

TERMODINÁMICA BÁSICA

V. J. Passamai

Abril de 2009

Preface

Este libro fue originariamente elaborado en 1992 y, como se encuentra agotado, fue reimpreso en 2009.

En esta edición es necesario que el lector complete algunas figuras realizando los trazos que faltan a lápiz. Debido al uso de un editor de texto en idioma Inglés, el prefacio se denomina “preface” y los capítulos “chapters”. Dado que fuera requerido por los actuales alumnos de la materia Termodinámica II (como elemento de consulta para Termodinámica I), he realizado una rápida elaboración para ponerlo a su disposición, sacrificando los detalles mencionados.

Sin embargo, fue redactado con cuidado en cuanto a los aspectos científicos, avalados por la bibliografía que le dió origen.

Chapter 1

SISTEMAS TERMODINAMICOS

1.1 Introducción general

En los cursos de Mecánica o Electromagnetismo se estudiaron *sistemas físicos* muy sencillos: partículas o puntos materiales, cuerpos rígidos, cargas puntuales o distribuidas, cables con corrientes, etc. El mundo que percibimos a través de nuestros sentidos se compone de objetos *macroscópicos*, es decir, grandes, comparados con las dimensiones atómicas y, por tanto, compuestos de muchos átomos o moléculas. Este mundo es extraordinariamente variado y complejo y en él se incluyen *gases, líquidos, sólidos y organismos biológicos* de las más diversas formas y composiciones. Estos sistemas son más complicados que los anteriores.

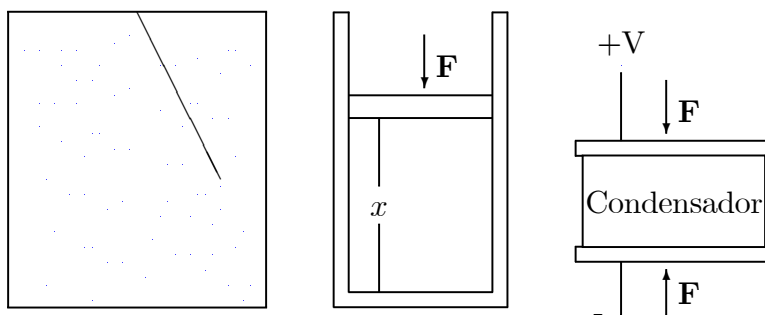


Figura 1.1: Ejemplos de sistemas complicados

La Figura 1.1 muestra tres ejemplos: un péndulo oscilando dentro de una caja que contiene gas, un cilindro con pistón que encierra aire, un condensador con dieléctrico sometido a una diferencia de potencial V y a la acción de una fuerza que tiende a acercar las placas.

Considerando el péndulo encerrado en la caja, cabe preguntarse si bastará aplicar las leyes de la Mecánica para determinar la evolución del movimiento. Si el gas no estuviera presente, el péndulo continuaría oscilando indefinidamente sin cambio en la amplitud, como lo predicen las leyes de Newton (despreciamos la influencia del rozamiento que pueda existir en el punto de suspensión). Pero en presencia del gas, aún cuando fuera *ideal*, el péndulo oscilará en forma amortiguada hasta detenerse. Se observa que el gas sufre una *transformación*: si se coloca un *termómetro* en el recinto se detectará un ascenso de su *temperatura*. Como vemos, la situación es más complicada y se hace necesario introducir variables que no son mecánicas, como la temperatura, para describir completamente el comportamiento del sistema.

La rama de la Física conocida como *Termodinámica* es la que se ocupa de estudiar las *transformaciones* que se dan en la materia en general cuando ocurren *cambios de temperatura*.

Al observar el fenómeno recién descrito cabe preguntarse si de alguna manera fallan los principios de la Mecánica. La respuesta es negativa. Si se tiene en cuenta que el gas está formado por *moléculas*, podemos analizar el problema como el pasaje de energía del péndulo a las moléculas. Las moléculas del gas chocan constantemente contra las paredes del recinto y la masa del péndulo (incluso contra el hilo que lo sostiene). En cada uno de estos choques se transfiere energía desde la masa a las moléculas o viceversa. Un análisis detallado nos mostraría que la masa del péndulo sufre más colisiones por unidad de tiempo con las moléculas situadas en el lado hacia el que se mueve que con las moléculas situadas en el otro lado. Como resultado, son más frecuentes los choques en los que el péndulo pierde energía cediéndola a una molécula que aquellos en los que adquiriría energía a partir de una molécula.

La dificultad práctica para encarar el estudio de un sistema como éste mediante la aplicación de las leyes de la Mecánica a las moléculas, es decir teniendo en cuenta la estructura *microscópica* del gas, radica en que el conocimiento de la posición y velocidad de todas las partículas que lo componen, sujetas a las restricciones de las leyes de Newton es prácticamente irrealizable. Para tener una idea, si se estuviera considerando un *mol* de moléculas de un gas (cuyo número N es de $6 \cdot 10^{23}$), solamente tener que in-

roducir *una coordenada* por vez en una computadora a la velocidad de $1 \mu s$ por cada molécula nos llevaría $6 \cdot 10^{17} s \approx 2 \cdot 10^{10}$ años, equivalente a la vida del universo. Pero, dado que N es tan grande, los *métodos estadísticos* son muy apropiados. Entonces, en lugar de la descripción totalmente microscópica, se opta por el desarrollo de la *Mecánica Estadística*, como parte integral de la *Física Teórica*. Como ese tratamiento no es el objeto de este curso, se puede realizar un enfoque *macroscópico*, describiéndose al sistema a través de unas cuantas variables, en lugar de las $6N$ anteriores. Este es el camino de la *Termodinámica* observables directamente a través de los sentidos, como por ejemplo la fuerza F y la distancia x del émbolo a la base del cilindro en el caso del gas encerrado en el recipiente de la Figura 1.1, o, en otros casos, la *presión*, la *temperatura*, el *volumen*, la *energía interna*, etc.

La termodinámica es una *teoría fenomenológica* de la materia y sus *leyes* son, por lo tanto, generales e independientes de cualquier hipótesis que se haga de la estructura microscópica. De hecho la mayor parte de la termodinámica se desarrolló antes de que el modelo molecular de la materia fuese por completo aceptado.

El número mínimo de *variables macroscópicas* necesarias para describir un sistema es siempre pequeño. Si el sistema es *homogéneo*, bastan dos variables entre las mencionadas anteriormente.

La Termodinámica puede ser caracterizada también porque los sistemas objeto de su estudio no serán tratados en *cualquier situación posible* sino únicamente en aquellas conocidas como de *equilibrio*, en las que la temperatura es una variable importante.

Muchas de las palabras que usaremos en esta introducción -equilibrio, sistema, temperatura- serán definidas rigurosamente más tarde, pero por el momento basta el significado común que tenemos de las mismas.

Hay dos leyes básicas en la Termodinámica y cada una puede ser enunciada de tal forma como para *negar* la posibilidad de ocurrencia de cierta clase de procesos.

La primera ley -de conservación de la energía- niega la posibilidad de existencia de algún proceso por el cual una *máquina aislada* realice trabajo indefinidamente; es decir que niega la posibilidad de que exista un "*móvil perpetuo de primera especie*" ("*perpetuum mobile*" = motor eterno) que crease trabajo de la nada.

La segunda ley no se puede establecer de una manera tan precisa como la primera sin realizar una discusión preliminar más o menos extensa, pero recordando que nuestras definiciones no están aún dadas, podemos adelantar

que esta ley niega la posibilidad de construir algún motor que produzca movimiento mecánico a cuenta solamente del *enfriamiento del medio*. Este motor irrealizable se llama “*móvil perpetuo de segunda especie*”. Dicho de otra forma, no puede existir una transformación cuyo único resultado sea *transformar en trabajo el calor extraído de una sola fuente térmica*.

Obviamente que ninguna de estas formas de decir las dos leyes es muy útil, por lo que volveremos sobre ellas luego de establecer definiciones rigurosas de los conceptos que son necesarios.

Una clase de problemas que serán tratados en Termodinámica consistirá en la determinación de un conjunto de propiedades de un sistema a partir de otro conjunto de propiedades, deducidas de la imposibilidad de los procesos de movimiento perpetuo antes mencionados. Tales problemas rara vez se tratan mediante el método directo -pero pesado- de la construcción mental de máquinas hipotéticas de movimiento perpetuo; en su lugar se deducen *procedimientos matemáticos* que luego son usados para resolver distintos problemas. Estos *procedimientos indirectos* son bastante eficientes, pero no hay que olvidar que su base está en las dos leyes.

Como la Termodinámica que veremos se basa en afirmaciones acerca de las *transformaciones* antes que en las *propiedades de la materia*, es obvio que *no hay teoría de la materia* contenida en ella. Ninguna afirmación sobre la estructura de la materia puede provenir de la Termodinámica. Es más, como las variables con las que se trabaja son siempre macroscópicas, no existe posibilidad de obtener información acerca de la estructura o las transformaciones microscópicas de los sistemas. Esto justamente le da a la Termodinámica una generalidad tal que, por su prescindencia de cualquier teoría de la materia puede aplicarse con confianza a sistemas que son mucho más complicados de tratar mediante cualquier otra teoría detallada.

1.2 Conceptos básicos

Históricamente, la Termodinámica se desarrolló a partir de consideraciones que involucraban palabras tales como *calor* y *temperatura* (que usualmente se confundían), tomadas del lenguaje cotidiano. Estos conceptos son abstracciones de los conceptos comunes y es necesario precisar sus significados, que pueden apartarse del uso común, para desarrollar la Termodinámica.

1.2.1 Sistema

Sistema es la parte del *universo observable* o *mundo físico* que se somete a estudio. Son entidades macroscópicas con extensiones en el *espacio* y en el *tiempo* que están accesibles a los procesos normales de medición. Ejemplos típicos son un volumen de *gas*, un *condensador*, un *líquido y su vapor*, una *disolución*, un *sólido cristalino*. También es un sistema, objeto de estudio de la Termodinámica, un *campo electromagnético*.

1.2.2 Medio ambiente

Todo lo que está en el universo observable a excepción del sistema se denomina *medio ambiente*.

1.2.3 Superficie límite

Lo que separa el sistema del medio ambiente se denomina *superficie límite*, *envoltura* o *límite del sistema*. De manera abstracta, diremos que los límites de un sistema son *superficies matemáticas* a las que dotamos de *propiedades idealizadas*, tales como *rigidez* e *impermeabilidad*. Los límites reales tienen propiedades *aproximadas* a las de los límites ideales termodinámicos.

Los sistemas en relación con el medio se clasifican en: a) *abiertos*, cuando tienen límites permeables al intercambio de *materia* con su medio ambiente; b) *cerrados*, cuando el intercambio puede ser sólo de energía, y c) *aislados*, cuando entre el sistema y el medio externo no existe interacción alguna.

1.2.4 Variables termodinámicas

Las *variables termodinámicas*, también denominadas "*coordenadas*", son las magnitudes *macroscópicas* necesarias para la *descripción* del sistema.

Muchas de ellas se tomaron de otras ramas de la Física, tales como la *presión* de la mecánica o las *intensidades eléctrica y magnética* del electromagnetismo. En consecuencia, no se puede dar una definición detallada y excluyente de variable termodinámica, debiéndonos conformar unos cuantos ejemplos. Para un sistema termodinámico consistente en un *gas*, un *líquido* o una mezcla de diferentes gases y líquidos, las variables termodinámicas son las *masas* de las distintas sustancias presentes, la *presión*, el *volumen* y la *temperatura*. En un sistema en el cual se consideran *superficies líquidas* o

películas, las variables correspondientes serían la *tensión superficial*, el *área* y la *temperatura*. El tratamiento termodinámico de un *sistema magnético* incluiría como variables la *intensidad del campo magnético*, la *magnetización* de la materia del sistema y la *temperatura*. En estos sistemas, además de la masa, se han dado solo tres variables, pudiendo haber más. La temperatura es la común a todos.

1.2.5 Estado de un sistema

Se dice que el *estado de un sistema* está definido cuando se especifican todas las variables necesarias para describirlo. El estado de un sistema no da información sobre las transformaciones por medio de las cuales se llevó el sistema a ese estado.

1.3 Equilibrio

Se dice que un sistema está en *equilibrio* cuando las variables que lo describen *no cambian con el tiempo*. Esta idea no es suficiente, sin embargo, pues no excluye los *procesos de estado estacionario* (principalmente procesos de flujo) que no pueden ser tratados por los métodos de la termodinámica clásica. Entonces se usa una definición más restrictiva:

Un sistema está en equilibrio *sii* las variables que lo describen *no cambian con el tiempo mientras no se modifiquen las condiciones externas*.

En los procesos de estado estacionario, *tienen que haber cambios en el medio ambiente continuamente* para mantener constantes los valores de las variables del sistema. La Termodinámica Clásica trata solamente con sistemas en equilibrio.

Este concepto es una abstracción y los sistemas reales nunca están estrictamente en equilibrio. Mientras las variables no cambien perceptiblemente durante el tiempo en que se realicen mediciones sobre el sistema, el mismo podrá considerarse en equilibrio y puede aplicársele el razonamiento termodinámico.

Un volumen de gas que esté en una situación muy complicada de movimiento provocado por una fuerte agitación, no puede ser objeto de estudio de la Termodinámica, sino de otra rama de la Física conocida con el nombre de *Mecánica de los Fluídos*. Será necesario esperar que se establezca el equilibrio para poder usar las herramientas que proporciona la Termodinámica.

1.4 Pared adiabática

Una superficie límite se dice que constituye una *pared adiabática* cuando para alterar el estado del sistema es necesario *mover* sus límites o colocarlo en un *campo de fuerza externo* (eléctrico, magnético o gravitacional).

Usualmente se entiende por pared adiabática a la que *no permite el paso de calor*. Dada la dificultad que existe para dar una definición a priori de lo que es calor, mientras que resulta más fácil hacer que la misma dependa de la definición de pared adiabática como la dimos, procederemos de este modo y no como el usual.

La elección de la superficie límite no es siempre trivial, pues, por ejemplo, si se agita un fluido con un sistema de paletas, puede ser importante elegir a la superficie de las mismas como límite de modo que la agitación sea considerada como movimiento de las paredes que limitan el fluido.

1.5 Pared diatérmica

Una superficie límite se dice que constituye una *pared diatérmica* del sistema si *su estado puede cambiarse sin movimiento de la envoltura ni acción de campo externo*.

Usualmente, se dice que una pared diatérmica *permite el flujo de calor a través de ella*.

1.6 Equilibrio térmico: Ley cero de la termodinámica

Sabemos que un sistema puede ser alterado por diversos métodos desde el exterior. Por ejemplo, se puede ejercer una fuerza sobre el gas encerrado en el cilindro de la Figura 1.1 a través del pistón, o se puede acercar una llama en la base del recipiente.

Las *interacciones* que se realizan mediante *fuerzas directamente medibles* por el observador se denominan *mecánicas*. A todo el resto se las conocerá como *interacciones térmicas* y más adelante se discutirá su origen en detalle.

Para evitar usar el concepto de calor o *energía en tránsito*, diremos que una *pared* es *aislante* si *no permite ninguna de las dos interacciones*.

Un *sistema aislado*, es decir rodeado de paredes aislantes, independientemente de la complejidad de su estado inicial y *después de un tiempo suficiente*, alcanzará un estado final que no cambia. Este estado final se denomina *estado de equilibrio térmico*.

Por ejemplo, en el caso del péndulo encerrado en una caja con gas, si la misma es aislante, al cabo de un cierto tiempo las oscilaciones del péndulo se detendrán por completo y no se observará ningún cambio posterior.

Microscópicamente las partículas materiales de un sistema en equilibrio térmico continuarán su movimiento complejo, pero macroscópicamente el estado estará definido simplemente por unos cuantos parámetros como la temperatura y la presión.

1.6.1 Equilibrio térmico de dos sistemas

Cuando dos sistemas aislados A y B se ponen en contacto *permitiendo su interacción térmica*, el sistema total A+B también puede llegar al equilibrio térmico. Para comprobarlo bastará rodearlos de paredes aislantes y observar si se produce algún cambio. Llegado el equilibrio térmico del conjunto se dice que A y B están en equilibrio térmico uno con otro. Los dos sistemas, A y B, están ellos mismos separadamente en equilibrio térmico ($A \sim B$). El equilibrio no se perturba cuando el contacto entre los dos se corta y se reestablece luego de algún tiempo. Por lo tanto, dos sistemas A y B, aún cuando no están en contacto, pueden estar en equilibrio térmico el uno con el otro si no hay cambios cuando se ponen en contacto y se envuelven con una pared aislante.

Ya se dijo que no había que confundir una situación de equilibrio térmico con otra de estado estacionario. Por ejemplo, considerando el caso de una barra de cobre a la que se somete a una diferencia de temperaturas constante entre sus extremos, al cabo de un tiempo se llega a un estado estacionario sin que haya equilibrio térmico. Para comprobarlo basta colocar una envoltura aislante y ver como cambian las temperaturas en la barra.

El *principio cero de la Termodinámica* o *ley transitiva del equilibrio térmico* establece que si A y B están en equilibrio térmico en el sentido dado antes, y B lo está con C, entonces A y C lo estarán entre sí:

$$A \sim B, \quad B \sim C \quad \implies \quad A \sim C.$$

Esta es una ley empírica.

1.6 EQUILIBRIO TÉRMICO: LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA⁹

Para ilustrar mejor lo dicho hasta ahora, consideremos dos sistemas gaseosos y hagamos uso de la palabra *temperatura* en el sentido ordinario. Si la temperatura de cada uno es diferente y los ponemos en contacto a través de una pared metálica delgada, como se muestra en la Figura 1.2, la temperatura de cada sistema variará hasta que cada uno alcanza una única temperatura comprendida entre los valores originales.

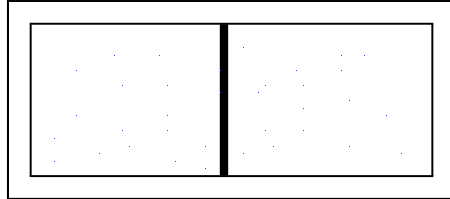


Figura 1.2: Sistemas gaseosos separados por una pared.

Si cada sistema conserva su volumen, el que tenía temperatura menor aumentará su presión además de la temperatura, mientras el otro sufrirá un proceso inverso. Cuando las magnitudes dejan de variar, se habrá alcanzado el equilibrio térmico, como se mencionó antes. Se dice que hubo *contacto térmico* entre los sistemas a través de la pared que limita ambos y que se denomina, como vimos, *diatérmana*.

Si el contacto se realiza a través de gruesas capas de madera, asbesto, ladrillo refractario, etc., cada sistema tenderá a mantener sus condiciones iniciales de temperatura y presión por un tiempo prácticamente muy prolongado. Si algo pasa en uno de los dos, por ejemplo ocurre una reacción química que genera calor, en el otro no habrá variación alguna por esa causa. La razón es que los dos sistemas están separados por una pared *adiabática*.

Se pueden realizar experiencias similares con otros tipos de sistemas, no necesariamente gaseosos, como ser dos varillas de metal a presión constante. Un aumento o disminución de las longitudes de cada una es lo que indicará una variación de su temperatura.

Si los dos sistemas que se ponen en contacto mediante una pared diatérmana no sufren variación alguna en sus temperaturas o presiones, se dirá que ya estaban en equilibrio térmico aun cuando estaban separados. Esto generaliza el concepto de equilibrio.

El principio cero, se ilustra en la Figura 1.3 que muestra, en la parte (a), a los sistemas A y C en contacto térmico con el sistema B. Cuando cada uno

de ellos llega al equilibrio térmico con B, habrán llegado al equilibrio térmico entre sí.

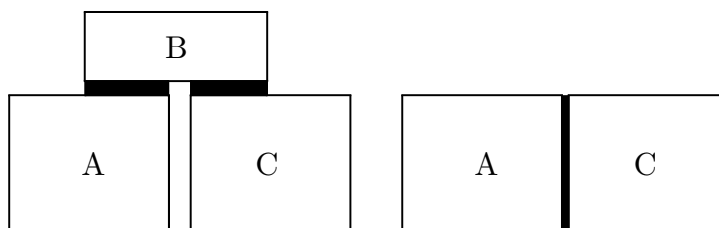


Figura 1.3: Equilibrio térmico A-B y B-C que implica el de A-C.

1.7 Variables de estado

En un sentido restringido se suele decir que un sistema en *equilibrio térmico* se encuentra en cierto *estado termodinámico* o *estado*, simplemente.

De una manera más general, un sistema se considera en un estado termodinámico si sus *partes componentes están en equilibrio térmico*, es decir que se habla de un *equilibrio local*, aún cuando el sistema como un todo no esté en un equilibrio térmico. Por ejemplo, si un sistema está compuesto de dos cuerpos A y B, cada uno a una temperatura diferente T_A y T_B , puede decirse que el sistema total está en un estado especificado por el par (T_A, T_B) .

Ya nos referimos a las *variables termodinámicas* que describen un sistema y es obvio que las *variables de estado* serán las que determinan un estado del sistema. Estas *variables físicas* pueden ser medidas directamente por el observador. Para cada sistema habrá que encontrar por inspección cuáles son las variables que determinan completamente el mismo.

Para el ejemplo del volumen de gas encerrado por un pistón en un cilindro, una primer variable es la distancia x que determina el volumen del gas (supuesta conocida la sección del cilindro). Pero ella no es la única, pues si inmovilizamos el pistón con una traba, es decir, fijamos x , igualmente se puede modificar el (estado del) sistema acercándole una llama. Si se destraba el pistón, se observará que será necesario aumentar la fuerza F para mantener constante x . La fuerza F es una segunda variable necesaria en la determinación del estado del sistema. Fijadas x y F ya no será posible introducir otras variaciones. Se dice que son las dos *variables independientes*.

En el caso del condensador, como el anterior, la distancia x y la fuerza F sobre las placas son un par de variables. Pero no determinan el sistema completamente. Por ejemplo, todavía se puede introducir más o menos carga q en las placas, o variar la tensión V sobre las mismas. Una vez que se da una de estas, el sistema queda completamente determinado. Se necesitan *tres* variables para hacerlo.

Las variables mencionadas en los ejemplos anteriores no son las únicas posibles, pero ellas forman un *conjunto independiente* que *determina el estado del sistema*. Otras variables que se puedan medir sobre esos sistemas (el volumen, por ejemplo) tendrán que ser dependientes de las anteriores.

Las variables que se toman como independientes se pueden cambiar, pero no su *número*. Al avanzar en el estudio de la termodinámica se introducirán nuevas variables, como la *energía interna* del sistema, su *temperatura*, su *entropía*, etc.

En algunos casos se verá que resulta más provechoso, desde el punto de vista teórico y/o de la obtención de resultados prácticos, elegir algún conjunto particular de variables.

1.8 Espacio de estados

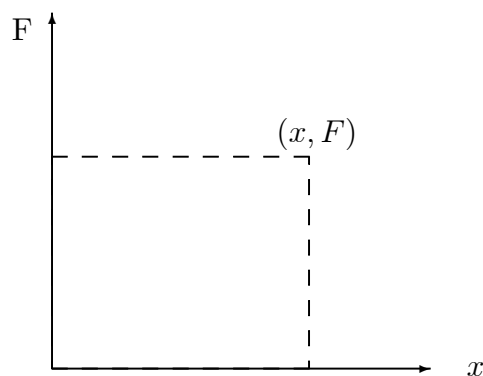


Figura 1.4: Espacio de estados de un volumen de gas.

Conocidas las variables que determinan un sistema, es posible definir un *espacio de estados* tomando un conjunto de ejes en que cada uno de ellos represente a una de las variables. En ese espacio cada punto representará un estado del sistema.

Como ejemplo consideremos el caso del gas encerrado en un cilindro. La Figura 1.4 muestra el espacio de estados correspondiente con x y F como variables. Al ser dos variables, la representación plana es muy sencilla.

Otro ejemplo es el caso del condensador, en el cual tenemos tres variables, x , F y q , por lo que necesitamos un espacio tridimensional para representar los posibles estados.

1.9 Procesos cuasiestáticos y reversibles

Cuando se produce una *interacción* con un sistema termodinámico, por ejemplo moviendo el pistón para el caso del gas encerrado en el cilindro, el mismo *cambia su estado de equilibrio*. En el espacio de estados pasaremos de un punto a otro. Este cambio recibe el nombre de *proceso* o *transformación*.

Durante un proceso el sistema no tiene por qué estar en equilibrio. Por lo tanto, si bien se conocen en el espacio de estados los extremos del proceso, en él *no se puede dibujar el proceso en sí*. Para indicar que existe un proceso que une el estado inicial i y el final f , se dibujará en el espacio una *curva punteada* que los ligue, como lo muestra la Figura 1.5.

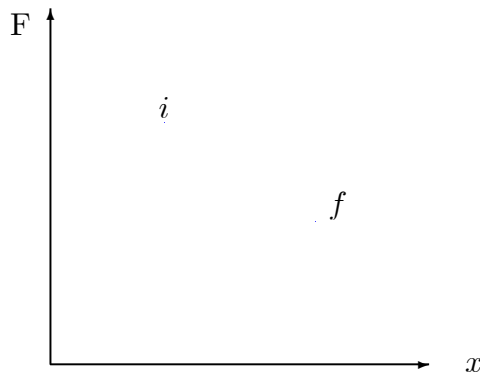


Figura 1.5: Estados inicial y final de un proceso.

Algunos procesos se pueden realizar *con un cuidado especial* de manera que durante el mismo se pueda ir pasando por *sucesivos estados de equilibrio*. Para ello se necesitaría realizar el cambio *con mucha lentitud*, de manera que la alteración del sistema pueda ser tan pequeña como se quiera. Un proceso

realizado en estas condiciones recibe el nombre de *cuasiestático*. Tiene la particularidad de que al conocerse los estados intermedios y ser todos de equilibrio, ellos ya se pueden dibujar como una curva continua en el espacio de estados. La Figura 1.6 muestra un ejemplo de proceso cuasiestático sobre el volumen de gas.

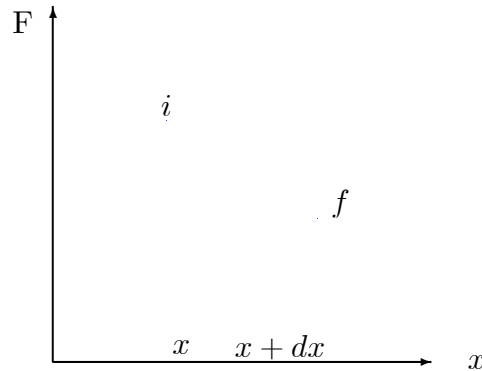


Figura 1.6: Proceso cuasiestático sobre un volumen de gas.

Dado que en estos procesos las variables *varían en forma continua*, puede hablarse de una *transformación infinitesimal*, en la cual una variable como la x pasa de x a $x + dx$.

En muchos casos el proceso cuasiestático que va de un estado inicial i a uno final f puede realizarse en forma inversa yendo por la misma curva. En este caso se dice que el proceso es *reversible*. Aunque a primera vista se tiende a pensar en que un proceso cuasiestático también debe ser reversible, este no es siempre el caso.

El ejemplo más común de un proceso *no reversible* es el de un *pistón con fricción*. Cuando el proceso ocurre con una disminución de la distancia x , la fuerza que se ejerce contra la fricción y para comprimir el gas es mayor (curva superior de la Figura 1.7) que la realizada en sentido contrario (curva inferior), pues el gas “ayuda” con su expansión a vencer la fricción. Los procesos de ida y retorno no coinciden y por ello el proceso es irreversible.

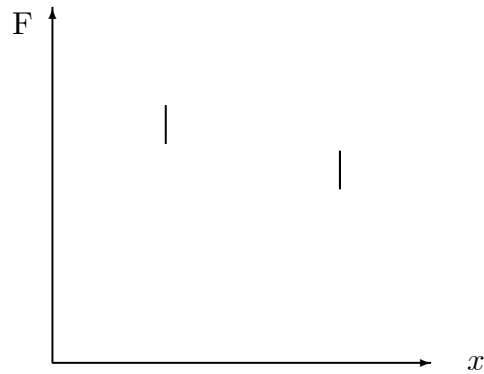


Figura 1.7: Proceso cuasiestático irreversible producido por una fuerza sobre un pistón con fricción.

Usando las variables presión p y volumen V en lugar de F y x , relacionadas por medio de

$$p = \frac{F}{A}, \quad V = Ax$$

donde A es el área del pistón, se tendrá un gráfico p vs. V , más habitual en termodinámica que los anteriores.

Un proceso particularmente importante es aquél que sufre un sistema mientras se encuentra dentro de una envoltura adiabática, denominado por ello *adiabático*. Este también puede ser reversible o irreversible. Veamos los dos casos con sendos ejemplos.

La Figura 1.8 muestra una *familia de adiabáticas* en el espacio de estados $p - V$ de un gas encerrado en un cilindro con pistón cuyas paredes son todas adiabáticas. Como las curvas son continuas se supone que el proceso fue realizado en forma cuasiestática. Si el pistón no tiene rozamiento los procesos son además reversibles.

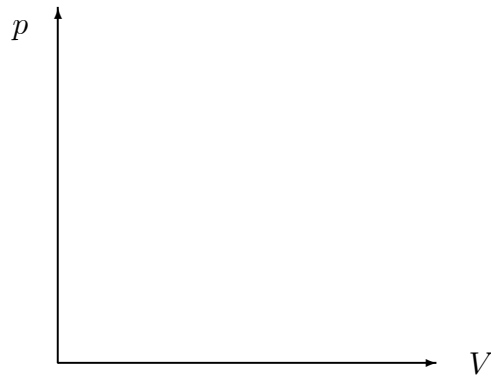


Figura 1.8: Familia de adiabáticas para un gas encerrado en un cilindro con pistón sin fricción.

Obviamente, para pasar de una adiabática a otra, habrá que tomar algún camino irreversible.

Un ejemplo de proceso adiabático irreversible consiste en un sistema como el ilustrado en la Figura 1.9, que muestra el cilindro con el gas para el que se trabó el pistón y se introdujo un eje con paletas en el extremo que está en contacto con el gas, mientras el otro se conecta a un motor externo que lo hace rotar.

