) &= -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right) &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right)_V \end{aligned} \right]$$

Por ser la función entropía continua y con segundas derivadas continuas, se cumple que las segundas parciales cruzadas son iguales, lo cual se plantea matemáticamente así:

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

Multiplicando ambos miembros por T, reduciendo términos semejantes y arreglando se llega a la siguiente identidad:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \quad [II.3]$$

Esta expresión relaciona las ecuaciones calóricas y térmicas de estado, por lo que representa una ligadura entre las mismas, y asegura que siempre existirá una dependencia entre ellas.

Suponiendo, como necesariamente debe ser, porque se está tratando con una misma propiedad del sistema, que la temperatura empírica τ depende de alguna manera de la que se ha considerado como absoluta T, se puede plantear que $\tau = \tau(T)$ lo que asegura la siguiente igualdad:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_V$$

En este caso se puede considerar que la derivada parcial de τ con respecto a T es igual a la derivada total, así:

$$\frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{d\tau}{dT}$$

Porque el parámetro externo permanece constante, y por lo

tanto la ecuación [II.3] se puede escribir como:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial \tau} \right)_V \frac{d\tau}{dT} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

De donde, haciendo una transposición de términos, y arreglando se obtiene:

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau} \right)_V}{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]} d\tau$$

Considerando que la temperatura empírica varía desde τ_0 hasta τ y la absoluta desde T_0 hasta T , e integrando se obtiene:

$$T = T_0 e^I \quad [II.4]$$

Donde:

$$I = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau} \right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P} d\tau$$

T y T_0 son valores de la temperatura de acuerdo con una escala correspondiente a las temperaturas empíricas τ y τ_0 respectivamente. La elección de T_0 determina la longitud de un grado en la escala de las temperaturas absolutas.

Analizando la expresión [II.4] se puede concluir que en una transición cuasi estática de un sistema, de un estado a otro, la temperatura absoluta T no puede cambiar de signo, o es siempre positiva o siempre negativa. Probar la posibilidad de que la temperatura sea negativa o positiva es teóricamente imposible, pero que sea de uno u otro signo queda determinado por una condición adicional relacionada con la elección de cuál temperatura es mayor y cuál es menor. En general, se asume que cuando un cuerpo recibe calor manteniendo constante los parámetros externos su temperatura aumenta, lo que implica asumir que la capacidad calorífica es positiva cuando el

parámetro externo V es constante, en símbolos esto se escribe así:

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V > 0$$

Si se asume que la temperatura absoluta T es positiva (asumiendo que no puede cambiar de signo), entonces los sistemas ordinarios no pueden tener temperaturas negativas.

La expresión [II.4], que permite determinar la temperatura, también puede ser expresada para una temperatura empírica τ_1 , y entonces se escribiría así:

$$T_1 = T_0 e^{I_1}$$

Donde I_1 es la misma integral I , pero evaluada en τ_1 . Si se resta T_0 en ambos miembros de esta ecuación se obtiene:

$$T_1 - T_0 = T_0 (e^{I_1} - 1)$$

Efectuando la división:

$$\frac{T - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{e^{I_1} - 1}{e^{I_1} - 1}$$

Se obtiene:

$$\frac{T - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{e^{I_1}}{(e^{I_1} - 1)}$$

Si de esta última ecuación se despeja T , se obtiene:

$$T = (T_1 - T_0) \frac{e^{I_1}}{(e^{I_1} - 1)}$$

Si se toma la escala de temperaturas τ , de modo que una diferencia

$\tau_1 - \tau_0 = 100^\circ\text{C}$ corresponda a una diferencia $T_1 - T_0 = 100^\circ\text{C}$, se obtiene:

$$T = 100 \frac{e^{I_1}}{(e^{I_1} - 1)} \quad [II.5]$$

Expresión que permite determinar la temperatura T a partir de

una temperatura empírica τ , calculada sobre la base de una u otra propiedad de las sustancias termométricas.

Ahora se puede demostrar que el valor de la temperatura absoluta en un estado dado no depende de la elección de la sustancia termométrica. Considérese un sistema caracterizado por la temperatura empírica τ y por cualquier otra temperatura t que esté relacionada con τ por una relación funcional $\tau = \tau(t)$ entonces, si se denomina θ a la temperatura absoluta, esta quedaría determinada como:

$$\theta = 100 \frac{e^r}{(e^r - 1)} \quad [II.6]$$

Aquí se ha utilizado la misma diferencia $\theta_1 - \theta_0 = 100$, y además se cumple que:

$$I = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P} d\tau = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + P} dt$$

y:

$$I_t = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + P} d\tau = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + P} dt = I_1$$

Comparando las ecuaciones [II.5] y [II.6] se puede concluir que $\theta = T$, con lo que queda garantizado que la temperatura de acuerdo a una escala absoluta no depende de la elección de las sustancias termométricas.

A manera de ilustración se puede tomar un gas ideal como sustancia termométrica, bajo la acción de una presión que puede escribirse como:

$$P = P_0(1 + \alpha\tau)$$

Donde $\alpha = 1/273,12$ es la temperatura de acuerdo a una escala Celsius; además, para los gases ideales se cumple:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = 0$$

La expresion anterior permite asegurar que el cálculo directo de I_0 es:

$$I_0 = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + P} d\tau = \int_{t_0}^t \frac{P_0 \alpha}{P_0(1 + \alpha t)} d\tau = \ln \left(\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0} \right)$$

Y para I_1 :

$$I_1 = \int_{t_0}^t \frac{P_0 \alpha}{P_0(1 + \alpha \tau)} d\tau = \ln \left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0} \right)$$

Sustituyendo en [II.5] el valor de las integrales halladas y teniendo en cuenta las propiedades de los logaritmos se obtiene:

$$T = (100) \ln \left[\frac{\left(\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_1} \right)}{\left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0} - 1 \right)} \right] = 100 \frac{(1 + \alpha t)}{\alpha(t_1 - t_0)}$$

Y puesto que la diferencia $(t_1 - t_0) = 100^\circ\text{C}$, entonces la temperatura absoluta utilizando gas ideal como sustancia termométrica se expresa como:

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273,16 + t$$

De donde se concluye que en el cero absoluto: $T = 0$ K y en la escala Celsius esta temperatura corresponde a $273,12^\circ\text{C}$. Esta conclusión lleva implícita también la afirmación de que en las escalas Celsius y Kelvin las dimensiones en las escalas correspondientes son iguales.

II. 7 Relación entre las ecuaciones calóricas y térmicas de estado

Para obtener los valores de las magnitudes termodinámicas se necesitan las ecuaciones térmicas y calóricas de cada sistema.

Estas ecuaciones se obtienen o por vías experimentales o por medio de los métodos de la Física Estadística. Pero a partir de la segunda ley de la termodinámica se obtuvo anteriormente la relación entre dichas ecuaciones [II.3], que en algunos casos permite encontrar una de ellas conociendo la otra, y que es de una importancia fundamental para la termodinámica, esta relación:

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \quad [II.3]$$

Esta ecuación que fue obtenida para sistemas simples, considerando una sola fuerza generalizada P y una sola coordenada generalizada V, puede fácilmente ser generalizada para el caso en que existan más de una fuerza y una coordenada generalizadas, pero, además, simplifica el cálculo de las variaciones de entropía, así: si en la ecuación fundamental de la termodinámica para gases y procesos reversibles:

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

Se sustituye el diferencial de la función de estado calórica representada como:

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

Y además se sustituye la ecuación [II.3], el diferencial de entropía se expresa como:

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Y por último paso se tiene en cuenta que para los sistemas simples la derivada parcial de la energía interna con respecto a T, con a=cte. es igual a la capacidad calorífica a volumen constante (Cv), el cálculo de la variación de entropía se reduce a la solución de la ecuación:

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + C_V \frac{dT}{T}$$

Para lo cual se necesita solamente la ecuación de estado térmica del sistema en cuestión.

La ecuación [II.3] facilita otros muchos cálculos, por ejemplo, el de $C_p - C_v$. Efectivamente, a partir de la primera ley de la termodinámica para sistemas simples, se obtuvo la ecuación:

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

Sustituyendo la ecuación [II.3] en esta expresión se obtiene:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad [II.7]$$

Con la cual se obtiene la relación entre las capacidades caloríficas de una manera mucho más sencilla, además de que solamente se necesita de la ecuación térmica de estado.

Otra forma de determinar la relación entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante ($C_p - C_v$) se obtiene si se conocen los valores de los coeficientes de expansión isobárica y de compresión isotérmica. En efecto, si se tienen:

El coeficiente de expansión isobárica: $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

y el coeficiente de compresión isotérmica: $\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$
donde V_0 es el volumen de partida del sistema en cada proceso.

Utilizando la respuesta de uno de los problemas del primer

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

y colocando en esta identidad las definiciones de los coeficientes anteriores así:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V_0 \beta \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{V_0 \beta}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V_0 \alpha$$

se obtiene:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Lo que sustituido en [II.7] conduce a la relación:

$$C_p - C_v = T \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Y por último, utilizando la definición de α se llega a la relación:

$$C_p - C_v = T V_0 \frac{\alpha^2}{\beta} \quad [II.8]$$

Resultado que ratifica la importancia de la ecuación [II.3] porque, además de demostrar la dependencia funcional de las derivadas parciales de las funciones de estado térmica y calórica, facilita muchos cálculos para los sistemas simples donde $P=P(V,T)$. Algunos autores llaman a esta ecuación la identidad fundamental de la termodinámica, en este contexto se prefiere considerarla como una identidad importante para no confundirla con la ecuación que unifica matemáticamente el primer principio de la termodinámica con el segundo.

Se ha insistido en el cálculo de la relación $C_p - C_v$, por varios métodos y esto no es casual, sino que responde a la importancia que estas magnitudes tienen en la física y en la química. En la actualidad C_p y C_v sirven para determinar nuevas propiedades de los sistemas físicos, e incluso para precisar la existencia de nuevos elementos.

La Ecuación [II.8], que ofrece una relación entre las capacidades caloríficas a partir de los coeficientes de expansión y de compresión permite además asegurar que la capacidad calorífica a presión constante es siempre mayor que a volumen constante, puesto que, si C_p fuera menor que C_v , entonces la relación $C_p - C_v$ tendría que ser negativa, lo que es imposible porque el coeficiente de compresión (α) está elevado al cuadrado, T es siempre positiva y V_0 no puede ser negativa. Por último, y a manera de ejemplo, se puede utilizar la expresión [II.3], para hallar la ecuación de estado calórica para el gas ideal y para el gas de Van der Waals a partir de sus correspondientes ecuaciones de estado térmicas.

Para el gas ideal: utilizando $PV = RT$ como su ecuación de estado, do, se halla la derivada parcial de P con respecto a V, se sustituye en [II.3]:

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

y se obtiene:

$$\frac{TR}{V} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{TR}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Considerando que en general la ecuación calórica de estado puede expresarse como $U=U(V,T)$; se puede escribir:

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

Recordando que $\left(\frac{dU}{dT}\right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, se obtiene:

$$dU = C_V dT \Rightarrow U = C_V T + U_0$$

Que es la ecuación térmica de estado del gas ideal.

Para el gas de Van der Waals:

La ecuación de estado térmica según el modelo de Waals para un mol de gas es:

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

Donde a y b son respectivamente las correcciones realizadas por Van der Waals a la presión P, y al volumen V. Utilizando la ecuación [II.3]:

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

Ahora se despeja P de la ecuación de estado térmica de Van der Waal se obtiene:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$

Y se realiza la derivada parcial de P con respecto a T:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{(V - b)}$$

Sustituyendo esta derivada y P en la identidad [II.3] queda:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

Sustituyendo este valor, y la conocida relación;

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

En el diferencial total de la energía interna:

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

Se obtiene:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

Que integrada es la ecuación de estado térmica de los gases según el modelo de Van der Waals:

$$U = C_V \Delta T - \frac{a}{V} + U_0$$

La cual ha sido obtenida a partir de la ecuación de estado térmica y la relación [II.3]. En esta expresión se distinguen dos términos: el primero se corresponde con la energía del sistema atribuido al movimiento térmico de cada una de las partículas y el segundo corresponde a la energía debida a la interacción del sistema con el medio, lo que en mecánica se conoció como energía potencial.

II. 8 Enunciado de segunda ley de la Termodinámica según Carnot

La primera ley de la termodinámica establece la relación cuantitativa según la cual los sistemas intercambian energía, y además la relación cualitativa de la conservación de la energía para los sistemas que experimentan cualquier cambio, pero no permite asegurar si un proceso puede o no producirse, en correspondencia con los requisitos que la naturaleza le pueda imponer. Esta limitación de la primera ley queda resuelta con la aparición de la función de estado denominada entropía, que se convierte en la magnitud mediante la cual se puede predecir

el sentido en que la naturaleza permite que se produzcan los cambios en los estados de los sistemas termodinámicos. De esta manera, la segunda ley garantiza lo que ya predice la primera, que la energía tiene calidad además de cantidad. La segunda ley es para los ingenieros y científicos la única manera de valorar la calidad de la energía prescribiendo las formas en que ésta se transforma y prediciendo la mejor manera en que estas transformaciones se produzcan evitando el detrimento de la naturaleza.

La tesis inicial de la segunda ley, “no es posible convertir toda la energía que un sistema recibe, en trabajo útil”, se desprende de la primera, y a la vez, es su complemento fundamental cuando se analiza la viabilidad de cualquier proceso.

La segunda ley de la termodinámica, como se ha presentado hasta el momento, surge de las ideas iniciales del francés Sadi Carnot (1796-1832), publicadas en 1824 en la obra *“Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia”*. Esta obra fue revitalizada diez años más tarde por el también francés Emile Clayperon, y a partir de entonces se convirtió en el punto de partida para los estudios de Rudolf Clausius en Alemania y Lord Kelvin (William Thomson) en el Reino Unido.

Los planteamientos de Carnot fueron muy novedosos y originales, la historia no recoge datos importantes de estudios de Termodinámica antes de su publicación.

La segunda ley de la Termodinámica, aparece en la literatura especializada de tres formas que pueden parecer diferentes, pero son equivalentes:

- Enunciado de Kelvin-Plank: *“Es imposible construir una máquina que opere cíclicamente cuyo único efecto sea absorber calor de una fuente de temperatura y convertirlo totalmente en energía capaz de realizar trabajo”*.
- Enunciado de Clausius: *“Es imposible construir una máquina*

que opere en un ciclo cuyo único efecto sea transferir calor desde una fuente de baja temperatura a otra de temperatura mayor”.

Un tercer enunciado, que históricamente marcó el inicio de los estudios de Termodinámica, fue publicado por Sadi Carnot, a partir de tres ideas básicas:

1. *Los ciclos termodinámicos (las máquinas cíclicas).*
2. *La relación entre trabajo realizado por una máquina y la energía recibida de una fuente caliente.*
3. *La definición de procesos reversibles.*

Los procesos *cíclicos* son los que se producen en un sistema termodinámico cuando regresa a su estado inicial, tal y como se ha descrito desde el primer capítulo.

Los procesos *reversibles* son descritos por Carnot, –aunque es una idea un poco simple de tales procesos–, como aquellos que *una vez realizados, pueden volver a su estado inicial retomando cada uno de los estados alcanzados en el proceso directo*. Considerando estos dos aspectos, una máquina térmica es cualquier mecanismo que opera continuamente o cíclicamente y transfiere una parte de la energía recibida en forma de calor de una fuente a temperatura alta a otra fuente (generalmente el medio ambiente) a temperatura más baja.

Carnot propuso un ciclo reversible con cuatro procesos, *dos isotérmicos y dos adiabáticos*, y partiendo de ellos enunció la segunda ley así:

- Enunciado de Carnot:

“Cualquier máquina cíclica que convierta energía recibida en forma de calor en trabajo, tendrá un rendimiento menor que una que funcione en un ciclo utilizando dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos”

En la figura se muestra un esquema de un ciclo de Carnot en un diagrama PV: *proceso 1-2*; el sistema realiza un trabajo de expansión isotérmica, en contacto con un foco caliente a T_1 ,

recibiendo una cantidad de energía Q_1 en forma de calor; *proceso 2-3*; el sistema se sigue expandiendo realizando trabajo adiabáticamente sin recibir ni entregar energía en forma de calor; *proceso 3-4*; el sistema realiza un trabajo de compresión,

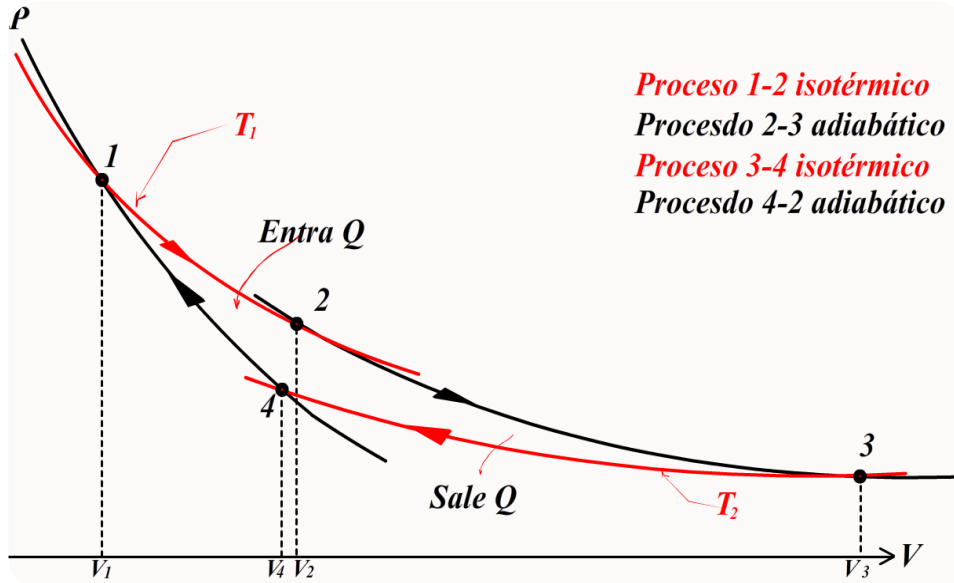


Figura II.1

isotérmicamente, entregándole energía en forma de calor Q_2 al medio; *proceso 4-1*; el sistema regresa a su estado inicial realizando un trabajo adiabático sin recibir ni entregar energía en forma de calor.

Los ciclos reversibles no pueden alcanzarse en la práctica debido a que las irreversibilidades asociadas con cada proceso no pueden eliminarse. Sin embargo, los ciclos reversibles brindan límites superiores en el rendimiento de los ciclos reales.

Si la máquina recibe energía de una fuente a temperatura alta, realiza cierto trabajo y entrega la energía que no puede utilizar a una fuente a temperatura baja, se llama máquina térmica. Si la función de la máquina es extraer energía en forma de calor de una fuente a temperatura baja, bajando todavía más la temperatura, y realizando un trabajo para entregar esa energía a una fuente a temperatura alta, se llama máquina frigorífica.

Las máquinas térmicas y las frigoríficas que trabajan en ciclos reversibles son modelos según los cuales ninguna máquina real podría alcanzar un rendimiento mayor. Los ciclos reversibles sirven también como puntos de partida en el desarrollo de los ciclos reales y se modifican según se necesite para cubrir ciertos requerimientos.

De acuerdo con el enunciado de Carnot la eficiencia de una máquina térmica en general se determina como el trabajo neto realizado por la máquina, dividido entre la energía en forma de calor recibida del exterior por el mecanismo; en símbolos:

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{recibido}}}$$

Como el trabajo neto realizado por la máquina, de acuerdo con el primer principio de la termodinámica, es igual a la cantidad de energía en forma de calor recibida, menos la cantidad de energía que se le entrega al medio: ($W_N = Q_R - Q_C$), sustituyendo en la expresión anterior se obtiene:

$$\eta = \frac{Q_R - Q_C}{Q_R} = 1 - \frac{Q_C}{Q_R}$$

Uno de los logros fundamentales de Carnot fue descubrir que la eficiencia de una máquina térmica no depende del tipo de gas con que se realice la conversión de cierta cantidad de energía en forma de calor en trabajo, sino de la relación entre las temperaturas de los focos, lo que puede demostrarse así: por comodidad se toma el sistema como un gas ideal. En el primer proceso de expansión isotérmica a T_1 , de acuerdo con el primer principio de la termodinámica, el calor que recibe la máquina es igual al trabajo que esta realiza cuando el sistema se expande del volumen V_1 al volumen V_2 con $V_2 > V_1$:

$$Q_R = W_1 = RT_1 \ln \left| \frac{V_2}{V_1} \right|$$

Durante el segundo proceso, el sistema no recibe ni entrega energía en forma de calor, por ser una expansión adiabática,

el sistema pasa de la temperatura T_1 y el volumen V_2 , a la temperatura T_2 y al volumen V_3 , con $T_1 > T_2$ y $V_3 > V_2$; luego de acuerdo con la ecuación de la adiabata de Pouisson, se puede plantear:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{De donde se obtiene que: } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

El tercer proceso es una compresión isotérmica, el sistema entrega cierta cantidad de energía en forma de calor $-Q_c$, que en virtud del primer principio de la termodinámica es igual al trabajo que realiza (negativo):

$$-Q_c = W_3 = RT_2 \ln \left| \frac{V_4}{V_3} \right|$$

El cuarto proceso es también adiabático, pero de compresión, el sistema retorna al volumen inicial V_1 y a la temperatura inicial T_1 , por lo tanto, se cumple que:

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

De donde también se obtiene:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

Comparando esta ecuación con la del proceso adiabático de expansión se llega a las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{V_3}{V_2} \right) = \left(\frac{V_4}{V_1} \right) \text{ y por consiguiente: } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

Como el calor cedido es negativo, si se multiplica por -1 en ambos miembros la expresión del calor cedido se puede expresar como:

$$Q_c = W_3 = -RT_2 \ln \left| \frac{V_4}{V_1} \right| = RT_2 \ln \left| \frac{V_3}{V_1} \right|$$

Y sustituyendo la expresión de este calor cedido y la del calor

recibido en la definición del rendimiento de una máquina térmica se obtiene:

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_R} = 1 - \frac{RT_2 \ln \left| \frac{V_3}{V_4} \right|}{RT_1 \ln \left| \frac{V_2}{V_1} \right|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Lo que confirma la tesis de que el rendimiento de una máquina que funcione con un ciclo de Carnot no depende de la cantidad de energía que se reciba ni de la que se desaprovecha, y que tampoco depende del sistema que realice el trabajo, sino de la temperatura de los focos, mientras más grande sea la diferencia entre las temperaturas mayor será la eficiencia, y por lo tanto mejor el rendimiento. T_2 no puede ser cero, porque la temperatura absoluta no puede alcanzar el cero y T_1 no puede ser infinita porque ningún sistema físico alcanza una temperatura infinita.

11.9 Equivalencia de los enunciados de la segunda ley de la Termodinámica

A partir de la definición del rendimiento de una máquina térmica según un ciclo de Carnot, lo cual se corresponde con el enunciado de la segunda ley de la termodinámica realizado por Carnot, se puede llegar a los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius, para ello se parte de la relación obtenida anteriormente:

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_R} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

De la cual por una simple comparación de términos se puede establecer que:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad Y \text{ por lo tanto: } \frac{Q_C}{T_2} = \frac{Q_R}{T_1}$$

Se debe recordar que Q_C es la energía en forma de calor que cede el sistema en el segundo proceso isotérmico a

temperatura T_2 , esa cantidad de energía es igual a la que recibe el sistema en forma de trabajo en dicho proceso, por lo tanto, es negativa, y al primer término se le puede asociar un signo negativo, lo que permite asegurar que:

$$\frac{Q_C}{T_2} + \frac{Q_R}{T_1} = 0$$

Expresión que puede escribirse también de la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Este resultado puede generalizarse para cualquier ciclo reversible; entonces, si se considera cada elemento de ciclo reversible formado por los cuatro procesos que componen el ciclo de Carnot, se tendrían infinitos ciclos infinitesimales de Carnot, y en el límite, el resultado anterior se puede escribir como:

$$\oint_{\text{Ciclo-rev}} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Expresión válida para procesos reversibles y cuasiestacionarios, pero si los procesos son irreversibles, entonces se cumpliría que:

$$\frac{Q_C}{T_2} > \frac{Q_R}{T_1}$$

Volviendo a considerar el signo negativo:

$$\frac{Q_R}{T_1} < \frac{Q_C}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_R}{T_1} + \frac{Q_C}{T_2} < 0$$

Y consecuentemente:

$$\oint_{\text{Ciclo-ir}} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Y si se unifican los dos últimos resultados se llega a la relación:

$$\oint_{\text{Ciclo-ir}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Que no es más que la desigualdad de Clausius, a la cual se ha llegado a partir del enunciado de Carnot de la segunda ley de la Termodinámica, lo que demuestra que ambos enunciados son equivalentes.

11.10 Límites de aplicabilidad de la segunda ley de la termodinámica

En los inicios de la Termodinámica la segunda ley permitió explicar el comportamiento natural de los fenómenos relacionados con el movimiento térmico. Pero, según fueron realizándose nuevos descubrimientos científicos, esta ley fue abordada para explicar una amplia variedad de fenómenos que no están relacionados directamente con el movimiento térmico, sino en general con cualquier tipo de movimiento material, entendiendo por movimiento cualquier proceso que se produzca en el universo relacionado con cuerpos o campos, siempre que dichos procesos involucren transformación de energía de un tipo en otro. Es la segunda ley de la Termodinámica la que establece la diferencia esencial entre las dos únicas formas de intercambio de energía, denominadas desde sus orígenes trabajo y calor, aunque inicialmente no fueron adecuadamente interpretadas. Esta diferencia, considerada como la tesis fundamental de la segunda ley de la Termodinámica, propició la aparición del parámetro de estado entropía y a partir de él explicar la tendencia que poseen todos los sistemas de evolucionar de forma natural hacia estados de mayor desorden, lo que se mide con el consiguiente aumento de entropía. A estas afirmaciones se pudo llegar asumiendo que los sistemas debían estar constituidos por un número grande pero no infinito de elementos, para poder garantizar que cada uno de los estados pueda determinarse a partir del cálculo de la probabilidad de existencia de cada uno de ellos. Si el sistema consta de pocos elementos o partículas las fluctuaciones en los valores de cada uno de los parámetros que componen al sistema pueden alcanzar los mismos valores que las magnitudes medidas, y si está compuesto por un número infinito de elementos todos los estados son equiprobables, y además, tanto para los sistemas con pequeño número de partículas, como para los formados por un número

infinito de éstos, las magnitudes trabajo y calor, temperatura y todos los parámetros termodinámicos dejan de tener sentido. El razonamiento anterior conduce a la afirmación de que la segunda ley de la termodinámica no es utilizable para analizar el comportamiento termodinámico de los micro sistemas. Intentar utilizar la ley del aumento de la entropía para explicar la evolución del universo conduce a la “teoría de la muerte térmica del universo”, formulada por Clausius y desmentida por sus sucesores y contemporáneos. Según Clausius, la energía del mundo permanece constante mientras que la entropía tiende a un máximo. Esto significa que más tarde o más temprano alcanzará el estado de equilibrio, entonces todos los procesos cesarán, las temperaturas serán iguales, todos los demás parámetros también se igualarán y no habrá causas capaces de producir ningún proceso y por lo tanto cesarían todos los cambios. La teoría de la “muerte térmica del universo” fue desmentida a con el siguiente razonamiento: si el universo llegase a su muerte térmica habría perdido toda la energía que posee, lo que viola la ley de conservación y transformación de la energía.

11.11 Problemas resueltos

Ejemplo 11.2

Compruebe que la entropía aumenta cuando se mezclan iguales cantidades de agua fría y caliente hasta que las temperaturas se igualan.

Solución:

Puesto que se mezclan iguales cantidades de agua a temperaturas T_1 y T_2 , con $T_1 > T_2$ cuando se llega al equilibrio el sistema compuesto por la suma de las masas de agua alcanza una temperatura T , de modo que, de acuerdo con el postulado cero de la Termodinámica $T_2 < T < T_1$.

La cantidad de energía en forma de calor que gana el agua “fría” es: $Q = mC(T - T_2)$ [1]

La cantidad de energía en forma de calor que cede el agua “caliente” es: $Q = mC(T - T_1)$ [2]

Ejemplo 11.2 (..continuación)

Teniendo en cuenta que las cantidades de energía son iguales en magnitud, pero la cedida por el agua caliente es negativa, al sumar las ecuaciones [1] y [2] se obtiene:

$$0 = mC(T - T_2) + mC(T - T_1)$$

Dividiendo toda la ecuación entre mC se obtiene:

$$0 = T - T_2 + T - T_1 \Rightarrow T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Resultado que era de esperarse por ser las masas iguales. (Aquí no se esté promediando la temperatura). Utilizando la expresión para la determinación de la variación de entropía y considerando la propiedad de aditividad de este parámetro, se puede escribir:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = mC \int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T} + mC \int_{T_2}^T \frac{\delta Q}{T}$$

Sustituyendo los valores obtenidos de Q y de T , queda la expresión:

$$\Delta S = mC \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} + mC \int_{T_2}^T \frac{dT}{T} \quad \left(\text{con } T = \frac{T_1 + T_2}{2} \right)$$

De donde se obtiene:

$$\Delta S = mC \left\{ \ln \left| \frac{T_1 + T_2}{2} \right| - \ln |T_1| + \ln \left| \frac{T_1 + T_2}{2} \right| - \ln |T_2| \right\}$$

Y arreglando:

$$\Delta S = mC \ln \left| \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} \right| > 0$$

Que la variación de entropía es positiva en este proceso, o lo que es lo mismo, que la entropía aumenta, viene dado porque el argumento del logaritmo es mayor que la unidad, lo que se puede comprobar demostrando que el numerador es mayor que el denominador: si el numerador es mayor que el denominador, entonces se cumplirá que:

$$(T_1 + T_2)^2 - 4T_1T_2 > 0 \Rightarrow T_1^2 + 2T_1T_2 + T_2^2 - 4T_1T_2 > 0$$

De donde:

$$T_1^2 - 2T_1T_2 + T_2^2 > 0 \text{ y por lo tanto: } (T_1 - T_2)^2 > 0$$

Quedando demostrado que la entropía aumenta en este caso, comprobándose que este proceso puede ocurrir espontáneamente como realmente se realiza .

Ejemplo 11.3

Dos vasijas iguales están unidas por un tubo con una llave intermedia entre ellas. Las vasijas contienen gases ideales a diferentes presiones, y están aisladas del medio para evitar intercambio de energía con éste. Si se abre la llave, los gases se mezclan y transcurrido un breve tiempo la mezcla alcanza la misma presión. Demostrar que en este caso la entropía aumenta.

Solución:

Como los recipientes son iguales, los volúmenes iniciales de los gases serán iguales, y se pueden designar por V_A y V_B , ($V_A = V_B$). El gas que contienen los recipientes es ideal, por lo tanto, se debe utilizar la relación:

$$PV = RT$$

Para comprobar que la entropía aumenta en este caso, se debe utilizar la ecuación fundamental de la Termodinámica y ha de resolverse la integral:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{C_v dT}{T} + \int_1^2 P \frac{dV}{T}$$

El estado 1 se refiere a los gases en los recipientes iniciales y el estado 2 cuando se han mezclado y tienen un volumen común V . La segunda integral se refiere al trabajo que realiza cada gas, como el que realiza uno de ellos es igual al que ha de realizar el otro, pero de signo contrario, porque la energía en el proceso se conserva, entonces dicha integral se anula; por lo tanto, para hallar la variación de entropía basta con resolver la integral:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{C_v dT}{T}$$

Como se desconocen las temperaturas, pero se sabe que los gases pasan de presiones P_A y P_B a una presión final P , se puede expresar esta integral en función de las presiones:

$$\Delta S = C_v \left[\int_{P_A}^P \frac{dT}{T} + \int_{P_B}^P \frac{dT}{T} \right]$$

Despajando T de la ecuación de estado para los gases ideales:

$$T = \frac{PV}{R}$$

Derivando T con respecto a P , sustituyendo V y arreglando se llega a la expresión:

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P}$$

Cuyo resultado puede sustituirse en las integrales anteriores para obtener:

$$\Delta S = C_v \left[\int_{P_A}^P \frac{dP}{P} + \int_{P_B}^P \frac{dP}{P} \right]$$

Y para resolverlas solamente se debe encontrar el valor de P en función de las presiones inicia-

Ejemplo 11.3 (..continuación)

les P_A y P_B . Si el lector analiza detenidamente el proceso, puede concluir que la presión final P es la semisuma de las presiones iniciales, pero se puede demostrar rápidamente así: la energía de los sistemas se conserva en este proceso. La energía interna del recipiente A más la del recipiente B antes de producirse el proceso tiene que ser igual a la energía interna después de realizado el proceso, todo esto se expresa matemáticamente así:

Energía interna del recipiente A:

$$U_A = C_V T = C_V \frac{P_A V_A}{R} = \frac{P_A V_A}{\frac{R}{C_V}} = \frac{P_A V_A}{\gamma - 1}$$

Energía interna del recipiente B:

$$U_B = C_V T = C_V \frac{P_B V_B}{R} = \frac{P_B V_B}{\frac{R}{C_V}} = \frac{P_B V_B}{\gamma - 1}$$

Energía interna total antes de que se mezclen:

$$U_i = U_A + U_B = V \frac{(P_A + P_B)}{\gamma - 1}$$

Energía interna total después que se mezclan los gases:

$$U_f = \frac{P(2V)}{\gamma - 1}$$

Como la energía interna inicial es igual a la energía interna final, se pueden igualar $U_i = U_f$ de cuya operación se deriva directamente que $P = \frac{P_A + P_B}{2}$

Sustituyendo este valor de la presión en la ecuación para determinar la variación de entropía se obtiene:

$$\Delta S = C_V \left[\int_{P_A}^P \frac{dP}{P} + \int_{P_B}^P \frac{dP}{P} \right] \left(\text{donde } P = \frac{P_A + P_B}{2} \right)$$

Integrando:

$$\Delta S = C_V \left(\ln \left| \frac{P_A + P_B}{2} \right| - \ln |P_A| \right) + C_V \left(\ln \left| \frac{P_A + P_B}{2} \right| - \ln |P_B| \right)$$

y arreglando:

$$\Delta S = C_V \left(\ln \left| \frac{P_A + P_B}{2P_A} \right| \right) + C_V \left(\ln \left| \frac{P_A + P_B}{2P_B} \right| \right) = C_V \left(\ln \left| \frac{(P_A + P_B)^2}{2P_A P_B} \right| \right)$$

El argumento del logaritmo es positivo, porque el numerador es mayor que el denominador, lo que puede asegurarse por la demostración realizada en el primer problema, por lo tanto, el logaritmo es positivo y la entropía aumenta en este proceso.

Ejemplo 11.4

Explique por qué una adiabata no puede cortarse con otra. (Se llama adiabata a la curva que representa un proceso adiabático, proceso durante el cual la entropía no cambia de valor, permanece constante).

Solución:

Puesto que la entropía permanece constante a lo largo de una adiabata, entonces la intersección de dos adiabatas significaría que existiendo dos funciones de entropía para caracterizar a un mismo sistema, y esto contradice la definición de entropía, por lo tanto, dos adiabatas no pueden cortarse.

Ejemplo 11.5

Demostrar que, si un sistema gaseoso posee una función térmica de estado en que la presión es una función lineal de la temperatura, entonces para dicho sistema C_v no depende del volumen.

Solución:

De la ecuación fundamental de la termodinámica se sabe que:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

Considerando que la energía interna puede tener una dependencia funcional $U = U(V, T)$, su diferencial total se expresa como:

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

Teniendo en cuenta que la parcial de U con respecto a T es C_v , y sustituyendo en la ecuación fundamental, se obtiene:

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

Si se sustituye en esta ecuación, la identidad [II.3]:

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

La ecuación anterior queda así:

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + C_v \frac{dT}{T}$$

Desarrollando el diferencial de la entropía considerando que $S = S(V, T)$, se obtiene:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV$$

Ejemplo 11.5 (..continuación)

Sustituyendo este diferencial de entropía en la ecuación anterior:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)dV = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + C_V \frac{dT}{T}$$

Comparando miembro a miembro se puede asegurar que:

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

Suponiendo que la entropía es una función continua con derivadas parciales continuas hasta el segundo orden se debe cumplir que:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right)$$

Y por lo tanto: $\frac{\partial}{\partial V} \frac{C_V}{T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$; pero si P es una función lineal de T, entonces:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha e \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T}\right) = 0$$

Lo que demuestra que C_V no depende de V.