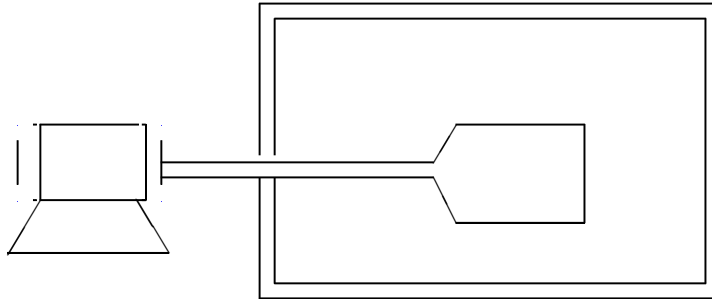


Figura 1.9: Sistema adiabático irreversible.

Como dijimos al hablar de paredes adiabáticas el estado del sistema se altera por el movimiento de las paletas, produciendo un aumento irreversible de la temperatura del gas. Con ello la presión del gas aumenta y el punto final f para el espacio $p - V$ se habrá desplazado sobre la vertical, sin que sea posible dibujar el proceso por no haber sido cuasiestático.

1.10 Concepto de temperatura

La temperatura de un sistema se dice que es *igual* a la de otro si se encuentran en equilibrio.

Si los sistemas no están en equilibrio, sus temperaturas son *diferentes*. Para sistemas gaseosos, se dirá que es *mayor* la temperatura de aquél que, puesto en contacto térmico con el otro, *disminuye su presión* manteniendo sus volúmenes constantes.

Para el caso de una barra de metal puesta en contacto térmico con un sistema gaseoso a volumen constante, se encuentra que la longitud de aquélla aumenta cuando aumenta la presión del gas y viceversa. Por lo tanto un incremento de la longitud a presión constante indica un aumento de temperatura de la barra.

1.11 Bibliografía

- 1.- Kubo, R.: *Thermodynamics*, Wiley, 1968.
- 2.- Passamai, V.: *Mecánica. Introducción a las Ondas, Fluídos y Calor*, UNSa, 1992.
- 3.- Reif, F.: *Física Estadística*, Reverté, 1969.
- 4.- Saravia, L.: *Apuntes de clases*, 1990.
- 5.- Sears, F. y Salinger, G.: *Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística*, Reverté, 1980.
- 6.- Vanderslice, J., Schamp, H. y Mason, E.: *Thermodynamics*, Prentice-Hall, 1966.
- 7.- Zemansky, M. y Dittman, R.: *Calor y Termodinámica*, McGraw-Hill, 1984.

Chapter 2

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Todo *sistema termodinámico* posee una propiedad característica (*función de estado*) que se denomina *energía interna*. Esta puede ser aumentada desde el exterior por alguna cantidad de calor δQ que sea absorbido por él o por trabajo externo, δW , que el medio realice sobre él.

Clausius introdujo el símbolo U para la energía, con lo cual,

$$dU = \delta Q - \delta W$$

es la expresión de la primera ley.

Se observan dos peculiaridades en la expresión anterior: 1) se usan “deltas” para las cantidades de calor y de trabajo porque no son diferenciales exactos mientras que dU si lo es y 2) el aporte a la energía interna dado por el trabajo *del medio sobre el sistema* tiene un signo menos.

En Física I, al estudiar este tema se usó como ejemplo de sistema el típico caso de un cilindro de aire con pistón: se dijo que si el gas no recibía ni cedía ninguna energía, mientras efectuaba un trabajo de expansión, tenía que realizarlo a expensas de su *energía interna* y, en tal caso el trabajo se denominaba *adiabático* pues, por lo que se supuso, el sistema estaba rodeado por una aislación térmica.

El trabajo realizado en un proceso no adiabático, en cambio, podía no coincidir con la variación de la energía interna. En tal caso, el gas debía adquirir (o ceder) energía extra del exterior. Ella se denominaba “calor” y se consideraba a éste positivo si el gas lo tomaba y negativo si lo cedía (Figura 2.1).

Luego se estableció que al igual que el trabajo efectuado *por* el sistema, que depende en general no solamente de los estados inicial y final sino también de los intermedios, el calor ganado o perdido dependía igualmente de los estados intermedios. Por eso el calor *tampoco* era una función de estado y debía escribirse δQ para representar una pequeña cantidad de calor suministrada al sistema, recordando que no se trata de un diferencial exacto. Por otro lado no era correcto decir que un sistema *contiene* mucho calor cuando está caliente, como tampoco puede “contener mucho trabajo”.

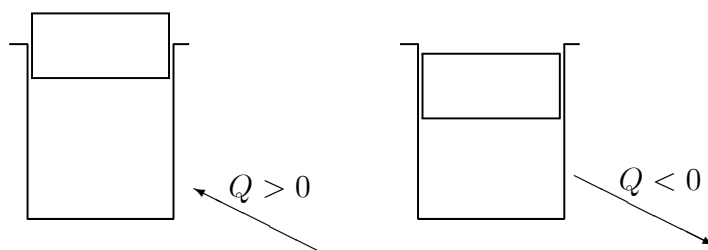


Figura 2.1: Convenciones de signo para el calor intercambiado entre un sistema y el medio.

Sin embargo, si nuestro sistema cambiaba de un estado de equilibrio inicial 1 a otro final 2, y realizábamos esta operación siguiendo distintos caminos, el cálculo de *la relación* $Q - W$, donde Q era el calor neto absorbido por el sistema y W el trabajo realizado *por* el mismo, *el resultado era siempre el mismo*. Aunque Q y W individualmente dependan del camino seguido, $Q - W$ sólo depende de los estados final e inicial del sistema. Por lo tanto, es una *diferencia* de una *función de estado* final menos otra inicial.

El principio de conservación de la energía en los procesos térmicos, denominado *primera ley de la Termodinámica* establece que, como Q es la energía entregada al sistema por transmisión de calor y W la energía producida por el sistema al efectuar trabajo, $Q - W$ representa el *cambio de energía interna del sistema*:

$$Q - W = \Delta U \quad \implies \quad Q = \Delta U + W.$$

Una representación esquemática muy ilustrativa de este “balance de energía” se mostraba en una figura como la 2.2.

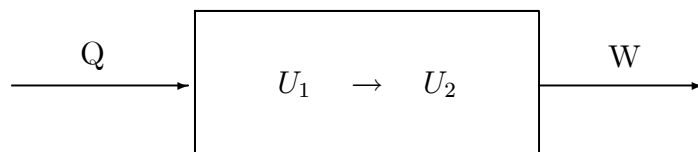


Figura 2.2: Relación entre calor, energía interna y trabajo.

Así como se convino en llamar W al trabajo realizado *por* el sistema sobre los alrededores, $-W$ era el trabajo realizado por el medio *sobre* el sistema. Si el gas se expandía, W era positivo, si se comprimía, W era negativo.

Si el sistema sufría un proceso infinitesimal, absorbiendo una pequeña cantidad δQ de calor y efectuando un trabajo δW , la *forma diferencial* de la primera ley resultaba ser:

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

Para un proceso cíclico, $\Delta U = 0$, por lo tanto $Q = W$. Si el proceso era adiabático, $Q = 0$ y, consecuentemente: $\Delta U + W = 0$. En términos infinitesimales: $dU + \delta W = 0$. Si la transformación era además isobárica ($P = cte$) y el trabajo infinitesimal por el cambio de energía interna dU era PdV , valía que $d(U + PV)_P = 0$, por lo tanto resultaba que $U + PV = cte$. La relación $U + PV$ se denominaba *entalpía* y se indicaba con el símbolo H .

Se volverá a continuación sobre todo esto para realizar su profundización y aclarar algunos puntos que puedan haber quedado oscuros.

2.1 Trabajo

Usualmente en Mecánica se define *trabajo* como la integral del producto escalar de una fuerza \mathbf{F} que produce un desplazamiento $d\mathbf{r}$:

$$\int_1^2 \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}.$$

Se debe considerar ahora un *sistema termodinámico* que realiza un *proceso* desde un *estado inicial* i hasta un *estado final* f , debido a interacciones mecánicas y/o térmicas. Las *fuerzas macroscópicas* que producen la interacción mecánica realizarán un cierto trabajo W de modo que, adoptando

una convención “egoísta”¹, se dirá que el trabajo realizado *por* el sistema se considera *negativo*, mientras que el realizado *sobre* el mismo será *positivo*.

Si el sistema es una gas dentro de un cilindro con pistón, el trabajo negativo realizado *por* dicho sistema será el correspondiente a la expansión del gas contra el pistón. El trabajo realizado *sobre el sistema*, tal como el realizado por el pistón al comprimir el gas, será positivo.

Existe una gran variedad de formas por las cuales un sistema puede *realizar* o *recibir* trabajo: mediante paletas agitadoras como en una licuadora, por movimiento de un pistón en un cilindro, etc. En todos los casos puede considerarse que existe movimiento del límite que rodea el sistema.

2.1.1 Proceso cuasiestático para un sistema compresible

Considerando el sistema de un gas contenido en un cilindro con pistón (Figura 2.3), si se remueve una pequeña masa de las colocadas sobre el pistón, éste se desplazará a una nueva posición hacia arriba ubicada a una distancia dl de la anterior (líneas punteadas).

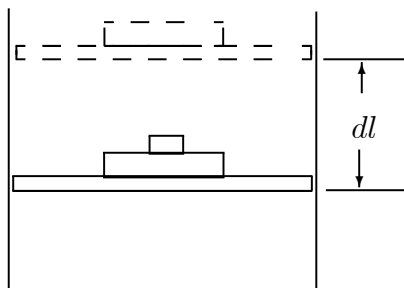


Figura 2.3: Ejemplo de proceso cuasiestático.

Este es un proceso *cuasiestático*², donde los estados inicial y final son de equilibrio. Como la fuerza sobre el pistón es $p A$, donde p es la presión del gas y A el área del pistón, el trabajo elemental δW es

$$\delta W = -p A dl.$$

¹Término adoptado por J. C. Gottifredi.

²Revisar la discusión realizada en el Capítulo 1.

Pero $\delta l = dV$, el cambio de volumen en el gas, por lo tanto:

$$\delta W = -p dV.$$

El trabajo realizado durante un proceso cuasiestático puede encontrarse integrando, si se conoce la relación $p = p(V)$ durante este proceso, tanto en forma analítica o mediante un gráfico.

Considerando una solución gráfica consistente en un proceso de *compresión* como el mostrado en la Figura 2.4, donde un pistón pasa de manera cuasiestática de la posición 1 a la 2, *siguiendo el camino* indicado por la curva continua en el espacio de estados o *diagrama pV*, el trabajo realizado *sobre* el aire será:

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W = - \int_1^2 p dV.$$

Como el volumen decreció, $dV < 0$, y el trabajo es el área bajo la curva, con signo positivo. Si el proceso hubiera sido una expansión cuasiestática desde 2 a 1, la misma área, con signo negativo, representaría el trabajo realizado *por* el sistema.

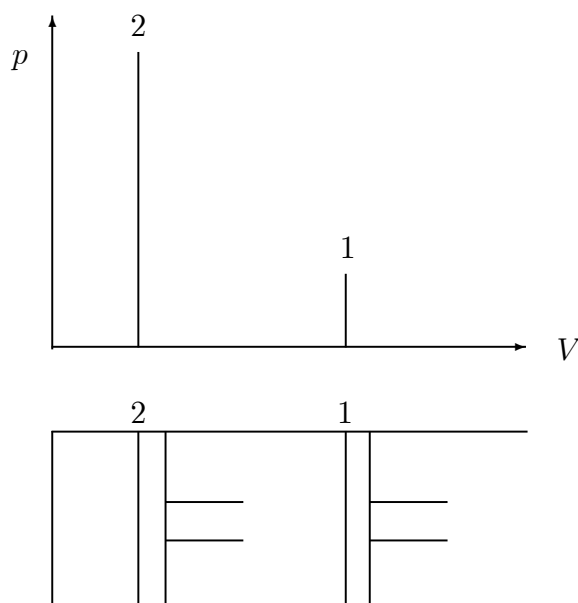


Figura 2.4: Trabajo de un proceso cuasiestático y diagrama $p V$.

Considerando por aparte un diagrama $p V$, como el mostrado en la Figura 2.5, se puede llegar a la conclusión de que para ir del estado 1 al 2 pueden

seguirse varios caminos alternativos de manera cuasiestática, tales como el A, B o C.

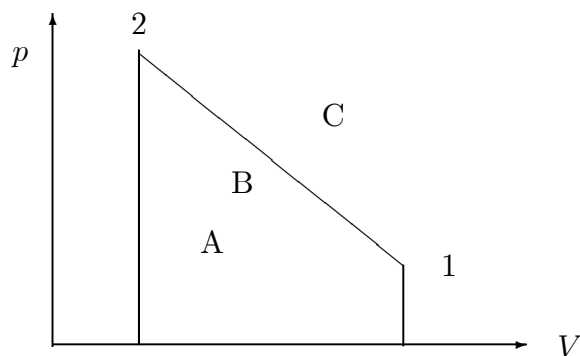


Figura 2.5: Diagrama pV con indicación de distintos procesos cuasiestáticos entre dos estados.

Como el área por debajo de cada curva representa el trabajo para distintos procesos, resulta evidente que el trabajo depende del *camino* que se siguió para ir de un estado al otro. Por esta razón se dice que el trabajo es una *función de camino* o bien que δW es un *diferencial inexacto*.

En cambio, las propiedades termodinámicas, como el volumen en el caso anterior, son *funciones de punto* cuyos diferenciales son *exactos* y la integración de éstos da por resultado simplemente

$$\int_1^2 dV = V_2 - V_1.$$

Así puede hablarse del volumen en el estado 1 y en el estado 2 y el cambio de volumen depende solo de los estados inicial y final.

Esto explica el uso del símbolo δ para distinguirlo de la d que indica diferenciación exacta. Además, al integrar el trabajo elemental debería indicarse el camino, no siendo posible escribir el resultado de la forma $W_2 - W_1$ sino de la siguiente:

$$\int_{1_A}^2 \delta W = W_{12_A}$$

o para simplificar:

$$\int_1^2 \delta W = W_{12}.$$

2.1.2 Caso irreversible

Dado un proceso cualquiera el observador siempre podrá calcular el trabajo considerando las fuerzas externas y su trayectoria. En el caso de procesos irreversibles es lo único que puede hacer. Por ejemplo, si el proceso es producido por un eje con paletas que giran dentro de un gas por acción de un motor externo, el trabajo realizado estará dado por

$$W_{12} = \int_1^2 \tau \omega dt$$

donde τ es la cupla mecánica del motor, ω la velocidad de rotación y t el tiempo (relación que surge de escribir $dW = \tau d\theta$, con θ ángulo de rotación).

El problema en estos casos es que el trabajo realizado desde el exterior no se puede relacionar con las variables del sistema.

Otro ejemplo, que ilustra esta dificultad, es el de un cilindro aislado térmicamente que inicialmente está dividido en dos por un pistón trabado. De uno de los lados se tiene el gas que forma el sistema y del otro se hizo el vacío (Figura 2.6).

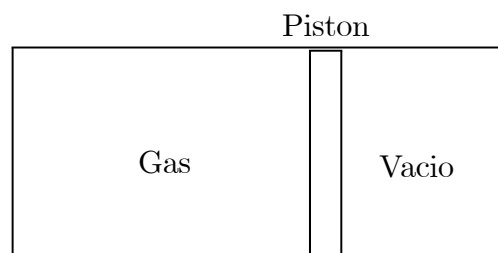


Figura 2.6: Sistema gaseoso contenido en un cilindro con pistón que lo separa de una cámara vacía.

Si se quita la traba del pistón súbitamente, el gas se expande y el pistón, luego de algunos movimientos irregulares, llegará a desplazarse totalmente hacia la derecha. El proceso es claramente irreversible, pues ni siquiera es cuasiestático. Dado que no se ejerce fuerza externa sobre el pistón, el trabajo realizado *sobre* el sistema es nulo. No obstante, el gas realiza una fuerza sobre el pistón y este se traslada, por lo que se realiza trabajo desde el interior *por* el sistema³. En estas condiciones no se puede relacionar el trabajo con las

³Véase en [1], pág. 79, otra consideración interesate.

variables termodinámicas del sistema porque el mismo cambió de estado a través de una secuencia de estados de *no* equilibrio.

2.1.3 Variables deformables

Las variables que aparecen como diferenciales en la expresión del trabajo elemental de un proceso cuasiestático, reciben el nombre de *variables deformables*. Ello se debe a que en el caso de sistemas mecánicos, como el de un volumen de gas, ellas corresponden a una variable geométrica. Cuando la variable cambia, el sistema se “deforma”. En otros tipos de sistemas, como el del condensador y la variable q vista en el capítulo anterior, la deformación no existe pero igual se usa el término.

Mediante la consideración de otros sistemas³ se puede llegar a la conclusión que en los procesos cuasiestáticos el trabajo está dado por una integral del producto de una variable *intensiva* (como la presión p , la *tensión* para un alambre que se estira, la *tensión superficial* para una película líquida, la ddp en el condensador, etc.) y el cambio de otra deformable, *extensiva* (respectivamente: el volumen, el *estiramiento*, el *área*, la *carga*).

En general, si un sistema tiene varias variables deformables, X_i , y las correspondientes variables intensivas se indican con y_i , el trabajo elemental realizado en un proceso cuasiestático cualquiera se expresará como:

$$\delta W = \sum y_i dX_i.$$

Formas diferenciales

Si se considera un sistema cualquiera, con varias variables *independientes*, se tendrá un cierto número de ellas que son deformables. Dichas variables deformables no son suficientes para determinar el estado termodinámico del sistema. Por ejemplo, en el caso de un *volumen* de gas se necesita además la variable adicional p para determinar completamente el estado del sistema.

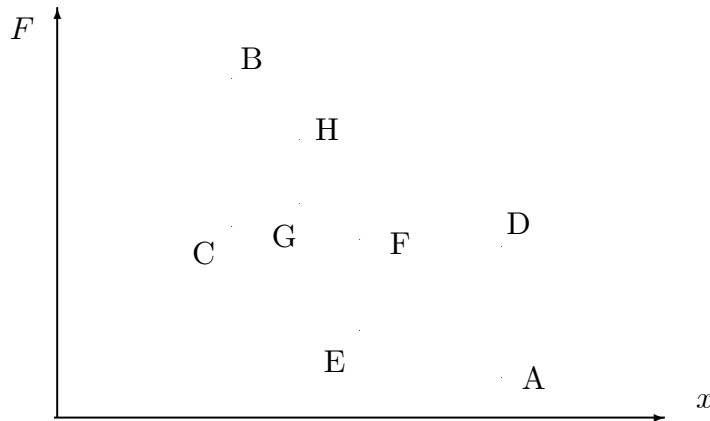


Figura 2.7: Procesos adiabáticos que unen dos puntos cualesquiera del espacio de estados.

Esta situación es general: basta agregar una variable más, además de las deformables, para que el sistema quede determinado. A esa variable, denominada *no deformable*, se la puede indicar con la letra f . Por lo tanto, el conjunto de variables independientes de un sistema general será:

$$\{f, x_1, \dots, x_n\}.$$

La suma de diferenciales que aparece en la expresión genérica del trabajo, $\Sigma y_i dX_i$, recibe el nombre general de *forma diferencial* y, como se vió, no tiene por qué ser el diferencial de una función, por lo que en adelante se deberá estudiar cada forma diferencial que se proponga para determinar si la misma es integrable o no.

2.2 Noción de energía interna

En el primer capítulo se vió el concepto de *adiabaticidad*, habiéndose llegado a la conclusión de que, dicho en pocas palabras, el término *adiabático* implica la exclusión de transferencia de calor hacia y desde el sistema. En relación a esto podía pensarse en un frasco de Dewar.

Considerando un volumen de gas encerrado en un cilindro y el espacio de estados (x, F) , dados dos estados cualesquiera A y B *siempre es posible encontrar un proceso adiabático que una los dos puntos*. En el caso de la Figura 2.7 es posible avanzar desde A mediante una *adiabática reversible* y

cuando se llega al valor de x correspondiente al estado B, se sube a lo largo de la vertical mediante una *adiabática irreversible* obtenida por mezclado con una paleta hasta llegar al B.

De hecho, existen múltiples adiabáticas que unen los dos puntos, como la ADB o la AEFGB. En cualquier caso, salvo que A y B estén ambos sobre la misma adiabática reversible, siempre será necesario tener una parte irreversible para unirlos, por lo que *sólo se puede recorrer en un solo sentido*. En el caso del ejemplo, no es posible ir desde B a A. Este comportamiento será explicado en detalle más adelante.

Sobre cada proceso adiabático que une A con B se realizará un cierto trabajo mecánico sobre el sistema, siendo ésta la *única forma de interacción* con el mismo debido a la hipótesis de que sus paredes son adiabáticas.

Si se analiza el sistema desde el punto de vista *microscópico* cabe preguntarse cuál es el efecto de dicho trabajo. Como es de esperar que todas las *fuerzas microscópicas son conservativas*, el mismo no se disipará y deberá ser entregado a las *moléculas del gas*.

Cuando el sistema está en el estado A, tendrá una cierta *energía total*, suma de las *energías cinéticas de las moléculas* y de las posibles *energías potenciales de interacción*. Al avanzar a lo largo del proceso, el trabajo realizado desde afuera será entregado a las moléculas, por lo que éstas tendrán *otra energía* al llegar a B.

Como desde el punto de vista microscópico resulta natural asignar a cada *estado* del sistema una *energía total*, U ; y, cuando se pasa a la escala macroscópica esa energía U no puede ser medida directamente por un observador, ya que éste no podrá detectar la velocidad de cada molécula, se concluye que U es una variable de importancia termodinámica. Para poder introducirla es necesario hacerlo desde un punto de vista macroscópico. Ello se logra a través del *trabajo sobre el sistema adiabático realizando éste un proceso*.

La *diferencia entre las energías totales entre los estados B y A debe ser igual al trabajo del proceso adiabático correspondiente*. Como este trabajo *sí se puede medir*, el valor de la energía total U en cualquier punto se puede obtener a partir de la que el sistema tenga en uno determinado.

- Los procesos adiabáticos permiten medir, y por lo tanto definir, la energía total de un sistema cualquiera.

Por otro lado, como existen muchas adiabáticas que permiten ir desde A hasta B, y el trabajo realizado sobre *cualquiera* de ellas debe ser *igual* a la diferencia de las respectivas energías totales:

- El trabajo realizado a lo largo de *cualquier* adiabática que une dos puntos es el *mismo*.

2.3 Primera Ley. Energía Interna.

Se ha encontrado una nueva variable de estado, U , a través de un análisis *microscópico* del sistema, y se vió que puede ser medida a través del trabajo sobre procesos adiabáticos. Sin embargo, este análisis *no puede ser una parte formal de la Termodinámica Clásica*, ya que ésta sólo trata acerca de fenómenos *macroscópicos*. Por otra parte, el análisis se realizó con un sistema particular.

Si se desea introducir este concepto, por lo tanto, deberá hacerse como un *postulado o principio* y es lo que se conoce como *Primera Ley de la Termodinámica*. Su importancia es fundamental pues permitirá incorporar la *conservación de la energía*, tal como se realiza en Mecánica, generalizándose para todos los procesos que ocurran en un sistema material cualquiera:

- *Si entre dos estados de un sistema termodinámico se realiza un proceso adiabático, el trabajo mecánico neto realizado solo depende de los estados inicial y final, y no del proceso realizado.*
- Se introduce una *función de estado* denominada *energía interna* del sistema tal que, dado un estado fijo O , elegido arbitrariamente como referencia, y un estado cualquiera A , *existirá un proceso adiabático que va de O a A* , o viceversa (el que sea posible), por el cual se realizará un cierto *trabajo mecánico*, definiéndose a la *diferencia* de energía interna como

$$U_A - U_O = W_{O-A}^* \quad \text{o bien :} \quad U_A - U_O = -W_{A-O}^*,$$

donde se elige una u otra según cual de los dos sea el proceso permitido. El asterisco recuerda el carácter de adiabático para el proceso.

Dado que O es un estado de referencia, si se elige $U_O = 0$, la definición de energía interna se convierte en:

$$U_A = W_{O-A}^* \quad \text{o bien :} \quad U_A = -W_{A-O}^*.$$

Considerando dos puntos cualesquiera A y B en el espacio de estados:

$$W_{A-B}^* = U_B - U_A, \quad \text{o bien :} \quad W_{AB}^* = U(B) - U(A),$$

como puede comprobarse fácilmente. La última notación resalta el carácter de “función de estado” de U .

2.4 Cantidad de calor

Considerando dos estados cualesquiera A y B de un sistema y un proceso *reversible* que los una, éste no tendrá que ser necesariamente adiabático. Ello implica que por lo menos en algún tramo del proceso ha habido una *interacción térmica* a través de una *pared diatérmana*.

Por ser reversible, este proceso deberá ser cuasiestático (cf. 1.8) y el trabajo realizado entre esos estados no es único (2.1.1). Por lo tanto:

- La variación de energía interna $U_B - U_A$ no podrá ser igual al trabajo realizado W_{AB} , como lo era en el caso adiabático.
- La diferencia entre ambas cantidades recibe el nombre de *cantidad de calor entregada al sistema* durante el proceso y se identifica con la letra Q :

$$W_{AB}^* - W_{AB} = Q.$$

Reemplazando W_{AB}^* por la diferencia de energías internas entre los dos estados:

$$Q_{AB} = U_B - U_A - W_{AB}.$$

Esta última ecuación suele identificarse como la expresión matemática de la primera ley de la Termodinámica, consecuencia de la ley de conservación de la energía y no tan general como ésta, por cuanto sólo hace referencia a procesos que empiezan y terminan en *estados de equilibrio*⁴.

⁴Véase [2], pág. 10.

Si se usa la convención opuesta para el signo del trabajo, dicha ley se puede escribir como se hizo en la introducción de este capítulo:

$$Q_{AB} = U_B - U_A + W_{AB}.$$

Se observa que si en un proceso no se realiza trabajo mecánico sobre el sistema, se cumple:

$$Q_{AB} = U_B - U_A.$$

Esto implica que en todos estos procesos Q se conservará pues siempre es el mismo y el camino está fijado por la condición $W_{AB} = 0$.

2.4.1 Interpretación microscópica

Como la energía interna del sistema no varió en la misma cantidad que el trabajo realizado, y la diferencia con el proceso adiabático en el cual ello sí sucede radica en que fue necesario introducir una interacción térmica a través de una pared diatérmica, debe concluirse que fue en esta etapa donde ocurrió una *entrega de energía*: la pared diatérmica permite alterar la energía a nivel molecular [3].

2.5 Cálculo de adiabáticas

2.5.1 Caso reversible

Si U se conoce a través del primer principio, se puede plantear una ecuación diferencial que permita calcular la curva que representa un proceso adiabático reversible en el espacio de estados.

Como ejemplo se puede estudiar un gas encerrado en un cilindro. La energía interna tendrá la forma:

$$U = U(F, x)$$

y, dado que sobre una adiabática no hay intercambio de calor, si el proceso es además reversible, se podrá escribir mediante la primera ley:

$$dU = -F dx,$$

$$\frac{\partial U}{\partial F} dF + \frac{\partial U}{\partial x} dx = -f dx.$$

Esta es la ecuación diferencial que define la curva. Para seguir adelante debe tenerse la función U explicitada en F y x . Un caso sencillo es

$$U = k F x,$$

donde k es una constante. Este ejemplo es muy común pues representa el caso de un gas ideal, que se estudiará más adelante. Con ello:

$$k x dF + k F dx = -F dx.$$

Separando variables:

$$k d(\ln F) + k d(\ln x) = -d(\ln x) \implies k d(\ln F) + (k + 1) d(\ln x) = 0,$$

integrando:

$$k (\ln F) + (k + 1) (\ln x) = \ln C \implies Fx^\gamma = C$$

donde $\gamma = (k + 1)/k$.

2.5.2 Caso irreversible

Si se analiza un proceso adiabático irreversible, el conocimiento de U permitirá determinar el estado final B del proceso cuando se conozca el inicial A . A diferencia del caso anterior, no se determina ninguna curva de evolución, ya que esta no existe por ser el proceso irreversible.

Como ejemplo se puede estudiar el caso dado por la Figura 1.9 del capítulo anterior, donde un gas encerrado en un cilindro era agitado por una paleta movida desde el exterior por un motor. Suponiendo que la función U es la misma que para el apartado anterior, que se parte de un estado A y que el trabajo suministrado vale W ; como el sistema es adiabático no se entrega calor al sistema y la aplicación de la primera ley conduce a:

$$k F_B x_B - k F_A x_A = W.$$

Como el cilindro no cambia su forma: $x_A = x_B$, por lo que:

$$F_B = \frac{W - k F_A x_A}{k x_A}$$

que es la solución buscada.

2.6 Bibliografía

- 1.- Van Wylen, G. y Sonntag, R.: *Fundamental of Classical Thermodynamics*, Wiley, N. York, 1973.
- 2.- Weinreich, G.: *Fundamental Thermodynamics*, Addison-Wesley, USA, 1968.
- 3.- Saravia, L.: "Apuntes de clases", 1990.

Chapter 3

TEMPERATURA

3.1 Temperatura empírica

En el primer capítulo se dijo que la temperatura de un sistema es *igual* a la de otro si se encuentran en *equilibrio*. Por lo tanto, si los sistemas no están en equilibrio, sus temperaturas serán *diferentes*.

Interesa desarrollar un procedimiento experimental por medio del cual se establezca un *orden* entre las temperaturas de los sistemas, asignándole a cada uno una *magnitud escalar* que identifique su estado.

Dicho número es por lo tanto una variable de estado del sistema y se le da el nombre de *temperatura empírica* pues se dan definiciones operacionales para su medición.

3.1.1 Escalas

La asignación de números a los distintos sistemas que indica un ordenamiento de los mismos, según su temperatura, de menor a mayor es lo que se denomina *escala de temperaturas*.

Elegido un sistema que sirva de *termómetro*, se define la temperatura como cualquier función monótona de una de las variables de estado del sistema, mientras las otras se mantienen constantes. Ejemplos son la presión de un gas a volumen constante, el volumen de un gas a presión constante, la longitud de una varilla, la de una columna de mercurio (todas a presión constante), etc.

3.1.2 Termómetro de mercurio

Para concretar con el caso más conocido, el de una masa de mercurio contenida en un tubo capilar de cristal, se observa el aumento de la longitud de la columna de mercurio con el aumento de la temperatura.

Suponiendo prácticamente constante la presión del mercurio (debido a su baja compresibilidad), puede definirse una relación lineal entre temperatura (t) y longitud de columna (L):

$$t = aL + b$$

donde los parámetros a y b se determinan por la fijación arbitraria de las temperaturas de dos estados reproducibles de algún *sistema patrón*.

Por ejemplo, eligiendo el agua se tienen: “cero grados Celsius” o $0^\circ C$ en el *punto de fusión normal*, para agua-hielo en equilibrio y en aire a presión atmosférica; y $100^\circ C$ en el *punto de ebullición normal*, para agua-vapor en equilibrio a presión atmosférica, lo que determina el valor de temperatura de esta “escala centígrada”.

Por lo tanto:

$$0^\circ C = aL_h + b \quad y \quad 100^\circ C = aL_v + b$$

donde L_h y L_v son las longitudes de la columna de mercurio cuando el termómetro se pone en equilibrio térmico con agua en el punto de congelación y con el sistema en el punto de vaporización, respectivamente.

Resolviendo para a y b , se puede usar la ecuación $t = aL + b$ para determinar la temperatura cuando el termómetro está en equilibrio con cualquier otro sistema y su columna tiene una longitud L .

3.1.3 Termómetro de gas

Un termómetro que fue elegido porque las temperaturas medidas por su intermedio no tienen discrepancias con los puntos de cambio de estado de sistemas distintos del agua (por ejemplo, el de ebullición del azufre, que es de $\approx 444^\circ C$), es el de *gas a volumen constante* o a *presión constante*, siempre que el gas (cualquiera sea) esté a una presión no muy alta y a una temperatura no excesivamente baja.

La Figura 3.1 muestra el esquema de un termómetro de gas a volumen constante, para el que se define una variación lineal de la temperatura con

la presión:

$$t = ap + b.$$

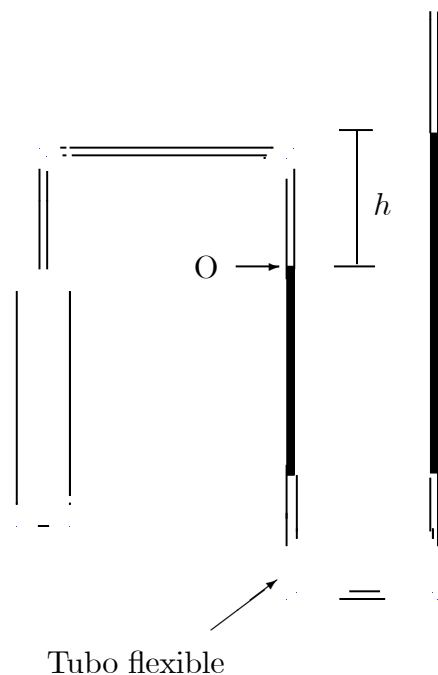


Figura 3.1: Termómetro de gas a volumen constante.

El volumen se mantiene fijo, en la marca O , bajando o subiendo la parte derecha del tubo en “U” que contiene mercurio. La presión del gas contenido en el bulbo se determina de la expresión $p = p_{atm} + \rho gh$. Nuevamente, a y b se obtienen de ecuaciones similares a las anteriores, resultando para este caso:

$$a = \frac{100^{\circ}C}{p_v - p_h} \quad y \quad b = -\frac{p_h}{p_v - p_h} 100^{\circ}C,$$

donde p_h y p_v son los valores de p para los puntos de fusión y vapor, respectivamente.

Los termómetros de gas a presión constante tienen una variación lineal de la temperatura con el volumen, similar a los casos anteriores.

Experimentalmente se ha encontrado que los resultados de medición de la temperatura con estos termómetros son tanto más coincidentes cuanto menor

es la presión del gas, es decir, reduciendo todo lo que se puede la cantidad del mismo contenida en el bulbo. Así, aunque para distintos gases contenidos en el termómetro de gas a volumen constante la temperatura resulta ser diferente, las discrepancias tienden a cero cuando las cantidades de éstos en el bulbo del termómetro se achican indefinidamente.

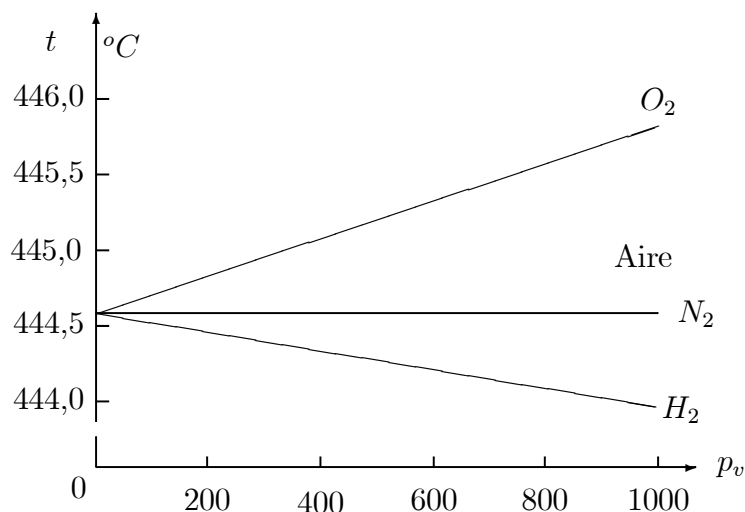


Figura 3.2: Coincidencia de termómetros de distintos gases en la medición de la temperatura del punto de ebullición del azufre.

La Figura 3.2 muestra la gráfica de la determinación de la temperatura correspondiente al punto de ebullición normal del azufre en función de la cantidad de gas contenido en el bulbo, expresada en $mm Hg$ correspondientes a la presión p_v del vapor de agua. El parámetro que hace variar la pendiente de las rectas se corresponde con la sustancia gaseosa, indicada en el mismo gráfico. No obstante, todas tienen la misma ordenada al origen, de valor $444,6^{\circ}C$ para este caso, cuando p_v (y con ella la masa de gas) se hace muy pequeña. En esas condiciones $b \approx -273,15^{\circ}C$.

3.1.4 Punto fijo normal

El Comité Internacional de Pesos y Medidas, una reunión de la comunidad mundial de científicos, decidió en 1954 adoptar una escala de temperaturas basada en un único punto fijo, definiendo $b = 0$ en la ecuación $t = ap + b$.

Como estado de referencia eligió el *punto triple del agua*, más fácilmente reproducible que el de fusión o vapor. En el mismo coexisten en equilibrio agua, hielo y vapor a la temperatura de $0,01^{\circ}C$ y a la presión $4,58 \text{ mm Hg}$, únicamente.

La temperatura de este estado se eligió, *convencionalmente*, igual a $273,16^{\circ}$. Con lo dicho, el parámetro a para un termómetro de gas a volumen constante se determina de la relación

$$273,16^{\circ} = ap_3 \quad \text{o} \quad a = \frac{273,16^{\circ}}{p_3}$$

de modo que

$$t = \frac{273,16^{\circ}}{p_3} p$$

donde p_3 es la presión cuando el termómetro está en equilibrio con un sistema que contiene hielo, agua líquida y vapor de agua (notar que $p_3 \neq 4,58 \text{ mm Hg}$).

La escala de temperaturas definida por la última ecuación, en el *límite de presiones muy bajas*, para un termómetro de gas a volumen constante, se llama temperatura del *gas ideal*:

$$T = 273,16^{\circ} \lim_{p_3 \rightarrow 0} \frac{p}{p_3} \Big|_V .$$

Igualmente, se puede concluir que, para un termómetro a presión constante la temperatura de gas ideal es:

$$T = 273,16^{\circ} \lim_{p_3 \rightarrow 0} \frac{V}{V_3} \Big|_p ,$$

donde V_3 es el volumen del bulbo de gas cuando el termómetro está en equilibrio con un sistema que contiene hielo, agua y vapor.

3.1.5 Unidades de temperatura

En Termodinámica se define la escala *Kelvin* o de *temperaturas absolutas* para independizarse de las propiedades de cualquier sustancia, demostrándose que, para temperaturas superiores a 1° (que es la más baja que puede medirse con helio), esta escala coincide con la de gases ideales. Se determinó que el nombre de la unidad de temperatura absoluta fuera el de “grado

Kelvin" ($^{\circ}K$), hasta que en 1967, la XIII Conferencia General de Pesos y Medidas decidió eliminar la denominación grado, estableciendo el *kelvin* (K) como $1/273,16$ de la temperatura absoluta del punto triple del agua. Por lo tanto:

$$[T] = K.$$

Será necesario esperar al curso de Termodinámica, donde se estudiará el segundo principio, para definir esta escala.

Otra escala de uso común es la denominada *Celsius*, para la cual el tamaño del grado es igual al de la escala Kelvin o absoluta, pero el cero está desplazado de modo que, con la relación

$$t_C = T - 273,15$$

valen las siguientes temperaturas: punto del hielo, $0,00^{\circ}C$; punto triple del agua, $0,01^{\circ}C$; punto de vapor, $100,00^{\circ}C$. Además, resulta inmediato que $\Delta t_C = \Delta T$, o sea, en estas escalas son iguales las *diferencias* de temperatura.

La escala *Fahrenheit*, de uso en países de habla inglesa, se estableció de modo que el punto de fusión del hielo se encuentre a $32^{\circ}F$ y el del vapor a $212^{\circ}F$. El grado Fahrenheit es más pequeño que el grado Celsius como la relación $100/180 = 5/9$ lo es respecto a 1. Por todo esto es fácil deducir que

$$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32^{\circ}C).$$

3.2 Capacidad calorífica

La energía térmica necesaria para elevar la temperatura de un cuerpo en un grado (como lo hizo Joule con el agua) se denomina *capacidad calorífica* C del cuerpo. Como la caloría depende de la temperatura inicial del agua, se la definió con mayor precisión estableciendo que la temperatura inicial del agua debía ser $14,5^{\circ}C$. La *kilocaloría* es la energía térmica necesaria para elevar la temperatura de un kilogramo de agua desde $14,5^{\circ}C$ a $15,5^{\circ}C$. En Ciencias de la Nutrición se estableció $1 Cal = 1000 cal = 1 kcal$. En general, midiendo la energía térmica Q cedida o absorbida por un sistema y la variación de temperatura ΔT experimentada por el mismo, la capacidad calorífica se define por

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

Por lo tanto se expresa en $kcal/^{\circ}C$.

3.3 Calores específicos

El *calor específico* c es la capacidad calorífica por *unidad de masa*:

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

Obviamente que

$$[c] = \frac{J}{kg K}$$

aunque son muy usadas las de $kJ/(kg K)$ o $kcal/(kg K)$ escritas en la forma $kJ/kg K$ o $kcal/kg K$. Por ser las diferencias iguales, resulta que $1 kJ/kg K = 1 kJ/kg ^\circ C$. Como la unidad inglesa de energía térmica es la *Btu* (“British thermal unit”), de modo que $1 Btu = 252 cal = 1,054 kJ$, resulta útil saber que $1 kcal/kg K = 1 Btu/lb ^\circ F$.

En general $c = c(T)$, como en el caso del agua (Figura 3.3), para la cual la variación es de sólo un 1 % de 0 a $100^\circ C$ y a la presión *constante* de $1 atm$.

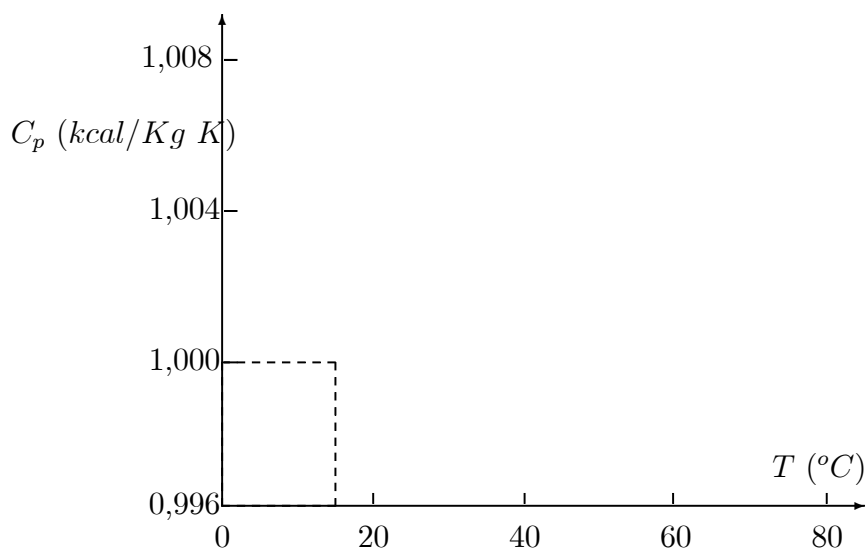


Figura 3.3: Calor específico del agua a presión constante (c_p , $p = 1 atm$). Se indica el entorno de definición de la caloría.

Normalmente, por eso, las tablas dan como valor indicativo:

$$c_p = 1,00 \frac{kcal}{kg K} = 4,184 \frac{kJ}{kg K}$$

para el agua líquida.

La *capacidad calorífica molar*, como su nombre lo sugiere, es la referida al mol de sustancia:

$$C_M = \frac{C}{n} = \frac{C}{m/M} = Mc.$$

A veces se confunden los términos “calor específico” y “capacidad calorífica” porque el primero debería denominarse calor específico “másico”. Para evitarlo, es siempre necesario controlar las unidades cuando se toman datos de tablas, como la siguiente.

Sustancia	$\frac{kJ}{kg K}$	$\frac{kcal}{kg K}$	$\frac{J}{mol K}$
Agua	4,18	1,00	75,2
Hielo ($-10^\circ C$)	2,05	0,49	36,9
Agua ($100^\circ C$)	1,95	0,47	35,1
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,031	25,6
Plata	0,233	0,0558	24,9
Plomo	0,128	0,0305	26,4
Aire	1,012	0,24	29,3
Concreto	0,837	0,2	—

Tabla 3.1: Capacidades caloríficas másica y molar a $20^\circ C$, 1 atm (salvo aclaración en contrario).

Observamos que C_M es la misma, prácticamente, para todos los metales:

$$C_M \approx 3R = 24,9 \frac{J}{mol K}$$

resultado que se conoce como *ley de Dulong y Petit*. En realidad, las capacidades caloríficas molares varían con la temperatura, aproximándose a cero cuando $T \rightarrow 0 K$ y acercándose al valor de Dulong y Petit cuando $T \rightarrow \infty$.

3.3.1 Medición del calor específico

Para medir el calor específico de un objeto de masa m se lo calienta hasta una temperatura t_c , que sea fácil de medir, y se lo introduce en un recipiente térmicamente aislado (*calorímetro*), en el cual se coloca un agitador y un termómetro muy sensible, y que contiene una masa m_a de agua (de calor específico igual a $c_a = 4,184 kJ/kg K$), a la temperatura inicial t_a . Al mezclar se llega rápidamente a una temperatura final t_f de equilibrio del sistema. El calor que recibe el agua es:

$$Q_a = m_a c_a (t_f - t_a)$$

y el que cede el cuerpo:

$$Q_c = mc(t_c - t_f).$$

En ambas ecuaciones se tuvo el cuidado de escribir las diferencias de temperatura (medidas en $^{\circ}C$, p. e.) de modo que las magnitudes Q_a y Q_c sean positivas. Igualándolas:

$$m_a c_a (t_f - t_a) = mc(t_c - t_f) \quad \implies \quad c = \frac{m_a c_a (t_f - t_a)}{m(t_c - t_f)}.$$

La referencia [2] trae interesantes trabajos prácticos de laboratorio, entre los cuales se encuentra el de “calorímetro de las mezclas” donde se aclaran algunas consideraciones de interés para corregir la expresión anterior.

3.3.2 Capacidades caloríficas de un gas ideal

En general, debemos distinguir los calores específicos medidos a presión constante (c_p) de los medidos a volumen constante (c_v), especialmente si se trata de gases. En particular, si es un gas ideal, cuando el mismo se calienta a *presión constante*, aumenta su volumen, realizando trabajo. Si el calentamiento es a *volumen constante*, aumenta su presión, pero no se realiza trabajo. Teniendo presente la primera ley de la termodinámica, en el primer caso resulta $Q_p = \Delta U + W_p$ con lo que la cantidad de calor *se repartió* en aumentar la energía interna (y por lo tanto la temperatura) y en producir un trabajo.

En el otro caso, $Q_v = \Delta U$, por lo que *todo* el calor se utilizó en aumentar su temperatura (energía cinética). Por lo tanto, para lograr el mismo efecto de aumento de temperatura, se necesita más calor en el proceso a presión constante que en el de volumen constante:

$$C_p > C_v.$$

Para cuantificar esta diferencia en el caso de un gas ideal, utilizaremos la ecuación de estado $pV = nRT$, las anteriores y la definición de C_p y C_v .

Conviene escribir éstas y los balances térmicos para uno u otro proceso mediante elementos infinitesimales, para poder luego usar la ecuación de estado y derivar de ella los resultados buscados:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}, \quad \delta Q_p = dU + \delta W|_p = dU + pdV \quad \Longrightarrow \quad C_p = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}.$$

Por otro lado,

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT}, \quad \delta Q_v = dU \quad \Longrightarrow \quad C_v = \frac{dU}{dT},$$

y entonces:

$$C_p = C_v + p \frac{dV}{dT}.$$

Diferenciando la ecuación de estado, con la suposición de que el sistema es cerrado:

$$pdV + Vdp = nRdT,$$

de donde, con $p = cte$:

$$pdV = nRdT \quad \Longrightarrow \quad C_p = C_v + nR.$$

3.4 Bibliografía

1. Tipler, P.: "Física", Vol. I, Reverté, Venezuela, 1986.
2. Fernández, J. y Galloni, E.: "Trabajos Prácticos de Física", Nigar, Buenos Aires, 1968.

Chapter 4

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Se dijo que todo sistema termodinámico (macroscópico) se describe en términos de *variables de estados de equilibrio*, de modo que si está *aislado* tiene valores únicos para sus variables de estado.

Al igual que la primera ley, que postula la existencia de la función energía interna como variable de estado, la segunda lo hace para la *entropía*.

Al interactuar con el medio ambiente, el sistema puede cambiar de un estado de equilibrio a otro. Esto se suele ilustrar en un diagrama presión-volumen (plano pV). Cada punto en dicho plano indica un estado de equilibrio y una curva en el mismo representa un *proceso cuasiestático* que pasa a través de una sucesión de estados de equilibrio.

Todo proceso que se muestre en un diagrama pV y esté libre de efectos disipativos tales como la fricción, se dice además *reversible*. Tal proceso puede cambiar de sentido en cada punto retornando a su estado inicial sin dejar cambios permanentes en el sistema. Un proceso real no es cuasiestático y no puede ser representado en un diagrama pV .

Aunque una curva en un diagrama pV representa un proceso cuasiestático, sólo se refiere al sistema mismo y no al tipo de interacción (con el medio), la que puede ser irreversible. Un proceso mostrado en un diagrama pV es *reversible* solamente si el sistema *interactúa reversiblemente* con su entorno. Así es posible tener procesos cuasiestáticos que no son reversibles.

4.1 Postulados

Se postula:

- Para todo proceso, el *cambio total de entropía* es

$$\Delta S = \Delta S_{sis} + \Delta S_{med} \quad (4.1)$$

donde ΔS_{sis} es el cambio de entropía del sistema y ΔS_{med} el del medio.

- La entropía del sistema ΔS_{sis} comprende la entropía que fluye hacia dentro de él y la que se produce internamente.
- El *medio ambiente* es lo externo al sistema. Por simplicidad será representado por *fuentes reversibles de calor* (*focos caloríficos* o *fuentes térmicas*) y *fuentes reversibles de trabajo*. Un sistema interactúa con su medio ambiente mediante el intercambio de calor y/o trabajo. Suponemos que la transferencia de calor ocurre con *uno o más* focos caloríficos.
- Para el caso de *una única fuente térmica*, $\Delta S_{med} = +Q/T$ cuando el calor fluye *hacia ella* y $\Delta S_{med} = -Q/T$ cuando el calor fluye *saliendo* de la fuente térmica. Aquí T representa la temperatura de la fuente, que por definición se supone constante. En forma semejante el sistema intercambia trabajo con una *fente reversible de trabajo*. No existe flujo de calor hacia o desde la fuente reversible de trabajo y ella no contribuye a ningún cambio en la entropía.
- El *principio del crecimiento o aumento de la entropía* para el *universo* (sistema y entorno) establece la formulación matemática de la segunda ley de la termodinámica, de la siguiente forma:

$$\Delta S \geq 0, \quad (4.2)$$

donde por definición:

- Un proceso es reversible sólo si $\Delta S = 0$, y
- es irreversible si $\Delta S > 0$.
- Todos los procesos reales son irreversibles pues aumentan la entropía del universo. El aumento de entropía mide el grado de irreversibilidad de un proceso.

- Todo proceso reversible es, por supuesto, cuasiestático. A esto se le debe sumar que interactúe reversiblemente con el medio. Si así no fuera, sería irreversible.

Ejemplo: expansión isotérmica

En una *expansión isotérmica* el sistema absorbe una cantidad de calor Q del medio ambiente mientras su temperatura se mantiene igual a T . Como necesariamente Q tiene que provenir de una *fente caliente*, cuya temperatura T_c sea mayor, aunque el proceso sea cuasiestático, el cambio global de entropía será:

$$\Delta S = \Delta S_{sis} + \Delta S_{med} = \frac{Q}{T} - \frac{Q}{T_c} = Q \frac{T_c - T}{TT_c} > 0 \quad (4.3)$$

Este proceso isotérmico es irreversible porque para realizar la transferencia o flujo de calor fue necesaria una diferencia finita de temperatura $T_c - T > 0$. Algunos llaman a esto *potencial impulsor* (o “fuerza impulsora”).

Tal transferencia de calor siempre aumenta la entropía total y contribuye a la irreversibilidad del proceso térmico. Demostraremos a continuación que esta es una consecuencia inevitable de la segunda ley de la termodinámica.

4.1.1 Flujo de calor entre dos focos caloríficos

Consideremos el proceso que se muestra en la Figura 4.1. Una cantidad de calor Q fluye de la fuente caliente, que está a la temperatura T_c , hacia la fuente fría a la temperatura T_f .

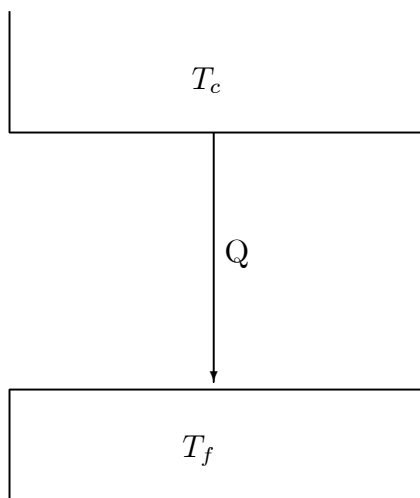


Figura 4.1: Proceso de flujo de calor entre dos fuentes térmicas.

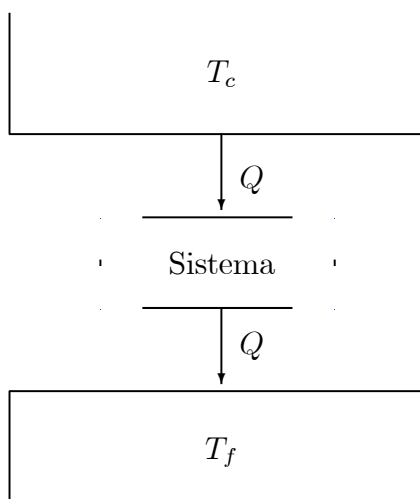


Figura 4.2: El "sistema" para el proceso de flujo de calor entre dos fuentes térmicas.

Si consideramos la figura auxiliar 4.2, en la que se muestra al "sistema" recibiendo una cantidad de calor Q de la fuente caliente y transfiriendo la *misma* cantidad Q a la fuente fría, el cambio total en la entropía es:

$$\Delta S = \Delta S_{med} = \Delta S_c + \Delta S_f = -\frac{Q}{T_c} + \frac{Q}{T_f} \quad (4.4)$$

pues el flujo neto de calor al sistema es cero y se supuso isotérmico.

En definitiva, el cambio total de entropía para el sistema de la Figura 4.1 resulta ser:

$$\Delta S = Q \frac{(T_c - T_f)}{T_c T_f} \quad (4.5)$$

Como la segunda ley establece que $\Delta S \geq 0$, se concluye que

$$T_c \geq T_f.$$

Por lo tanto, el calor fluye espontáneamente desde la fuente caliente a la fría. La primera ley no prohíbe el flujo de calor desde una fuente fría a otra caliente. Sin embargo, por lo que estamos viendo, la segunda ley sí lo hace porque sino la entropía disminuiría.

También se concluye fácilmente la “ley cero de la termodinámica”: si dos sistemas están en equilibrio ($\Delta S = 0$) sus temperaturas son iguales. Inmediatamente se desprende también que: dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero está en equilibrio entre sí.

4.1.2 Degradación de la energía

Como no se realizó trabajo durante el proceso mostrado en la Figura 4.1 y, siendo los focos caloríficos fuentes de energía, se desperdició la oportunidad de mover una máquina para producir un trabajo mecánico, habiéndose transferido toda la energía Q del foco caliente al foco frío.

En los procesos reales, parte de la energía transferida se transforma en energía interna, que no se puede extraer. Esta *degradación* de la energía acompaña siempre a los procesos *irreversibles* y a la *producción de entropía*.

- *La segunda ley establece que todos los procesos reales son irreversibles, generan un aumento de la entropía y causan una degradación de la energía.*

4.1.3 Procesos cuasiestáticos

El proceso más fundamental de la Termodinámica, *el flujo de calor, es irreversible*. La transferencia de calor se aproxima a un proceso reversible solamente si la diferencia de temperaturas es infinitesimal. Pero, en tal caso, para transferir una cantidad finita de calor hará falta un tiempo infinitamente largo. Entonces los procesos reversibles que involucran flujos de calor son *cuasiestáticos*.

4.1.4 Procesos disipativos

Los efectos disipativos tales como la *fricción*, la *expansión libre de un gas*, la *mezcla de sustancias*, *histéresis*, el *calentamiento de Joule*, entre otros, también contribuyen a la degradación de la energía.

El aumento de la entropía que establece la segunda ley, revela la presencia de tales irreversibilidades en los procesos naturales y son los efectos disipativos los que causan la *producción interna de entropía*, aún sin flujo de calor.

Como conclusión,

- *Un proceso reversible tiene que ser no disipativo y cuasiestático.*

4.2 Máquinas térmicas

4.2.1 Relación del trabajo y la entropía

Si la diferencia de temperatura entre las fuentes térmicas se usa para accionar una máquina térmica, el aumento de entropía será menor que el dado por la ecuación (4.5) que se escribió para el caso de ausencia de trabajo, por cuanto parte de la energía disponible se convierte en *trabajo útil*.

Considerando la máquina térmica de la Figura 4.3, se observa que esta toma una cantidad de calor Q_c de la fuente caliente que está a la temperatura T_c , convierte parte de este calor en la cantidad de trabajo W y pierde el resto, Q_f , a la fuente fría que se encuentra a la temperatura menor T_f (en este caso este foco sería un “sumidero”). Se supone que el agente externo que realiza el trabajo es una *fente reversible de trabajo*.

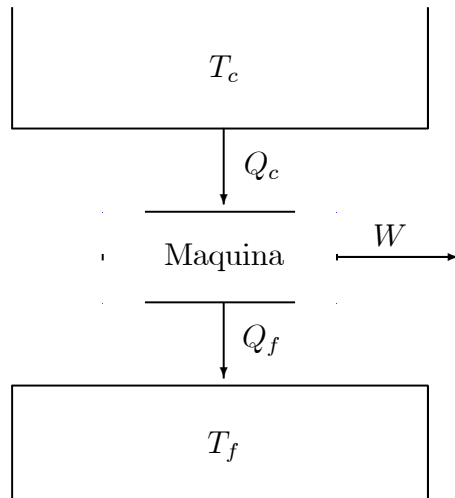


Figura 4.3: Máquina térmica que extrae una cantidad de calor Q_c de la fuente caliente a la temperatura mayor T_c , la convierte en parte en el trabajo W y elimina el resto, $Q_f = Q_h - W$, a la fuente fría T_f .

Como las máquinas térmicas realizan *ciclos*, partiendo de un estado y volviendo al mismo luego de un número entero de ciclos y por ser la entropía función de estado, vale que:

$$\Delta S_{maq} = \Delta S_{sis} = 0,$$

pues la máquina es nuestro sistema.

Como, sin embargo, la entropía aumenta cuando la máquina interactúa con las fuentes térmicas (el *medio*), se tendrá que la ecuación (4.1) toma la forma:

$$\Delta S = \Delta S_{med} = \Delta S_c + \Delta S_f = -\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}. \quad (4.6)$$

Aplicando la primera ley de la termodinámica a la máquina:

$$Q_c - Q_f = W. \quad (4.7)$$

Eliminando Q_f entre estas dos ecuaciones, despejando Q_f de la anterior y llevando a ésta última:

$$\Delta S + \frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_f}{T_f} \implies Q_f = T_f \left(\frac{Q_c}{T_c} + \Delta S \right),$$

resultará:

$$W = Q_c \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) - T_f \Delta S = Q_c \frac{T_c - T_f}{T_c} - T_f \Delta S. \quad (4.8)$$

Para una máquina *reversible* $\Delta S = 0$ y, en consecuencia, el trabajo realizado tendrá el *máximo* valor:

$$W_{rev} = W_{max} = Q_c \frac{T_c - T_f}{T_c}. \quad (4.9)$$

El trabajo reversible es la máxima cantidad de trabajo que puede obtenerse de una máquina que opere entre fuentes a temperaturas fijas.

Escribiendo la Ec. 4.8 en términos del trabajo reversible se obtiene la denominada *relación del trabajo y la entropía para una máquina térmica*:

$$W = W_{rev} - T_f \Delta S. \quad (4.10)$$

Esta simple expresión tiene importantes implicaciones:

- Nos permite realizar un análisis cuantitativo de una máquina desde el punto de vista de la segunda ley de la termodinámica.
- Muestra que la segunda ley de la termodinámica limita la cantidad de trabajo que puede realizar una máquina real y establece que las máquinas que generan la menor cantidad de entropía son las que realizan mayor trabajo¹. El trabajo realizado es siempre menor que el que se obtiene de una máquina reversible operando entre las mismas fuentes para la misma energía de entrada Q_c .
- Despejando de la Ec. (4.8) la energía de entrada:

$$W + T_f \Delta S = Q_c \frac{T_c - T_f}{T_c} \implies Q_c = T_c \frac{(W + T_f \Delta S)}{(T_c - T_f)},$$

de donde se desprende que, si queremos que la máquina realice una cantidad *fija de trabajo*, W , la naturaleza irreversible del ciclo de trabajo hace que aumente la energía requerida para hacer funcionar la máquina (a través del término $T_f \Delta S$). La energía de entrada es mínima cuando la máquina es reversible.