Ejemplo 11.6

Un mol de gas ideal realiza un proceso politrópico cuando cambia de T_1 a T_2 . Hallar el incremento de la entropía en función de C_p , C_v , T_1 , T_2 y n .

Solución:

Se llama proceso politrópico al que se produce manteniendo constante la constante n , donde n se definió como:

$$\left(n = \frac{C_p - C}{C_v - C}\right)$$

C es la capacidad calorífica de cualquier sistema, C_v la capacidad calorífica a volumen constante y C_p la capacidad calorífica a presión constante. Cuando el proceso politrópico se realiza de modo que $C=0$, entonces:

$$n = \frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad \text{Y al proceso se le denomina adiabático.}$$

Ejemplo 11.7

Y en general, para los gases ideales un proceso politrópico cumple con la ecuación:

$$PV^n = \text{cte}$$

Con estos datos, se puede hallar la variación de la entropía, partiendo de su propia definición para un proceso reversible cuasiestacionario integrando la relación:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Multiplicando y dividiendo el segundo miembro por dT, se obtiene:

$$dS = C \frac{dT}{T}$$

Lo que integrando permite escribir:

$$\Delta S = C \ln \left| \frac{T_2}{T_1} \right|$$

Pero en el problema se exige poner el resultado en función de las capacidades caloríficas y de n, entonces, despejando C de la definición del coeficiente politrópico se obtiene:

$$C = \frac{C_p - nC_v}{(1 - n)}$$

Sustituyendo este valor de C en la integral anterior, se puede escribir la variación de entropía como:

$$\Delta S = \frac{C_p - nC_v}{(1 - n)} \ln \left| \frac{T_2}{T_1} \right| \text{ Que es la respuesta buscada.}$$

11.10 Preguntas y problemas propuestos

- Enuncie la segunda ley de la Termodinámica utilizando los siguientes términos:
 - Móvil perpetuo de segunda especie.
 - Compensación.
 - Entropía.
- ¿A qué se llama compensación en Termodinámica?
- ¿Por qué puede asegurarse que el concepto de entropía surge como una “necesidad” de la segunda ley de la Termodinámica?
- Explique qué son los procesos reversibles y los irreversibles. Defina proceso reversible e irreversible.

11.10 Preguntas y problemas propuestos

5. Apartir del concepto de compensación, demuestre que para un proceso cíclico cuasiestático:

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

6. ¿Es posible algún proceso en el cual la variación de entropía sea diferente de cero?

7. Escriba la ecuación fundamental de la termodinámica para procesos cuasiestacionarios.

8. ¿Por qué la variación de entropía es una medida de la irreversibilidad de los procesos?

9. Demuestre que para los procesos no estáticos:

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

10. Se puede asegurar que para los procesos cuasiestáticos cíclicos la igualdad de Clausius es la expresión matemática de la segunda ley de la Termodinámica, ¿puede asegurarse lo mismo para la desigualdad de Clausius y los procesos no estacionarios?

11. Escriba la identidad diferencial que existe entre las ecuaciones de estado térmicas y las calóricas. ¿Por qué es importante esta expresión?

12. Encuentre la variación de entropía en una expansión isotérmica para:

a) Un gas ideal.

b) Un gas de Van der Waals.

13. Hallar la relación $C_p - C_v$ para un gas de Van der Waals.

14. Encontrar una expresión matemática que permita determinar la variación de entropía para un gas de Van der Waals y que a partir de ella se obtenga otra ecuación con la cual se pueda hallar la variación de presión para una transformación adiabática.

15. Proponer dos procesos en un diagrama PV de modo que se pueda comprobar que la variación de entropía no depende del camino recorrido sino de los puntos iniciales y finales de dichos procesos.

16. Se dan dos cuerpos en contacto térmico con temperaturas T_1 y T_2 , demuestre que el calor fluye espontáneamente del cuerpo de mayor al de menor temperatura.

17. Representar en diagramas PV tres procesos que pueden ocurrir espontáneamente y tres que no pueden ocurrir espontáneamente. Justificar la respuesta.

CAPÍTULO III

Potenciales termodinámicos

1. Intruducción.
2. Potencial energía interna.
3. Potencial de Helmholtz.
4. Potencial de Gibbs.
5. Potencial entalpía.
6. Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz.

¿Qué debes aprender?

¿Qué es un potencial termodinámico?

¿Para qué se utilizan los potenciales termodinámicos?

¿Por qué son importantes los potenciales termodinámicos?

¿Cómo se interpreta cada potencial?

III.1 Introducción

La interpretación de algunos fenómenos que se producen en la naturaleza y la solución de problemas que involucren procesos de intercambio de energía de un sistema con otro, requieren del conocimiento y dominio del primero y segundo principios de la termodinámica, además de otras importantes magnitudes conocidas como potenciales termodinámicos y de la relación entre ellas.

En general, el término “potencial” siempre está relacionado con la posibilidad que tiene un cuerpo o un sistema de entregar al medio o a otro sistema cierta cantidad de energía. Esta idea primaria de potencial crea la necesidad de conocer cuáles son estos potenciales, y además cuáles son las relaciones generales y particulares que existen entre uno y otro.

El estudio de los potenciales termodinámicos y las relaciones entre ellos ha permitido el sistemático desarrollo de la Termodinámica como ciencia, porque a través de estas magnitudes y sus relaciones es posible determinar, antes de que se produzca un fenómeno, si el mismo podrá realizarse espontáneamente, partiendo de la energía propia del sistema o si es que necesitará energía externa para realizarse.

Los contenidos de este capítulo son imprescindibles para poder abordar la solución de problemas desde un enfoque termodinámico.

El estudio de los potenciales termodinámicos y las relaciones entre ellos ha permitido el sistemático desarrollo de la Termodinámica como ciencia, porque a través de estas magnitudes y sus relaciones es posible determinar, antes de que se produzca un fenómeno, si el mismo podrá realizarse espontáneamente, partiendo de la energía propia del sistema o si es que necesitará energía externa para realizarse.

Los contenidos de este capítulo son imprescindibles para poder abordar la solución de problemas desde un enfoque termodinámico.

En termodinámica existen dos métodos de análisis: el método de los ciclos y el método de los potenciales termodinámicos.

El método de los ciclos consiste en escoger un proceso ideal reversible y analizar los resultados que arrojan la utilización en dicho proceso de la primera y segunda ley de la termodinámica, con lo que en general puede conocerse el comportamiento del sistema al comunicarle energía en forma de calor o de trabajo, pero no siempre este método es fácil de aplicar.

El método de los potenciales termodinámicos reside en encontrar para un sistema dado, bajo determinadas condiciones, una función denominada potencial termodinámico, la variación de la cual sea un diferencial total, de tal manera que el conocimiento explícito de esta función permita encontrar las ecuaciones térmicas y calóricas de dicho sistema. Este es un método totalmente analítico y fue desarrollado por Gibbs en las postrimerías del siglo XIX, basándose en la ecuación fundamental de la termodinámica, la que para procesos reversibles cuasiestáticos en sistemas sencillos y gaseosos se escribe como:

$$TdS = dU + PdV$$

A partir de la cual se pueden definir funciones de estado que reciben el nombre de potenciales termodinámicos, las cuales, reflejan de manera implícita la relación entre el trabajo realizado por el sistema y la energía que utiliza el mismo para vencer la presión exterior.

Cualquier potencial termodinámico contiene toda la información sobre las propiedades de equilibrio del sistema de estudio.

A continuación, se plantean los mecanismos teóricos con que se obtienen los potenciales termodinámicos y sus dependencias funcionales con los parámetros termodinámicos. La forma explícita de cada potencial se obtiene por vías puramente termodinámicas solamente para el gas ideal y para los procesos de radiación en equilibrio, para otros sistemas más complejos, los potenciales se obtienen por vías empíricas o estadísticas.

Para que sea menos complicado el razonamiento de la obtención de la dependencia funcional de los potenciales y las relaciones fundamentales que de ellos se desprenden, en la ecuación fundamental se ha utilizado solamente el parámetro externo V (volumen) y el interno P (presión).

III.2 Potencial energía interna

Para un sistema simple se puede asegurar que la energía interna depende funcionalmente de los parámetros entropía (S) y volumen (V), así:

$$U = U(S, V)$$

Lo que garantiza matemáticamente que esta función tiene diferencial total, físicamente que la energía interna es una función de estado, y que puede ser expresado como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad [III.2.2]$$

Arreglando la expresión de la ecuación fundamental de la termodinámica se obtiene:

$$dU = TdS - PdV \quad [III.2.1]$$

Comparando [III.1.1] con [III.2] se obtienen las siguientes relaciones:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad [III.2.2]$$

Este tipo de comparación, muy utilizada en física, en química y en matemáticas recibe el nombre de *transformación de Legendre*. La segunda de estas ecuaciones conduce a la obtención de la ecuación térmica de estado del sistema estudiado y la primera a las propiedades calóricas.

El potencial energía interna, o la energía interna de un sistema como se le llamó desde el primer capítulo, está relacionado con el movimiento térmico del sistema, sin tener en cuenta la energía que se utilizó para formarlo, lo que en la práctica hace poco utilizable este potencial, pero teóricamente brinda una

información acabada del sistema que se estudie, este potencial es el punto de partida para la obtención de todos los demás.

Como el potencial energía interna es una función de estado continua en S y en V, sus derivadas parciales cruzadas son iguales, esto es:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)$$

Entonces, si la primera de las ecuaciones [III.1.3] se deriva con respecto a V y la segunda con respecto a S, por simple comparación se obtiene que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right) = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)$$

Y como las derivadas cruzadas de la energía interna son iguales, necesariamente se tiene que cumplir la siguiente igualdad:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad [\text{III.2.4}]$$

A esta relación se le conoce como primera relación de Maxwell de la Termodinámica (en matemática se conoce como relación de Schwarz). Para cada uno de los potenciales que se estudien aparecerán relaciones semejantes, porque son la confirmación necesaria para garantizar que la función potencial cumple la condición de que sus derivadas cruzadas son iguales.

De la primera de las ecuaciones [III.1.3] se obtienen las propiedades calóricas del sistema: derivando la primera de dichas ecuaciones con respecto a la entropía:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V$$

Dividiendo y multiplicando por T en el primer miembro:

$$T \left(\frac{\partial T}{T \partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V$$

Considerando que T no dependa del volumen, entonces las parciales se pueden igualar a las derivadas totales, esto es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right) = \frac{dT}{dS}$$

Esta condición también se cumple cuando el volumen es constante, por lo tanto, en la ecuación anterior se puede escribir:

$$\left(\frac{TdT}{TdS}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)$$

Ahora se puede hacer uso de la definición de entropía:

$$TdS = \delta Q$$

Y la relación anterior se escribe como:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)}$$

O lo que es lo mismo:

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)}$$

Lo que demuestra que conociendo el potencial energía interna se puede hallar la propiedad calórica que se ha definido como capacidad calorífica. De forma semejante se pueden obtener los coeficientes de dilatación y de compresión conociendo este potencial.

III.3 Potencial de Helmholtz

Además de la energía interna y la entropía de un sistema, existen otras magnitudes útiles, que son combinaciones de estas y las variables de estado. Una de ellas es la llamada función de Helmholtz $F = F(T, V)$, (la mayoría de los textos lo tratan como energía libre).

Si se supone que las variables independientes de un sistema son T

y V, la energía interna en función de las variables T y V ($U=U(T,V)$) no conduce a la ecuación de estado térmico, ni proporciona las características calóricas del sistema; sin embargo, es posible, a partir de la ecuación fundamental de la termodinámica, encontrar otra función que juegue en las variables T y V el mismo papel que juega la energía interna en función de las variables S y V que ya se ha analizado anteriormente, sea entonces cierta función F, dependiente de las variables T y V [$F=F(T,V)$], que cumpla con ser una función con diferencial total:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad [III.3.2]$$

Ahora, partiendo de nuevo de la ecuación fundamental de la termodinámica para procesos reversibles cuasiestáticos y sistemas sencillos:

$$TdS = dU + PdV$$

Como se quiere realizar una transformación de Legendre utilizando la ecuación [III.2.2], se debe transformar esta ecuación para que tenga los mismos diferenciales, para ello, se utiliza la identidad que resulta de diferenciar la relación TS, así:

$$TdS + SdT = d(TS)$$

Sumando el primer miembro de esta relación al primer miembro de la ecuación fundamental y consecuentemente el segundo miembro al segundo miembro de dicha ecuación se obtiene:

$$d(TS) + TdS = dU + PdV + TdS + SdT$$

Transponiendo algunos términos se puede escribir:

$$TdS - SdT - TdS = dU + PdV - d(TS)$$

O lo que es lo mismo:

$$-SdT = d(U - TS) + PdV$$

Despejando el diferencial $d(U-TS)$:

$$d(U - TS) = -PdV - SdT$$

Haciendo $F=U-TS$:

$$dF = -PdV - SdT \quad [III.3.1]$$

Lo que comparado con la ecuación [III.2.2], a través de una transformación de Legendre, conduce a las relaciones:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad y \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad [III.3.3]$$

Si se conoce explícitamente la función F para un sistema, a través de estas relaciones se pueden obtener las propiedades térmicas y calóricas del mismo. De hecho, la segunda de estas ecuaciones es la ecuación de estado térmico del sistema.

El potencial de Helmholtz (o energía libre del sistema) está relacionado con la energía máxima en forma de trabajo que puede liberar un sistema en una transición isotérmica entre dos estados de equilibrio.

Como la función energía libre es una función de estado sus segundas derivadas deben ser continuas y las cruzadas tienen que ser iguales, de manera que si en [III.2.3] se deriva la primera ecuación con respecto a V y la segunda con respecto a T se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_V \quad y \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)$$

De donde se desprende, por simple comparación, teniendo en cuenta que las derivadas cruzadas tienen son iguales:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad [III.3.4]$$

Lo que se conoce como segunda relación de Maxwell de la Termodinámica.

Las propiedades calóricas del sistema se obtienen a partir de estas relaciones. En efecto, de las ecuaciones [III.2.3], si se deriva la entropía con respecto a la temperatura con el volumen constante se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

Pero si el volumen es constante, entonces la entropía solamente depende en este caso de la temperatura, en símbolos $S=S(T)$, por lo tanto la derivada parcial con respecto a este parámetro (T) es igual a la derivada total, por lo que se puede escribir:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dS}{dT}\right)$$

Y por lo tanto en la expresión anterior se puede hacer el cambio:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right) = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)$$

Multiplicando en ambos miembros por el parámetro T, y teniendo en cuenta que $\delta Q = TdS$, la identidad anterior se puede escribir como:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)$$

Pero el miembro de la izquierda es la capacidad calorífica a volumen constante, (C_V) y, por lo tanto, para un sistema del que se conoce la expresión explícita del potencial de Helmholtz (o energía libre del sistema) se tiene que:

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)$$

Se puede concluir que, si bien la primera derivada con respecto al volumen del potencial de Helmholtz conduce a la ecuación térmica de estado del sistema, también la segunda derivada de dicha función con respecto a la temperatura conduce a la capacidad calorífica, o lo que es lo mismo, a las propiedades calóricas del sistema. De igual manera se puede obtener el

coeficiente de compresión isotérmica del sistema, definido como:

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Entonces, si en las ecuaciones [III.2.3] se deriva la presión con respecto al volumen a temperatura constante se obtiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T$$

La definición de β anterior también se puede escribir, tratando las derivadas formalmente como si fueran cocientes de diferenciales:

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

Donde, sustituyendo la derivada de P con respecto a V por la segunda derivada de la función de Helmholtz, se obtiene:

$$\beta = -\frac{1}{V_0 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}$$

Con lo analizado hasta aquí es posible asegurar que conociendo la función de Helmholtz explícitamente: $F=F(T,V)$, es posible encontrar todas las propiedades del sistema físico al que describe. Ahora se puede realizar un breve análisis de la interpretación del potencial de Helmholtz partiendo de su definición en forma diferencial:

$$dF = -SdT - PdV$$

De esta expresión se desprende que, para un proceso isotérmico ($dT = 0$), un cambio infinitesimal de la energía libre queda solamente en función de la energía que recibe o entrega el sistema, puesto que $dF = -PdV$.

De esta manera, cuando el trabajo lo realiza el sistema ($W > 0$), la variación de energía libre es negativa, lo que indica que esta

magnitud disminuye:

“Cuando un sistema termodinámico realiza trabajos sobre otro sistema, o sobre el medio, la energía libre del sistema disminuye”.

Pero cuando el medio u otro sistema entrega energía al sistema ($PdV < 0$), entonces la energía libre es positiva, lo que indica que el sistema aumenta su energía libre:

“Cuando un sistema termodinámico recibe energía de exterior su energía libre aumenta”.

Se puede entonces concluir que en los procesos isotérmicos, la energía libre juega el mismo papel que la energía interna de los sistemas termodinámicos en los procesos adiabáticos.

Si se utiliza un gas ideal las ideas quedan más claras: si en un gas ideal se produce un proceso isotérmico la energía interna es constante porque $U = C_v T + U_0$; si en ese proceso el volumen disminuye, entonces PdV es negativo y el intercambio de energía con el medio incrementa la energía libre. Si por el contrario, un gas ideal se expande isotérmicamente es porque el sistema entrega energía al medio, pero no de su energía interna porque esta permanece constante, entonces, ¿de dónde la saca para la entrega? De su energía libre.

Para aclarar más aun lo que significa la energía libre en un sistema, se puede analizar el comportamiento de esta propiedad para un proceso isotérmico-isocórico de un gas ideal. Si este proceso se produce sin más acción que las presiones internas del

sistema, para este caso dF será nulo ($dF = -SdT - PdV$) y la energía libre F será constante. Pero si el intercambio de energía se produce, entonces será atribuido a fuerzas químicas, eléctricas o de otro tipo, pero no a fuerzas internas, lo que indica que en procesos isocóricos-isotérmicos, la variación de la energía libre está dada por el intercambio con el medio a través de agentes no mecánicos, si no existen estos agentes la energía libre permanecerá constante.