¹Este resultado es válido solamente para máquinas que usan *dos fuentes térmicas* (y no más).

4.2.2 Trabajo perdido

El teorema del trabajo y la entropía dado por la Ec. (4.10) indica que las irreversibilidades productoras de entropía reducen el trabajo que se podría producir en la cantidad

$$W_{perd} = T_f \Delta S. \quad (4.11)$$

Esta es la cantidad de energía que no se encuentra disponible para realizar trabajo y que Van Wylen y Sonntag [2] denominan *trabajo perdido*. El significado de este es:

- Representa una cantidad adicional de trabajo que podría haber sido realizado por la máquina si ella fuera reversible.
- Un aumento de la entropía siempre es acompañado de trabajo perdido y, por lo tanto, cualquiera de las dos cantidades puede ser usada como una medida del grado de irreversibilidad global de la máquina.
- Para una máquina real esta degradación de la energía es debida a la transferencia irreversible de calor con las fuentes, así como a la energía disipada en la máquina por efectos productores de entropía, tales como la fricción. Si $W = 0$, entonces $W_{perd} = W_{rev}$ y tenemos la condición de ausencia de trabajo descrita por (4.5).
- Esta energía no disponible W_{perd} es la cantidad de energía que se degrada a una forma no útil, pues en definitiva va a parar a la fuente fría desde donde es inaccesible.
- De la primera ley (4.7):

$$Q_f = Q_c - W$$

e introduciendo la (4.10):

$$Q_f = Q_c - W_{rev} + T_f \Delta S.$$

Como W_{rev} se puede obtener de (4.9), resulta, reemplazando:

$$Q_f = Q_c - Q_c \frac{T_c - T_f}{T_c} + T_f \Delta S.$$

A su vez, de (4.11), $T_f \Delta S = W_{perd}$, por lo que:

$$Q_f = Q_c \left(1 - \frac{(T_c - T_f)}{T_c}\right) + W_{perd} = Q_c \frac{T_f}{T_c} + W_{perd}.$$

Esta se puede escribir:

$$Q_f = Q_{f \text{ min}} + W_{\text{perd}}, \quad (4.12)$$

donde $Q_{f \text{ min}} = Q_c T_f / T_c$ es la menor cantidad de energía que puede ser eliminada por la máquina hacia la fuente fría para una dada cantidad Q_c de energía de entrada.

- Este valor mínimo es obtenible sólo con una máquina reversible. De otra forma:

$$Q_f > Q_{f \text{ min}}.$$

- Tanto el calor como la entropía generada durante un ciclo irreversible de trabajo son removidos hacia la fuente fría cuando la *sustancia de trabajo* vuelve a su estado inicial.

4.2.3 Enunciado de Kelvin-Planck

De la violación de la segunda ley se concluye que no existe máquina térmica que convierta toda su energía de entrada en trabajo, aún cuando la energía se conserve. Efectivamente: *no es posible* que $Q_c = W$, pues, en tal caso, como $Q_f = 0$ y de la (4.6) resultaría:

$$\Delta S = -\frac{Q_c}{T_c} < 0.$$

Este es el enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley:

No hay máquina perfecta. Es imposible construir un dispositivo cíclico cuyo único efecto sea la conversión de calor en una cantidad equivalente de trabajo.

4.2.4 Principio de Carnot

Introduciendo la relación (4.10) del trabajo y la entropía en la expresión de la eficiencia térmica de una máquina, dada por

$$\eta = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = \frac{W}{Q_c},$$

resulta que

$$\eta = \frac{W_{\text{rev}} - T_f \Delta S}{Q_c} = \frac{W_{\text{rev}}}{Q_c} - \frac{T_f \Delta S}{Q_c},$$

la que se puede escribir:

$$\eta = \eta_{rev} - \frac{T_f \Delta S}{Q_c}, \quad (4.13)$$

donde

$$\eta_{rev} = \frac{W_{rev}}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

(de acuerdo con (4.9)) es la conocida *eficiencia de Carnot*.

Tomando estos enunciados en forma conjunta se tiene el *principio de Carnot*:

- *Toda máquina reversible que opere entre dos fuentes es más eficiente que cualquier máquina irreversible operando entre las mismas dos fuentes:*

$$\eta_{rev} \geq \eta.$$

- *Todas las máquinas reversibles operando entre las mismas fuentes tienen la misma eficiencia térmica:*

$$\eta_{rev} = \frac{T_c - T_f}{T_c}.$$

Notar, además, que como de la ecuación del trabajo y entropía (4.10) se obtiene

$$W_{rev} = W + T_f \Delta S$$

y ésta se puede introducir en la eficiencia de Carnot:

$$\eta_{rev} = \frac{W + T_f \Delta S}{Q_c},$$

resulta que

- *puede utilizarse una máquina irreversible para calcular la eficiencia de Carnot cuando se conoce el aumento de entropía.*

4.3 Refrigeradores

4.3.1 Relación del trabajo y la entropía

Para poder hacer un refrigerador, por el cual se extrae calor de la fuente fría y se transfiere calor a la fuente caliente, es necesario realizar trabajo *sobre* el sistema, como se muestra en la Figura 4.4.

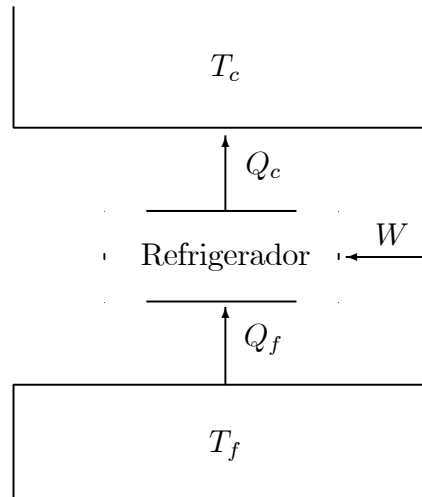


Figura 4.4: Un refrigerador requiere una cantidad W de trabajo para extraer una cantidad Q_f de una fuente fría y eliminar una cantidad de calor $Q_c = W + Q_f$ a otra fuente que está a una temperatura mayor T_c .

Para el ciclo de refrigeración la entropía se calcula mediante

$$\Delta S = \Delta S_{med} = \frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q_f}{T_f}.$$

Como la primera ley permite calcular $Q_c = Q_f + W$, se podrá reescribir ésta en términos del incremento de entropía, como se hizo antes, para obtener el trabajo W que es necesario realizar para obtener una cantidad de calor Q_f del foco frío:

$$\Delta S + \frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_f + W}{T_c} \implies W = T_c \left(\Delta S + \frac{Q_f}{T_f} \right) - Q_f = T_c \Delta S + Q_f \frac{T_c}{T_f} - Q_f,$$

de donde:

$$W = Q_f \frac{T_c - T_f}{T_f} + T_c \Delta S. \quad (4.14)$$

Para un refrigerador reversible, $\Delta S = 0$ y W tiene su valor mínimo:

$$W_{min} = W_{rev} = Q_f \frac{T_c - T_f}{T_f}. \quad (4.15)$$

Introduciendo en la anterior, se obtiene la *relación del trabajo y la entropía para un refrigerador*:

$$W = W_{rev} + T_c \Delta S. \quad (4.16)$$

La producción de entropía aumenta la cantidad de trabajo que es necesaria para hacer funcionar el refrigerador. Aún cuando fuese reversible ($\Delta S = 0$), será necesario realizar una cantidad de trabajo W_{rev} sobre el refrigerador. Por lo tanto, en este caso, $W_{perd} = T_c \Delta S$ es el trabajo extra que es necesario realizar en presencia de las irreversibilidades productoras de entropía. Este trabajo extra mide el grado de irreversibilidad del ciclo de refrigeración.

4.3.2 Enunciado de Clausius

Si existiera un *refrigerador perfecto*, para el cual $Q_c = Q_f$ y $W = 0$, se violaría la segunda ley pues en tal caso la ecuación del trabajo y la entropía (4.16) resultaría:

$$\Delta S = -\frac{W_{rev}}{T_c} < 0.$$

Por lo tanto el *enunciado de Clausius* de la segunda ley establece:

No existe el refrigerador perfecto. Es imposible construir un dispositivo que no tenga otro efecto que transferir calor de una fuente fría a otra caliente.

4.4 Procesos no cíclicos

Veremos en esta sección procesos no cíclicos que produzcan trabajo.

4.4.1 Relación del trabajo y la entropía

Consideremos el proceso que se muestra en la Figura 4.5. Se trata de un sistema que sufre un cambio de estado mientras toma una cantidad de calor Q de una fuente caliente a la temperatura T_0 . Durante el proceso el sistema convierte parte del calor en el trabajo W . Procediendo como antes, el

aumento de entropía es

$$\Delta S = \Delta S_{sis} + \Delta S_{med} = \Delta S_{sis} - \frac{Q}{T_0}. \quad (4.17)$$

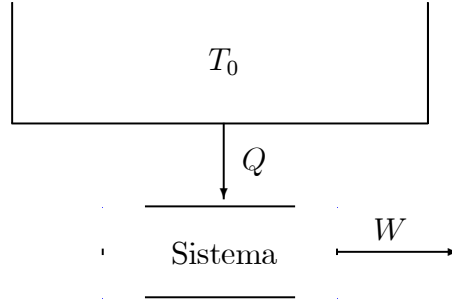


Figura 4.5: Proceso no cíclico que produce trabajo. El sistema cambia de estado mientras absorbe el calor Q de su entorno a la temperatura T_0 y realiza el trabajo $W = Q - \Delta U_{sis}$.

Como la primera ley de la termodinámica establece que

$$Q = \Delta U_{sis} + W, \quad (4.18)$$

donde ΔU_{sis} es el cambio en la energía interna del sistema; si se reemplaza en ésta la expresión de Q que se puede despejar de (4.17):

$$Q = T_0 \Delta S_{sis} - T_0 \Delta S,$$

se tendrá:

$$W = T_0 \Delta S_{sis} - T_0 \Delta S - \Delta U_{sis}. \quad (4.19)$$

Aplicando ahora la segunda ley de la termodinámica, $\Delta S \geq 0$, o sea

$$0 \leq T_0 \Delta S,$$

obtenemos (restando m. a m.):

$$W \leq T_0 \Delta S_{sis} - \Delta U_{sis} = W_{rev}. \quad (4.20)$$

Aquí W_{rev} es la máxima cantidad de trabajo que puede ser realizada durante la transición dada. Notar que el trabajo reversible *es una constante* para

puntos extremos fijos y, por lo tanto, es una función intrínseca del sistema y su medio ambiente.

Escribiendo (4.19) en términos del trabajo reversible permite obtener la siguiente *relación del trabajo y la entropía* para un determinado cambio de estado:

$$W = W_{rev} - T_0 \Delta S. \quad (4.21)$$

Nuevamente, la segunda ley establece un límite superior para la cantidad de trabajo que puede ser realizado.

La Figura 4.6 es una representación gráfica de la expresión del teorema del trabajo y la entropía para cambios de estado con puntos extremos fijos.

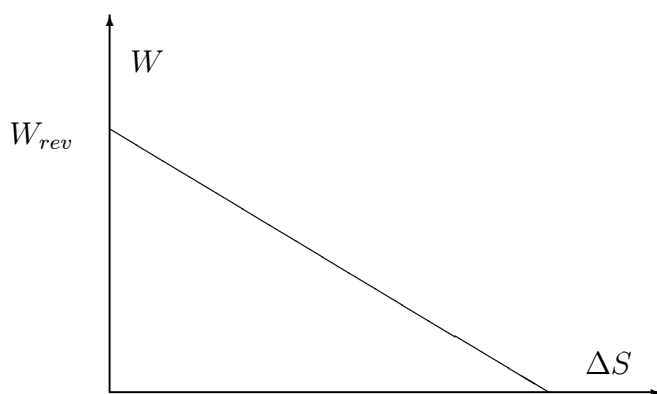


Figura 4.6: Representación gráfica del teorema del trabajo y la entropía para un cambio de estado determinado. Todo proceso que conecte los estados extremos se representa por un punto sobre la recta $W = f(\Delta S)$.

Cualquier proceso reversible o irreversible que conecte los estados extremos será representado por un punto de la recta. Esto podría ser demostrado con un gas ideal para el cual ΔS_{sis} , ΔU_{sis} y W_{rev} puedan ser calculados para los estados extremos. Los distintos procesos serán diferenciados por el calor de entrada Q . Entonces $W = Q - \Delta U_{sis}$ y $\Delta S = \Delta S_{sis} - Q/T_0$ podrán ser obtenidos para cada proceso. Graficando W vs. ΔS dará por resultado una línea recta con pendiente $-T_0$ y ordenada al origen W_{rev} . Notar, sin embargo, que los procesos irreversibles no pueden ser mostrados en un diagrama pV y que $W \neq \int_1^2 p(V)dV$.

El trabajo reversible se obtiene cuando el sistema cambia reversiblemente desde su estado inicial al final. Pero, como se dijo antes, la transferencia de

calor debido a una diferencia de temperatura es irreversible. Cómo puede ser posible entonces obtener el máximo trabajo reversible para un sistema que intercambia calor con su medio, el cual está a mayor temperatura?

Si el sistema interactúa con su medio *a través de una máquina reversible*, será $\Delta S = 0$ y el proceso es reversible. Mostramos a continuación que el trabajo realizado al hacer funcionar una máquina reversible de esta manera es, ciertamente, el trabajo reversible dado más arriba.

Como se muestra en la Figura 4.7, el sistema y su medio se usan juntos para accionar una máquina reversible.

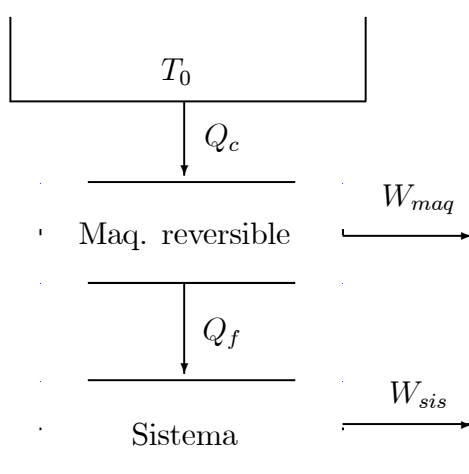


Figura 4.7: Se obtiene un proceso reversible cuando el calor que fluye entre un sistema y el medio ambiente se usa para hacer funcionar una máquina reversible.

En este caso $\Delta S_{med} = -Q_c/T_0$ y $\Delta S_{maq} = 0$ de modo que

$$\Delta S = \Delta S_{sis} - \frac{Q_c}{T_0} = 0 \implies T_0 \Delta S_{sis} = Q_c.$$

Aplicando la primera ley de la termodinámica a la máquina:

$$Q_c = Q_f + W_{maq}$$

y al sistema:

$$Q_f = \Delta U_{sis} + W_{sis}.$$

Entonces:

$$T_0 \Delta S_{sis} = Q_f + W_{maq} = \Delta U_{sis} + W_{sis} + W_{maq}.$$

De aquí, como se muestra en la Figura 4.7, el trabajo total realizado es:

$$W_{tot} = W_{sis} + W_{maq} = T_0 \Delta S_{sis} - \Delta U_{sis}, \quad (4.22)$$

en la que, por la ecuación (4.20), reconocemos que se trata del trabajo reversible:

$$W_{sis} + W_{maq} = W_{rev}.$$

Este enfoque se extiende fácilmente a un sistema cerrado que interactúe con una única fuente fría, o con dos fuentes. Si *se realiza trabajo* durante el cambio de estado, la relación del trabajo y la entropía tiene la forma de la ec. (4.10) obtenida para una máquina térmica. Si, en cambio, *se requiere trabajo* para conducir el sistema desde el estado inicial al final, entonces obtenemos la ec. (4.16), como para el refrigerador.

4.4.2 Trabajo perdido

De acuerdo con la segunda ley, si aumenta la entropía siempre hay una cantidad $W_{perd} = T_0 \Delta S$ de energía degradada que no estará disponible para realizar trabajo. Como todo lo que sucede en la naturaleza es irreversible, hay una continua transformación de energía en formas inútiles:

- La cantidad de energía no disponible para trabajo crece continuamente.

Esta afirmación, debida a Kelvin, se conoce como el “principio de la degradación de la energía”.

Para el caso de una máquina, el trabajo perdido fluye fuera del sistema ya hacia la fuente fría, conservando de este modo la energía. Sin embargo, para el proceso no cíclico de la Fig. 4.5 no existe una segunda fuente térmica. Cabe preguntarse entonces acerca de lo que pasó con el trabajo perdido.

La cantidad de calor que fluye al sistema durante el cambio irreversible de estado es

$$Q = \Delta U_{sis} + W = \Delta U_{sis} + (W_{rev} - W_{perd}).$$

Entonces, haciendo que

$$Q_{rev} = \Delta U_{sis} + W_{rev} = T_0 \Delta S_{sis}$$

se tendrá que

$$Q = Q_{rev} - W_{perd}, \quad (4.23)$$

donde Q_{rev} es la máxima cantidad de energía que puede ser absorbida durante ese cambio de estado. Al igual que el trabajo reversible, es independiente del proceso que une los dos estados. La segunda ley limita la cantidad de calor que puede extraerse de la fuente térmica; las irreversibilidades limitan el flujo de calor al sistema a la cantidad W_{perd} . Por lo tanto, el trabajo perdido es una *cantidad adicional de calor* que podría haberse extraído de la fuente térmica si el proceso hubiera sido *reversible*. Aún cuando esta energía está almacenada a la temperatura mayor, es, no obstante, inaccesible para el cambio dado de estado.

4.4.3 Fuentes de la entropía

Demostraremos ahora que el cambio de entropía del sistema es debido al flujo de entropía que entra al sistema y a la que se produce por las irreversibilidades internas. Además obtendremos la desigualdad de Clausius.

Para el proceso de la Fig. 4.5, todas las fuentes de entropía, incluyendo las que se deben a las irreversibilidades internas, están contenidas en el aumento total de entropía dado por la Ec. (4.17):

$$\Delta S = \Delta S_{sis} - \frac{Q}{T_0}.$$

Por otro lado, si se absorbe una cantidad de calor Q' del medio ambiente durante un *proceso cuasiestático*, uniendo los dos mismos estados extremos, el aumento de entropía será:

$$\Delta S' = \Delta S_{sis} - \frac{Q'}{T_0}.$$

Como todo proceso cuasiestático *carece de irreversibilidades internas*, ellas no están incluidas en $\Delta S'$.

Como todas las variables de estado, ΔS_{sis} depende sólo de los estados extremos. Por lo tanto la *entropía generada por irreversibilidades internas* es

$$\Delta S_{int} = \Delta S - \Delta S' = -\frac{Q}{T_0} + \frac{Q'}{T_0} = \frac{1}{T_0}(Q' - Q).$$

Despejando, se obtiene el *calor absorbido durante un proceso cuasiestático* que conecte los dos estados extremos:

$$Q' = Q + T_0 \Delta S_{int}. \quad (4.24)$$

Aquí $T_0 \Delta S_{int}$ es el trabajo perdido debido exclusivamente a las irreversibilidades internas. Corresponde a una *cantidad adicional* de calor que se extraería del entorno en ausencia de irreversibilidades internas. Entonces

$$Q' = Q + Q_{int}. \quad (4.25)$$

De aquí vemos que la cantidad de calor absorbido durante un proceso cuasiestático es *mayor* que el calor Q absorbido durante un proceso irreversible que conecte los dos mismos estados extremos. Sin embargo ΔU_{sis} es el mismo. Por lo tanto, *el trabajo realizado es también mayor* para el proceso cuasiestático. Es más, introduciendo Q de la ec. (4.23) en la (4.25):

$$Q' = Q_{rev} - W_{perd} + Q_{int} = Q_{rev} - W'_{perd} = Q_{rev} - T_0 \Delta S'.$$

Concluimos que

$$Q_{rev} > Q' > Q$$

para estados extremos fijos.

Cuando un sistema experimenta una transición cuasiestática desde un estado inicial 1 a otro final 2, el cambio en la entropía del mismo viene dada por:

$$\Delta S_{sis} = \int_1^2 \frac{\delta Q'}{T}, \quad (4.26)$$

donde Q' es el calor transferido al sistema durante *cualquier proceso cuasiestático* que conecte los estados extremos y T es la temperatura del sistema.

Como la entropía es una función de estado, ΔS_{sis} es la misma para cualquier proceso, reversible o irreversible, que lleve al sistema del estado inicial al final. Entonces, para calcular el cambio de entropía durante un proceso irreversible, aplicamos la ec. (4.26) a *cualquier* proceso cuasiestático que podamos imaginar y que conecte los dos mismos estados extremos; pudiendo ser usado cualquier proceso que se muestre en un diagrama $p - V$.

Usando la forma diferencial de la ec. (4.25), $\delta Q' = \delta Q + \delta Q_{int}$, la ec. (4.26) se transforma en:

$$\Delta S_{sis} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 \frac{\delta Q_{int}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{int}. \quad (4.27)$$

Como ΔS_{int} es siempre no negativo, la ec. (4.27) indica que la única manera de hacer decrecer la entropía de un sistema es *extrayendo calor* de él.

Entonces las dos fuentes de entropía del sistema para un proceso irreversible son, evidentemente:

- 1) La contribución debido a la entropía que fluye hacia el sistema,

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

por la cual, cuando una cantidad δQ de calor fluye hacia el sistema desde el medio, es acompañada por una cantidad de entropía dada por

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS_{sis} = \frac{\delta Q'}{T};$$

- 2) el aumento de entropía debido a las irreversibilidades internas:

$$\Delta S_{int} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{int}}{T}.$$

4.4.4 Desigualdad de Clausius

Para un ciclo completo,

$$\Delta S_{sis} = \oint \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{int} = 0,$$

de donde:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = -\Delta S_{int}$$

o bien:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (4.28)$$

El signo igual se aplica a un ciclo cuasiestático para el cual $\Delta S_{int} = 0$. Este resultado, que usualmente se usa como punto de partida de la discusión sobre entropía, se conoce como *desigualdad de Clausius*. Aquí en cambio la hemos obtenido como otra consecuencia de la segunda ley de la termodinámica.

4.5 Ciclos termodinámicos

Hemos visto que un proceso termodinámico involucra cambios en tres tipos de *magnitudes energéticas*: *energía interna*, *calor* y *trabajo*. Se han discutido procesos en los que no se intercambia calor (*adiabáticos*) y aquellos en los que no se realiza trabajo.

Existen procesos en los que no varía la energía interna del sistema. Como ésta es una función de estado, ello se puede conseguir imponiendo que el estado final del proceso sea el mismo que el inicial, o sea que el sistema realice un *ciclo* (*termodinámico*). De acuerdo con la primera ley, se cumplirá:

$$Q = W.$$

Los sistemas que realizan ciclos reciben el nombre de *máquinas* (*termodinámicas*), recordando los sistemas de ingeniería como los motores de combustión interna, compresores, bombas de calor, etc.

A la *fente de calor* la imaginamos como una gran masa de fluido a una determinada temperatura (porque el flujo de calor depende de una diferencia de temperaturas entre la fuente y el fluido de trabajo del sistema). La masa debe ser grande para que la temperatura se mantenga constante a pesar de los intercambios de calor que ocurran.

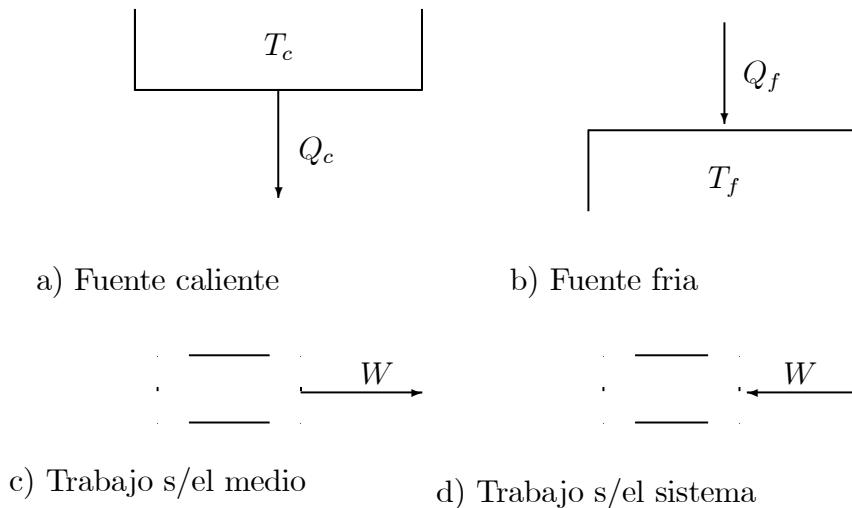


Figura 4.8: Esquemas que identifican a) una fuente caliente, b) una fuente fría, c) y d) el trabajo realizado.

Respecto de la realización de *trabajo*, lo podíamos imaginar como un *peso que baja o que sube* cuando el sistema recibe trabajo del medio o lo realiza sobre él.

Se esquematizaba una fuente de calor con un rectángulo sin la base o el lado superior, según que sea una fuente fría o caliente. Al trabajo lo designamos simplemente por la letra W y, según que sea positivo o negativo, lo indicamos con una flecha que sale o entra al sistema. Nuestro sistema será indicado por una figura ovalada y la palabra “sistema”. La Figura 4.8 muestra estos esquemas.

Una sola flecha es suficiente para indicar todos los intercambios de trabajo. En cambio pueden precisarse varias fuentes de calor, una por cada temperatura involucrada.

4.5.1 Ciclos termodinámicos con una fuente

Las máquinas termodinámicas más sencillas serían las que usan una sola fuente de calor. Existen dos posibilidades, como se ilustra en la Fig. 4.9.

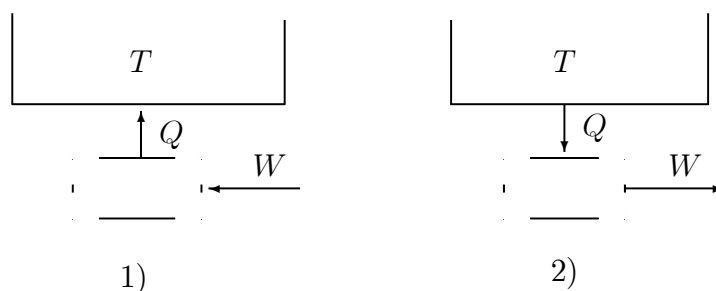


Figura 4.9: Dos tipos posibles de máquinas (realizando ciclos) con una sola fuente de calor.

El primer tipo de ciclo convierte trabajo en calor, como en el caso del dispositivo de Joule (usado para determinar el “equivalente mecánico del calor”), cuyo esquema se muestra en la Fig. 4.10, consistente en un gas (nuestro sistema) que realiza un ciclo mediante dos procesos: en el primero se realiza trabajo *sobre el sistema* por las paletas que dan vueltas al caer el peso. La segunda parte, para completar el ciclo permitiendo al gas recuperar su temperatura inicial, consiste en dejar que se transfiera calor desde el sistema al medio.

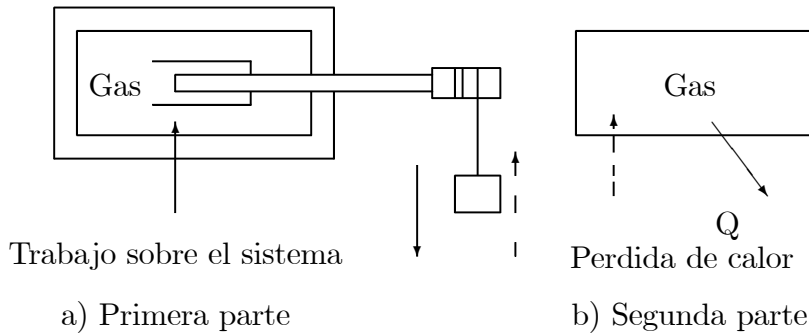


Figura 4.10: Sistema de una fuente térmica y una de trabajo que realiza un ciclo.

Una experiencia casera sencilla realizada con una licuadora para agitar un litro de agua permite pasar de una temperatura inicial de $21,5^{\circ}\text{C}$ a $22,5^{\circ}\text{C}$ en 40 s. Puede medirse el consumo eléctrico mediante un medidor de tipo domiciliario y comprobarse los siguientes cálculos:

$$Q = mc_p \Delta T \approx 1 \text{ kg} \cdot 4,18 \text{ kJ/kgK} \cdot 1 \text{ K} = 4,18 \text{ kJ},$$

será, aproximadamente, el calor producido por la agitación mecánica. Este valor será aproximado porque el calor específico del agua a 22°C es un poco menor que el valor de $4,18 \text{ kJ/KgK}$. Por otro lado, aunque el tiempo de la experiencia es corto, existirá algo de pérdida de calor al exterior, lo que da otro error en la medición que tiende a que el valor que se pueda medir del consumo eléctrico (trabajo) sea mayor que el del calor producido.

El segundo tipo de ciclo no se encuentra en la naturaleza, por contradecir la segunda ley. En efecto, si existiría podríamos, aportando calor en un primer proceso como se muestra en la Fig. 4.10 b) con la línea punteada, aumentar la temperatura del gas y subir luego el peso gracias a que la paleta comenzaría a girar en la segunda parte (Fig. 4.10 a), línea punteada), lo cual no ocurre.

El sistema de la Figura 4.10 puede operar en un ciclo en el cual tanto el trabajo como el calor transferido son negativos ($-W = -Q$, parte a)) pero no cuando ambos son positivos ($W = Q$, parte b)), aún cuando en ambos casos no se viole la primera ley.

4.5.2 Ciclos termodinámicos con dos fuentes

Un sistema que realice un ciclo con dos fuentes de calor a distinta temperatura lo podemos ilustrar de *ocho* maneras diferentes, como lo muestra

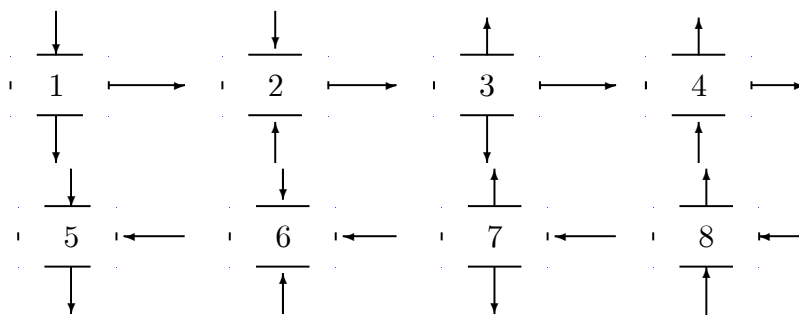


Figura 4.11: Sistemas de dos fuentes térmicas.

esquemáticamente la Fig. 4.11. Dos de ellos, los que tienen el mismo signo en las cantidades de calor intercambiado pero contrarios con el del trabajo realizado, violan la primera ley y por lo tanto son imposibles: $-Q_c - Q_f = W$ (3) y $Q_c + Q_f = -W$ (6). Otros dos, los indicados por (2) y (4), son imposibles por contradecir la segunda ley: extraen calor de la fuente fría y producen trabajo. Una máquina hipotética que viole la primera ley se denomina *móvil perpetuo de primera especie* y otra que no cumpla la segunda *móvil perpetuo de segunda especie*.

Los cuatro ciclos restantes son posibles y cumplen funciones prácticas, a saber:

- *Motor*: es el sistema que toma calor de la fuente caliente pasando parte del mismo a la fría y genera energía mecánica (1). En este caso interesa la cantidad de energía mecánica W que puede generarse con el calor Q_c absorbido, por lo que se define el *rendimiento* del motor, η , como

$$\eta = \frac{W}{Q_c}.$$

Este es un número positivo y menor que uno pues, por la primera ley $Q_c = Q_f + W$, con lo que $W < Q_c$.

- *Refrigerador o bomba de calor*: toma energía mecánica del exterior para pasar calor de la fuente fría y entregarle parte a la caliente (8).

Recibe el nombre de refrigerador si lo que interesa es sacar calor de la fuente fría, es decir, enfriarla como en el caso de una heladera. Por lo tanto, como se desea extraer la mayor cantidad posible de calor Q_f de la fuente fría para una cierta cantidad de energía mecánica W entregada, se define el *coeficiente de performance*:

$$COP = \frac{Q_f}{W}.$$

Este también será positivo pero ahora podrá ser mayor que uno pues $Q_f = Q_c - W$, o sea que $Q_c = Q_f + W$, de donde no se puede concluir si $Q_f < W$ o no.

Si en cambio lo que interesa es entregar calor a la fuente caliente, se denomina bomba de calor. Un uso típico es el calentamiento de una vivienda. Como aquí lo que se trata es de maximizar Q_c con el trabajo W aportado, se define un *COP* diferente:

$$COP = \frac{Q_c}{W}.$$

- *Disipador de trabajo*: toma trabajo para entregarlo, convertido en calor, total (5) o parcialmente (7) a la fuente fría. Los tipos (5) y (7) de ciclo que nos quedan se diferencian en que uno también toma calor de la fuente caliente mientras que el otro se lo entrega. Este tipo de máquina no suele ser de utilidad, salvo en casos excepcionales donde es necesario disipar el trabajo mecánico que se produce. Tal es el caso, por ejemplo, de los frenos mecánicos que se usan en bancos de ensayo de motores de automóviles, donde la energía mecánica generada por el motor durante el ensayo debe ser disipada.

4.6 Teorema de Carnot

Los motores térmicos tienen gran importancia práctica, siendo usados en los vehículos que circulan actualmente. Interesa para ellos obtener el mayor rendimiento posible y el teorema de Carnot, en honor a quien estudió sistemáticamente este problema, da un resultado fundamental en este sentido, con consecuencias teóricas muy importantes.

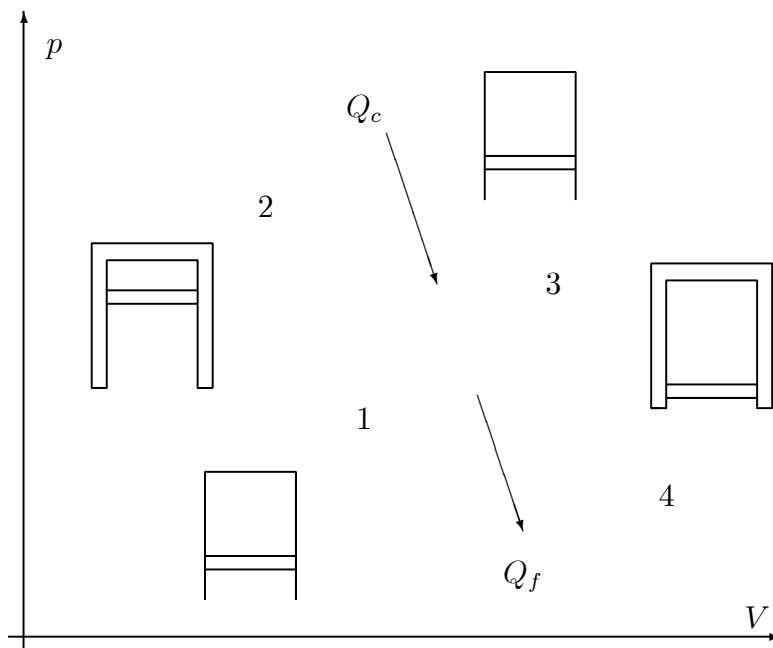


Figura 4.12: Esquema de un ciclo de Carnot para un gas encerrado en un cilindro con pistón.

El ciclo que realiza el motor puede estar formado por una serie de procesos de tipo *reversible*, en cuyo caso podrá ser representado en el *espacio de estados* del sistema que realiza el ciclo. Por ello se dirá que es un *ciclo reversible*.

El ciclo reversible más sencillo fue imaginado por Carnot y consiste en un sistema que realiza un ciclo a lo largo de dos isotermas y dos adiabáticas. Como ejemplo podemos considerar el caso de un gas encerrado en un cilindro mediante un pistón, tal como se esquematiza en la Fig. 4.12.

Partiendo del estado dado por el punto 1, en que el gas acaba de estar en contacto con la fuente fría, cesa el contacto y el cilindro y pistón tienen paredes adiabáticas. Una fuerza externa comprime el gas hasta llevarlo a la temperatura de la fuente caliente T_2 . En 2 el gas se pone en contacto con la fuente caliente (se quitan las paredes adiabáticas) recibiendo el calor Q_c que lo expande hasta el punto 3. Allí el sistema vuelve a ser adiabático y nuevamente se expande hasta el punto 4. Esto enfría el sistema y permite ponerlo en contacto térmico con la fuente fría. Finalmente vuelve isotérmicamente al punto 1, entregando el calor Q_f a esta última fuente. El trabajo realizado

durante el ciclo está dado por el área encerrada por las adiabáticas e isotermas en el diagrama $p - V$. Este trabajo es entregado al exterior mediante la fuerza que se ejerce en el pistón. Debe observarse que durante el proceso 4-1-2 el medio realiza trabajo sobre el sistema y durante la otra parte, 2-3-4, el gas lo ejerce sobre el exterior con creces.

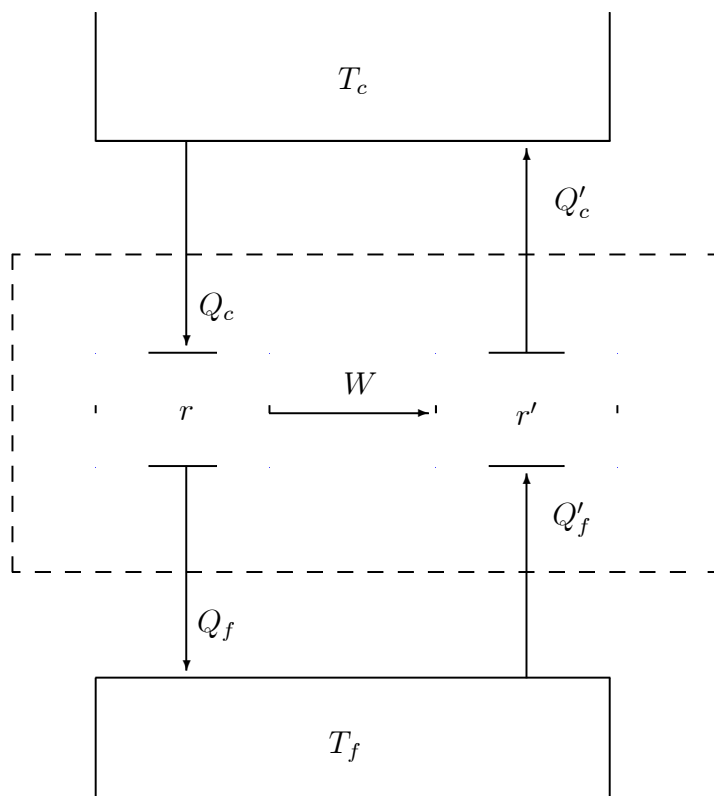


Figura 4.13: Motor que realiza un ciclo y máquina de Carnot (reversible) que toma el trabajo entregado por aquél.

El teorema de Carnot expresa:

- *Ningún motor* que funcione entre dos fuentes *puede tener un rendimiento mayor que el ciclo correspondiente a un motor reversible* que funcione entre las mismas fuentes.

Para demostrarlo consideremos un motor cualquiera, r , como el ilustrado en la Fig. 4.13, y uno reversible (de Carnot), r' , que funcione en sentido contrario² y de manera que absorba el trabajo W que produce el otro: En estas condiciones, como la segunda ley nos dice que el flujo neto de calor tendrá que ocurrir desde la fuente caliente a la fría, deberá cumplirse lo siguiente:

$$Q_c \geq Q'_c.$$

Si se divide m. a m. por el trabajo W y se toman los valores recíprocos, se obtiene una relación opuesta entre los rendimientos:

$$\eta \leq \eta',$$

que es lo que se quería demostrar.

En el caso en que los dos ciclos sean reversibles, la relación tendrá que cumplirse en los dos sentidos, por lo que la única posibilidad es que se cumpla la igualdad. Esto significa que *todos los ciclos reversibles* entre dos fuentes dadas tendrán el mismo rendimiento η , o sea que éste sólo depende de las dos temperaturas θ_c y θ_f , resultando completamente independiente de la naturaleza del sistema:

$$\eta = \eta(\theta_c, \theta_f).$$

Este es un importante corolario del teorema de Carnot.

4.7 Temperatura Absoluta

Hemos visto ya el concepto de *temperatura empírica* y que se podían definir ciertas escalas de temperatura que dependían del sistema termodinámico o *termómetro* elegido para definirlos. Cabe preguntarse si es posible realizar una definición que no dependa de las características particulares del sistema, asegurando una mejor reproducibilidad de la escala por parte de diferentes laboratorios. La respuesta es que sí y veremos que tal definición tiene consecuencias teóricas de importancia para la termodinámica.

²Por ser reversible podemos tomarlo en sentido contrario.

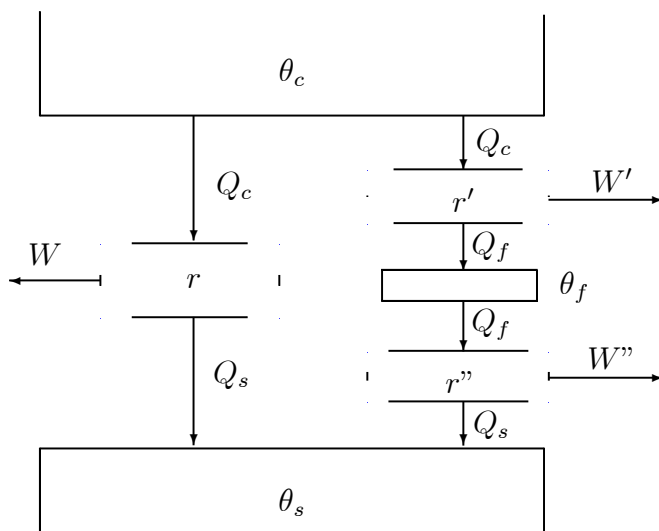


Figura 4.14: Arreglo de máquinas térmicas que sirve para demostrar la existencia de una escala de temperatura termodinámica.

Al demostrar que el rendimiento de un motor de Carnot es independiente de la naturaleza de la sustancia de trabajo y que solo depende de las temperaturas de las fuentes entre las que opera, se podrá usar este ciclo de dos fuentes como termómetro, considerando una temperatura como referencia y la otra como la que se desea medir.

Este concepto de *escala de temperatura absoluta* o también llamada *escala termodinámica de temperatura* o *escala Kelvin*³, se puede desarrollar [4,5] mediante la ayuda de la Figura 4.14 que muestra tres fuentes y tres máquinas térmicas que operan reversiblemente según un ciclo de Carnot.

Si designamos por θ las temperaturas medidas empíricamente, consideramos primeramente los dos motores de Carnot r' y r'' , que funcionan, el primero entre la fuente caliente a la temperatura θ_c y la fuente fría a la temperatura θ_f y el segundo entre θ_f y una fuente todavía más fría a la temperatura θ_s . Haciendo que el calor expulsado por el primer motor, Q_f , sea igual al que absorbe el segundo permitirá asegurar que ambos motores trabajando juntos constituyen un tercer motor de Carnot, que absorbe el calor Q_c de una fuente a θ_c y expulsa el calor Q_s a la fuente de temperatura θ_s .

³Debido al científico escosés que la introdujo a mediados del siglo pasado.

Para el primer motor, el rendimiento está dado por:

$$r' = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = r'(\theta_c, \theta_f)$$

lo que implica que

$$\frac{Q_c}{Q_f} = f(\theta_c, \theta_s).$$

Para el segundo motor y para ambos considerados en conjunto *como un tercer motor de Carnot* vale también:

$$\frac{Q_f}{Q_s} = f(\theta_f, \theta_s)$$

y

$$\frac{Q_c}{Q_s} = f(\theta_c, \theta_s).$$

Dado que

$$\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{Q_c/Q_s}{Q_f/Q_s},$$

resulta:

$$f(\theta_c, \theta_f) = \frac{f(\theta_c, \theta_s)}{f(\theta_f, \theta_s)}.$$

Ahora bien, la temperatura θ_s se ha elegido arbitrariamente, y puesto que no aparece en el primer miembro de la ecuación anterior, tiene que desaparecer también en el segundo por simplificación, resultando:

$$\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{\psi(\theta_c)}{\psi(\theta_f)}.$$

La relación del segundo miembro se define como *cociente de dos temperaturas Kelvin* y, sugestivamente, se designa por T'_c/T'_f :

$$\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{T'_c}{T'_f}.$$

- *Dos temperaturas de la escala Kelvin son entre sí como los (valores absolutos de los) calores absorbido y cedido, respectivamente, por un motor de Carnot que funcione entre fuentes térmicas a dichas temperaturas.*

Se ve entonces que esta escala es independiente de las características de la sustancia de trabajo, a diferencia de la escala de los gases perfectos.

Para completar la definición de esta escala se debe atribuir el valor arbitrario de 273,16 K a la temperatura T'_t del *punto triple del agua*:

$$T'_t = 273,16 \text{ K.}$$

Para un motor de Carnot que funciona entre fuentes térmicas a las temperaturas T' y T'_t , se tendrá:

$$\frac{Q}{Q_t} = \frac{T}{T'_t},$$

o sea que

$$T' = 273,16 \text{ K} \frac{Q}{Q_t}.$$

El valor que se le asigna al punto triple del agua podría ser cualquiera, pero el elegido tiene la ventaja de hacer coincidir el grado centígrado con el “grado” Kelvin.

Ejercicio

Demostrar que la temperatura Kelvin y la correspondiente a la escala de los gases perfectos son iguales realizando un ciclo de Carnot en un diagrama pV para un gas ideal y aplicando el primer principio para el cálculo de los calores absorbido y entregado.

4.8 Bibliografía

- 1.- Marcella, Thomas V.: *Entropy production and the second law of thermodynamics: An introduction to second law analysis*. Am. J. Phys. 60 (10), Oct. 1992.
- 2.- Van Wylen, Gordon J. y Sonntag, Richard E.: *Fundamentals of Clasical Thermodynamics*. Wiley, N. York, 1965, 2a. Ed., pág. 176-189.
- 3.- Weinreich, G.: *Fundamental Thermodynamics*, Addison-Wesley, 1968.
- 4.- Saravia, L.: *Apuntes de clase*, UNSa, 1989.
- 5.- Zemansky, M. y Van Ness, H.: *Termodinámica Técnica Fundamental*, Aguilar, Madrid, 1972.

Chapter 5

POTENCIALES TERMODINAMICOS

Habiéndose introducido las *leyes básicas de la Termodinámica* que permiten *predecir el comportamiento térmico de un sistema*, es necesario conocer como varían las *variables fundamentales* en términos de otras que se tomen como *variables independientes*.

Se han definido y usado varias propiedades termodinámicas: *presión, volumen, temperatura, masa, energía interna, entropía*, etc. Se definen otras, como las funciones de Helmholtz y de Gibbs, y se hace uso de tablas con propiedades termodinámicas específicas para gran número de sustancias.

Toda esta información tiene un origen *experimental*, habiéndose desarrollado métodos para medir energías, temperaturas y otras variables, esperándose introducir éstas como dato para la determinación de variables dependientes de ellas.

Surge inmediatamente la pregunta acerca de cuales son las *propiedades termodinámicas que pueden ser medidas* y cual es el *mínimo número de ellas que es necesario medir experimentalmente para que el sistema quede completamente determinado*.

Por un lado entonces se debe tener en cuenta que algunas propiedades tales como la *energía interna o la entropía no pueden ser medidas directamente* y tienen que ser *calculadas a partir de otros datos experimentales*. Considerando cuidadosamente todas estas propiedades termodinámicas se puede concluir que *existen solo cuatro que pueden ser medidas directamente: presión, temperatura, volumen y masa*. Indirectamente, a través de mediciones calorimétricas se pueden determinar experimentalmente los valores de los

calores específicos c_v y c_p .

Además cabe preguntarse como se pueden determinar los valores de las propiedades termodinámicas que no pueden ser medidas a partir de los datos experimentales de las que sí se pueden medir. Para responder a esta pregunta es necesario el desarrollo de ciertas *relaciones termodinámicas generales*.

5.1 Una relación fundamental

En un proceso *infinitesimal reversible* se absorbe una cantidad de calor δQ y la entropía varía en dS , cumpliéndose por definición:

$$\delta Q = TdS.$$

Por otro lado, el trabajo elemental reversible se podrá escribir:

$$\delta W = \Sigma_i Y_i dx_i.$$

Sustituyendo estas dos expresiones en la ecuación de la primera ley:

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

se tendrá:

$$dU = TdS + \Sigma_i Y_i dx_i.$$

Se observa que la ecuación anterior fue deducida suponiendo un proceso reversible y, en consecuencia, tal ecuación puede integrarse para cualquier proceso reversible, pues durante el mismo el *estado de la sustancia puede identificarse punto a punto durante el proceso*.

Si el proceso es *irreversible* y tiene lugar entre condiciones iniciales y finales determinadas, es decir entre dos *estados*, como las propiedades de la sustancia dependen solamente del estado, se puede concluir que *el cambio de las propiedades durante un cambio de estado es el mismo que para el caso reversible*. Por lo tanto la ecuación anterior *se cumple cuando se aplica a un proceso irreversible*, teniendo en cuenta que *su integración se realiza a lo largo de un camino reversible entre los dos mismos estados*.

Un ejemplo de esto es la *expansión libre de un gas*: no se entrega calor del exterior porque el proceso es adiabático y tampoco se realiza trabajo sobre el gas pues la expansión se realiza contra el vacío. En consecuencia la energía interna se mantendrá constante. Como el proceso es irreversible TdS será positivo y la contribución de $\Sigma Y_i dx_i$ estará dada por $-pdV$ que, como se trata de una expansión, tendrá signo negativo. Por lo tanto ambas variaciones se compensan para obtener una variación nula de U .

5.2 Energía como potencial termodinámico

A partir de la relación

$$dU = TdS - pdV,$$

válida para cualquier proceso elemental, reversible o no, se observa que U es una función de estado que, aunque puede ser tomada como función de distintas variables independientes, la expresión de su diferencial indica que se toma al par (S, V) como variables independientes, por lo que parece natural adoptarlas en vez del par (p, V) . Este hecho práctico permite definir a la función

$$U = U(S, V)$$

con la denominación de *potencial termodinámico*¹ o *función característica*.

Se observa que si $U_S|_V$ y $U_V|_S$ son las derivadas parciales de U con respecto a las dos variables y teniendo en cuenta que

$$dU = U_S dS + U_V dV$$

se puede concluir que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)|_V \quad \text{y} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)|_S.$$

Debido a que estas ecuaciones son matemáticamente análogas a las que dan las componentes de la fuerza como derivadas parciales de la energía potencial ($F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$, etc.), se justifica la denominación para $U(S, V)$ como *potencial termodinámico*.

El conocimiento de la función característica determina completamente el comportamiento del sistema. La relación funcional es la que debe ser establecida experimentalmente para describirlo completamente. Este hecho se ha deducido de las ecuaciones obtenidas a partir de la primera y segunda ley, por lo que no debe ser introducido como una nueva ley. Se lo conoce como *Teorema fundamental de la termodinámica práctica*:

- Una especificación completa y no redundante de las propiedades de un sistema termodinámico está dada por la energía interna como función de la entropía y las variables deformables, la que se conoce como función característica.

¹La palabra “potencial” se usa aquí en forma análoga a la de energía potencial en Mecánica.

5.3 Integración de las ecuaciones de estado

Una ecuación diferencial de primer orden para la función energía interna de un sistema termodinámico es denominada *ecuación de estado*. Recíprocamente, se puede decir que una ecuación de estado es una relación entre algunas de las siguientes variables (o todas): la temperatura, la energía interna, la entropía o las variables de trabajo (que entran en el cálculo del trabajo realizado por o sobre el sistema, como el volumen V , por ejemplo).

Si se conoce la energía interna en términos de sus variables *naturales* (es decir la que permiten definir al sistema), se puede deducir cualquier ecuación de estado a partir de ella. La recíproca no es cierta: a partir de una ecuación diferencial no se obtiene una única solución, pues depende de *funciones de integración*.

5.4 Transformaciones de Legendre

La transformación de Legendre es un procedimiento matemático que *permite realizar cambios de base generando nuevos potenciales termodinámicos cuyas variables son diferentes*.

Considerando que el estado del sistema se describe mediante una función $f(x, y)$ de sólo dos variables, tal que el diferencial de f tenga la forma:

$$df = udx + vdy,$$

donde

$$u = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial f}{\partial y},$$

y se trata de pasar de la base x, y a la u, y , de modo que el estado se describa mediante una nueva función $g(u, y)$ tal que

$$dg = g_u du + g_y dy,$$

entonces la forma de hacerlo es definiendo

$$g = f - ux,$$

siendo en tal caso:

$$dg = df - udx - xdu,$$

o sea:

$$dg = vdy - xdu,$$

que tiene la forma deseada con tal que

$$x = -g_u, \quad v = g_y.$$

5.5 Los Potenciales Termodinámicos

Aplicando la transformación de Legendre a la función característica $U(S, V)$ una o más veces, se obtendrán nuevas funciones que permitirán definir completamente al sistema termodinámico. Como se dijo antes, todas ellas se denominan igualmente *potenciales termodinámicos* o *funciones características*.

La más importantes son las que se obtienen al pasar de la base S, V (que definía $U(S, V)$) a la T, p , cambiando sucesivamente S por T , V por p y luego S y V por T y p :

$$\begin{array}{c} S, \quad V \\ T, \quad p \end{array}$$

- *Energía libre (de Helmholtz)*: cuando se pasa de S, V a T, V :

$$F(T, V) = U - TS.$$

- *Entalpía*: $S, V \rightarrow S, p$:

$$H(S, p) = U + pV.$$

- *Energía libre de Gibbs*:

$$G(T, p) = H - TS = U + pV - TS.$$

La introducción de las funciones termodinámicas o de las técnicas de diferenciación no agregan nada nuevo a los fundamentos del tema. Las primeras son simplemente combinaciones de la energía interna con otras funciones de estado que *sirven para facilitar el manejo de algunos problemas particulares*. Las técnicas matemáticas, como las *relaciones de Maxwell* que se verán más adelante, *permiten obtener fácilmente algunas relaciones entre las distintas variables termodinámicas*. Todas se derivan del hecho que las funciones termodinámicas son funciones de estado. Por lo tanto tampoco agregan nada nuevo a los fundamentos de la termodinámica, pero se siguen de los postulados básicos.

5.5.1 Expresiones de los diferenciales

Para un *cambio reversible de estado* la primera ley establece:

$$\delta Q_R = dU + \delta W_R.$$

Por otro lado, la expresión matemática de la segunda ley: $\delta Q_R = TdS$ permite obtener, para este caso:

$$dU = TdS - T\delta W_R,$$

la cual es una *expresión combinada de la primera y segunda leyes*.

Dependiendo de la clase de sistema con que se esté tratando –gaseoso, químico, magnético, eléctrico– se tendrán distintas expresiones para δW_R . Por ejemplo, si el sistema es un gas realizando trabajo por expansión contra el medio:

$$\delta W_R = pdV,$$

donde p es la presión del mismo [3], la ecuación diferencial para la energía interna será:

$$dU = TdS - pdV.$$

Vemos en ésta que la energía interna $U = U(S, V)$ se puede interpretar diciendo que *permite calcular el trabajo mecánico sobre una adiabática (trabajo adiabático)*.

Por otra parte, introduciendo en la expresión del diferencial de energía libre, $F = F(T, V)$:

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV,$$

permite interpretar que *la función de Helmholtz sirve para evaluar el trabajo mecánico a lo largo de una isoterma (trabajo isoterma), a lo largo de isotermas reversibles*. Por esta razón se denomina *función trabajo* e incluso el símbolo A que se suele usar en lugar de F le viene de la palabra alemana *Arbeit*, que significa “trabajo”.

Igualmente, introduciendo en el diferencial de entalpía:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

permite observar que esta función es conveniente para el tratamiento de *procesos reversibles isobáricos* pues en tal caso, por ser $dp = 0$, *permite el cálculo*

de la cantidad de calor intercambiada durante el proceso. Por ejemplo, podrán calcularse, en reacciones químicas, los denominados *calores de reacción*.

Observando ahora el potencial dado por la función de Gibbs, su diferencial será:

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp,$$

de donde, por las variables independientes que aparecen, T, p , se concluye que la energía de Gibbs *es conveniente para procesos que ocurren a temperatura o presión constantes*, es decir la mayoría de los *problemas químicos*.

5.5.2 Resumen

Las definiciones dadas para los potenciales termodinámicos son hasta cierto punto arbitrarias, máxime si se reconoce que no se han agotado las transformaciones de Legendre que son posibles realizar. Por eso se han inventado y usado otras, toda vez que las variables independientes se ajustan a las que le son naturales para el sistema bajo estudio y la nueva función es conveniente para la realización de cálculos sobre el mismo.

Utilizando las funciones de estado definidas hasta ahora se han escrito *cuatro formas diferenciales de la primera y segunda leyes*:

$$dU = TdS - pdV,$$

$$dF = -SdT - pdV,$$

$$dH = TdS + Vdp,$$

$$dG = -SdT + Vdp.$$

$U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$ y $G(T, p)$ se denominan “funciones características” pues tienen la propiedad de que si se conocen como función de las variables apropiadas, entonces *todas las propiedades termodinámicas de un sistema pueden calcularse simplemente por diferenciación*. Por ejemplo, conocida $F = F(T, V)$ para un sistema, se calculan todas las otras propiedades termodinámicas por derivación, sin que aparezcan nuevas constantes o funciones indeterminadas en el proceso de cálculo. En cambio, si se conoce U de la forma $U(T, V)$, no se podrían obtener el resto de propiedades termodinámicas sin realizar *integraciones*, lo cual introduce *constantes desconocidas*. Por lo tanto, para que U sea una función característica tiene que estar dada como $U(S, V)$.

Un ejemplo de cálculo puede verse en [3], pág. 72, donde se deducen las propiedades de presión, entropía, energía interna, calores específicos y propiedades elásticas (coeficientes de compresividad, expansión y de presión) a partir de la expresión de $F(T, V)$, que se puede determinar para un dado rango de temperaturas y volúmenes. Sin embargo, *la función de Helmholtz para un sistema no puede determinarse mediante la termodinámica*. Es necesario contar con una *teoría sobre la materia* o bien debe *medirse sobre el propio sistema*.

5.6 Relaciones de Maxwell

Se vió que dada una función característica sus derivadas primeras determinan las variables dependientes que faltan. Cabe preguntarse que se puede deducir de las derivadas segundas.

Como toda función característica depende sólo del estado del sistema y es independiente del proceso mediante el cual se llegó al mismo, resulta como consecuencia matemática que *las derivadas segundas cruzadas son iguales*, es decir que si $f(x, y)$ es una función de estado de x e y , entonces:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right).$$

Como el diferencial de $f(x, y)$ se expresa:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x dy = M(x, y) dx + N(x, y) dy,$$

donde

$$M(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y \quad y \quad N(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x.$$

Llevando éstas a la condición de igualdad de derivadas cruzadas:

$$\frac{\partial M}{\partial y} \Big|_x = \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_y.$$

Se puede usar este resultado para obtener las denominadas *relaciones de Maxwell* a partir de las cuatro expresiones diferenciales de la primera y segunda leyes que se obtuvieron antes en términos de las funciones de estado U , F , H y G :

$$\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = - \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V,$$

$$\frac{\partial S}{\partial V}|_T = \frac{\partial p}{\partial T}|_V,$$

$$\frac{\partial T}{\partial p}|_S = \frac{\partial V}{\partial S}|_p,$$

$$\frac{\partial S}{\partial p}|_T = -\frac{\partial V}{\partial T}|_p.$$

Se pueden obtener otras ecuaciones semejantes a las de Maxwell a partir de otras funciones potenciales, como ya se dijo antes. No obstante, las anteriores son las más útiles. Debe aclararse que no se refieren a un proceso sino que expresan relaciones que se cumplen en cualquier estado de equilibrio de un “sistema pVT ”.

La Figura 5.1 muestra una clásica regla nemotécnica que se puede usar para recordar las relaciones de Maxwell. El lector, ayudado por las letras (en el orden U, F, G, H y S, V, T, p) y las flechas puede inferir fácilmente la regla.

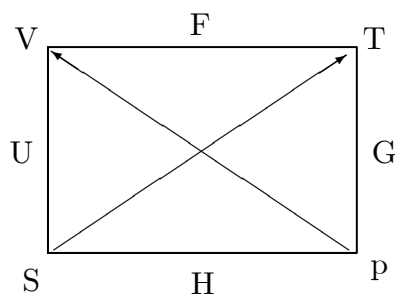


Figura 5.1: Esquema nemotécnico para recordar las relaciones de Maxwell.