III.4 Potencial de Gibbs

En termodinámica otra función importante para caracterizar las características fundamentales de los sistemas termodinámicos se obtiene a partir de la dependencia funcional de la temperatura y la presión, esta función fue propuesta por primera vez por Gibbs (Josiah Willard Gibbs, New Haven, EE.UU. 1839-1903). Gibbs desarrolló la mecánica estadística, que con posterioridad se reveló útil para la moderna mecánica cuántica).

Gibbs propuso que existe una función, cuya dependencia funcional general puede plantearse como $G=G(T,P)$, a partir de la cual se desprende que:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad [III.4.2]$$

Comparando esta propuesta con una ecuación diferencial que tenga los mismos diferenciales dT y dP , se puede obtener la función de Gibbs. Se parte de la ecuación fundamental de la termodinámica (combinación de las expresiones matemáticas de la primera y segunda ley de la termodinámica para gases), expresada en función del diferencial de energía:

$$dU = TdS - PdV$$

Gibbs propuso sumar a ambos miembros de esta ecuación el diferencial $d(PV - TS)$, pero en el segundo miembro se suma desarrollado, de esta forma:

$$dU + d(PV - TS) = TdS - PdV + (VdP + PdV - SdT - TdS)$$

Lo que después de eliminar los términos semejantes, y arreglar, queda como:

$$d(U + PV - TS) = VdP - SdT$$

Haciendo $G(V, T) = U + PV - TS$, llamado potencial de Gibbs,

se obtiene:

$$dG = VdP - SdT \quad [III.4.1]$$

Comparando esta ecuación a través de una transformación de Legendre, con la expresión [III.3.2] se puede asegurar que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad y \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad [III.4.3]$$

Derivando la primera de las ecuaciones [III.3.3] con respecto a P y la segunda con respecto a T se obtiene:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad y \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Como en los casos anteriores, la función de Gibbs tiene derivadas parciales continuas hasta el segundo orden, por lo que sus derivadas parciales cruzadas deben ser iguales, entonces se cumple que:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad [III.4.4]$$

A esta ecuación se le conoce como tercera relación de Maxwell de la termodinámica.

Este potencial tiene la característica de que depende de los parámetros intensivos T y P, por lo tanto es muy útil cuando se trabaja con sistemas que tienen masa variable.

Este potencial tiene la característica de que depende de los parámetros intensivos T y P, por lo tanto, su utilización es muy útil en sistemas que tienen masa variable.

Como en los anteriores potenciales, conociendo explícitamente el potencial de Gibbs, se pueden obtener todas las propiedades térmicas y calóricas del sistema.

Para obtener las propiedades calóricas se puede partir de la primera de las ecuaciones [III.3.3]:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Ecuación que puede derivarse con respecto a T a P constante:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

Multiplicando y dividiendo el segundo miembro por T:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = -\frac{T}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

Teniendo en cuenta que cuando P es constante la derivada parcial puede igualarse a la derivada total, esto es:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{dS}{dT}$$

Cambiando TdS por TdS y TdS por δQ se obtiene la capacidad calorífica a presión constante en función del potencial de Gibbs:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)$$

De forma análoga se puede obtener la expresión del coeficiente de expansión térmica:

$$\alpha = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

En función del potencial de Gibbs:

$$\alpha = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$$

Cuya demostración puede ser un buen ejercicio para el lector. Una interpretación del potencial de Gibbs se obtiene partiendo de la expresión:

$$d(U + PV - TS) = VdP - SdT$$

Pero como $U-TS$ se definió como el potencial energía libre ($F = U - TS$), entonces el potencial de Gibbs también puede ser escrito como:

$$G = F + PV$$

Si se desarrolla el diferencial de la ecuación se puede escribir:

$$d(U + PV - TS) = VdP - SdT$$

Quedando:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad [III.4.5]$$

Utilizando ahora la ecuación fundamental de la termodinámica para procesos reversibles se tiene:

$$TdS = dU + \delta W \Rightarrow \delta W = TdS - dU$$

Sustituyendo el dU de la ecuación [III.3.5] y despejándolo:

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

Sustituyendo este diferencial en la anterior expresión del trabajo:

$$\delta W = PdV + VdP - SdT - dG \quad [III.4.6]$$

Lo que permite determinar cuánto trabajo se realiza en cualquier proceso por encima del clásico trabajo PdV , si llamamos a ese trabajo extra δA , entonces:

$$\delta A = \delta W - PdV$$

Ahora, si en [III.3.6] se pasa el término PdV para la izquierda, se podría escribir:

$$\delta W - PdV = VdP - SdT - dG$$

Y sustituyendo este trabajo en la expresión anterior se obtiene:

$$\delta A = VdP - SdT - dG$$

De donde se deduce que el trabajo que se realiza en cualquier proceso isobárico-isotérmico, (independiente de la presión y la temperatura) se atribuye a la disminución de la “energía” o el potencial de Gibbs del sistema. Estos procesos pueden ocurrir en los gases ideales cuando experimentan cambios de agregación, bien de gas a líquido (condensación), de sólido a gas (sublimación) o de gas a sólido (sublimación inversa).

De las expresiones halladas se desprende que dimensionalmente el potencial de Gibbs tiene unidades de energía, por cuanto se está interpretando como “un trabajo”, en este caso, cierta energía que cede el sistema a otro. El potencial de Gibbs tiene mucha importancia en la física y la química, como se explicó anteriormente, porque depende de variables intensivas (T y P), lo que implica que no cambia cuando se producen transformaciones de estado de agregación de gases a líquidos en un sistema, y esta manifestación de la energía (potencial de Gibbs) no cambia cuando cambia el número de partículas de un sistema, lo que permite que a partir de este potencial se pueda obtener la densidad de probabilidad gran canónica de Gibbs.

III.5 Potencial entalpía

La entalpía fue introducida en la termocinámica a principios del siglo XX por el neerlandés Heike Kamerlingh Onnes (premio Nobel de Física 1913 por el descubrimiento de la superconductividad en el mercurio). Heike designó a la entalpía con la letra H, y propuso su dependencia de las variables S y P, así: $H = H(S, P)$

Esta dependencia funcional asegura la existencia de un diferencial total:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS \quad [III.5.2]$$

A partir de esta ecuación, debe encontrarse una función, que

dependa explícitamente de las variables P y S . Esto se logra despejando el diferencial de energía interna U de la ecuación fundamental de la termodinámica para procesos cuasiestáticos en gases, así:

$$dU = TdS - PdV$$

Si a esta igualdad se le suma en el miembro izquierdo el diferencial $d(PV)$ y en el derecho el equivalente desarrollado: $PdV + VdP$, se obtiene:

$$d(U + PV) = TdS + VdP$$

Expresión que indica la existencia de una función que depende explícitamente de las variables S y P , a partir de la cual queda definido el potencial entalpía como:

$$H = U + PV$$

Y por consiguiente se puede escribir:

$$dH = TdS + VdP \quad [III.5.1]$$

Comparando [III.4.2] con [III.4.1] se puede asegurar que se cumplen las siguientes igualdades:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad y \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad [III.5.3]$$

Como en los casos anteriores estas ecuaciones permiten conocer la ecuación de estado térmica y las propiedades calóricas del sistema al que corresponde. La segunda conduce directamente a la ecuación térmica de estado cuando se conoce la función entalpía explícitamente y la primera a las propiedades calóricas. Si se tiene en cuenta, como para todos los potenciales, que la entalpía, por ser en si misma una función de estado tiene derivadas parciales continuas hasta el segundo orden y que las cruzadas son iguales, derivando la primera de estas ecuaciones con respecto a P y la segunda con respecto a S , se obtienen las

siguientes igualdades:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right)_P \quad y \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P \partial S}\right)_S$$

Y, por consiguiente, igualando las derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad [III.5.4]$$

Esta ecuación se conoce como cuarta relación de Maxwell de la termodinámica.

De las ecuaciones [III.4.3] se pueden obtener, de la primera las propiedades calóricas y de la segunda las propiedades térmicas de cualquier sistema termodinámico en función del potencial entalpía. Así, si se toma la primera de estas ecuaciones y se deriva con respecto a la entropía se obtiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P$$

Multiplicando el miembro de la izquierda por T, arriba y abajo y teniendo en cuenta que cuando los procesos son isobáricos las derivadas parciales con respecto a la temperatura son iguales a las derivadas totales, se obtiene:

$$\left(\frac{T dT}{T dS}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P$$

Recordando que $\delta Q = T dS$, y que $(\delta Q / dT)_V = C_V$, e invirtiendo formalmente toda la ecuación se llega al resultado:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P} = C_P$$

Lo que demuestra que las ecuaciones [III.4.3] conducen

directamente a las propiedades calóricas, por lo que conociendo explícitamente el potencial entalpía se tienen todas las características del sistema termodinámico.

El potencial entalpía también ofrece información precisa sobre los procesos que ocurren en cualquier sistema, por ejemplo, de la ecuación:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

Se obtiene una relación directa entre la energía entregada a un sistema en forma de calor en los procesos isobáricos, esto es así, porque en dicha ecuación se pueden cambiar las derivadas parciales por totales, lo que permite escribir:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \Rightarrow (TdS)_P = (dH)_P \Rightarrow (\delta Q)_P = (dH)_P$$

Este resultado justifica que al potencial entalpía se le conozca como “función calor”.

No es difícil, siguiendo el mismo razonamiento que en el potencial de Gibbs, demostrar que cuando un sistema varía su entalpía, se debe a la entrega de energía al sistema (aumentándola o disminuyéndola) por un agente externo no mecánico:

$$(\delta Q)_P = (dH)_{P,S} = \delta W_{no\text{mecánico}}$$

Hasta aquí se han definido y estudiado las funciones más importantes para describir las características de los sistemas termodinámicos: el potencial energía interna en función de la entropía y el volumen $U=U(S,V)$; el potencial energía libre o potencial de Helmholtz $F=F(U,V)$; el potencial de Gibbs $G=G(T,P)$; y por último el potencial entalpía $H=H(S,P)$, pero, es posible encontrar otros potenciales, siempre en función de los datos conocidos de los sistemas, por ejemplo, se puede plantear a la entropía como un potencial, si se encuentra una ecuación que tenga a la entropía en función de la energía interna de un

sistema y del volumen, sería: $S=S(U, V)$. Si la entropía depende de la energía interna y del volumen, entonces:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

De manera que si se utiliza la ecuación fundamental de la termodinámica para procesos cuasiestacionarios en su forma original despejando dS , se llega a la expresión:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Comparando estas dos ecuaciones a través de una transformación de Legendre, se obtiene de inmediato:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad y \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

Ecuaciones, que como en los casos anteriores, conducen a las relaciones:

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V} \quad y \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

De donde se pueden obtener todas las propiedades de cualquier sistema, conociendo explícitamente esta función entropía.

Los potenciales estudiados, incluyendo la entropía son funciones de estado univaluadas, la variación de las cuales, bajo determinadas condiciones determinan la energía que se recibe o se entregan por el sistema o para otros sistemas, pudiéndose determinar el tipo de fuerzas que actúan en cada caso. Para valores constantes de cada uno de los potenciales y por supuesto imponiendo ciertas condiciones, se obtienen valores extremos que determinan el equilibrio del sistema al que se refieren, lo que se obtiene utilizando el signo de desigualdad en la ecuación

fundamental y arrastrándolo para cada una de las relaciones que se han obtenido.

A continuación, una tabla con las relaciones más importantes obtenidas de cada uno de los potenciales.

Potencial	Símbolos y variables	Primeras derivadas	Relaciones de maxwell
Energía interna	$U=U(S,V)$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ $P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$
Energía libre	$F=F(U,V)$ $F=U-TS$	$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$
Gibbs	$G=G(T,P)$ $G=U-TS+PV$	$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
Entalpía	$H=H(S,P)$ $H=U+PV$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$

III.6 Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz

Gibbs fue un precursor de la Física Estadística y, junto con Helmholtz, desarrolló toda la teoría de los potenciales termodinámicos, de la cual se ha realizado un resumen muy apretado en este capítulo, y partiendo de las ecuaciones que se cumplen para cada potencial, desarrollaron matemáticamente la idea de que conociendo un potencial se puede encontrar cualquier otro. Esta es la esencia de este epígrafe, mostrar una forma de hallar un potencial partiendo de otro previamente conocido.

Así, si se inicia con el potencial energía libre:

$$F = U - TS$$

De este potencial se sabe que:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Lo que sustituido en la expresión anterior permite escribir:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad [III.6.1]$$

Por otra parte, conociendo la definición de potencial de Gibbs:

$$G = U - TS + PV$$

Y las relaciones que de dicho potencial se obtuvieron ecuaciones [III.3.3]:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad y \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Si se despeja U del potencial de Gibbs y se sustituyen estas expresiones se obtiene:

$$U = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad [III.6.2]$$

Por último, si se sustituye en la definición de entalpía $H = U + PV$ el valor de la energía interna ($U = G + TS - PV$) despejada del potencial de Gibbs, se obtiene:

$$H = G + TS$$

Y ahora, sustituyendo la relación $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ se llega a la

siguiente expresión:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad [III.6.3]$$

A las ecuaciones [III.6.1], [III.6.2] y [III.6.3] que permiten relacionar a los potenciales termodinámicos unos con otros, se les llama ecuaciones de Gibbs-Helmholtz de la Termodinámica. También se puede obtener F , a partir de la energía interna U , y la función de Gibbs G , a partir de la entalpía H , así, si de la expresión [III.6.1] se despeja U y se multiplica toda la ecuación por $1/T^2$ se obtiene:

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Donde:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = - \left(\frac{F}{T^2} \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Entonces:

$$\frac{U}{T^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)$$

Integrando esta ecuación con respecto a T considerando las demás variables constantes, se obtiene:

$$\int \frac{U}{T^2} dT = - \int d \left(\frac{F}{T} \right)$$

De cuya ecuación se desprende el siguiente resultado:

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT + \alpha(V)$$

En general, la constante, que como se ha indicado, depende del volumen, se calcula teniendo en cuenta el teorema de Nerst, pero en este contexto se le asocia el valor cero, sin que se pierda generalidad.

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT \quad [III.6.5]$$

Como es de esperar, para poder realizar esta integración se hace necesario que la energía interna dependa exclusivamente de la temperatura, o en su defecto, que dependa de parámetros que

permanezcan constantes en los procesos para los que se realice la integración.

De forma análoga, y partiendo de la ecuación [III.6.3], se puede obtener una relación entre la entalpía y el potencial de Gibbs, a saber:

$$G = -T \int \frac{H}{T^2} dT \quad [III.6.6]$$

Estas dos últimas ecuaciones son de gran utilidad cuando se estudia la física estadística partiendo de la función de distribución de Gibbs.

Las ecuaciones de Helmholtz que relacionan a los potenciales energía interna con la energía libre y el potencial de Gibbs con la entalpía (III.6.1) y [III.6.3]) pueden ser escritas, de forma que facilite su aplicación en algunos procesos concretos, así, de [III.6.1]:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Y si el sistema pasa isotérmicamente de un estado inicial $(U_1; F_1)$ a otro estado cualquiera $(U_2; F_2)$, se pueden escribir las relaciones:

$$F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V \quad y \quad F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V$$

Y por lo tanto la diferencia de estas energías libres será:

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \left(\frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2) \right)_V$$

Lo que puede expresarse como:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2) \right)_V$$

Pero la energía libre que recibe un sistema en un proceso isotérmico reversible se determina como:

$$dF = -PdV = F_2 - F_1 = -W$$

Por lo tanto, se puede asegurar que:

$$W = F_1 - F_2$$

Y por lo tanto:

$$W = U_1 - U_2 + T \left(\frac{\delta W}{\delta T} \right)$$

Lo que sustituido en la ecuación anterior permite obtener el siguiente resultado:

$$W = U_1 - U_2 + T \left(\frac{\delta W}{\delta T} \right) \quad [III.6.7]$$

Expresión que permite asegurar que la diferencia de la energía interna, en este caso la variación negativa de la energía interna se puede determinar experimentalmente.

Si además, el sistema pasa del estado 1 al estado 2 sin variar sus parámetros externos, por ejemplo, si es un sistema simple y el proceso se produce a volumen constante, la primera ley de la termodinámica que en general se plantea como $\delta Q = \Delta U + \delta W$ teniendo en cuenta que si los parámetros externos no varían el volumen será constante y el trabajo se hace nulo, la primera ley queda descrita con la ecuación $\Delta U = (\delta Q)_v$, lo que permite resumir la ecuación [III.6.7] así:

$$W = -Q_v + T \left(\frac{\delta W}{\delta T} \right) \quad [III.6.8]$$

Y se puede asegurar que para un sistema simple, en procesos isotérmicos-isocóricos la energía que se entrega o recibe en forma de trabajo, es igual a la cantidad de energía en forma de calor que el sistema recibe más la variación de energía que se produce si el proceso hubiese sido isotérmico.

La expresión [III.6.8] es fundamental en la determinación de la afinidad química entre los sistemas, y sirve de partida para el análisis del problema que dio lugar al planteamiento de la tercera ley de la termodinámica.

Siguiendo un procedimiento semejante al anterior, se puede determinar el trabajo no mecánico en las transformaciones

isobáricas. Se parte de la ecuación de Gibbs-Helmholtz , a partir de la cual, despejando el potencial de Gibbs (G) se obtiene:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

Y cuando el sistema pasa isotérmicamente de un estado 1 a otro 2, se llega a la diferencia:

$$G_1 - G_2 = H_1 - H_2 + T \left(\frac{\partial}{\partial T} (G_1 - G_2) \right)_P \quad [III.6.9]$$

Recordando la interpretación del potencial de Gibbs:

$$(dG)_{P,T} = -\delta W_{no.mec.}$$

Expresión que integrada formalmente permite garantizar la siguiente relación:

$$G_2 - G_1 = -W_{No.mec.} \quad [III.6.10]$$

Si, además, se tiene en cuenta la relación diferencial original de la entalpía $dH = TdS + VdP$, de donde, si el proceso es isobárico se cumple que $dH = TdS$, lo que permite escribir, en forma macroscópica que:

$$H_1 - H_2 = T\Delta S = (Q)_P \quad [III.6.11]$$

Sustituyendo [III.6.10] y [III.6.11] en [III.6.9] se obtiene la relación:

$$W_{No.mec.} = (Q)_P + T \left(\frac{\delta W_{No.mec.}}{\delta T} \right)_P$$

Ecuación válida para procesos isotérmicos-isobáricos. Esta expresión tiene su mayor utilidad práctica para medir la energía en forma de calor que se gana o se pierde en una reacción química cualquiera, siempre que se produzca a presión y temperaturas constantes.