5.7 Ecuaciones TdS

Ya se vió que de la combinación del primer y segundo principios, *para un proceso reversible y entre dos estados de equilibrio, suponiendo un sistema pVT* ² [4] se deduce que

$$TdS = dU + pdV.$$

²Sistema de masa constante cuyos estados de equilibrio pueden describirse en función de p , V y T [5].

Si se trata de otros sistemas (alambre tenso, película superficial, etc.) se pondrá la expresión apropiada del trabajo.

Aunque esta ecuación se determinó mediante el uso de las igualdades $\delta Q_R = TdS$ y $\delta W = pdV$, que corresponden a un proceso reversible, es válida para *dos estados cualesquiera de equilibrio que estén muy próximos e independientemente de la naturaleza del proceso*.

En particular *si el proceso es irreversible* $\delta Q \neq TdS$ y $\delta W \neq pdV$. Un ejemplo es un sistema tal como una licuadora “de paredes adiabáticas” en la que se realiza un trabajo $\delta W \neq 0$ pero $pdV = 0$ por mantenerse el volumen constante y, aunque $\delta Q = 0$, por la adiabaticidad, $TdS \neq 0$ pues la entropía del sistema aumenta.

5.7.1 Sistemas pVT

Eligiendo los pares T, V, T, p o p, V como variables independientes, puede deducirse un gran número de relaciones termodinámicas.

Primera ecuación $T dS$

Considerando que la entropía de un sistema pVT sea

$$S = S(T, V),$$

resultará que

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

y

$$T dS = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV.$$

Por otro lado, para un proceso reversible:

$$\delta Q = T dS \quad y \quad \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT},$$

de donde, a volumen constante:

$$\left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = C_v = T \left. \frac{dS}{dT} \right|_V,$$

o sea:

$$T \left. \frac{dS}{dT} \right|_V = C_v.$$

Por otro lado, junto con la segunda relación de Maxwell:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V,$$

permiten escribir:

$$T dS = C_v dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV,$$

que se denomina *primera ecuación $T dS$* y resulta útil en varias oportunidades.

Por ejemplo [6], si un mol de un gas de van der Waals experimenta una expansión isotérmica reversible desde un volumen V_i a otro V_f , puede calcularse el calor absorbido. Efectivamente, escribiendo la ecuación $T dS$ par un mol:

$$T ds = c_v dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dv,$$

e introduciendo la ecuación de estado de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{R}{v-b},$$

por lo que:

$$T ds = c_v dT + TR \frac{dv}{v-b}.$$

Como T es constante y el proceso reversible, se puede integrar para encontrar el resultado buscado:

$$q = \int T ds = RT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v-b} = RT \ln \frac{v_f - b}{v_i - b}.$$

Segunda ecuación $T dS$

Si en cambio

$$S = S(T, p)$$

se tendrá que

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp$$

y

$$T dS = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp.$$

Como antes, para un proceso reversible:

$$\delta Q = T dS \quad y \quad \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT},$$

solo que, a presión constante:

$$\left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p = C_p = T \left. \frac{dS}{dT} \right|_p,$$

o sea:

$$T \left. \frac{dS}{dT} \right|_p = C_p.$$

Escribiendo la cuarta ecuación de Maxwell:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p,$$

se tendrá la *segunda ecuación T dS*:

$$T dS = C_p dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp.$$

De esta ecuación se deducen dos aplicaciones importantes [5,6]: el cálculo del calor intercambiado cuando existe una variación de presión isotérmica y reversible o la variación de temperatura cuando existe un aumento o disminución de presión adiabática y reversiblemente. En ambas conviene definir el *coeficiente de dilatación volumétrica* dado por

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p,$$

mientras que para la primera de ellas será necesario introducir el *coeficiente de compresibilidad isotérmica*

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T.$$

Tercera ecuación $T dS$

Es fácil demostrar que si

$$S = S(p, V)$$

la *tercera ecuación $T dS$* será:

$$T dS = C_v \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp + C_p \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p dV.$$

Las tres ecuaciones “ $T dS$ ” permiten calcular la *cantidad de calor* $\delta Q_R = TdS$ absorbido por cualquier sustancia homogénea en un proceso *reversible*. Dividiendo por T se obtienen expresiones de dS en función de los diferenciales de cada par de variables de estado.

También se pueden obtener relaciones entre pares de variables para un proceso *adiabático reversible*. Un ejemplo de éste es el aumento de temperatura de un sólido o un líquido cuando se comprime adiabáticamente [4].

5.8 Capacidades caloríficas

De la igualación de la primera y segunda ecuaciones $T dS$ y despejando dT se obtiene³ que

$$C_p - C_v = T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V.$$

Por un teorema de las funciones implícitas,

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T,$$

con lo que, finalmente:

$$C_p - C_v = -T \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)^2 \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T.$$

Esta es una ecuación de fundamental importancia en termodinámica y demuestra que:

- $C_p - C_v$ no puede ser nunca negativo, o sea que

$$C_p > C_v$$

siempre.

³Referencias [5], pág. 223 y [6], pág. 227.

- Si $T \rightarrow 0$, o sea en el cero absoluto, *ambas capacidades caloríficas son iguales.*

- Para

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = 0 \quad \Longrightarrow \quad C_p = C_v,$$

como en el caso del agua a 4°C , pues su densidad es máxima.

Normalmente en el laboratorio lo que se mide es C_p pues es sumamente difícil medir C_v para un sólido o un líquido con buena precisión. C_v se obtiene en función de C_p y otras magnitudes medibles.

En términos de los coeficientes β y κ :

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\kappa}.$$

La relación de capacidades caloríficas C_p/C_v se suele indicar con γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v},$$

obteniéndose su valor a partir de las dos primeras ecuaciones $T dS$ y considerando que S es constante. En tal caso ([5,6]) se obtiene:

$$\gamma = \frac{\kappa}{\kappa_S}$$

donde

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S$$

es el *coeficiente de compresibilidad adiabática.*

5.9 Bibliografía

- 1.- Saravia, L.: *Apuntes de clase*, UNSa, 1989.
- 2.- Van Wylen, G. y Sonntag, R.: *Fundamental of Classical Thermodynamics*, Wiley, N. York, 1973.
- 3.- Vanderslice, J. et al.: *Thermodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1966.
- 4.- Sears, F. y Salinger, G.: *Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística*, Reverté, Barcelona, 1980.

- 5.- Zemansky, M. y Van Ness, H.: *Termodinámica Técnica Fundamental*, Aguilar, Madrid, 1972.
- 6.- Zemansky, M. y Dittman, R.: *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, N. York, 1981.

Chapter 6

PROPIEDADES DE LOS GASES

En los capítulos anteriores se desarrollaron los aspectos más importantes de la teoría, sin aplicación a sistemas particulares. Ello se hizo así para poner énfasis en el hecho que las leyes de la termodinámica son independientes de las propiedades particulares de los distintos sistemas o procesos. A continuación se hará una aplicación concreta de las dos leyes para el caso particular de los gases.

6.1 Gases perfectos

A partir de algunas observaciones experimentales [1] se ha establecido que *el comportamiento de los gases para bajas densidades*¹ responde a una **ecuación de estado** dada por

$$pV = nRT,$$

donde $n = m/M$ es el número de moles, m la masa, M el peso molecular y R la denominada *constante universal de los gases*. El valor de R depende de las unidades elegidas para el resto de las variables. Así, en el sistema MKS, $R = 8,31 \text{ J}/(\text{K mol})$.

Aunque suele agregarse a la ecuación de estado la *definición* de que *para un gas ideal la energía interna sólo depende de la temperatura*:

$$U = U(T),$$

¹Esto significa igualmente *bajas presiones o altas temperaturas*.

ésto puede demostrarse de la siguiente manera [2].

En vez de la función característica $U(S, V)$ conviene en este caso usar una de sus transformadas de Legendre, la función F de Helmholtz que depende de T y V . Como se vió en el capítulo anterior, a partir de su diferencial resulta que

$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T$$

y, si se introduce en la ecuación de estado:

$$-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T = \frac{nRT}{V}$$

queda una ecuación que es posible integrar para obtener:

$$F = -nRT \ln(V) + g(T)$$

donde $g(T)$ queda por determinarse. Por otro lado la entropía resulta ser

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = nR \ln(V) - g'(T)$$

y, volviendo a la energía interna:

$$U = F + TS = -nRT \ln(V) + g(T) + TnR \ln(V) - T g'(T)$$

o sea:

$$U = g(T) - T g'(T)$$

como se quería demostrar. Por lo tanto con sólo la ecuación de estado y la primera y segunda leyes, escritas en la forma diferencial para F , se demuestra que la energía interna no depende del volumen ni de la presión.

La función $g(T)$ no queda determinada, a menos que se introduzca alguna información experimental adicional. Por ejemplo, si se determina la capacidad calorífica a volumen constante, C_V (en función de la temperatura) resultará, por su definición:

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = g'(T) - g'(T) - T g''(T) = -T g''(T)$$

de donde

$$g'(T) = -\int \frac{C_V(T)}{T} dT + cte.$$

Por lo tanto, la **energía interna** y la **entropía** resultan ser:

$$U - U_0 = \int_{T_0}^T C_V(T) dT$$

$$S - S_0 = nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT,$$

donde se ha introducido la constante en forma conveniente resaltando el hecho que estas funciones de estado no están definidas en forma absoluta.

La *capacidad calorífica a presión constante* se puede relacionar con C_V y R fácilmente, considerando un cambio infinitesimal cuasiestático a presión constante:

$$dU = C_V dT, \quad \delta Q = C_p dT, \quad \delta W = p dV = pnR \frac{dT}{p} = nR dT,$$

e introduciendo el primer principio:

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

resulta:

$$C_p = C_V + nR$$

para un gas perfecto.

Los *coeficientes de expansión volumétrica* (β) y de *compresibilidad* (κ) se obtienen por derivación de la ecuación de estado:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = -\frac{1}{V} nRT (-p^{-2}) = \frac{1}{p}.$$

Como se verá más adelante, el *coeficiente de expansión isentálpica de Joule-Thompson* tiene un valor *nulo para un gas ideal*.

6.2 Gases reales

Cuando el volumen del gas inicialmente en condiciones ideales disminuye, ya sea porque se somete a presiones elevadas o disminución de la temperatura, deja de cumplir exactamente la ecuación de estado de los gases perfectos.

Para volúmenes suficientemente pequeños el apartamiento es considerable y puede llegarse incluso al punto en que el gas se condensa y pasa al estado líquido.

Cuando se está en las condiciones de los *gases reales*, la expresión analítica de las funciones características se vuelve complicada y es preferible estudiar el comportamiento del gas a partir de la ecuación de estado directamente.

Definiendo el *volumen molar* mediante la relación

$$v = \frac{V}{n},$$

la ecuación de estado del gas perfecto se podrá escribir [3]

$$pV = RT.$$

Toda otra ecuación diferente a la anterior describirá un gas real y de éstas se han propuesto una gran cantidad.

Algunos [1,4] establecen que se está en presencia de un gas real cuando

$$\frac{pv}{RT} = Z$$

donde $Z \neq 1$ es el denominado *factor de compresibilidad*, cuyo valor en general dependerá de la naturaleza del gas y el estado en que se halle:

$$Z = Z(p, T).$$

Con tal motivo se presentan *diagramas* $Z - p$ con T como parámetro, para cada gas particular. En todos los casos se observa que a medida que la presión tiende a cero, Z se aproxima a uno para todas las isotermas, como ocurre con un gas ideal. En cambio, la no idealidad es especialmente severa en la vecindad del *punto crítico*² de coordenadas (p_c, v_c, T_c) determinadas para cada sustancia (donde $Z = Z_c \approx 0,27$ para todos los gases); y a altas presiones Z aumenta por encima de la unidad para todas las isotermas.

Al examinar los diagramas de compresibilidad para distintas sustancias puras (N_2 , NH_3 , O_2 , H_2O , etc.) se observa que sólo son *cualitativamente parecidos* debido a sus diferentes presiones y temperaturas críticas. Sin embargo, se puede poner todas estas sustancias en una *base común* “reduciendo” las

²Condiciones de presión, temperatura y volumen para las que los estados de *vapor saturado* y *líquido saturado* son iguales.

propiedades con respecto a los valores en el punto crítico. Este cambio de variables lleva a un *único diagrama de compresibilidad generalizado* válido, *en promedio*, para un gran número de distintas sustancias. Aunque existe un pequeño error cuando se determina el estado p, V, T de una determinada sustancia a partir de los datos críticos y del diagrama generalizado, si no se tienen datos experimentales, ello será mejor que nada. La definición de presión, temperatura y volumen reducidos es la siguiente:

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad v_r = \frac{v}{v_c}.$$

Este comportamiento de las sustancias puras que conduce a un diagrama generalizado de compresibilidad se denomina a veces *regla de los estados correspondientes*, expresándose *aproximadamente* una *relación funcional válida para todas las sustancias* de la forma:

$$v_r = f(p_r, T_r).$$

Como Z_c varía entre 0,23 a 0,33 según las sustancias, se han desarrollado *cartas de compresibilidad* más sofisticadas que incluyen a Z_c como un nuevo parámetro. Debe hacerse notar que como el factor de compresibilidad de los líquidos no es el mismo aún para las condiciones reducidas, la región de líquido no se suele mostrar en estas cartas generalizadas o bien se indica con líneas punteadas para recordar que los datos son más imprecisos.

Se recomienda consultar la versión en castellano del libro de Van Wylen y Sonntag [5], traducción de la versión 1966 de [1], que se dispone en la Biblioteca Central de la UNSa, en la pág. 421, para seguir el desarrollo de ejemplos de aplicación para el cálculo de p, V o T cuando se conocen las condiciones críticas y dos de las variables anteriores. Comparando con la aplicación de la ecuación de los gases ideales el error (apartamiento) es del 85 % para uno de estos casos.

6.2.1 Ecuaciones de estado

Desde el punto de vista computacional siempre es más conveniente contar con una representación analítica de una ecuación de estado para describir el comportamiento $p - v - T$ de la sustancia. Todas ellas dan datos erróneos si la densidad es mayor que el valor máximo para el cual se desarrolló la ecuación.

Se pueden clasificar a estas ecuaciones de estado en *generalizadas, empíricas y teóricas*.

Ecuación de Van der Waals

La más empleada de las *ecuaciones generalizadas* de estado es también la más antigua: se conoce con el nombre de *ecuación de Van der Waals* y fue desarrollada en 1873 como una mejora semiteórica de la ecuación de los gases ideales. Se suele expresar de la forma [4]:

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

donde con a/v^2 se corrige la presión y se denomina *presión interna* por deberse a las fuerzas de atracción molecular (de *cohesión* o también denominadas de *Van der Waals*), mientras que b llamado *covolumen* se refiere al “volumen propio” de las moléculas y corrige por ello el volumen. Por comparación, la presión y volumen del gas ideal correspondiente serían

$$p_{id} = p + \frac{a}{v^2}, \quad v_{id} = v - b.$$

Se observa que ambas expresiones coinciden cuando v es muy grande.

Los valores de las constantes a , b y R se pueden determinar en términos de las condiciones críticas [6], resultando:

$$a = 3v_c^2 p_c, \quad b = \frac{v_c}{3} \quad y \quad R = \frac{8 p_c v_c}{3 T_c}.$$

El factor de compresibilidad en el punto crítico resulta, por su parte:

$$Z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \approx 0,38$$

lo que es considerablemente mayor que el correspondiente a cualquier sustancia real.

Ecuaciones empíricas

La más conocida de las ecuaciones empíricas de estado es la de *Beattie-Bridgeman*, propuesta en 1928. Se trata de una ecuación explícita en p con cinco constantes que se determinan a partir de datos experimentales de cada sustancia:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{\beta}{v^2} + \frac{\gamma}{v^3} + \frac{\delta}{v^4},$$

donde

$$\beta = -A_0 + B_0RT - c\frac{R}{T^2}$$

$$\gamma = aA_0 - bB_0RT - cB_0\frac{R}{T^2}$$

$$\delta = bcB_0\frac{R}{T^2}.$$

Como puede observarse, las cinco constantes son a , b , c , A_0 y B_0 y sus valores para aire, O_2 , H_2 y otros gases están dados en [1], pág. 51. La ecuación de estado de Beattie-Bridgeman vale para densidades menores que 0,8 veces la crítica.

Existen extensiones de la anterior como la de *Benedict, Webb y Rubin*, propuesta en 1940, con ocho constantes empíricas, o la de *Strobridge*, de 1962, con 16 constantes.

Ecuaciones teóricas

Las ecuaciones de estado teóricas se deducen de la *teoría cinética o la termodinámica estadística* y se escribirán aquí como una serie de potencias en v^{-1} :

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots$$

donde B , C , D son los denominados *coeficientes del virial*. $B(T)$ es el *segundo coeficiente del virial* y depende de las *fuerzas de interacción moleculares*. Estas se verán en *Mecánica Estadística* y se obtienen a partir de alguna función empírica de la energía potencial intermolecular, como el introducido por el científico inglés *Lennard-Jones*, denominado también “potencial 6-12”.

6.3 Efecto Joule-Thompson

Según [4], pág. 62, la *ley de Joule* expresa, como se vió antes, que *la energía interna de un gas ideal depende solamente de la temperatura*. Sin embargo, para gases reales esto no es cierto, pues *existe variación de la energía interna cuando se cambia el volumen aunque se mantenga la temperatura constante*.

Las primeras experiencias de Gay-Lussac y Joule ([3], pág. 120) confirmaban la ley de Joule, pues se expandía aire pasándolo de un recinto

donde estaba comprimido a otro donde se había hecho el vacío, sin que hubiera variación de la energía interna. La Figura 6.1 muestra un calorímetro consistente en dos recipientes A y B unidos por una llave L que, al abrirse, permite al gas contenido en A expandirse hacia B, inicialmente vacío.

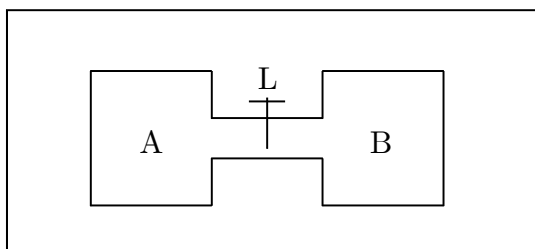


Figura 6.1: Expansión de un gas.

Como no se constataban variaciones de temperatura en el calorímetro al expandirse el gas, $Q = 0$, es decir que el sistema no cambia calor con su medio ambiente. Por otro lado, como la expansión se produce sin efectuarse trabajo pues B se encuentra inicialmente vacío, $W = 0$. Aplicando el primer principio:

$$Q = \Delta U + W$$

resulta:

$$\Delta U = 0$$

o sea que la energía interna no ha cambiado. Sin embargo el sistema ha cambiado su volumen (aumentando) y su presión (disminuyendo). Por lo tanto la energía interna no depende de ninguna de estas dos variables:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial p} = 0$$

de acuerdo con predicciones de la teoría cinética de los gases ideales, pudiendo depender solamente de la temperatura:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{dU}{dT} \neq 0.$$

Experiencias posteriores demostraron que los resultados anteriores no son ciertos: la capacidad calorífica del agua del calorímetro y de los recipientes

es muy elevada frente a la del gas, con lo que el cambio de temperatura que sí existe queda sin apreciarse.

Joule y Thompson realizaron otra experiencia consistente en la expansión del gas a través de un tapón poroso que se intercala en una tubería. En tal caso ([7], pág. 79) se lleva a cabo un proceso de *flujo estacionario en forma adiabática*, midiéndose las temperaturas y presiones a ambos lados del tapón.

Antes	Despues
p_1, V_1, T_1	p_2, V_2, T_2

Figura 6.2: Experiencia de Joule-Thompson.

El cambio de estado de una masa fija de gas puede simbolizarse

$$(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$$

y se puede elegir un límite imaginario que encierra al sistema (la masa fija de gas) de modo que inicialmente se encuentra a la izquierda de la válvula y que, moviéndose con el fluido, pasa luego a la derecha, como lo indica la Figura 6.2. Las variables que se miden experimentalmente son las presiones y las temperaturas y como $Q = 0$ y $W = p_2V_2 - p_1V_1$, aplicando la primera ley:

$$0 = \Delta U + W = (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1)$$

de donde resulta que

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 = cte.$$

Como $U + pV = H(T, p)$ es la entalpía, *la entalpía se mantiene constante para el cambio de estado en la experiencia de Joule-Thompson*. Por lo tanto:

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp = 0$$

de donde se obtiene el denominado *coeficiente de Joule-Thompson*, μ , dado por:

$$\mu = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = -\frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T,$$

con

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p.$$

Este coeficiente μ representa la variación de la temperatura con la presión en este proceso y es *distinto de cero*.

Para un gas ideal, $U = U(T)$ solamente, por lo tanto como

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \left. \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right|_T = 0 + \left. \frac{\partial(nRT)}{\partial p} \right|_T = 0$$

resulta que el coeficiente de Joule-Thompson es cero para la estrangulación, y no hay variación de la temperatura.

6.4 Bibliografía

- 1.- Van Wylen, G. y Sonntag, R.: *Fundamental of Classical Thermodynamics*, Wiley, N. York, 1973.
- 2.- Saravia, L.: *Apuntes de clase*, UNSa, 1989.
- 3.- Sears, F. y Salinger, G.: *Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística*, Reverté, Barcelona, 1980.
- 4.- Facorro Ruíz, L.: *Curso de Termodinámica*, Mellior, B. Aires, 1974.
- 5.- Van Wylen, G. y Sonntag, R.: *Fundamentos de Termodinámica*, Linusa-Wiley, Méjico, 1967.
- 6.- Vergara, E.: *Química General*, UNT, 1969.
- 7.- Vanderslice, J. et al.: *Thermodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1966.

Chapter 7

ESTABILIDAD Y CAMBIOS DE FASE

Hasta aquí se ha usado el concepto de *estado de un sistema* implicando siempre el de *equilibrio*, para el cual es posible el cálculo de las *funciones de estado*. Implícitamente se ha supuesto que dicho estado de equilibrio era *estable*.

En mecánica, al discutirse las curvas de energía potencial para el movimiento unidimensional de una partícula, se establece que las *posiciones de equilibrio* son aquellas para las que *la curva de energía potencial tiene un extremo*, es decir que se cumple:

$$\frac{dU}{dx} = 0.$$

Dicho equilibrio es *estable* solamente en aquellas posiciones donde $U(x)$ es *mínima*, o sea que se verifica

$$\frac{d^2U}{dx^2} \geq 0.$$

Sin embargo se sabe que dicha condición de estabilidad es *local* por cuanto $U(x)$ puede tener *mínimos relativos*. Esto quiere decir que para algunas variaciones de la posición la partícula puede salir de su estado de equilibrio, por lo que este se denomina *metaestable*. La Figura 7.1. muestra estos casos para una partícula en un campo de potencial gravitatorio.

En Termodinámica un ejemplo de *estado metaestable* lo constituye un sistema que consista de un cilindro que contenga agua pura y su vapor. Considerando que F sea la fuerza con que se tira del émbolo y x la distancia

del pistón a la base del cilindro, *mientras exista pasaje de líquido a la fase vapor* la fuerza realizada *permanece constante*. Apenas desaparezca la última gota de líquido, F comenzará a disminuir (Figura 7.2).

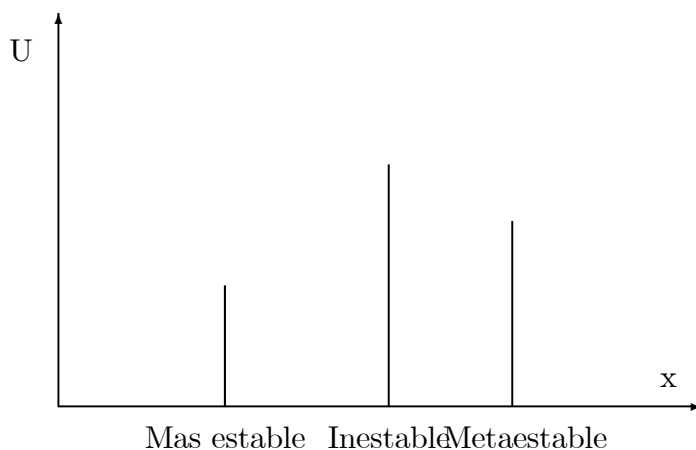


Figura 7.1: Equilibrio en un campo de potencial gravitatorio.

En un diagrama $F - x$, el sistema habrá seguido primeramente el camino $A - B$ mientras existía fase líquida y, al llegar al punto B , como sólo existe vapor un posterior desplazamiento del émbolo se realizará a lo largo de la curva $B - C$ con disminución de la fuerza F aplicada (Figura 7.3).

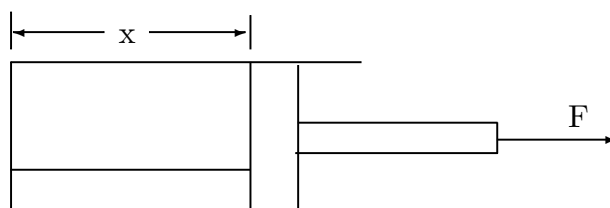


Figura 7.2: Cilindro conteniendo un líquido puro y su vapor.

Si en el punto C se invierte el movimiento del pistón, el sistema volverá sobre la curva $C - B$. Sin embargo, para ir de B a A se requiere en B la condensación de vapor y la consecuente aparición de una gota de líquido, lo cual

puede no suceder (dependiendo de la limpieza y rugosidades de las superficies). En tal caso una posterior disminución de x causará una *compresión* del ahora *vapor sobreenfriado* y el sistema seguirá la curva $B - D$.

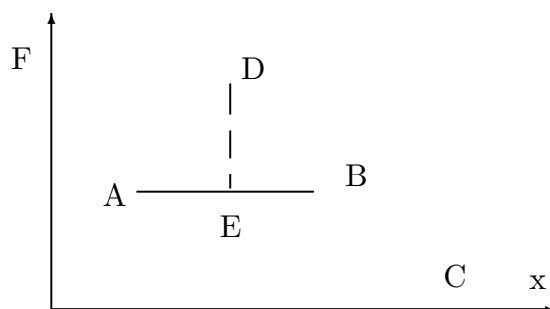


Figura 7.3: Curva F-x para el sistema.

En un punto como D puede considerarse que el estado del sistema es enteramente “normal”, en el sentido que pueden realizarse todas las mediciones termodinámicas habituales. Sin embargo, puede ocurrir un *proceso espontáneo*: el vapor sobreenfriado puede *condensar*, ya sea por una pequeña perturbación exterior o una fluctuación interna, “saltando” del punto D al punto E . El conjunto de estados a lo largo de la curva $B - D$ se denomina *metaestable*.

7.1 Criterios de equilibrio

Luego de la introducción anterior es conveniente establecer los criterios para definir el *equilibrio termodinámico*.

De acuerdo con Callen [3] se establecerán los siguientes **postulados**:

- **1.** Para los *sistemas simples*¹ existen estados particulares, denominados *estados de equilibrio*, que se caracterizan completamente por la *energía interna* U , el *volumen* V , y los *números de moles*, n_1, n_2, \dots, n_c de los *componentes químicos*.

¹Macroscópicamente homogéneos, isotrópicos, sin reacciones químicas ni interacciones eléctricas, magnéticas o gravitatorias, y lo suficientemente grandes como para despreciar efectos superficiales.

- **2.** La entropía S de un *sistema compuesto*² en *equilibrio* es una función de los parámetros extensivos que goza de la siguiente propiedad: los valores que los parámetros extensivos pueden tomar *en ausencia de restricciones internas* son aquellos que *maximizan la entropía sobre el conjunto de estados de equilibrio restringidos*.

7.1.1 Restricciones

Para entender el concepto de *restricción* se puede considerar un ejemplo concreto: dos sistemas simples contenidos en un cilindro cerrado, separados cada uno por un pistón interno (Figura 7.4).

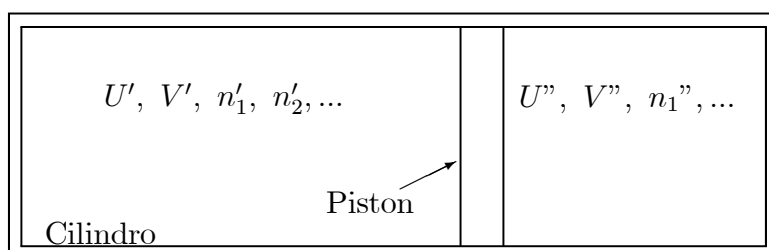


Figura 7.4: Ejemplo de restricción.

Suponiendo que las paredes del cilindro y del pistón son rígidas, en principio impermeables a la materia y adiabáticas y que *el pistón está rígidamente fijo en una posición*, se dirá que *cada uno de los sistemas es cerrado*.

Si se libera luego el pistón, buscará acomodarse en general en una nueva posición. Igualmente, si se elimina la adiabaticidad del pistón de alguna manera, de modo que pueda existir intercambio de calor entre los dos sistemas, ocurrirá una redistribución de la energía entre los dos sistemas. De nuevo, si se realizan orificios en el pistón, habrá una redistribución tanto de materia como de energía.

Por lo tanto *la eliminación de alguna restricción* provoca en cada caso algún *proceso espontáneo* y, cuando el sistema se establece en las nuevas condiciones de equilibrio, lo hará tomando nuevos valores para los parámetros extensivos $U', V', n'_1, n'_2, \dots$ y $U'', V'', n_1'', n_2'', \dots$

²Dos o mas sistemas simples.

En general, un *sistema compuesto* será *cerrado* si está rodeado por una *pared que sirva de restricción* con respecto a la *energía total*, el *volumen total* y el *número total de moles de cada componente* del sistema compuesto. Los *sistemas simples* individuales que compongan un sistema compuesto no necesariamente deben ser cerrados, como en el caso del ejemplo. Las *restricciones* que evitan el flujo de energía o materia, así como el cambio de volumen entre los distintos sistemas simples que constituyen el sistema complejo se denominan *restricciones internas*.

Si un sistema compuesto está en equilibrio con respecto a ciertas restricciones internas y *algunas de estas restricciones se eliminan*, el sistema pasará eventualmente a otro estado de equilibrio. Es decir algunos procesos que antes no estaban permitidos podrán ocurrir con la desaparición de las restricciones. El problema básico de la termodinámica es la *determinación del estado de equilibrio que resulta luego de la eliminación de las restricciones internas en un sistema compuesto cerrado*.

Volviendo al segundo postulado, es de esperar que la forma más económica para el criterio de equilibrio debe formularse en términos de un principio extremal, como se hizo con el ejemplo mecánico.

Como antes, este postulado no hace referencia a la existencia de la función entropía para estados de no equilibrio. En ausencia de restricciones, el sistema elige libremente un estado determinado entre todos los posibles, *cada uno de los cuales ocurre en presencia de la restricción adecuada*.

Si se conoce la *relación fundamental* que da la *entropía del sistema* en términos de sus parámetros extensivos, *toda otra información termodinámica que se desee se podrá obtener a partir de ella*.

En este punto puede continuarse con el enunciado de los postulados:

- **3.** La entropía es una función monótona creciente de la energía, continuamente diferenciable y, para un sistema compuesto, se puede aplicar la superposición sobre los subsistemas constituyentes:

$$S = S' + S'' + S''' + \dots = \sum_f S^f.$$

La entropía de cada subsistema es una función de los parámetros extensivos de ese subsistema solamente:

$$S^f = S^f(U^f, V^f, n_1^f, \dots, n_c^f).$$

Conviene aclarar [4], pág. 313, que el estado (de equilibrio) de un cuerpo *homogéneo* se determina dando el valor de dos magnitudes termodinámicas

cualesquiera, por ejemplo la energía U y el volumen V . Sin embargo, no se puede afirmar que *para todo par dado de valores U y V corresponderá un estado homogéneo del cuerpo en equilibrio (térmico)*. Puede ocurrir que el cuerpo se divida en dos partes homogéneas en contacto que se encuentren en *fases diferentes*, como se suele denominar a estos estados distintos de la misma sustancia en equilibrio térmico.

Al aplicar la propiedad aditiva a dos fases se requiere de la siguiente propiedad: *la entropía de un sistema simple es una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos*. Omitiendo el superíndice f esto se expresa:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_c) = \lambda S(U, V, n_1, \dots, n_c).$$

La propiedad de monotonía en U implica que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, n_1, \dots, n_c} > 0.$$

Esto es consecuente con la igualdad

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

vista antes, por lo que la temperatura es una cantidad no negativa.

Por las otras propiedades expresadas en el tercer postulado, *la energía se puede expresar como función de la entropía y las otras variables*:

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_c).$$

Esta, como la anterior, es una relación fundamental que contiene toda la información termodinámica de un sistema.

- 4. Todo sistema para el que

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n_1, \dots, n_c} = 0 = T$$

tiene entropía cero.

Este postulado es una extensión, debida a Planck, del *postulado de Nernst o tercera ley de la Termodinámica*. Aunque el grueso de la Termodinámica no requiere de éste, se lo presenta para cerrar con él los postulados necesarios.

Resumiendo, dado un sistema compuesto se supone que la ecuación fundamental de cada sistema que lo constituye se conoce en principio. Estas ecuaciones fundamentales determinan las entropías de los subsistemas cuando éstos están en equilibrio. Si el sistema total está en un estado de equilibrio restringido, con valores determinados de los parámetros extensivos de cada subsistema, la entropía total se obtiene mediante la suma de las entropías individuales. Por diferenciación directa se determinan los extremos de la función entropía total y, *en base al signo de la segunda derivada*, se clasifican estos extremos en mínimos, máximos o puntos de inflexión. Usando la terminología física clásica, se encuentran primeramente los *estados de equilibrio* y luego se los clasifica en base a su *estabilidad*. Así se entiende por equilibrio al *equilibrio estable*, mientras que los *estados de equilibrio inestable* se definen en términos de los puntos extremales distintos de los máximos.

7.2 Otros criterios de equilibrio

Así como la energía $U(S, V, n_1, \dots)$ puede ser *minimizada* al buscar una condición alternativa del equilibrio en lugar de maximizar la entropía, *la minimización de las otras funciones características o potenciales termodinámicos también es equivalente como criterio de equilibrio*. Una u otra condición dependerá de la conveniencia para resolver el problema particular de que se trate.

Formalmente, las *transformaciones de Legendre* son las que permiten pasar del principio extremal de la entropía al de cualquiera de las funciones termodinámicas.

7.2.1 Principio del mínimo del potencial de Helmholtz

Considerando un *sistema compuesto* en contacto diatérmico con una *fente caliente* y que *alguna restricción interna se ha liberado*, interesa determinar la condición matemática que permite predecir el *estado de equilibrio* ([5], 148).

Para el caso de la *energía libre de Helmholtz*, cuyas variables naturales son T y V , al liberarse alguna restricción del sistema y suponiendo que el proceso espontáneo resultante por el cual aquél pasa del estado A al B tenga lugar para V fijo, estando el sistema en contacto con una fuente caliente a la temperatura T , se tendrá, de acuerdo con el segundo principio (de aumento

de la entropía):

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q$$

y, como según el primer principio: $\delta Q = dU + \delta W = dU$:

$$S_B - S_A \geq \frac{1}{T}(U_B - U_A),$$

de donde:

$$U_B - TS_B \leq U_A - TS_A,$$

o bien (como T es la temperatura del estado inicial restringido y el estado final de equilibrio):

$$F_B \leq F_A.$$

Entonces, de todos los estados de una T y V dados, el *estado de equilibrio* es el que *minimiza la energía libre de Helmholtz*:

$$\Delta F|_T \leq 0.$$

Esto significa que el mínimo de la función de Helmholtz no es absoluto sino sobre el conjunto de estados para los cuales la temperatura es igual a la de la fuente caliente.

7.2.2 Principio del mínimo de la función de Gibbs

Sea un proceso espontáneo $A \rightarrow B$ para un sistema elemental que está en contacto térmico con una fuente caliente a la temperatura T y que *sometido a una presión constante p* se libera de la restricción de volumen. Cuando se logra el equilibrio final, el trabajo total será $p(V_B - V_A)$. Aplicando otra vez el principio de aumento de la entropía y el primer principio:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q = \frac{1}{T}[U_B - U_A + p(V_B - V_A)].$$

Por lo tanto:

$$U_B + pV_B - TS_B \leq U_A + pV_A - TS_A \quad \implies \quad G_B \leq G_A.$$

Puesto de otra forma, en el equilibrio:

$$\Delta G|_{T,p} \leq 0$$

o sea que se minimiza la función de Gibbs a temperatura y presión constantes. El signo de *menor que* se refiere a un *cambio espontáneo* del sistema, mientras que el signo *igual* hace referencia al *estado de equilibrio*.

7.2.3 Principio del mínimo de la entalpía

Se deja para demostrar que la condición de equilibrio para la función entalpía viene dada por:

$$\Delta H_{S,p} \leq 0.$$

7.3 Inestabilidad y cambio de fase

Los criterios de estabilidad deben satisfacerse para asegurar que el sistema permanece *homogéneo y estable* ([3], 146). Si ellos no se cumplen, el sistema se divide en dos o más partes y esta separación se denomina *transición de fase*.

Los ejemplos de transiciones de fase son muy comunes. A la presión de 1 atm y temperatura de 0°C el agua se hace inestable y se separa en una parte sólida (hielo) y otra líquida, que coexisten en equilibrio. A una presión de 1 atm y una temperatura de 2,18 K el helio líquido se separa en dos fases, designadas como helio líquido I y helio líquido II, coexistiendo en equilibrio. Otras transiciones de fase son las transiciones polimórficas en los sólidos (p. ej. la transformación de tetragonal a cúbica), la ebullición de los líquidos y la aparición del ferromagnetismo o la ferroelectricidad.

Se suelen clasificar en transiciones de fase *de primer orden* (ebullición, fusión, sublimación) y *de segundo orden* (paso de conductividad a superconductividad, producción de ferroelectricidad, paso de ferromagnetismo a paramagnetismo en el punto Curie, cambio de orientación de un ión en una red cristalina, cambio de He(I,I) a He(I,II) superfluido). El *orden* lo da según que la derivada primera o segunda de la función de Gibbs presente discontinuidades.

Como requerimiento general para el equilibrio de un sistema ([6], 540) se puede establecer que *no exista posibilidad de realizar trabajo cuando se aisle de sus alrededores*. Al aplicar este criterio a un sistema es útil dividirlo en uno o más subsistemas y considerar la posibilidad de realizar trabajo por alguna interacción que se pueda concebir entre estos dos subsistemas. Por ejemplo, en la Figura 7.5 se muestra un sistema que se ha dividido en dos subsistemas y un motor, de cualquier naturaleza, colocado entre ellos.

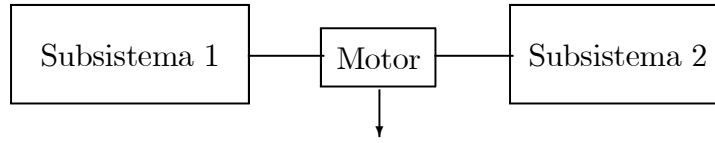


Figura 7.5: Dos subsistemas comunicados a través de un motor.

El primer requerimiento para el equilibrio es que los dos subsistemas tengan *igual temperatura*, pues de otra forma se podría *operar el motor y realizar trabajo*:

$$T' = T''.$$

Además, debe cumplirse la condición de *igualdad de las presiones en las dos fases*:

$$p' = p'',$$

puesto que las fuerzas con que cada fase actúa sobre la otra en su superficie de contacto deben ser iguales y opuestas ([4], 313).

Si el equilibrio que se está considerando es entre *dos fases de una sustancia pura*, puede admitirse un cambio de estado asociado con la *transferencia de dn moles de una fase a la otra*, mientras la temperatura y la presión se mantienen constantes, es decir:

$$dn' = -dn''.$$

Como la *función de Gibbs* para este sistema estará dada por:

$$G = G(T, p, n', n'')$$

donde n' y n'' designa el número de moles en cada fase, en general, si hay un pequeño cambio en la temperatura y la presión además de las cantidades de moles, se tendrá:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T}|_{p, n', n''} + \frac{\partial G}{\partial p}|_{T, n', n''} + \frac{\partial G}{\partial n'}|_{T, p, n''} + \frac{\partial G}{\partial n''}|_{T, p, n'}.$$

Por definición,

$$\frac{\partial G}{\partial n'}|_{T, p, n''} = g', \quad \frac{\partial G}{\partial n''}|_{T, p, n'} = g'',$$

donde g se denomina *función específica de Gibbs* o *energía libre molar parcial* (Lewis, 1907).

Para el caso en que la temperatura y la presión no varíen:

$$dG = g' dn' + g'' dn'' = dn'(g' - g'').$$

Como en el equilibrio

$$dG_{T,p} = 0 \implies g' = g''.$$

Siempre que dos fases de la misma sustancia estén en equilibrio, a una temperatura y presión dadas, la energía libre molar parcial es la misma en cada fase ([7], pág. 272). Esta conclusión se puede extender a *tres fases*, como en el caso del *punto triple del agua*, que es el número máximo de fases que pueden coexistir en el equilibrio para un sistema de un componente.

Como ejemplo puede verificarse, de las tablas correspondientes, la igualdad de la función de Gibbs para el agua (a) y el vapor saturado (v) a la misma presión:

$$g^a = h^a - T s^a = g^v = h^v - T s^v.$$

7.3.1 Deducción de la expresión $T dS$

La condición de igualdad de la función específica de Gibbs puede deducirse aplicando la relación

$$T ds = dh - v dp$$

al cambio de fase.

Efectivamente, como tiene lugar a presión y temperatura constantes, si se integra la expresión anterior desde el estado inicial (*i*) al final (*f*):

$$\int_i^f T dS = \int_i^f dh \implies T(s^f - s^i) = h^f - h^i$$

o sea:

$$h^i - T s^i = h^f - T s^f \implies g^i = g^f.$$

7.3.2 Ecuación de Clapeyron

Si se considera la relación

$$dg = v dp - s dT$$

válida para una *sustancia simple compresible*, y suponiendo que el sistema consiste en *líquido saturado (i) y su vapor saturado (f) en equilibrio* (tal el

caso del agua y su vapor), para el cual *se realiza un cambio de presión dp y el correspondiente cambio en la temperatura dT se determina de la curva de presión de vapor*, se tendrá que *las fases experimentarán un cambio dg en la función de Gibbs*, igual para ambas:

$$dg^i = dg^f.$$

Aplicando la anterior:

$$v^i dp - s^i dT = v^f dp - s^f dT$$

de donde:

$$v^i dp - s^i dT = v^f dp - s^f dT$$

o sea:

$$dp(v^f - v^i) = dT(s^f - s^i)$$

la que conduce a la *ecuación de Clapeyron*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v^f - v^i)}$$

en la que $l = T(s^f - s^i)$ es el *calor latente por mol*. Se interpreta que dp/dT es la pendiente de la curva de *presión de vapor* y v^i y v^f son los *volúmenes específicos del líquido saturado y el vapor saturado*, respectivamente, a la temperatura dada.

Para leer más acerca de los distintos cambios de fase de primer orden (vaporización, fusión y sublimación) se recomienda recurrir a [8], pág. 259, o, con más profundidad [9], pág. 245. Interesantes problemas de aplicación se encuentran en [7], pág. 272. Cambios de fase de orden superior se encuentran tratados en [9], pág. 324.

7.4 Sistemas multicomponentes

Se verá en esta sección el equilibrio de un sistema de componentes y fases múltiples. Un ejemplo sencillo y concreto es el caso de dos componentes y dos fases, dado por el sistema de una mezcla de O_2 y N_2 a una presión de una atmósfera y en el rango de temperaturas donde estén presentes tanto la fase líquida como la gaseosa ([6], 548).

Se vio anteriormente que *para una fase* compuesta por c componentes la energía interna de la fase puede escribirse ([1], 243):

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c),$$

donde n_i es el número de moles del *constituyente* i ésimo presente en la fase. Como el sistema es *abierto*, se pueden agregar o quitar componentes y, por lo tanto:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S}|_{V,n} dS + \frac{\partial U}{\partial V}|_{T,n} dV + \frac{\partial U}{\partial n_1}|_{S,V,n'} dn_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial n_c}|_{S,V,n'} dn_c,$$

donde el subíndice n' indica que el número de moles de todos los componentes es constante, excepto aquél que aparece en la derivada.

La expresión combinada del primer y segundo principios para un sistema pVT que se escribía:

$$dU = T dS - p dV$$

para un sistema *cerrado* (con $n = cte.$), se escribe ahora:

$$dU = T dS - p dV + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_c dn_c,$$

donde

$$\mu_i = \frac{\partial U}{\partial n_i}|_{S,V,n'}$$

define el denominado **potencial químico** del componente i ésimo en la fase: *variación de la energía interna por mol de sustancia intercambiado con el sistema en un proceso en que tanto S como V se mantengan constantes.*

Como la función de Gibbs, $G = U + pV - TS$, donde U está dada como antes, para un cambio entre dos estados *a temperatura y presión constantes* implica

$$dG = dU + p dV - T dS = T dS - p dV + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_c dn_c + p dV - T dS$$

o sea:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_c dn_c$$

se concluye que

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}|_{T,p,n'}.$$

Esto indica que el potencial químico es igual a la *energía libre molar parcial* definida antes³. Obviamente, esta es una propiedad *intensiva*.

Para responder a la pregunta de cual es el requerimiento para que exista equilibrio en un sistema multicomponente y polifásico, conviene volver al sistema concreto de *dos componentes* y *dos fases*, pues así se podrá proceder de manera análoga a lo ya realizado con una sustancia pura ([6], 551).

La Figura 7.6 muestra dicha mezcla, indicándose cada componente con números y cada fase con *primas*.

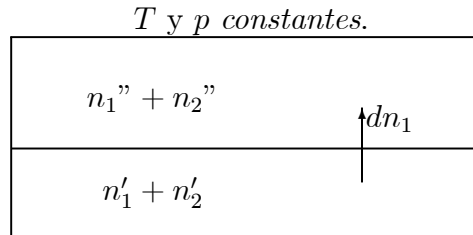


Figura 7.6: Mezcla de dos componentes y dos fases en equilibrio.

Aplicando la expresión anterior para dG en cada fase:

$$dG' = \mu_1' dn_1' + \mu_2' dn_2'$$

$$dG'' = \mu_1'' dn_1'' + \mu_2'' dn_2''.$$

Un posible cambio de estado que puede ocurrir consiste en el paso de una pequeña cantidad dn_1 del componente 1 desde una fase a la otra, como se muestra esquemáticamente en la Figura 7.6. En tal caso:

$$dn_1' = -dn_1''.$$

Como se vió, la condición *necesaria* ([1], 246) para el *equilibrio estable* del sistema *a temperatura y presión constantes*, es que la función de Gibbs del sistema *pase por un mínimo*. Es decir, cuando se compara el estado de equilibrio con un segundo estado a igual temperatura y presión, pero que difiera muy poco del estado de equilibrio, la *variación primera de la función de Gibbs es cero*:

$$dG_{T,p} = 0.$$

³Debe notarse que $(\partial U/\partial n_i)_{S,V,n'}$ no es la *energía molar parcial*, sino, por definición $(\partial U/\partial n_i)_{T,p,n'}$ ([7], 263)

Aplicando el principio de superposición de propiedades:

$$dG = dG' + dG'' = 0.$$

Como en el caso considerado T , p , n_2' y n_2'' son todos constantes, de las ecuaciones anteriores se sigue que

$$dG = \mu_1' dn_1' + \mu_1'' dn_1'' = -\mu_1' dn_1'' + \mu_1'' dn_1'' = (-\mu_1' + \mu_1'') dn_1'' = 0$$

y, por lo tanto, en el equilibrio:

$$\mu_1' = \mu_1''.$$

Así, si se repite el procedimiento para el otro componente, se puede concluir que se requiere que *el potencial químico de cada componente sea el mismo en todas las fases*.

Generalizando para c componentes y f fases, la condición para el equilibrio estable se podrá escribir:

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \dots = \mu_2^f \\ &\dots \\ \mu_c' &= \mu_c'' = \dots = \mu_c^f. \end{aligned}$$

A estas, formalmente, se deben agregar:

$$T' = T'' = \dots = T^f$$

y

$$p' = p'' = \dots = p^f.$$

En palabras: *un sistema heterogéneo se encuentra en equilibrio estable si y solo si⁴ la temperatura, la presión y los potenciales químicos de cada componente son iguales en cada fase*.

Si a igualdad de temperatura y presiones las fases de un sistema no están en equilibrio, los potenciales químicos de los componentes no serán los mismos en cada fase. Habrá entonces una tendencia en cada componente a pasar espontáneamente de la fase en la que su potencial químico es más elevado a aquella en que es inferior, hasta que los valores se igualan en las dos fases. Dicho de otra manera, la materia tiende a pasar espontáneamente de una región de potencial químico elevado a otra de potencial químico inferior. Es así que existe una analogía con el potencial eléctrico ([7], 291).

⁴La necesidad y suficiencia de estas condiciones es demostrada por [1], pág. 485, mediante el uso de los multiplicadores de Lagrange.

7.4.1 Regla de las fases sin reacciones químicas

La regla de las fases deducida por Gibbs en 1875 es una consecuencia de las conclusiones anteriores.

La composición de cada fase de c componentes queda determinada si se conocen $c - 1$ *concentraciones*, ya que la suma de las *fracciones molares* de todos los componentes de una fase es igual a 1. Como hay f fases, son necesarias $f(c - 1)$ concentraciones. Además se debe especificar la *presión* y *temperatura* del sistema. Por lo tanto, el número total de *variables* es:

$$f(c - 1) + 2.$$

Como el sistema está en *equilibrio*, vale la igualdad de los *potenciales químicos* para cada componente en todas las fases. Para contar estas restricciones es conveniente reescribir las igualdades anteriores de la forma:

$$\begin{aligned} \mu'_1 = \mu_1'', \quad \mu'_1 = \mu_1''', \dots, \quad \mu'_1 = \mu_1^f &\implies f - 1 \\ \mu'_2 = \mu_2'', \quad \mu'_2 = \mu_2''', \dots, \quad \mu'_2 = \mu_2^f &\implies f - 1 \\ &\dots \\ \mu'_c = \mu_c'', \quad \mu'_c = \mu_c''', \dots, \quad \mu'_c = \mu_c^f &\implies f - 1 \end{aligned}$$

observándose claramente que existen c juegos de $f - 1$ igualdades en cada fase, o sea $c(f - 1)$ en total.

El número de variables que queda sin determinar, *grados de libertad* o *variancia*, v , será:

$$v = [f(c - 1) + 2] - c(f - 1) = c - f + 2.$$

7.5 Bibliografía

- 1.- Sears, F. y Salinger, G.: *Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística*, Reverté, Barcelona, 1980.
- 2.- Vanderslice, J. et al.: *Thermodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1966.
- 3.- Callen, H.: *Thermodynamics*, Wiley, N. York, 1966.
- 4.- Landau, L. y Lifshitz, E.: *Física Estadística*, Reverté, Barcelona, 1969.
- 5.- Weinreich, G.: *Fundamental Thermodynamics*, Addison-Wesley, USA,

1968.

- 6.- Van Wylen, G. y Sonntag, R.: *Fundamental of Classical Thermodynamics*, Wiley, N. York, 1973.
- 7.- Glasstone, S.: *Termodinámica para Químicos*, Aguilar, Madrid, 1972.
- 8.- Zemansky, M. y Van Ness, H.: *Termodinámica Técnica Fundamental*, Aguilar, Madrid, 1972.
- 9.- Zemansky, M. y Dittman, R.: *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, N. York, 1981.

Chapter 8

TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

Hasta ahora se ha visto como la termodinámica, sin formular hipótesis acerca de la estructura de la materia, se ocupa de la formulación de *leyes experimentales, de carácter macroscópico*, que sirven para estudiar las *relaciones de las propiedades de las sustancias* a partir de *ecuaciones de estado* de las que se parte como base y que fueron halladas de alguna manera.

El valor absoluto de dichas propiedades básicas no puede ser predicho por la termodinámica, haciendo falta para ello realizar hipótesis sobre la estructura íntima de la materia, tal como la teoría atómico-molecular.

Para predecir las propiedades macroscópicas a partir de esta hipótesis pueden seguirse dos caminos, relacionados entre sí:

- La *teoría cinética*, que aplica las leyes de la mecánica, de una manera imaginaria, a cada una de las moléculas de un sistema y se deducen de ello propiedades tales como la *presión, energía interna, temperatura*, etc.
- La *termodinámica (o mecánica) estadística*, que elude los detalles de la mecánica de las moléculas individuales y se ocupa de sus *aspectos energéticos* mediante la aplicación de consideraciones *probabilísticas* al enorme número de constituyentes de la materia.

Se verá a continuación una introducción de la primera, aplicada a un *gas ideal*.

8.1 Hipótesis básicas

- **1.** Todo volumen macroscópico de gas contiene un gran número N de moléculas.

Si m_0 es la masa de cada molécula, $Nm_0 = m$ es la masa total. Si M designa el “*peso molecular*” o, más correctamente, la *masa molar*, comúnmente expresada en g/mol (o en $kg/kmol$ al invocar el sistema MKS), el *número de moles* es:

$$n = \frac{m}{M}.$$

El *número de Avogadro*, N_A , corresponde a las moléculas que hay por mol de gas y resulta ser, aproximadamente:

$$N_A = 6,023 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}.$$

Obviamente,

$$N_A = \frac{N}{n} = \frac{m/m_0}{m/M} = \frac{M}{m_0}.$$

En *condiciones “normales”* ($0^\circ C = 273 K$, 1 atm) el *volumen molar* es de $22,4 l$, por lo que hay

$$\frac{6,023 \times 10^{23}}{22,4 \times 10^3 ml} \approx 0,3 \times 10^{20} = 3 \times 10^{19} \frac{\text{moléculas}}{ml}.$$

- **2.** Las moléculas están separadas una gran distancia entre sí, comparada con sus propias dimensiones, y están en un constante movimiento al azar.

Imaginando a cada molécula del tamaño de una manzana, la separación entre dos cualesquiera, en condiciones normales, sería de $3,5 m$ (cada molécula tiene un diámetro de unos $2,5 \times 10^{-10} m$ y una manzana alrededor de $7 cm$).

- **3.** Las moléculas no se ejercen fuerzas de interacción, pudiendo únicamente chocar elásticamente como esferas rígidas. Por lo tanto sólo describen trayectorias en forma de segmentos rectos.

- **4.** Las paredes del recipiente se suponen totalmente lisas y el choque de una molécula contra ellas se realiza con un ángulo de incidencia igual al de reflexión, como lo muestra la Figura 8.1.
- **5.** Como no hay campo de fuerzas, las moléculas se distribuyen *uniformemente* y, por lo tanto, existe una *densidad molecular* dada por:

$$\rho = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}.$$

El “elemento” dV es muy pequeño frente a V pero suficientemente grande como para que dN contenga aún un gran número de moléculas. Por ejemplo, un cubo de $1/1000$ mm de arista que comparado con las dimensiones de los aparatos de laboratorio es realmente pequeño, contiene unas 30 millones de moléculas.

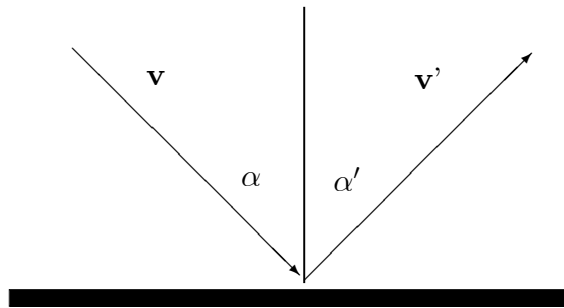


Figura 8.1: Choque elástico de una molécula contra una pared.

- **6.** Todas las *direcciones de las velocidades* son igualmente probables: suponiendo que se llevan todos los vectores velocidad de cada molécula a un *origen común*, formando un manojó, y que se prolonga su dirección hasta una distancia igual r , se formará una *esfera* que estará *uniformemente* pinchada por esos segmentos de longitud r , valiéndole el número de puntos por unidad de superficie:

$$\sigma = \frac{N}{4\pi r^2}.$$

Al igual que antes, el número en *cualquier*¹ elemento de superficie dA será:

$$dN = \sigma dA.$$

- 7. Como las moléculas *no tienen la misma velocidad* \mathbf{v} y puede decirse que el módulo v puede variar entre cero y la velocidad de la luz, siendo pocas las que se mueven muy lentamente o muy rápidamente, no se introducirá gran error si en los cálculos *se integra v entre 0 e ∞* . Si dN_v representa el número de moléculas con velocidades comprendidas en el intervalo $[v, v+dv]$, se supondrá que dN_v *permanece constante en el equilibrio*, aún cuando las moléculas están chocando permanentemente.

8.2 Ecuación de estado de un gas ideal

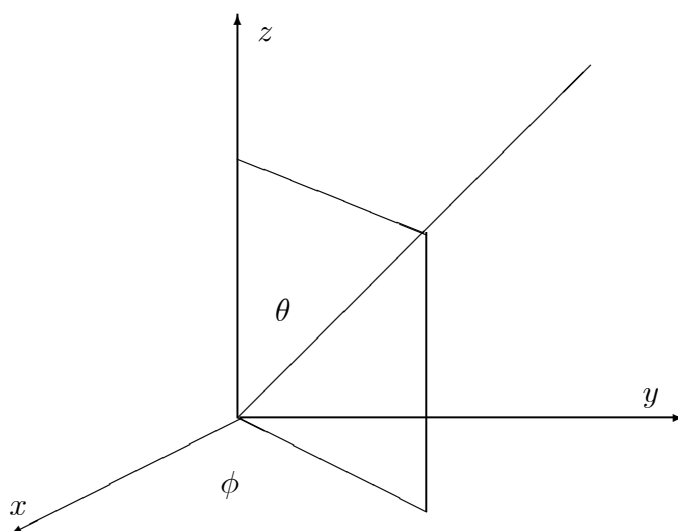


Figura 8.2: Dirección arbitraria en coordenadas angulares polares.

Cualquier dirección en una esfera puede especificarse por su *latitud* θ y *longitud* ϕ , como lo indica la Figura 8.2, donde $0 \leq \theta \leq \pi$ y $\pi \leq \phi \leq \pi$. Por

¹Siempre que sea suficientemente grande como para incluir un *intervalo de velocidades* $[v, v + dv]$.

otro lado, como el elemento de área esférico ubicado a una distancia r del origen (Figura 8.3) vale:

$$dA = r^2 d\theta d\phi \operatorname{sen}\theta,$$

el número de puntos que corresponden a moléculas con *velocidades cuyas direcciones están dentro de los intervalos* $[\theta, \theta + d\theta]$ y $[\phi, \phi + d\phi]$ resulta ser:

$$dN_{\theta,\phi} = \sigma dA = \frac{N}{4\pi r^2} r^2 d\theta d\phi \operatorname{sen}\theta = \frac{N}{4\pi} \operatorname{sen}\theta d\theta d\phi.$$

Dividiendo por el volumen V , supuesto constante, e introduciendo la definición de ρ :

$$\frac{dN_{\theta,\phi}}{V} = \frac{N/V}{4\pi r^2} r^2 d\theta d\phi \operatorname{sen}\theta = \frac{\rho}{4\pi} \operatorname{sen}\theta d\theta d\phi = d\rho_{\theta,\phi},$$

donde ahora $d\rho_{\theta,\phi}$ es el *número de moléculas por unidad de volumen con velocidades cuyas direcciones están comprendidas entre* $[\theta, \theta + d\theta]$ y $[\phi, \phi + d\phi]$.

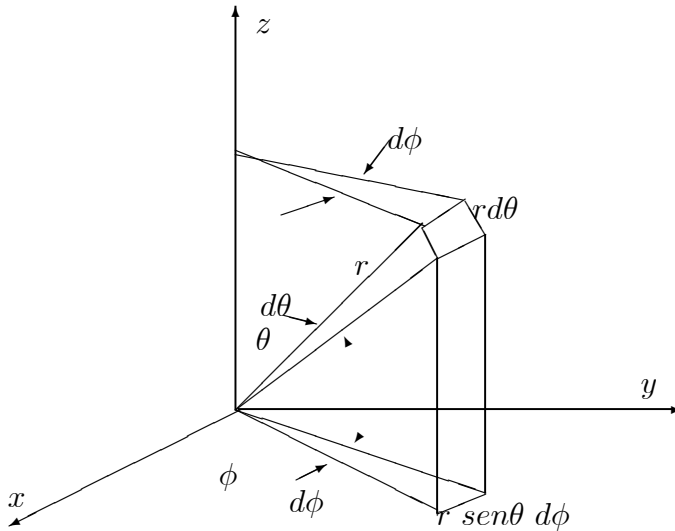


Figura 8.3: Elemento de área en coordenadas polares.