CAPÍTULO IV

Tercera ley de la Termodinámica

1. Introducción.
2. Tercera ley de la Termodinámica.
3. Inalcanzabilidad del cero absoluto de temperatura.

¿Qué debes aprender?

¿Cuál es el enunciado de la tercera ley de la termodinámica?

¿Cómo sería un móvil perpetuo de tercera especie?

¿Por qué se puede asegurar que el cero absoluto de temperatura es inalcanzable?

¿Cómo se plantearían la primera y segunda ley de la termodinámica para temperaturas tendiendo a cero absoluto?

IV.1 Introducción

Los primeros tres cuartos del siglo XIX fueron decisivos en el desarrollo de las teorías de la Química y la Física; sin embargo, había muy poca conexión y contactos entre los científicos de estas ramas. A partir de 1875 los físicos y los químicos, utilizando métodos termodinámicos, comenzaron a llamar la atención sobre la conservación de la energía y el aumento de la entropía en todos los procesos naturales y experimentales. Estaba naciendo la ciencia que hoy se conoce como Fisicoquímica. En 1869 se comenzó a utilizar la segunda ley de la termodinámica en los fenómenos químicos, y comenzó a desarrollarse el interés por encontrar las propiedades físicas de los compuestos químicos.

A partir de 1887, Walther Hermann Nerst (1864-1941) comenzó a investigar sobre las propiedades de las capacidades caloríficas de los sistemas para temperaturas cada vez más bajas. El trabajo de Nerst tuvo gran importancia teórica en el desarrollo de la Termodinámica y logró importantes aplicaciones prácticas, entre las que pueden señalarse la formulación de los diversos cálculos que se necesitaron para hacer la síntesis del amoníaco. Nerst obtuvo el premio Nobel de Química en 1920 por sus trabajos en Termoquímica y es justamente considerado como uno de los fundadores de la Fisicoquímica moderna.

IV.2 Tercera ley de la Termodinámica

La ecuación fundamental de la termodinámica, síntesis del primero y segundo principios de la termodinámica, permite, en general, calcular las variaciones de entropía de un sistema; sin embargo, cuando los procesos se llevan a cabo de forma tal que la temperatura se acerca tanto como se quiera al cero absoluto, ya esta ecuación no es útil, porque para T tendiendo a cero, dicha ecuación se indefine. Esta regularidad, detectada por los científicos a finales del siglo XIX fue uno de los primeros indicios de que las leyes de la termodinámica no estaban completas.

Los resultados experimentales obtenidos también hace aproximadamente 125 años, permitieron a Nerst, establecer que, para algunos sistemas, en procesos isotérmicos cuasiestáticos y en equilibrio a temperaturas muy bajas la variación de la energía libre F , conocida como potencial de Helmholtz, no dependía de la temperatura, lo que en términos matemáticos se sintetiza así:

$$\text{Para bajas temperaturas } (T \rightarrow 0): \frac{\partial}{\partial T}(\Delta F) = 0$$

Este resultado, que no puede explicarse utilizando el primero y segundo principios de la termodinámica, y que fue planteado por Nerst como un teorema, se considera como la primera versión de la tercera ley de la Termodinámica.

El teorema de Nerst o tercera ley de la Termodinámica tiene consecuencias muy interesantes, algunas de las cuales son:

1. *Relación entre la variación de energía libre y la variación de energía interna a bajas temperaturas.*

Si se toman variaciones en vez de las variables, en la primera de las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Se obtiene:

$$\Delta F - \Delta U = T \left(\frac{\partial}{\partial T}(\Delta F) \right)_V$$

Pero cuando la temperatura tiende a cero todo el paréntesis se anula, por lo tanto la diferencia $\Delta F - \Delta U$ tiende a cero de una forma no lineal, porque se están multiplicando dos magnitudes (T) y $(\partial(\Delta F)/\partial T)_V$ ambas tendiendo a cero. Si se utiliza este resultado para analizar el comportamiento de la energía libre F y de la energía interna U , suponiendo procesos en que esta última crece indefinidamente cuando crece la temperatura, y se tiene en cuenta la relación entre la

energía libre y la interna obtenida a partir de las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz:

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT$$

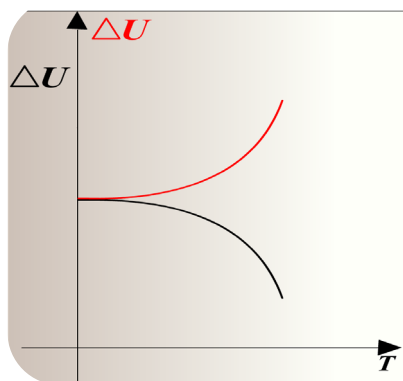


Figura IV.1

Se puede concluir, al menos cualitativamente, que el comportamiento de las variaciones de estas magnitudes se puede interpretar según se representa en la figura IV.1. Lo que indica que para procesos en los que las temperaturas van haciéndose más pequeña, la energía interna y la libre toman el mismo valor, mientras que en general, al aumentar la temperatura, la energía libre disminuye no linealmente y la energía interna crece indefinidamente.

2. *Determinación de la variación de la entropía cuando la temperatura se acerca al cero absoluto.*

Para realizar estos cálculos se debe partir de una de las relaciones entre la primera derivada de la función energía libre y la entropía, a saber:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Lo que en términos de variaciones puede escribirse como:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial}{\partial T} (\Delta F) \right)_V$$

Teniendo en cuenta las variaciones de la energía libre para bajas temperaturas, o primera versión del tercer principio de la termodinámica, esta ecuación nos asegura que “cuando la temperatura tiende al cero absoluto a volumen constante la entropía se mantiene constante”, lo cual se considera como una consecuencia inmediata del cumplimiento de la tercera ley de la Termodinámica.

Este resultado permitió a Max Planck plantear que *“cuando los procesos se realizan a volumen constante y a temperaturas poco variables y además muy bajas, la entropía toma un valor nulo y por lo tanto deja de ser una función de estado”*.

Otras consecuencias ya demostradas y no menos importantes de la tercera ley de la Termodinámica son que para muy bajas temperaturas los coeficientes de expansión térmica y de presión se anulan; y también que las capacidades caloríficas a presión y volumen constante C_p y C_v , tienden a cero.

IV.3 Inalcanzabilidad del cero absoluto de temperatura

Cuando en el segundo capítulo se abordó el enfoque que Carnot ofreció de la segunda ley de la termodinámica, se demostró que la eficiencia de una máquina térmica no depende del tipo de gas con que se realice la conversión de cierta cantidad de energía en forma de calor en trabajo, ni de la energía en forma de calor que se le entregue a dicha máquina, sino de las diferencias que exista entre las temperaturas de la fuente que entrega la energía (T_1 , temperatura alta) y del medio (T_2 , temperatura baja):

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Con lo que se demostraba que ninguna máquina puede tener eficiencia 1, porque sería un *“móvil perpetuo de segunda especie”*, y para ello se utilizó el argumento de que para obtener una eficiencia unitaria la temperatura baja tendría que ser nula ($T_2=0$); o que la temperatura alta fuera infinita, ninguna de cuyas condiciones puede cumplirse. En este epígrafe se demuestra por qué no es posible que la temperatura baja pueda tener un valor nulo, o lo que es lo mismo, que no es posible que una máquina transforme energía recibida en forma de calor en trabajo teniendo como temperatura del foco frío el “cero absoluto” porque el 0 Kelvin

es inalcanzable para los sistemas termodinámicos clásicos. Para poder demostrar este resultado se representa el ciclo de Carnot colocando la temperatura y la entropía como ejes cartesianos, la primera en el vertical y la segunda en el horizontal, como se muestra en la figura IV.2. En este diagrama las líneas rojas horizontales representan los procesos isotérmicos, el de T_1 se produce en contacto con el foco caliente, y el de T_2 a o K. Las líneas verticales representan los procesos adiabáticos, durante los cuales la entropía no cambia. Como este ciclo es reversible se cumple la condición:

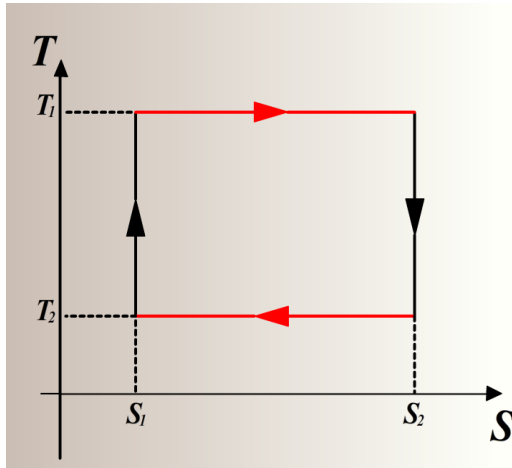


Figura IV.2

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = 0$$

Lo que también puede expresarse como:

$$\Delta S = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} + \Delta S_{4 \rightarrow 1} = 0$$

Donde por definición :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{Q}{T_1} \quad y \quad \Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{4 \rightarrow 1} = 0$$

Por ser procesos adiabáticos, y además:

$$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = 0$$

Por ser un proceso que se realiza a cero kelvin de temperaturas (o K), teniendo en cuenta que la entropía es una función de estado y que en general su variación tiene que valer cero, entonces:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{Q}{T_1} = 0$$

pero, y aquí viene lo interesante, Q no es cero durante el proceso $1 \rightarrow 3$, y aparece una contradicción, lo que obliga a pensar que uno de los procesos no puede producirse. Y, por otra parte, la segunda ley de la Termodinámica no pone cota a los valores de temperatura que se utilice en un ciclo, lo que necesariamente implica que *“no es posible un ciclo de Carnot en el que uno de los procesos se produzca a cero kelvin”*, y por lo tanto:

No es posible alcanzar, en procesos reversibles, el cero absoluto de temperatura

Esta afirmación se convierte en el enunciado más divulgado de la tercera ley de la Termodinámica. Algunos autores incluso la expresan así *“no es posible el móvil perpetuo de tercera especie”*, entendiéndose por un móvil perpetuo de tercera especie el que trabaje con uno de sus procesos al cero absoluto.

La termodinámica es un "sujeto" muy cómico. La primera vez que la recorres no la entiendes de ninguna manera. La segunda vez que la recorres, piensas que la entiendes menos uno o dos pequeños aspectos. La tercera vez que la recorres, sabes que no la entiendes, pero para entonces ya estás tan acostumbrado que no te molesta más.

Arnold Sommerfeld.



“Los gases se distinguen de otras formas de la materia, no sólo por su poder de expansión indefinida así como por llenar cualquier recipiente, por grande que sea, y porque el calor tiene un gran efecto en su dilatación, sino por la uniformidad y la simplicidad de las leyes que regulan estos cambios.”

JAMES CLERK MAXWELL

CAPÍTULO V

Aplicaciones de la Termodinámica

1. Intruducción.
2. Degeneración de los gases ideales.
3. Expansiones adiabáticas.
4. Expansión libre de un gas ideal.
5. Expansión libre de un gas real.
6. Expansión adiabática irreversible.
7. Expansión adiabática reversible.
8. La radiación electromagnética.
 - 8.1 Ecuación de estado calórica.
 - 8.2 Ley de Stefan-Boltzman para la radiación en equilibrio.
 - 8.3 Ley de Wien.
9. Termodinámica del plasma.
 - 9.1 La Magnetohidrodinámica.
 - 9.2 El plasma del viento solar y el campo magnético de la Tierra.

¿Qué debes aprender?

¿Cómo ha contribuido la Termodinámica a los descubrimientos científicos de los últimos tiempos?

¿Cómo ha contribuido la termodinámica en el desarrollo de las ciencias?

¿Qué es la radiación en equilibrio?

¿Qué es el plasma?

V.1 Introducción

La termodinámica también ha realizado aportes, como ciencia, a los descubrimientos científicos de los últimos tiempos. En este capítulo se hace referencia a los trabajos realizados por Nerst, Joule, Thompson, por Van der Waals y otros muchos desde mediados del siglo XIX hasta pasada la mitad del siglo XX.

V.2 Degeneración de los gases ideales

Se entiende por gas ideal aquel que se comporta en correspondencia con la ecuación térmica de estado $PV = NRT$, donde P es la presión del gas sobre las paredes del recipiente que lo contiene, V es el volumen del recipiente donde se almacena el gas, N es el número de moles con que se esté trabajando, R es la constante universal de los gases y T la temperatura expresada en kelvin. Cuando se calcula la variación de entropía, partiendo de la ecuación fundamental de la termodinámica para procesos reversibles y cuasiestáticos en un gas ideal, se obtiene lo siguiente:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

Y para un gas ideal, integrando permite escribir:

$$S = C_V \ln|T| + R \ln|V| + S_0$$

De manera que cuando la temperatura tiende a cero la entropía tiende a menos infinito, por lo tanto se contradice el enunciado de Nerst de que cuando la temperatura tiende a cero la entropía también lo hace. Este resultado obliga a pensar que los gases ideales no responden a la ecuación de estado de Clausius-Clapeyron cuando la temperatura absoluta tiende a cero, lo que se conoce como “degeneración del gas ideal”. Los procesos en los que se involucran gases ideales no cumplen con las leyes de la termodinámica, razón por la cual se estudian utilizando la Física Estadística.

V.3 Expansiones adiabáticas

El estudio de un sistema macroscópico a temperaturas muy bajas proporciona la oportunidad de investigarlo cuando está cercano a su estado fundamental o a los estados (cuánticos) cercanos a él. El número de tales estados accesibles del sistema, o su correspondiente entropía es muy pequeño, como predicen los resultados de Nerst, porque el sistema presenta poca “aleatoriedad” y por lo tanto se encontrará en su estado “más ordenado”.

Los sistemas termodinámicos a bajas temperatura se caracterizan por el alto grado de probabilidad de encontrar, de manera sorprendente, un alto grado de ordenamiento de sus partículas a escala macroscópica. Un ejemplo de este fenómeno es el del helio, que se conserva líquido hasta el cero absoluto si la presión no se aumenta por encima de las 25 atmósferas. Pero interesantemente, los experimentos demuestran que por debajo de 2,5 K, el helio se vuelve “superfluido”, y puede observarse, macroscópicamente, como asciende por el recipiente que lo contiene y, además, puede penetrar por agujeros increíblemente pequeños, por ejemplo por los canales de algunos materiales porosos como la zeolita, sin ninguna dificultad. Estos experimentos han demostrado la importancia del estudio teórico y experimental de los sistemas termodinámicos cuando la temperatura se acerca al cero absoluto. En general, para disminuir la temperatura de un sistema termodinámico se necesita disminuir las velocidades de sus moléculas y acercarlas lo más posible unas a otras. Unos

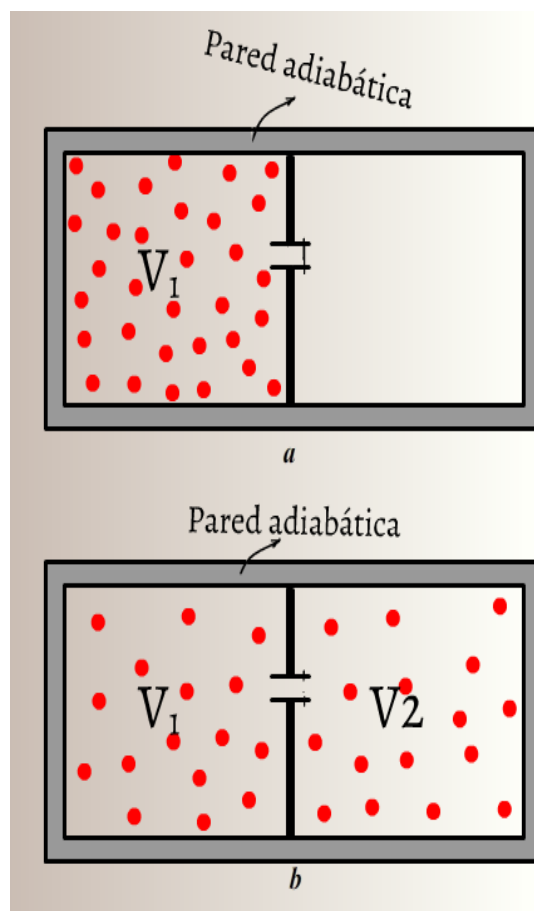


Figura V.1

casos significativos de cambios de estado se producen cuando los procesos son adiabáticos.

V.4 Expansion libre de un gas ideal

La expansión libre de un gas ideal, conocido como efecto Joule (que no debe confundirse con el efecto Joule-Kelvin), se refiere al proceso para determinar cuál es la variación de la temperatura de un gas ideal cuando pasa desde un volumen V_1 hasta otro V_2 en un proceso adiabático, la situación se ha representado en la figura V.1: un recipiente aislado adiabáticamente, de forma que no deja entrar ni salir energía en forma de calor, dividido en dos partes por una pared con una válvula. Inicialmente el gas se encuentra en la parte derecha del recipiente, volumen V_1 . La parte izquierda está “al vacío”. Cuando se abre la válvula el gas de la izquierda pasa rápidamente hacia el recipiente de la derecha V_2 hasta que las presiones se igualan. Antes de abrir la válvula la temperatura del sistema es T_1 , cuando se abre la válvula el volumen pasa a ser $V = V_1 + V_2$. Cuando se haya alcanzado el equilibrio termodinámico, luego de la expansión adiabática, se puede asegurar que el intercambio de calor es nulo, y como inicialmente el segundo compartimiento estaba “vacío” no existió ninguna fuerza externa sobre el gas en el proceso de expansión, por lo que el trabajo también será nulo. Entonces $U_1(V_1, T_1) = U_2(V_2, T_2)$ porque la energía interna de un gas ideal no depende del volumen, y la ecuación de la primera ley de la Termodinámica se expresa como:

$$Q = W$$

indicando que la energía interna antes de la expansión es la misma que después de ocurrir, por lo tanto la temperatura en este proceso será constante, por lo que puede concluirse que “*en una expansión adiabática de un gas ideal la temperatura no cambia*”.

V.5 Expansión libre de un gas real

Resulta interesante realizar el cálculo de la variación de temperatura de un gas real tomando como modelo la ecuación de estado clásica de Van der Waals.

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

Primero se debe encontrar la energía interna de este gas, que se puede plantear en forma general como una función que depende del volumen y de la temperatura, así $U=U(V,T)$, con lo que se puede asegurar que:

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

La derivada de la energía interna con respecto al volumen a temperatura constante, para cualquier sistema simple puede obtenerse a partir de la identidad fundamental de la termodinámica [II.3]

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

De donde:

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

Y sustituyendo la derivada parcial de la presión con respecto a la temperatura, a presión constante de la ecuación de Van der Waals, eliminando términos semejantes y arreglando se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

Lo que sustituido en la ecuación diferencial de la energía interna, permite escribir:

$$dU = \frac{a}{V^2} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Pero se sabe que los gases reales tienden a comportarse como los ideales cuando las temperaturas son bajas, por lo tanto en este caso, se puede utilizar una relación obtenida para los gases ideales:

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

Relación que sustituida en el diferencial de la energía interna para el modelo de Van der Waals, conduce a la expresión:

$$dU = \frac{a}{V^2} dV + C_V dT$$

Integrando:

$$U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT - \frac{a}{V}$$

Al igual que en el caso anterior para el gas ideal, como no hay trabajo externo en esta expansión, la energía interna debe conservarse, por lo que será la misma antes del proceso (U_1) que después del proceso (U_2), por lo tanto, podría plantearse que $U_1 = U_2$, o en términos de la integral de la energía interna:

$$\frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT - \int_{T_2}^{T_1} C_V dT$$

Transponiendo algunos términos:

$$\frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT - \int_{T_2}^{T_1} C_V dT$$

Si a la segunda integral se le invierten los límites la integral cambia su signo, y se puede escribir:

$$\frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{T_2}^{T_1} C_V dT$$

Uniendo las dos integrales anteriores se obtiene::

$$\frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Si ahora se supone que la variación se produce sin variar la capacidad calorífica, el resultado será:

$$a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = C_v (T_2 - T_1)$$

Despejando T2:

$$\frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) + T_1 = T_2$$

Como el volumen final V_2 es mayor que V_1 ; $1/V_2$ es mayor que $1/V_1$, entonces el paréntesis es negativo y por consiguiente la temperatura final será menor que la inicial, lo que se interpreta como “*en una expansión adiabática los gases reales bajan las temperatura*”. Esto explica la razón por la que en todos los sprays las boquillas de salida se cubren con una pequeña lámina de escarcha.

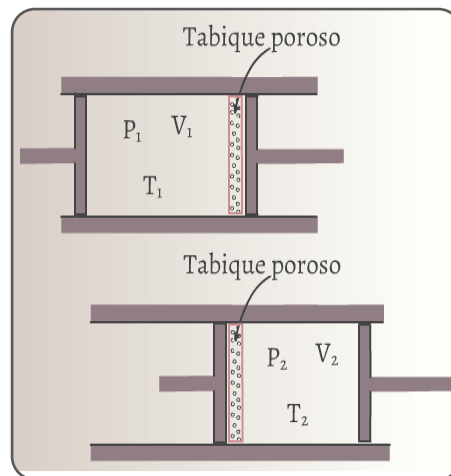


Figura V.2

V.6 Expansión adiabática irreversible

Para disminuir la temperatura de un gas, entre otras posibilidades, se utiliza el de propiciar que el gas realice trabajo adiabáticamente, proceso que se denomina expansión adiabática (expansión no libre), y que puede ocurrir de dos formas: reversible, o irreversiblemente. A continuación, se analiza el resultado del proceso irreversible.

Cuando de un recipiente se deja salir un gas, con la presión en el interior del recipiente mayor que en el exterior, el fenómeno ocurre muy rápidamente, tanto, que durante el proceso no se intercambia energía en forma de calor con el medio ni con el recipiente, por lo que puede considerarse un proceso adiabático. Este es un proceso adiabático muy fácil de observar experimentalmente, y es irreversible, eminentemente irreversible. Joule y Thompson fueron los primeros que estudiaron el fenómeno de la expansión adiabática, por lo que,

cuando se produce un proceso adiabático irreversible de la expansión de un gas, se dice que se ha producido el "*efecto Joule-Thompson*".

Para analizar el efecto Joule-Thompson cuantitativamente se utiliza un cilindro aislado adiabáticamente, con un émbolo en cada extremo y provisto de un tabique poroso como se muestra en la figura V.2, donde todo el gas se encuentra, primero a la izquierda del tabique poroso, en el estado (V_1 ; P_1 ; T_1) y posteriormente se pasa a la derecha del tabique quedando en el estado (V_2 ; P_2 ; T_2). Cuando el gas va pasando a la derecha, arrastra el pistón en su movimiento, por lo tanto, la presión P_2 es menos que la presión P_1 , al menos ligeramente. Cuando el gas ha pasado totalmente al nuevo volumen, se cumple que:

$$\Delta P = P_2 - P_1 < 0$$

Esta variación de presión, en comparación con la presión inicial puede ser de tres formas:

- 1: $\frac{\Delta P}{P_1} \ll 1 \rightarrow$ La variación de la presión es muy pequeña. Al proceso se le denomina proceso de Joule-Thompson integral.
- 2: $\frac{\Delta P}{P_1} \approx 1 \rightarrow$ La variación de la presión es comparable a la presión inicial. Al proceso se le denomina Joule-Thompson diferencial.
- 3: $\frac{\Delta P}{P_1} \approx 0 \rightarrow$ La variación de la presión tiende a cero, el proceso se produce muy lentamente, el proceso pierde todo interés.

En estos procesos lo más importante es la relación entre el cambio de temperatura que experimentan los sistemas y la variación de la presión, y para establecer dicha relación se ha defi-

nido el llamado coeficiente de Joule-Thompson ($\mu = \Delta T / \Delta P$), para lo cual esta ecuación, luego de integrarse se escribe como:

$$T_F = \mu \Delta P + T_o$$

Donde T_F es la temperatura que alcanza el gas luego de la expansión, T_o la temperatura que tenía el sistema inicialmente y ΔP la variación de presión que se produce en el proceso, y que siempre será negativa.

Los posibles valores del coeficiente μ permiten realizar las siguientes valoraciones:

- $\mu > 0 \Rightarrow T_F < T_o \Rightarrow T$ disminuye en la expansión.
- $\mu < 0 \Rightarrow T_F > T_o \Rightarrow T$ aumenta en la expansión.
- $\mu = 0 \Rightarrow T_F = T_o \Rightarrow T$ permanece constante en la expansión.

El planteamiento importante, a partir de estas posibilidades, es encontrar la forma de determinar el coeficiente de Joule-Thompson (μ) partiendo de la medición de magnitudes convencionales.

En correspondencia con los experimentos que se han realizado lo más conveniente resulta relacionar el coeficiente de Joule-Thompson con los potenciales termodinámicos. Así, la variación de energía interna que experimenta el sistema puede plantearse, en general, como:

$$\Delta U = U_F - U_o = U_2(T_2; P_2; V_2) - U_1(T_1; P_1; V_1)$$

Y también, en general, macroscópicamente se puede plantear el primer principio de la termodinámica como:

$$Q = U + W$$

Y en este caso, el trabajo del gas puede plantearse como:

$$W = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

Donde $P_1 V_1$ es el trabajo que realiza el pistón de la izquierda para

pasar el gas a la derecha, mientras que P_2V_2 es el trabajo que realiza el gas sobre el pistón 2 mientras va pasando al volumen de la derecha. Como el proceso es adiabático, no se produce entrega ni se recibe energía en forma de calor y la primera ley de la termodinámica permite escribir:

$$U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 = 0$$

O lo que es lo mismo:

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$$

Pero en general la función entalpía se define como: $H=H(S,P)=U+PV$, por lo que en la ecuación anterior se puede escribir:

$$H_1 = H_2$$

Lo que garantiza que en los procesos de Joule-Thompson la entalpía permanece constante, “se conserva”. Y utilizando este resultado se puede obtener otra importante información en este tipo de cambio. En efecto, en correspondencia con la dependencia funcional de la entalpía, su diferencial total puede expresarse como:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right) dP$$

Si además se tiene en cuenta que el potencial entropía puede también expresarse en función de las variables P y T; $S=S(P,T)$, entonces el diferencial total de este parámetro queda definido matemáticamente como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT$$

Sustituyendo este diferencial en el de la entalpía se obtiene:

$$T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) + V \right] dP + C_p dT = 0$$

Y si ahora se tienen en cuenta las ecuaciones obtenidas a partir del potencial entalpía:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad y \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

Sustituyendo estos resultados en la ecuación anterior se obtiene:

$$dH = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT \right] + V dP$$

Y como para el proceso que se está analizando la entalpía permanece constante ($dH=0$), y además como que de las propiedades calóricas de los gases se cumplen las relaciones:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

Sustituyendo en la ecuación de la entalpía, se llega a:

$$T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) + V \right] dP + C_p dT = 0$$

Si toda esta ecuación se divide entre dP , se puede obtener una expresión para el coeficiente de Joule-Thompson:

$$T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) + V \right] + C_p \mu = 0$$

Despejando μ y teniendo en cuenta la relación:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Se obtiene finalmente la expresión para calcular el coeficiente de Joule – Thompson:

$$\mu \approx \frac{2a / RT}{C_v}$$

Si se considera un gas ideal $PV=RT$, y se deriva parcialmente a V con respecto a T a P constante:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

Si se sustituye este resultado en la expresión anterior, el coeficiente el coeficiente de Joule-Thompson es siempre nulo. Entonces, se puede concluir que para los gases ideales no hay cambio de temperatura en estos procesos.

Para un gas de Van der Waals, el análisis es más interesante. Si en la ecuación de estado:

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

se deriva V implícitamente con respecto a T se obtiene:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R(V-b)}{RT - \left[\frac{2a}{V^3}(V-b)^2\right]}$$

Si en esta ecuación se multiplica y divide por el factor $1/R$, y se desprecia b en comparación con V en el término cuadrático se llega a la ecuación:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{(V-b)}{T \left[1 - \frac{2a}{RTV}\right]}$$

Lo que puede escribirse, después de algunos arreglos como:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{(V-b)}{T} \frac{1}{1 - \frac{2a}{RTV}}$$

Donde el término:

$$1 / \left(1 - \frac{2a}{RTV}\right)$$

Puede desarrollarse en una serie de Taylor en función de RTV , lo que en la aproximación lineal conduce a:

$$\frac{1}{1 - \frac{2a}{RTV}} \approx 1 + \frac{2a}{RTV} + \dots$$

Sustituyendo este término en $(\partial V / \partial T)$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{(V-b)}{T} \frac{1}{1 - \frac{2a}{RTV}} \approx \frac{(V-b)}{T} \left[1 + \frac{2a}{RTV}\right] \approx \frac{1}{T} \left(V + \frac{2a}{RT} - b - \frac{2ab}{RTV}\right)$$

El último término de esta expresión $(2ab / RTV)$ tiende a cero,

se puede despreciar porque b tiende a cero comparado con V , por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V}{T} \left(1 + \frac{2a}{RTV} - \frac{b}{V}\right)$$

Lo que sustituido en el coeficiente de Joule-Thompson:

$$\mu = -\frac{T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]}{C_p}$$

Conduce a la ecuación:

$$\mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

Esta expresión indica que el coeficiente de Joule-Thompson del gas de Van der Waals depende de las correcciones realizadas al volumen y a la presión y de la temperatura, y entonces se pueden sacar las siguientes conclusiones para este gas:

1. Si las fuerzas de interacción entre las moléculas son suficientemente grandes, de manera que la corrección a la presión (a) es mayor que la corrección al volumen (b), entonces se puede despreciar este último valor, y el coeficiente se expresa como:

$$\mu = \frac{\frac{2a}{RT}}{C_p}$$

Y siempre será mayor que cero, por lo tanto la temperatura disminuye porque la presión disminuye, y en el proceso el sistema utiliza parte de su energía interna.

2. Si por el contrario, la corrección al volumen es mayor que la de la presión, lo que indica que en el sistema no predomina la interacción entre las partículas, se puede despreciar este término ($a=0$), y el coeficiente se expresa como:

$$\mu = \frac{-b}{C_p}$$

Que necesariamente será negativo, la presión en estos procesos siempre disminuye, y como la definición del coeficiente es variación de temperatura entre variación de presión, la temperatura en este caso aumenta. Esto indica que el proceso se realiza tomando energía del exterior, y por lo tanto, su energía interna aumenta.

3. Cuando el numerador del coeficiente de Joule – Thompson se anula, esto es, cuando se cumple la condición:

$$\frac{2a}{RT} - b = 0$$

El coeficiente de Joule – Thompson para el gas real de Van der Waals se anula, este gas se comporta como si fuera un gas ideal, y a la temperatura donde se produce este fenómeno se le denomina temperatura de inversión, porque a partir de ella el coeficiente de Joule – Thompson cambia de signo.

V.7 Expansión adiabática reversible

Las características propias de las expansiones adiabáticas reversibles, que significaría un aumento de volumen, con las correspondientes disminuciones de presión y cambios de temperatura muy lentos, no han permitido que hasta la actualidad se tengan resultados experimentales altamente confiables en estos procesos; sin embargo, desde finales de la primera mitad del siglo XX los científicos rusos Kapitsa y Landau, describieron los métodos teóricos para obtener bajas temperaturas en los gases, hasta llevarlos al estado de agregación líquido.

Para lograr este proceso se parte del primer principio de la termodinámica en forma general para los gases en procesos reversibles cuasiestacionarios:

$$\delta Q = dU + PdV$$

Si en el segundo miembro de esta ecuación se suma $d(PV)$ y se resta $(VdP + PdV)$, la ecuación evidentemente no se altera porque

se ha sumado y restado el mismo término $[d(PV) = VdP + PdV]$ se obtiene:

$$\delta Q = dU + PdV + d(PV) - VdP - PdV$$

Donde el termino $d(U+PV)$ es el potencial entalpía, entonces el primer principio puede escribirse, para procesos reversibles cuasiestacionarios como:

$$\delta Q = dH - VdP$$

Teniendo en cuenta que la entropía se puede describir como una función de la temperatura y la presión así $H=H(T,P)$, su diferencial total responde a la ecuación diferencial:

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

Lo que sustituido en la ecuación anterior y teniendo en cuenta que se trabaja con un proceso adiabático ($\delta Q = 0$), conduce a la igualdad:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP = 0$$

Si ahora se divide toda la expresión entre dP a entropía constante, porque el proceso es adiabático se obtiene:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{dT}{dP} \right)_S + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] = 0$$

De donde se puede despejar el término $\left(\frac{dT}{dP} \right)_S$, obteniéndose:

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_S = - \frac{\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right]}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad [V.1]$$

Aquí se impone hacer un comentario: teóricamente esta expresión puede considerarse como el coeficiente de Joule Thompson para el proceso analizado, porque se podría

considerar que macroscópicamente la relación $\left(\frac{dT}{dP}\right)_S$ puede considerarse, según su definición como μ , pero para calcularlo habría que determinar explícitamente la función entalpía, lo que no es muy fácil de lograr, entonces, se pueden hacer algunas transformaciones para expresar este coeficiente en función de parámetros más fáciles de medir, así:

$$TdS = dU + PdV$$

“Jugando” un poco con las ecuaciones, la ecuación fundamental de la termodinámica permite escribir:

Sumando al segundo miembro $d(PV)$ y restándole $VdP + PdV$, recordando que $dH = d(U + PV)$, y haciendo algunos arreglos se obtiene:

$$dH = TdS + VdP$$

Dividiendo esta ecuación entre ∂P , considerando T constante (las derivadas totales se convierten necesariamente en parciales):

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

O lo que es lo mismo:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Que es el término que aparece en el numerador de [V.1], pero todavía está complicada la ecuación porque se debe conocer la función entropía explícitamente, y la entalpía que sigue quedando en el denominador.

Si de nuevo se utiliza la ecuación:

$$dH = TdS + VdP$$

Pero ahora se divide toda la ecuación entre ∂T , manteniendo la

presión constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

El término que contiene a dP se anula porque se está considerando a P constante. Si se tiene en cuenta que en este caso se puede tomar la derivada parcial de la entropía como si fuera total porque no hay otras derivadas, se podría escribir:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \left(\frac{TdS}{dT}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = C_p \quad [V.2]$$

Por lo que ya se puede sustituir la derivada de la entropía que aparece en V.1 por la capacidad calorífica a presión constante. Ahora le toca el turno a la entropía en el denominador de V.1, lo que es más fácil porque de las relaciones de Maxwell estudiadas en el capítulo de potenciales se obtuvo la identidad:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [V.3]$$

Con lo que, si se realizan las sustituciones respectivas en [V.1], se obtiene definitivamente:

$$\mu = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_p}$$

Que es la forma experimental, al menos según la teoría, de encontrar el coeficiente de Joule – Thompson para un proceso adiabático reversible de un gas y , por lo tanto, la manera de hallar las variaciones de temperatura en dichos procesos.

El término de la derecha en la expresión del coeficiente de Joule- Thompson siempre es positivo, porque lo es C_p y también la derivada del volumen con respecto al tiempo, entonces la derivada de la temperatura con respecto al tiempo también debe ser positiva, pero si se analiza esta derivada desde un punto

macroscópico y se toma partiendo de la definición del coeficiente de Joule – Thompson:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)$$

Se puede concluir que, para que la derivada con respecto a la presión sea positiva, la variación de temperatura necesariamente debe ser negativa, porque siempre lo es la variación de presión en estos procesos:

$$\Delta P = P_F - P_O < 0 \Rightarrow T_F - T_O < 0$$

Lo que permite concluir que, en los procesos adiabáticos reversibles cuasiestacionarios, la temperatura del gas disminuye. Este resultado no se puede tomar como algo concluyente, porque, al menos hasta inicios del siglo XXI los aspectos técnicos para obtener bajas temperaturas por este método no están totalmente resueltos.

V.8 La radiación electromagnética

Las leyes de la termodinámica se cumplen, en los sistemas formados por sustancias y también en fenómenos que involucran los campos electromagnéticos y tanto en los sistemas clásicos como en los cuánticos. A continuación, se analiza el comportamiento termodinámico de la radiación en equilibrio. Cuando se tiene un campo electromagnético que no cambia con el tiempo, aunque pudiera cambiar con la posición, y además la temperatura en todos los puntos del espacio y de los cuerpos que están en dicho espacio es la misma (aunque en este caso la temperatura no se pueda medir con un termómetro, sino que se determina estadísticamente), se dice que el sistema es la “radiación en equilibrio”. Se puede suponer que la radiación en equilibrio es un campo clásico, que tiene frecuencias desde cero hasta infinito y que dichas frecuencias varían de forma continua.

V. 8.1 Ecuación de estado calórica

Sea u_f la energía por unidad de volumen de radiación en cierto espacio para una frecuencia f , ($u_f = dU / dV$), entonces, la energía por unidad de volumen para un rango entre f y $f+df$ sería $U_f df$ de manera que si interesa conocer la energía para todas las frecuencias entre cero e infinito, se puede plantear:

$$U = \int_0^{\infty} u_f df$$

En esta ecuación se requiere la dependencia funcional específica de U con la frecuencia para poder obtener la energía para la unidad de volumen. Conociendo U y considerando que el espacio donde existe el campo tiene las mismas características en todos los sentidos (espacio isótropo) la integral anterior tiene una solución sencilla:

$$U = \int_0^{\infty} u_f df = u_f V$$

Que se considera la ecuación de estado calórica para la radiación clásica en equilibrio termodinámico.

V. 8.2 Ley de Stefan–Boltzman para la radiación en equilibrio

Es conocido que la termodinámica no tiene entre sus objetivos de estudio la obtención de las ecuaciones de estado, sin embargo, en casos como el anterior, esto se logra partiendo de definiciones y recursos ya conocidos. Algo parecido sucede con la ecuación de estado térmica, la cual no es difícil de obtener, pero los cálculos son un tanto engorrosos por lo tanto en este contexto se tomará como un axioma:

$$\text{Ecuación de estado térmica de la radiación en equilibrio: } P = \frac{1}{3} U$$

A partir de esta ecuación y de la anterior, en 1870 el físico

esloveno Josef Stefan obtuvo experimentalmente la relación entre la energía de la radiación en equilibrio, la temperatura, y una constante que encontró Boltzman 14 años más tarde, en 1884, de la siguiente manera:

Se parte de la conocida identidad termodinámica:

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

Si en ella se sustituyen las ecuaciones obtenidas anteriormente:

$$P = \frac{1}{3}U \quad \text{y} \quad U = u_f V$$

y sus correspondientes derivadas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{1}{3} \frac{dU}{dT} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = U$$

se obtiene:

$$\frac{T}{3} \frac{dU}{dT} = U + \frac{U}{3} \quad ; \quad T \frac{dU}{dT} = 4U$$

Lo que de forma inmediata conduce a la ecuación:

$$\ln U = \ln(\text{cte} \cdot T^4)$$

A la constante se le designa con la letra σ y recibe el nombre de constante de Boltzman. La ecuación es conocida como la ley de Stefan-Boltzman de la radiación en equilibrio y se escribe así:

$$u_f = \sigma T^4$$

Si se tiene en cuenta la relación hallada anteriormente:

$$U = \int_0^\infty u_f df = u_f V$$

La ecuación calórica de estado para la radiación en equilibrio puede escribirse, utilizando la ley de Stefan-Boltzman como:

$$U = \sigma T^4 V$$

La constante de Boltzman es el puente entre la energía térmica y la energía mecánica ligando las unidades de energía (el joule) y el newton x metro (N·m) que representan la misma magnitud: energía.

Utilizando la ecuación calórica de estado de la radiación en equilibrio se puede calcular el valor de la variación de la entropía para este sistema, partiendo de la ecuación fundamental de la termodinámica para los procesos en equilibrio:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV)$$

Sustituyendo de la ecuación de estado térmica de la radiación en equilibrio:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + \frac{1}{3}UdV)$$

Cambiando la U utilizando la ecuación de estado calórica de la radiación en equilibrio se obtiene:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + \frac{\sigma T^4}{3}dV)$$

Pero el diferencial total de $U=U(T,V)$ permite escribir:

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

Y como las parciales se obtienen también de la ley de Stefan-Boltzman:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = 4\sigma T^3V \quad y \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \sigma T^4$$

$$Se \text{ obtiene: } dU = 4\sigma T^3VdT + 4\sigma T^4dV$$

Sustituyendo en la expresión de la entropía:

$$dS = 4\sigma T^2V dT + \frac{4\sigma T^3}{3}dV$$

Si en primera aproximación se considera el volumen constante en el primer término del segundo miembro y la temperatura

constante en el segundo término, se obtiene que la variación de entropía se puede escribir como:

$$S - S_0 = \frac{8\sigma T^3 V}{3}$$

Si se considera que la temperatura inicial se toma muy cercano al cero absoluto, entonces $S_0=0$, y la expresión de la entropía para este caso se puede determinar a partir de la ecuación:

$$S = \frac{8\sigma T^3 V}{3}$$

A partir de esta ecuación se puede obtener la ecuación de la adiabata para la radiación en equilibrio termodinámico (puesto que en los procesos adiabáticos $S=\text{cte.}$):

$$T^3 V = \text{cte}$$

Casi 40 años después de ser publicada la ley de Stefan Boltzman, La constante que acompaña dicha ley fue avalada

por la Mecánica Estadística y la Termodinámica. La constante de Boltzman traspasó los límites de su tiempo, tanto es así que, en octubre de 2011, la 24ª reunión de la Convención General de Pesas y Medidas planteó redefinir el kelvin a partir del mejor valor determinado de esta constante, todo lo cual ha sido avalado por José Juan Segovia Puras y Dolores del Campo en el artículo "La constante de Boltzman para la nueva definición del kelvin".

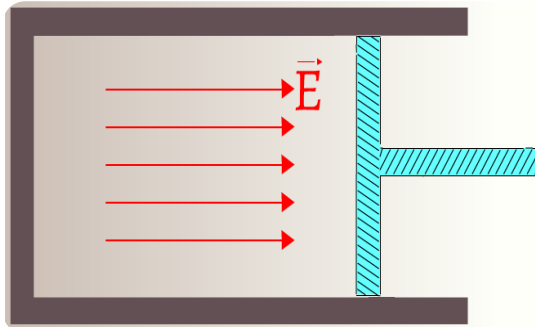


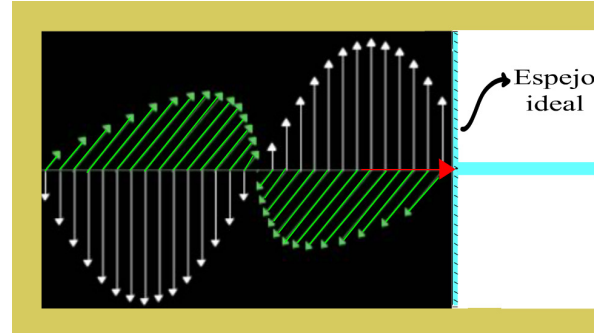
Figura V.3

V. 8.3 Ley de Wien

En 1893, Wilhelm Wien, físico alemán (1864-1928), descubrió la relación entre la radiación del campo electromagnético en su modelo clásico, con la temperatura del volumen en el que se detectaba la existencia de dicho campo. Este logro de Wien

(simplificado en este contexto para facilitar su comprensión) se puede obtener teóricamente de la siguiente forma: si se considera que en el espacio interior de un cilindro con un émbolo se ha establecido un campo electromagnético en equilibrio, un pistón en el extremo de dicho cilindro se encuentra bajo la acción de este campo. Se puede suponer que el cilindro está aislado adiabáticamente, y por lo tanto, para un movimiento cualquiera del émbolo, la temperatura del sistema variará, en correspondencia con el carácter adiabático del proceso, (Cuando $VT_3 = \text{Cte.}$, si el volumen cambia tiene que cambiar la temperatura), pero, para que esto ocurra, el campo electromagnético debe realizar un trabajo sobre dicho émbolo, lo que necesariamente requiere de una variación de la frecuencia y de la energía del campo. Estas variaciones se pueden determinar utilizando los recursos de la Termodinámica y del Electromagnetismo Clásico.

Para los cálculos que se van a realizar se supondrá que sobre un pistón cuya superficie es un espejo ideal inside una onda electromagnética plana. En la figura V.3 se ha esquematizado la situación. Se ha representado la onda plana con los vectores intensidad del campo de color blanco, oscilando perpendicularmente a la propagación de la onda que se ha representado con un vector en rojo. El rayo que incide sobre “el espejo ideal” (el émbolo), tiene una componente vertical del campo eléctrico que puede describirse como:



$$E_y = E_0 \cos(\omega t - kx)$$

El argumento de esta ecuación se puede transformar de la siguiente forma:

$$\omega t - kx = 2\pi \left(f t - \frac{x}{cT} \right) = 2\pi f(t - x/c)$$

de manera que la expresión para el oscilador eléctrico de la onda plana se puede escribir como:

$$E_y = E_0 \cos 2\pi f(t - x/c)$$

Y por consiguiente la onda reflejada, queda establecida cambiando el signo "menos" por el de "mas", así:

$$E_R = E_0 \cos 2\pi f'(t + x/c)$$

En correspondencia con las condiciones sobre la superficie del espejo (condiciones de contorno) para una onda monocromática plana, donde "toda" la onda se refleja, ambas ondas son iguales en el tiempo, y suponiendo que x es el punto donde se encuentra el espejo según el eje de las "X", se puede asumir que: $x=vt$ donde v es la velocidad que adquiere dicho espejo debido a la acción de la onda sobre él, de todo lo que se desprende que:

$$E_y = E_R; \quad E_o' = E_o$$

y

$$f(t + vt/c) = f'(t + vt/c)$$

De donde se obtiene a través de un simple despeje:

$$f' = \frac{(1 - v/c)}{(1 + v/c)} f$$

Si se desarrolla el término $1/(1 + v/c)$ en series de Taylor en función de v/c , tomando solamente las potencias de primer

orden (v^2/c^2) y se sustituye en la expresión anterior:

$$f' = f(1 - 2v/c)$$

Recuérdese que en esta ecuación v es la velocidad del espejo a lo largo del eje X del pistón, y por lo tanto, la de su émbolo. Si en general el rayo incide con un ángulo que no sea perpendicular al espejo, se obtiene que la velocidad de este no sería v, sino una componente, y por lo tanto la expresión anterior se generaliza así:

$$f' = [1 - (\frac{2v}{c}) \cos \alpha] f$$

Apartir de esta ecuación, utilizando recursos matemáticos no tan sencillos, Wien dedujo matemáticamente, con un tratamiento termodinámico de la radiación, que la energía de ésta depende de su frecuencia multiplicada por una función que depende de dicha frecuencia y de la temperatura, lo que se expresa como:

$$U_f = f^3 F\left(\frac{f}{T}\right)$$

A esta expresión se le denomina ley de Wien de la radiación. Wien precisó que la función $F(f/T)$ no puede ser obtenida por métodos termodinámicos, sino a través de desarrollos aportados por la física o la química estadística, y en algunos casos ideales, partiendo de la experimentación.

La ley de Wien de la radiación explica los picos espectrales en la densidad de la radiación electromagnética clásica. debido a las variaciones de temperatura.

V.9 Termodinámica del plasma

Cuando se tiene un gas altamente ionizado, cuyos componentes están cargados eléctricamente, y cuando dos cargas se recomponen anulándose, aparecen dos nuevas partículas que también estarán electrizadas por los efectos de la ionización, manteniéndose inalterable la igualdad entre el número de cargas positivas y negativas, a dicho gas se le denomina “plasma”. El plasma se diferencia marcadamente de un gas ordinario.

Se ha detectado plasma de forma natural alrededor del sol, en la ionosfera de la Tierra, en las descargas eléctricas y también se puede lograr un estado “plasmático” en tubos para provocar luminosidad (tubos de luz fría).

El término “plasma” fue introducido en 1928 para señalar un sistema de partículas que en su mayoría están cargadas eléctricamente, pero que en conjunto tienen una carga total nula, lo que significa que en promedio el número de cargas positivas en determinado volumen es igual a la cantidad de cargas negativas que existen en dicho volumen.

El hecho de que las partículas de este sistema, el “plasma”, estén electrizadas, posibilitan la ocurrencia de un sin número de fenómenos relacionados con las interacciones de estas partículas y los posibles campos eléctricos, magnético y electromagnéticos existentes en la región del espacio en que “exista” el plasma.

Si bien los efectos de los campos eléctricos entre las partículas cargadas responden al cumplimiento de la ley de Coulomb, la interacción del campo magnético con el plasma no se hace tan evidente en la vida cotidiana, pero es tan importante e impresionante que, gracias a este fenómeno, es que se posibilita la vida en nuestro planeta.

V. 9.1 La Magnetohidrodinámica

Cuando en un plasma domina el comportamiento colectivo, de modo que no pueden despreciarse las colisiones, entonces se trata al plasma como a un fluido conductor, y se cumplen en primera aproximación las leyes de la mecánica y las de la electrodinámica clásica, dando como resultado una parte de la física llamada “*magnetohidrodinámica*”.

Las leyes de la magnetohidrodinámica establecen que cuando pueden despreciarse las colisiones, entonces se utilizan las leyes de la estadística clásica, las funciones de distribuciones de Maxwell y el modelo del gas ideal, que en primera aproximación, brinda información bastante acertada de los fenómenos que ocurren cuando existen campos eléctricos, magnéticos o electromagnéticos, considerados como clásicos, interactuando con el plasma.

En su esencia, el plasma es un conductor “ideal” de corriente eléctrica. Esto se puede asegurar porque mientras que en las partículas de un gas ordinario el potencial de interacción cae rápidamente con la distancia ($U=U(1/r^2)$), como es el caso del gas según el modelo de Van der Waals, cuyo potencial de interacción binaria es del orden de $1/r^6$, el potencial de las partículas del

plasma, considerando las interacciones en la aproximación coulombiana es del orden de $1/r$, lo que permite asegurar que las interacciones eléctricas se producen a mucha mayor distancia que en los gases ordinarios, posibilitando que los campos provoquen movimientos acelerados en las partículas que componen al plasma.

La mayoría de las explicaciones y leyes que se cumplen cuando se producen interacciones entre las “partículas cargadas” del plasma y los campos, se deben al estudio de las descargas en los gases cuando se ionizan, al estilo de las descargas ocurridas en las tormentas eléctricas, las que se producen en los tubos conteniendo plasma, o las que de forma natural se detectan entre el plasma que llega del Sol (llamado viento solar) y el campo magnético de nuestro planeta.

En lo que sigue, interesa considerar al plasma “en equilibrio”, que en este contexto se interpretará como que existe una temperatura para el sistema, además de que se mantienen las mismas cantidades de cargas positivas que negativas en el medio, de modo que cada vez que dos partículas cargadas de signos contrarios se recombinan para anular la carga neta entre ellas dos, aparecerán dos nuevas cargas de signos contrarios producto de la ionización, manteniéndose inalterable la relación:

$$nq^- = nq^+$$

Esta relación también se ha observado cuando el plasma se encuentra a bajas presiones, porque en estas condiciones la energía media de interacción entre dos partículas es pequeña, (del orden de $1/r$, siendo r la distancia media entre dichas partículas), en comparación con la energía térmica del sistema kT , o en forma matemática, se cumple que kT es de mayor orden que $1/r$.

En este orden de cosas, para lograr un plasma, se necesitará mantener un gas altamente ionizado a una temperatura tal que la energía media del movimiento térmico de las partículas que

lo compone sea mayor o igual que su potencial de ionización, siendo éste la magnitud que caracteriza al campo eléctrico y que permite a las partículas acelerarse de manera que la molécula pierda electrones. En conclusión, el potencial de ionización lo brinda el campo que sea capaz de arrancar partículas a las moléculas; lo que permite asegurar que para garantizar la existencia de un plasma se requiere que el sistema cumpla con la condición:

$$KT \geq U_i$$

Siendo KT la energía térmica del sistema y U_i el potencial ionizador. Esto debe cumplirse, porque si el potencial ionizador, que es la manifestación de la energía de la interacción entre los campos y el plasma, fuera más grande que la energía asociada al movimiento térmico típico de los gases ordinarios, en el sistema prevalecería la aparición continua de cargas debido a la ionización y por consiguiente el movimiento térmico podría despreciarse, lo que no es posible que ocurra, porque la característica fundamental de un “gas” de cualquier tipo es la existencia de choques aleatorios entre los elementos del gas y las paredes del recipiente que lo contiene.

La obtención de un plasma a partir del hidrógeno es un buen ejemplo de lo anterior. El potencial necesario para ionizar este elemento es $U_i=13,54$ eV, siendo $\text{eV}=1,6 \times 10^{-12}$ ergios; y de esta forma, el plasma que se forma a partir del hidrógeno debe tener una temperatura de:

$$T \geq \frac{U_i}{K} = \frac{13,54 \times 1,6 \times 10^{-12}}{1,38 \times 10^{-12}} = 160000K$$

A esta temperatura el plasma no puede ser considerado como un sistema compuesto solamente por partículas cargadas eléctricamente, los efectos del movimiento térmico no pueden ser despreciados, necesariamente se tienen que considerar. Solamente cuando las temperaturas son mas pequeñas que 1000 K no se tienen en cuenta los efectos del movimiento

térmico en los cambios de estado del plasma. porque la emisión térmica, como efecto del movimiento de las partículas es muy pequeña en comparación con las características energéticas de las interacciones debidas a los intercambios de las partículas electrizadas con los campos.

El plasma de hidrógeno, entonces, no puede ser considerado como una “masa” donde imperan las interacciones electrodinámicas, porque el movimiento debido a las acciones del campo son del mismo orden de las producidas por la temperatura. Se puede, no obstante lo anterior, encontrar la temperatura a la cual la densidad de energía de radiación (σT^4) se iguala a la densidad de energía del movimiento térmico de las partículas $(3/2)nKT$ donde n es el número de partículas por unidad de volumen, entonces se obtiene la igualdad:

$$\sigma T^4 = \frac{3}{2}nKT$$

De donde la temperatura se puede calcular a partir de un simple despeje:

$$T = \sqrt[3]{\frac{3nK}{2\sigma}}$$

Para presiones del orden de los 0.01 mm de Hg la densidad de partículas del plasma (n) es del orden de 10^{15} cm^{-3} y la temperatura requerida es del orden de los $4 \times 10^4 \text{ K}$. La temperatura de ionización completa es mayor que 105 K, y por lo tanto la energía de radiación es la predominante, lo que permite asegurar que “el plasma no puede aislarse adiabáticamente cuando está por encima de los 105 K”, es el caso de las reacciones termonucleares.

V. 9.2 El plasma del viento solar y el campo magnético de la Tierra

Los fenómenos que ocurren cuando interactúa un campo magnético con un plasma están estrechamente relacionados con la ley de Faraday-Lenz del electromagnetismo clásico. Esta ley,

en su forma más simple, plantea que: “cuando existe una variación de flujo del campo magnético a través de la superficie delimitada por una espira conductora, aparece un voltaje inducido a lo largo de dicha espira, y bajo los efectos de este voltaje inducido aparece una corriente, cuyo sentido es tal que el flujo que ella produce se opone al cambio del flujo externo que la induce”.

En términos matemáticos la Ley de la inducción electromagnética de Faraday es mucho más sencilla de expresar:

$$\mathcal{E}_{ind} = - \frac{d\phi_B}{dt}$$

Donde el flujo del campo magnético se calcula como:

$$\phi_B = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

Y el signo menos es la manifestación del cumplimiento de la primera ley de la Termodinámica, (conservación de la energía) introducido por Lenz.

Desde el punto de vista microscópico, lo que en matemáticas se interpreta como dependencias infinitesimales de las magnitudes, la ley de Faraday Lenz, luego de algunos pasos algebraicos, se expresa como:

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Lo que se interpreta como “la aparición, en un punto del espacio, de un campo eléctrico rotacional, cuando se produce la variación del campo magnético en el entorno de dicho punto”. Esta forma de expresar la ley de Faraday-Lenz, junto con la ley de Ampere generalizada por Maxwell, lleva a la explicación de la aparición de la propagación de las oscilaciones de los campos eléctricos y magnéticos, o lo que es lo mismo a la aparición de “la onda electromagnética”.

Cuando se comprende la causa de la corriente inducida, dicha comprensión está inherentemente relacionada con la primera

ley de la Termodinámica:

“La energía ni se crea ni se destruye, a lo más se transforma de un tipo en otro”

Inevitablemente este enunciado conduce a la conclusión de que la energía asociada con la corriente eléctrica inducida, tiene que ser suministrada por un agente externo, que le entrega energía al sistema para transformarla en energía eléctrica; y además, con la segunda ley de la termodinámica:

“No es posible transformar toda la energía que entrega un agente externo, en otro tipo de energía, siempre habrá un remanente de la energía entregada que no es posible utilizar”

Estas dos leyes condicionan los resultados explicados por la ley de Faraday-Lenz, porque al analizarla es preciso tener en cuenta que se debe entregar energía al sistema “espira-campo magnético” para transformarla en eléctrica (primera ley), pero además, no es posible transformar toda la energía que se le entrega a dicho sistema en energía eléctrica (segunda ley).

Las interacciones entre un plasma considerado como un conductor perfecto y los campos magnéticos, cumplen inexorablemente las tres leyes mencionadas anteriormente: la ley de Faraday-Lenz, la primera ley de la Termodinámica y la segunda ley de la Termodinámica, cuyo cumplimiento conduce a la aparición de nuevas leyes, conocidas como leyes de la Magnetohidrodinámica.

La Magnetohidrodinámica estudia el comportamiento de un sistema combinado de campos electromagnéticos y un fluido, en el caso que nos ocupa un plasma. La conducción de la corriente eléctrica tiene lugar cuando existen electrones libres o casi libres que puedan moverse bajo la acción de los campos existentes. Las corrientes eléctricas en los conductores sólidos en general no involucran desplazamiento neto de sustancia, porque los efectos

dinámicos que producen los campos sobre estos materiales tienen movimientos relativos casi oscilantes, lo que se puede ejemplificar con las corrientes de conducción y el efecto Hall. Pero en el caso de los campos que actúan sobre un plasma aparecen movimientos de electrones y de átomos ionizados que sí producen desplazamientos de masa de esta "sustancia".

En los fenómenos de conducción en los sólidos, la relación diferencial entre la densidad de corriente y el campo eléctrico ($\vec{J} = \sigma \vec{E}$) permite explicar, de acuerdo con un modelo sencillo (modelo de Drude), que los electrones son acelerados por los campos aplicados, pero, al ser alterada su dirección de movimiento por las colisiones, su movimiento en la dirección del campo se frena por una fuerza de fricción equivalente. No se produce desplazamiento de sustancia. Pero cuando los campos eléctricos interactúan con los plasmas tienen una frecuencia mayor que la de colisión de las partículas, los iones positivos y los electrones son acelerados por el campo eléctrico en sentidos contrarios y tienden a separarse propiciando una oscilación en las densidades de cargas. Estas oscilaciones al propagarse por el plasma son las conocidas "ondas magnetohidrodinámicas".

Ahora se puede analizar el comportamiento de un plasma en campos electromagnéticos. Para simplificar, se puede suponer que el plasma no es permeable (se puede despreciar la cantidad de flujo del campo magnético que lo atraviesa). El plasma puede ser descrito por su densidad de masa $\rho(x,t)$, suponiendo que solamente varía en una dirección, la del eje X y en el tiempo, una velocidad $v(x,t)$, una presión $P(x,t)$ y una conductividad σ constante en el espacio y el tiempo. Entonces, la ecuación de continuidad para este medio queda garantizada con la ecuación:

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla \cdot (\rho v) = 0$$

O con palabras, si la densidad de masa cambia es porque en un volumen infinitesimal cualquiera la masa aumenta o disminuye (interpretación de la divergencia).

Y por la segunda ley de Newton en forma general:

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\nabla P + (\vec{J} \times \vec{B}) + \vec{F}_v + \rho \vec{g}$$

En esta ecuación el término izquierdo es la Fuerza, lo que en mecánica clásica sería $F = m(dv/dt)$, el gradiente de la presión sería la variación de la presión especialmente, el producto vectorial está relacionado con la dirección de propagación del plasma, F_v es la fuerza debida a la viscosidad y el último término la fuerza del campo gravitatorio.

Si en el sistema que estamos analizando (el plasma), las corrientes que se producen son estacionarias, se pueden despreciar las corrientes de desplazamiento y las ecuaciones de los campos que en la región donde dicho plasma se ha confinado se resumen a:

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad \text{Ley de Faraday}$$

$$\nabla \times \vec{B} - \mu_0 \vec{J} = 0 \quad \text{Ley de Ampere}$$

$$\vec{J} = \sigma (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \text{Ley de Ohm}$$

En general, el comportamiento del plasma está gobernado por los valores de la conductividad, y para el análisis que se está realizando se considera que la conductividad es infinita, por lo tanto, la última de las ecuaciones conduce a la importante expresión:

$$\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} = 0$$

Si se desacoplan las ecuaciones anteriores utilizando la identidad vectorial $\nabla \times \vec{A} = \nabla \cdot \vec{A} + \nabla^2 \vec{A}$ aplicadas al campo magnético, se obtiene la ecuación:

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \nabla \times (\vec{v} \times \vec{B}) + \frac{1}{\mu_0 \sigma} \nabla^2 \vec{B}$$

Cuando el plasma está en reposo ($\vec{v} = 0$) esta ecuación puede escribirse como:

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \sigma} \nabla^2 \vec{B}$$

Pero cuando la conductividad se hace muy grande y el plasma de mueve a determinada velocidad, la ecuación anterior queda

como:

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \nabla \times (\vec{v} \times \vec{B})$$

En este caso, como la derivada del campo magnético está relacionada con su flujo a través de cualquier superficie seleccionada en el plasma, este campo permanecerá constante al atravesar dicha superficie. Interpretando al campo como "líneas de fuerzas magnéticas" se puede decir que dichas líneas se mueven a la misma velocidad que el plasma, lo que equivale a decir que en este caso "las líneas del campo magnético" se quedan "congeladas" con el plasma.

Todo esto puede explicarse teniendo en cuenta el inexorable cumplimiento de la ley de conservación de la energía y la aparición de corrientes inducidas en correspondencia con la ley de Faraday. Para comprender este solapamiento del cumplimiento de estas leyes se puede comenzar con el análisis de la Ley de Faraday en algún caso sencillo.

Cuando se tiene una espira conductora en un campo magnético, uno de cuyos lados es móvil y se mueve, por ejemplo, hacia la derecha (figura V.4), entonces aparece una corriente inducida en la espira, producto del cambio de flujo a través del área que ella delimita, como predice la ley de Faraday. Esta corriente, por supuesto se explica por la diferencia de potencial o fem inducida en la espira conductora, dividida entre la resistencia R de la espira ($I = \varepsilon_{ind} / R$) en correspondencia con la definición de resistencia ($V = IR$).

Pero, si la espira fuera de un material que tenga conductividad

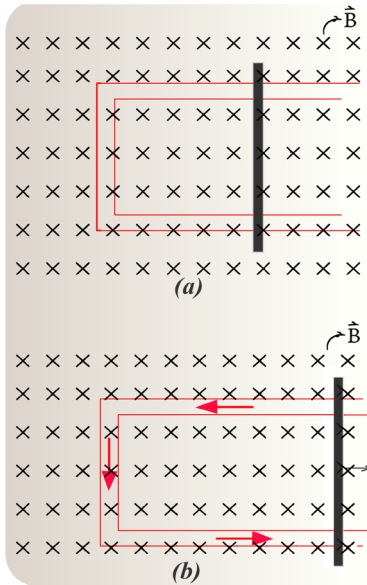


Figura V.4

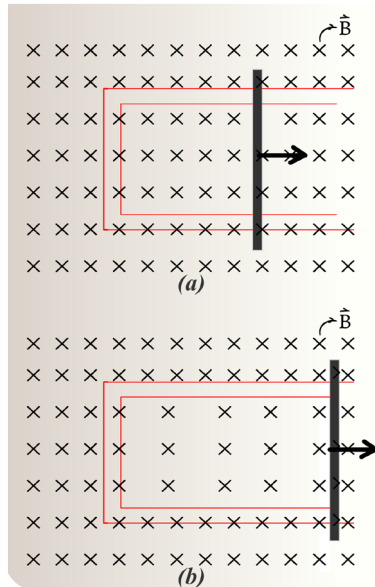
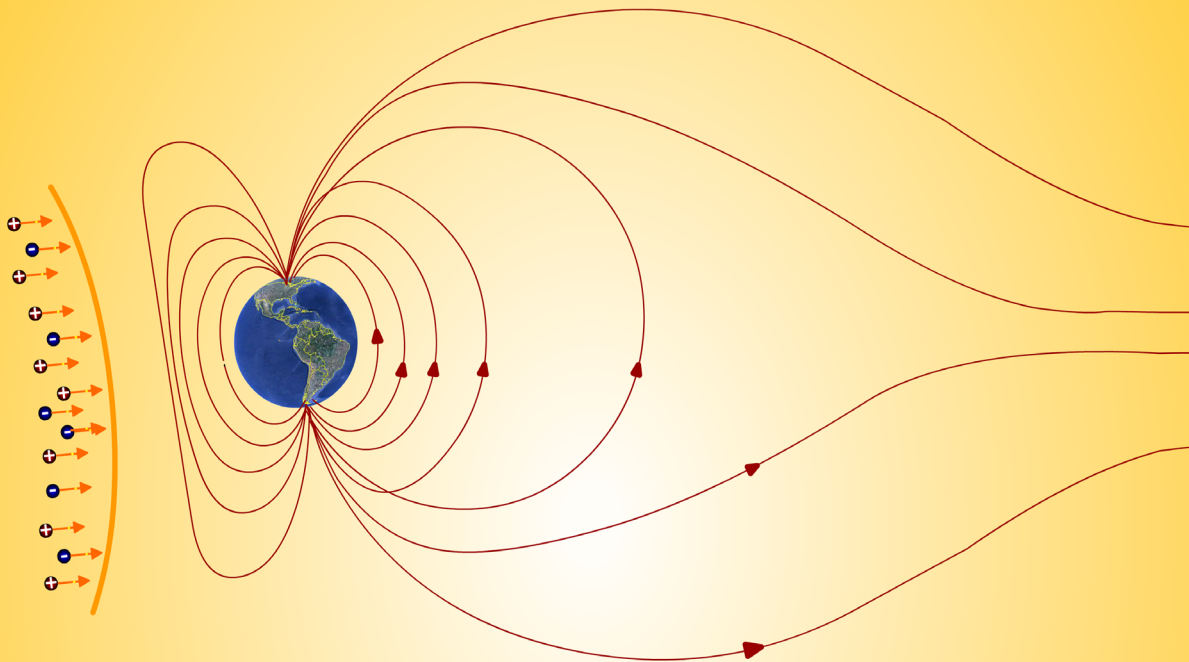


Figura V.5

infinita, o lo que es lo mismo con resistencia cero, el número de líneas no puede aumentar en este movimiento, porque para cualquier fem que se induzca, como la resistencia es cero, la corriente sería infinita, lo que contradice la ley de conservación de la energía; entonces, en el cambio de área de la superficie delimitada por la espira, el flujo no puede variar y por lo tanto el número de líneas de fuerzas del campo magnético que atraviesan la superficie de la espira tiene que mantenerse constante, lo

Esquema simplificado de la magnetosfera terrestre



El campo magnético de la Tierra no permite que la mayoría de las partículas provenientes del Sol lleguen a su superficie, las de mayor energía se mueven alrededor de las líneas de inducción penetrando hasta los polos, produciendo las auroras boreales y australes

Figura V.6

que equivale a decir que “el campo se congela” dentro del área delimitada por la espira. Esta situación se esquematiza en las dos imágenes de la figura V.5.

Este fenómeno ocurre constantemente entre el plasma que llega del Sol (viento solar) y el campo magnético de nuestro planeta. El espectro del campo magnético de la Tierra cercano a su superficie se puede simular como el de un gran imán en el centro del planeta. Para zonas más alejadas de la superficie, el espectro cambia, como puede verse en la figura V.6, debido a que el plasma, por tener una elevadísima conductividad, no puede atravesar al campo magnético en esta zona, en virtud del congelamiento del campo (ley del campo congelado), y como no puede atravesarlo empuja esas líneas de fuerzas hacia adentro de la magnetosfera. La mayoría de las partículas del plasma solar se quedan delante del campo magnético terrestre, otras, con determinadas características, precisan alrededor del campo magnético, acelerándose hacia los polos de la Tierra, la velocidad de las partículas al llegar a los polos es tan grande que la mayoría se transforman en efectos luminiscentes, que es lo que se conoce como auroras boreales cuando se producen en el norte geográfico, o australes cuando se producen en el sur. El esquema de la figura V.6 muestra las características de las líneas de fuerza del campo magnético de la Tierra. la mayoría se transforman en efectos luminiscentes, que es lo que se conoce como auroras boreales, cuando se producen en el norte geográfico, o australes cuando se producen en el sur.

1. Las notas de preparación de clases del autor (1985-1998 UH. 2010-2022 UNIMETA).
2. Recomendaciones de estudiantes y profesores de UNIMETA (2017-2022, después de trabajar con versiones preliminares del texto).
3. I.P.Bazarov. Thermodynamics. Ediciones Mir . Moscú 1999.
4. Francis W. Sears; Herhard L. Salinger. Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística. Editorial Reverté S.A. Barcelona. España. 1978.
5. Hugh D. Young, Roger A. Freedman. Física universitaria. Pearson. SBN VERSIÓN IMPRESA: 978-607-442-288-7.
6. Andrea Anton Daz; Mara Angeles Rodriguez Bellido. por: Las ecuaciones de Pfaff. FACULTAD DE MATEMATICAS. Departamento de Ecuaciones Diferenciales y Analisis Numerico. TRABAJO FIN DE GRADO.
7. Jorge A. Rodriguez. Profesor Titular Ordinario de Termodinámica. Universidad Tecnológica Nacional.
8. 1. Equivocaciones y errores en la termodinámica. Bazárov I.P. URSS. 136 pp. (Spanish). ISBN 5-484-00318-0.
9. 2. Thermodynamics. I.P. Bazarov. Macmillan Company. New York 1985.
10. 3. Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical. Francis W. Sears and Gerhard L. Salinger. ISSN 0002-9505.
11. 4. Heat and Thermodynamics. Mark W. Zemansky & Richard H. Dittman. ISBN 0-07-017959-2.
12. 5. Clasical Electrodynamic. J. D. Jackson. Third Edition 1975. Editorial Reverté.
13. 8. Francis W. Sears; Herhard L. Salinger. Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística. Editorial Reverté S.A. Barcelona. España. 1978..
14. 5. Clasical Electrodynamic. J. D. Jackson. Third Edition 1975. Editorial Reverté.



UNIMETA

Fundada en 1985



Fidel Bautista Rodríguez Puertas

Trinidad, Cuba 1944. Doctor en Ciencias Físicas. Durante más de 30 años dedicado a la enseñanza de la física en diferentes universidades de Cuba.

Profesor investigador de la Corporación Universitaria del Meta desde 2013, donde ha participado activamente en la aplicación de las nuevas tecnologías de la información y las comunicaciones para facilitar los procesos de enseñanza aprendizaje de la física a los estudiantes y profesores de esta Institución Educativa.

ISBN: 978-628-7636-14-9