La *fracción numérica de éstas* en la dirección (θ, ϕ) , será:

$$d^3 N_{\theta,\phi,v} = \frac{d\rho_{\theta,\phi} d\rho_v}{\rho} = \frac{1}{4\pi} \operatorname{sen}\theta d\theta d\phi d\rho_v,$$

que expresa el hecho que las velocidades moleculares *no tienen dirección de preferencia*.

8.2.1 Presión

Considerando que de este grupo de moléculas irán a chocar contra un área dA_p de la pared del recipiente aquéllas que estén contenidas dentro de un *cilindro* de lado $v d\tau$, donde $d\tau$ es un intervalo de tiempo lo suficientemente chico como para asegurar que no existirán choques previos, y que el elemento de volumen del cilindro es (Figura 8.4):

$$dV = v d\tau \cos\theta dA_p,$$

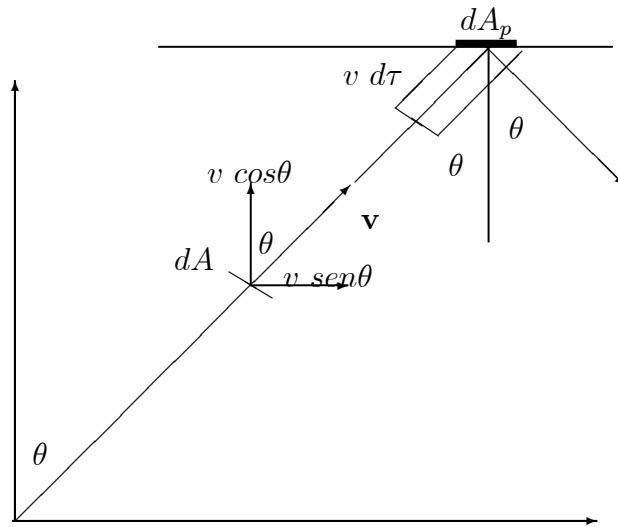


Figura 8.4: Cilindro de longitud $v d\tau$ que contiene las moléculas que chocarán contra la pared, sin hacerlo entre ellas.

y V el *volumen total* del recipiente, sólo la *fracción* dV/V estará dentro de ese cilindro y, en consecuencia:

$$d^3 N_{\theta, \phi, v} \frac{dV}{V}$$

será el número de moléculas " v, θ, ϕ " que chocarán contra dA_p en el tiempo $d\tau$. Esto expresa el hecho que *la velocidad de las moléculas no está correlacionada con la posición* (suposición de *caos molecular*).

De acuerdo con las hipótesis básicas, los choques moleculares son perfectamente elásticos. Entonces solamente la componente de la velocidad de la

molécula según la normal a la pared será la que cambiará de signo, resultando en un cambio de cantidad de movimiento dado por²:

$$\Delta p = -2mv \cos\theta.$$

El cambio *total* correspondiente estará dado por:

$$\Delta p_T = -2mv \cos\theta \, d^3N_{\theta,\phi,v} \frac{dV}{V}.$$

El cambio de cantidad de movimiento por unidad de tiempo (*fuerza*) y de área de choque *en todas las direcciones*, será la *presión* ejercida *por la pared sobre* las dN_v moléculas de gas. Cambiando el signo de Δp_T , se obtiene la presión³ dP_v ejercida por las dN_v moléculas *sobre la pared*:

$$\begin{aligned} dP_v &= \int \int 2mv \cos\theta \frac{1}{4\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\rho_v \frac{v \, d\tau \cos\theta \, dA_p}{V} = \\ &= mv^2 \frac{d\rho_v}{V} \left[\left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \right) \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \right]. \end{aligned}$$

Como la integral entre paréntesis es 1 y la otra 1/3, la *presión total* debido a las moléculas, comprendiendo todas sus velocidades, resulta ser:

$$P = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} \frac{v^2 d\rho_v}{V}.$$

Como la integral de las velocidades dividido el número total de moléculas N es un promedio, se puede despejar PV para dar:

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right),$$

donde $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ es la energía cinética promedio por molécula.

8.2.2 Temperatura

La *ecuación de estado* experimental para un gas ideal era $PV = nRT$ la que comparada con la expresión anterior para PV permite igualar los dos segundos miembros para dar:

$$nRT = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right).$$

²Se opta por usar p para el impulso lineal, por ser lo más habitual.

³Se usa P en lugar de p para no confundir con el impulso lineal.

Recordando que $N/n = N_A$:

$$\frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

lo que permite interpretar el *significado molecular de la temperatura* como *proporcional a la energía cinética promedio por molécula*. Como

$$\frac{R}{N_A} = k = \frac{8,31 \text{ kJ}/(\text{kmol K})}{6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas/kmol}} = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

es la *constante de Boltzmann*, la ecuación anterior se escribe:

$$\frac{3}{2} kT = \langle T_{tr} \rangle$$

donde T_{tr} es la *energía cinética⁴ de traslación*, en promedio por molécula.

Volviendo a escribir las expresiones:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) \quad \text{y} \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \implies \quad PV = NkT,$$

esta última resulta ser la *forma molecular de la ecuación de estado de un gas ideal*.

De todo lo anterior se pueden sacar dos conclusiones:

- Como la expresión del primer miembro de la igualdad anterior es igual *para todos los gases*, resulta que la energía cinética media depende solamente de la temperatura, independientemente de la masa, la presión o el volumen.
- Mediante este modelo de la teoría cinética se está suponiendo que *cada molécula se comporta como si fueran partículas materiales elásticas y se considera su energía cinética, puramente de traslación, lo que se mide como temperatura*.

⁴ Aquí como antes con p y P existe duplicidad de notación con T para temperatura y energía cinética.

8.3 Equipartición de la energía

Las moléculas, no obstante la última conclusión anterior, *no son puntos geométricos*, sino que *tienen tamaño finito*. Además de masa poseen por lo tanto *momento de inercia* y, consecuentemente, *energía cinética de rotación* además de la de traslación.

Por otro lado, las moléculas no son estructuras perfectamente rígidas, sino que pueden *vibrar* luego de un choque además de trasladarse o rotar. La *espectroscopía de infrarrojo* es el método experimental por excelencia mediante el cual se estudian las *rotaciones y vibraciones*, analizando el espectro de la luz absorbida o emitida por las moléculas.

Como en los choques podrían *excitarse las formas de movimiento de rotación y vibración*, además de la de traslación, contribuyendo todas ellas a la *energía interna* del gas, se concluye que es necesario modificar las hipótesis de la teoría cinética.

Para obtener la *energía total* de un sistema de moléculas, habrá que sumar términos de *traslación*, del tipo $1/2m\langle v_x^2 \rangle$ por cada *dirección*, mas términos de energía cinética de *rotación*, $1/2I\langle \omega_x^2 \rangle$, otros de *vibración* repartidos entre la correspondiente a la *energía cinética de vibración de los átomos dentro de la molécula* –que se pueden escribir $1/2\mu\langle v^2 \rangle$ (siendo μ la *masa reducida*)– y la *energía potencial de vibración de los átomos dentro de la molécula* –con términos como $1/2k\langle x^2 \rangle$ –:

$$U = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}I\langle \omega_x^2 \rangle + \left(\frac{1}{2}\mu\langle v^2 \rangle + \frac{1}{2}k\langle x^2 \rangle\right).$$

En general cada una de estas formas independientes de energía se asocia con un *grado de libertad* cuyo valor promedio es el que se escribió entre ángulos. Para cada molécula se tienen f grados de libertad, 3 de los cuales son de traslación. Se demuestra en Mecánica Estadística que si un término de la energía es una *función cuadrática* de un grado de libertad, *el valor medio de la energía es igual a $1/2kT$* :

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}kT, \quad \frac{1}{2}I\langle \omega_x^2 \rangle = \frac{1}{2}kT, \quad \frac{1}{2}\mu\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}kT, \quad \frac{1}{2}k\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}kT, \quad \text{etc.}$$

Ello es justamente el *principio de equipartición de la energía*:

- Si la energía es una función cuadrática de cada grado de libertad, se distribuye por partes iguales entre ellos y

- cada término depende sólo de la temperatura, siendo igual a $\frac{1}{2}kT$.

La *energía media de una molécula con f grados de libertad*, de acuerdo con este principio, será:

$$\langle \epsilon \rangle = f \frac{1}{2} kT.$$

Para un gas ideal $f = 3$ pues sólo tiene tres grados traslacionales de libertad (v_x, v_y, v_z), por lo tanto N_A moléculas (un mol) tendrán una energía u igual a

$$u = N_A \left(\frac{3}{2} kT \right) = \left(\frac{3}{2} RT \right).$$

8.4 Teoría clásica de calores específicos

Por su definición, el calor específico está vinculado con la capacidad de *absorber energía* de la sustancia. Por lo tanto la vía experimental para comprobar la validez de las hipótesis del principio de equipartición de la energía es a través de la *medición de los calores específicos*.

El calor molar, a volumen constante, es

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v.$$

Por lo tanto, si vale dicho principio, como

$$u = \frac{f}{2} RT \quad \implies \quad c_v = \frac{d}{dT} \left(\frac{f}{2} RT \right) = \frac{f}{2} R.$$

Por otro lado, también por razonamientos termodinámicos se sabe que, para un gas ideal

$$c_p = c_v + R.$$

Por lo tanto,

$$c_p = \frac{f}{2} R + R = \frac{f+2}{2} R$$

y la correspondiente relación de γ :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f}.$$

Así, mientras los principios de la termodinámica permiten el cálculo de la *diferencia* entre los calores específicos a presión y volumen constante, la teoría cinético-molecular junto con el principio de equipartición, permiten calcular el *valor* de cada uno y su relación γ , en términos del número de grados de libertad f y de la constante universal R , determinada experimentalmente. Al igual que en la teoría, c_p , c_v y γ no dependen de la temperatura.

Para *gases monoatómicos*, cuyas moléculas sólo poseen movimiento de traslación por carecer de estructura interna en la teoría cinética,

$$c_v = \frac{3}{2}R, \quad c_p = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3}.$$

Para un *gas diatómico*, cuyas moléculas tienen la forma de dos esferas unidas por un segmento, cada una podría rotar alrededor de tres ejes mutuamente perpendiculares, como se muestra en la Figura 8.5.

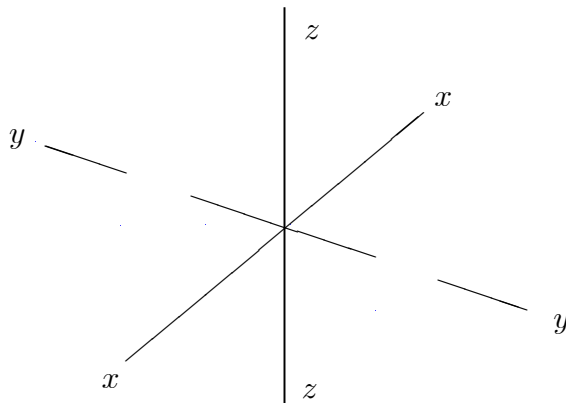


Figura 8.5: Molécula biatómica y sus posibilidades de rotación.

Despreciando el momento de inercia I_{yy} frente a los correspondientes a los otros dos ejes, $I_{xx} = I_{zz} = I$, se introducen *dos* grados de libertad que se suman a los *tres* de traslación. Además, como los átomos pueden vibrar según la recta que los une, se deben sumar *dos* grados más (porque la energía de vibración era en parte cinética y en parte potencial, determinada por la velocidad y por la separación de los átomos, respectivamente). Todo esto hace *siete grados de libertad* para una molécula diatómica, con lo que $f = 7$ y la teoría predice los siguientes resultados:

$$c_v = \frac{7}{2}R, \quad c_p = \frac{9}{2}R, \quad \gamma = \frac{9}{7}.$$

Sin embargo, lo que se observa experimentalmente, a temperatura ambiente y en promedio para gases biatómicos, se acerca a lo siguiente:

$$c_v = \frac{5}{2}R, \quad c_p = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{7}{5},$$

en discrepancia con lo anterior como si f fuera 5 en lugar de 7. Las moléculas se comportan como si la energía molecular total se distribuyera entre 3+2 grados de libertad: los tres de traslación y dos de rotación o de vibración, pero no ambos de éstos a la vez.

La discrepancia mayor con la experiencia se verifica cuando se examina la *variación de los calores específicos con la temperatura*, pues excepto para gases monoatómicos, los calores específicos de todos los gases *aumentan con la temperatura y disminuyen con la temperatura* en relación a la del ambiente.

Estas dificultades se eliminan cuando se tiene en cuenta los principios de la *mecánica cuántica y estadística*, como se verá en su oportunidad.

8.5 Distribución de velocidades de Maxwell

Las velocidades de las moléculas consideradas individualmente varían dentro de muy amplios límites, existiendo una *distribución* característica que *depende de la temperatura del gas*. Si todas las moléculas tuvieran la misma velocidad en algún momento, no podría persistir esta situación indefinidamente pues cambiaría como consecuencia de los choques sucesivos. Sin embargo, cabe esperar que las velocidades no se deben apartar mucho del *valor cuadrático medio* dado por

$$\bar{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}, \quad \text{con} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN_v,$$

pues en tales casos se requeriría una sucesión de choques muy poco probables.

Como se vió, dN_v es el número de moléculas con velocidades entre v y $v + dv$, por lo que para evaluar la integral anterior es necesario conocer dN_v en términos de v . En dicha relación $dN_v = f(v) dv$, $f(v)$ se conoce como *ley de distribución de Maxwell de las velocidades moleculares* y define la *distribución estacionaria* de las moléculas de un *gas perfecto monoatómico y homogéneo*, según sus velocidades, en condiciones de *equilibrio termodinámico y en ausencia de un campo de fuerzas externo*.

Para una muestra de gas con N moléculas resulta ser:

$$f(v) = N4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

En su deducción original, Maxwell no usó las leyes físicas que gobiernan el comportamiento de las moléculas cuando chocan entre sí o con la pared, suponiendo en cambio la hipótesis del *caos molecular*, es decir que en el *equilibrio* las moléculas *no tienen una dirección preferencial para la velocidad ni para la posición en el recipiente*. Obviamente que las características del caos son las mismas que para el tratamiento de la mecánica estadística, más simple, que se verá en el curso posterior.

Existe una deducción de la distribución de velocidades de Maxwell que fue realizada por Boltzmann [3,4] aplicando la ley de decrecimiento exponencial del número de moléculas en la atmósfera con la altura y la expresión de la ecuación de estado del gas ideal para la misma.

La ley distribución de Maxwell se ha verificado experimentalmente en forma indirecta midiendo la corriente iónica que se produce a partir de la colisión de átomos de Cs que emergen de un horno y chocan contra un alambre caliente de tungsteno (W), convirtiéndose en iones positivos que son colectados por una placa cargada negativamente. La distribución de velocidades se expresa como la corriente de placa vs. la deflexión que sufre el haz de átomos de Cs por el campo gravitatorio ([2], pág. 295).

8.6 Bibliografía

- 1.- Sears, F. y Salinger, G.: *Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística*, Reverté, Barcelona, 1980.
- 2.- Zemansky, M. y Dittman, R.: *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, N. York, 1981.
- 3.- Resnick, R. y Halliday, D.: *Física*, Vol. I, CECSA, 1971.
- 4.- Feynman, R. y otros: *Lectures on Physics*, Vol. I, FEI, 1971.

Chapter 9

TRANSMISIÓN DEL CALOR

La Termodinámica se ocupa fundamentalmente de los *estados de equilibrio* y no considera los *mecanismos que permiten el intercambio de calor* ni los métodos que existen para el *cálculo de la velocidad de intercambio*. Puede usarse para determinar la *cantidad de energía* que un sistema requiere para pasar de un estado de equilibrio a otro.

La disciplina de la *transferencia de calor* es la encargada de estudiar la *velocidad de transporte de energía en términos de desequilibrio térmico*. Viene a ser un complemento de la termodinámica pues realiza aquello que ésta no puede hacer.

El objetivo de esta teoría se puede cumplir por medio de la introducción de un conjunto *leyes del transporte*, que son una expresión fenomenológica¹ del segundo principio: la *ley de Fourier*, la *ley de Stefan-Boltzmann* y la *ley de enfriamiento de Newton*. Obviamente, la descripción de la transferencia de calor requiere que estos principios adicionales se combinen con la primera ley.

9.1 Mecanismos de la transferencia de calor

El *calor* se define como *energía transferida* en virtud de una *diferencia de temperaturas*. De acuerdo con el segundo principio fluye de las regiones de mayor temperatura a las de menor temperatura.

Los *modos* básicos de la transmisión del calor son la *conducción* y la *radiación* [1]. En algunos textos sobre transferencia del calor se incluye la

¹En Mecánica de Flúidos se denominan *ecuaciones constitutivas*.

convección como un mecanismo separado.

9.1.1 Conducción

La conducción del calor es el transporte de energía de una parte de un cuerpo que está a alta temperatura hacia otra parte del mismo cuerpo que se encuentra a una temperatura menor, o desde un cuerpo a alta temperatura a otro que está a una temperatura menor y en *contacto físico* con el primero.

Los cuerpos pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos siendo en los tres casos el mecanismo de transporte el mismo: la conducción se produce a un nivel *molecular* e involucra la transferencia de energía desde las moléculas más energéticas hacia aquellas que tienen un nivel menor de energía.

A nivel *macroscópico* el *flujo de calor* (es decir la velocidad de transferencia de calor por unidad de área normal a la dirección del flujo) q'' es proporcional al *gradiente de temperatura*:

$$q'' = -k \frac{dT}{dx} \quad (9.1)$$

donde la constante de proporcionalidad es una *propiedad de transporte* conocida como *conductividad térmica* y es característica del *material*. El signo menos es una consecuencia del hecho que el calor se transmite en la dirección de temperaturas decrecientes (corolario de la expresión de Clausius de la segunda ley).

Esta ecuación es la forma unidimensional de la **ley de Fourier** de la conducción del calor. Como el flujo de calor es una magnitud vectorial, se puede escribir una forma más general de esta ley (es decir de la ecuación de *velocidad de conducción*):

$$\mathbf{q}'' = -k \nabla T$$

donde ∇ es el operador nabla y T el campo escalar de temperaturas.

De esta última ecuación se observa que el vector de flujo de calor \mathbf{q}'' representa en realidad una corriente de calor (energía térmica) que fluye en la dirección del gradiente más pronunciado de temperaturas.

Casos de geometría sencilla

Considerando el flujo unidimensional *estacionario* a lo largo de la dirección x de la pared plana que se muestra en la Figura 9.1, una aplicación directa de la Ecuación 9.1 conduce al siguiente resultado luego de su integración:

$$q = \frac{kA}{\Delta x}(T_2 - T_1)$$

donde se consideró que la conductividad térmica es constante, Δx es el espesor de la pared y T_1, T_2 son las temperaturas de las caras de la pared.

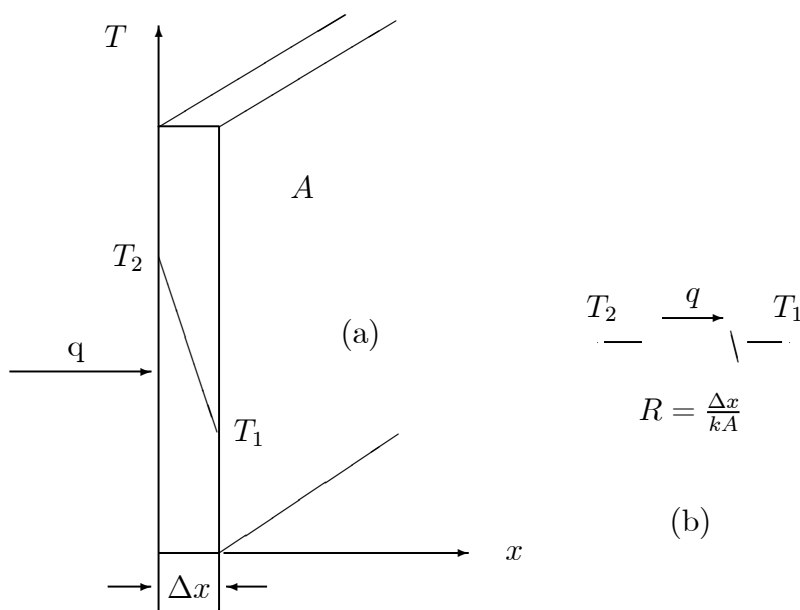


Figura 9.1: Conducción unidimensional a través de una pared (a) y símil eléctrico (b).

Se observa que $q/A = q''$, donde q es la velocidad de transferencia de calor a través del área A . Como la ecuación anterior se puede escribir de la forma:

$$T_2 - T_1 = q \frac{\Delta x}{kA}$$

que se asemeja a la ley de Ohm:

$$V_2 - V_1 = i R,$$

se suele designar a $T_2 - T_1$ como una *diferencia de potencial térmico*, q es el flujo de calor como i es el de corriente y $\Delta x/(kA)$ se asimila a R con el nombre de *resistencia térmica*. La parte (b) de la figura muestra el circuito eléctrico equivalente para este caso.

La analogía eléctrica puede ser usada para resolver problemas más complejos que involucren tanto resistencias en serie como en paralelo [2], como se muestra en las Figuras 9.2 y 9.3.

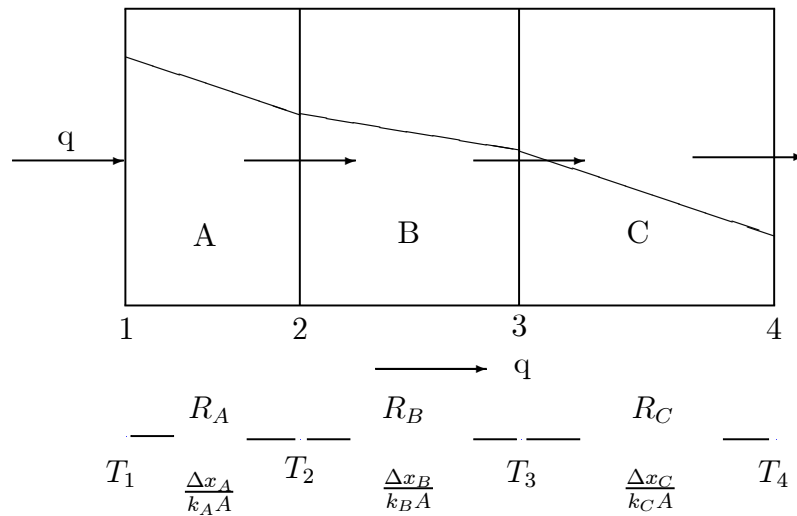


Figura 9.2: Analogía eléctrica en serie de una pared compuesta. símil eléctrico (b).

Para el caso de una pared con varias capas como en la Figura 9.2, en que el flujo de calor es el mismo para cada una, lo mismo que el área de transferencia:

$$q = -k_A A \frac{T_2 - T_1}{\Delta x_A} = -k_B A \frac{T_3 - T_2}{\Delta x_B} = -k_C A \frac{T_4 - T_3}{\Delta x_C}$$

por lo que, reescribiendo de esta otra forma:

$$q = \frac{T_1 - T_2}{\Delta x_A / k_A A} = \frac{T_2 - T_3}{\Delta x_B / k_B A} = \frac{T_3 - T_4}{\Delta x_C / k_C A}$$

y recordando la propiedad de las proporciones por la que

$$\text{si } p = \frac{a}{b} = \frac{c}{d} \implies p = \frac{a + c}{b + d}$$

9.1 MECANISMOS DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR 137

se tendrá:

$$q = \frac{T_1 - T_4}{\Delta x_A/k_A A + \Delta x_B/k_B A + \Delta x_C/k_C A} = \frac{T_1 - T_4}{R_e}$$

donde $R_e = R_A + R_B + R_C$.

En cambio, para el caso de la Figura 9.3, en que los flujos de calor a lo largo de cada tipo de pared es distinto, aunque la suma es igual al incidente (ley de Kirchhoff), y la diferencia de potencial térmico es el mismo a lo largo de cada vertical, el símil eléctrico muestra que es necesario considerar resistencias térmicas en serie y en paralelo.

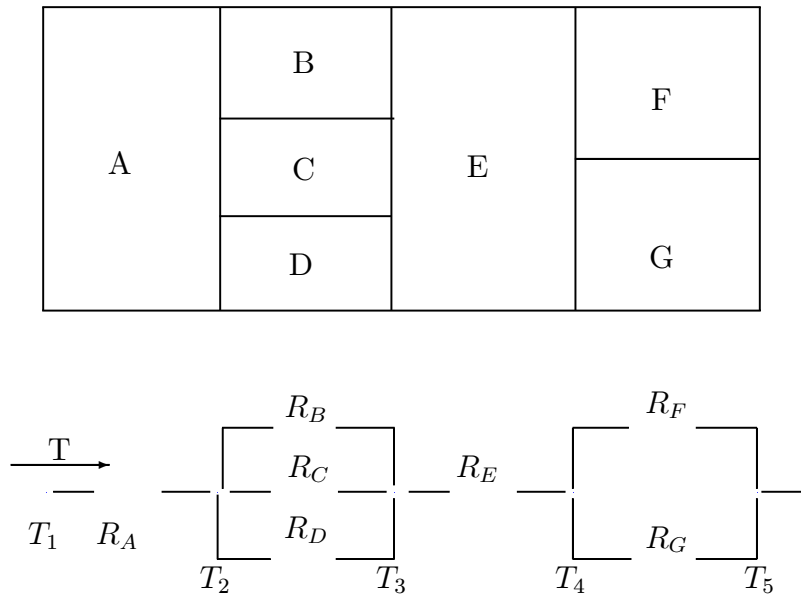


Figura 9.3: Transferencia de calor unidimensional estacionario en serie y en paralelo y símil eléctrico. símil eléctrico (b).

Debe hacerse notar que en algunos sistemas compuestos como el de la Figura 9.3 puede aparecer un flujo de calor transversal cuando las conductividades de los materiales B, C, D o F y G son muy diferentes. En tal caso deberá procederse analíticamente escribiendo la ecuación vectorial de la densidad de flujo e integrando con las condiciones de borde adecuadas.

9.1.2 Radiación

La *radiación térmica* es la *emisión de radiación electromagnética* por parte de un *cuerpo* en virtud de su *temperatura* y a *expensas de su energía interna*.

Por lo tanto la radiación térmica es de la misma naturaleza que la luz visible, los rayos-X o las ondas de radio, dando la diferencia entre ellas las longitudes de onda y la fuente que las genera.

El ojo es sensible a la radiación electromagnética en la región de los 390 a 780 nanómetros (región visible del espectro), mientras que las ondas de radio o hertzianas tienen una longitud de onda entre 30 cm y algunos kilómetros, los rayos-X $10^{-11}m$ y $10^{-6}m$. El grueso de la radiación térmica por su parte está comprendida entre los 100 nm y los 100.000 nm.

Todos los sólidos y líquidos calientes al igual que algunos gases emiten radiación térmica. Aunque la transferencia de calor por conducción requiere la presencia de un medio material, no es el caso para la radiación. Se hecho, la radiación es más eficiente en el vacío.

Leyes de la radiación

A nivel macroscópico el cálculo de la radiación se basa en la *ley de Stefan-Boltzmann*, que relaciona la *densidad de flujo de energía* emitido por un *radiador ideal* (o *cuerpo negro*) con la cuarta potencia de la temperatura absoluta:

$$e_b = \sigma T^4.$$

Aquí σ es la *constante de Stefan-Boltzmann* que tiene un valor dado por

$$\sigma = 56,7 \frac{nW}{m^2 K^{-4}}.$$

Las superficies comunes no se comportan como radiadores ideales, por lo que la expresión de la ley de Stefan-Boltzmann se modifica mediante un coeficiente ϵ de *emisividad* de la superficie, con un valor entre 0 y 1:

$$e = \epsilon \sigma T^4.$$

Cuando *dos cuerpos negros* intercambian calor por radiación, el intercambio neto de energía es entonces proporcional a la diferencia de las cuartas potencias de sus temperaturas absolutas. Si el primer cuerpo “mira” solamente al

9.1 MECANISMOS DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR 139

cuerpo 2 entonces el intercambio neto de calor del cuerpo 1 al 2 está dado por:

$$q = \sigma A_1 (T_1^4 - T_2^4).$$

En cambio, cuando debido a las características geométricas el cuerpo 2 intercepta solo una fracción de la energía que emite el cuerpo 1, debe introducirse un *factor de forma* o de aspecto (*view factor*), F_{1-2} , que está dado por la fracción de energía emitida por el cuerpo 1 que es captada por el cuerpo 2:

$$q = \sigma A_1 F_{1-2}(T_1^4 - T_2^4).$$

Si, además, los cuerpos no son negros, el factor de forma F_{1-2} debe ser cambiado por un nuevo factor \mathcal{F}_{1-2} que depende de la emisividad ϵ de las superficies involucradas así como del aspecto geométrico.

Si los cuerpos están separados por gases o líquidos que dificultan la radiación del calor entre ellos, debe reelaborarse la formulación del intercambio térmico, introduciéndose las *leyes de Kirchoff*.

9.1.3 Convección

La convección, algunas veces identificada como un modo separado de la transferencia de calor, se refiere al transporte de calor desde una *superficie límite* entre un *cuerpo* y un *fluido* que lo rodea y que está *en movimiento*. También se hace referencia con este término al flujo de calor a través de un plano de flujo dentro de un fluido en movimiento.

Si el movimiento del fluido es inducido por una bomba, soplante o ventilador, el proceso se denomina *convección forzada*. Si el movimiento del fluido se produce como resultado de las *diferencias de densidad* que aparecen por la misma transferencia de calor, el proceso se denomina *convección libre o natural*.

El estudio detenido del fenómeno en estos casos ha revelado que el mecanismo básico de la transferencia de calor es la *conducción*, aunque el movimiento global del fluido de lugar a la transferencia del calor. Se dice por eso que no es *calor* lo que convecta sino la *energía interna*.

Sin embargo, para algunos procesos de convección, existe además un intercambio de *calor latente*, asociado generalmente con un cambio de fase entre los estados líquido-vapor del fluido. Dos ejemplos son la *ebullición* y la *condensación*.

En los procesos de convección que involucran transferencia de calor desde una superficie límite expuesta a un flujo relativamente lento de un fluido, es conveniente introducir un *coeficiente de transferencia de calor*, h , definido por la *ley de enfriamiento de Newton*:

$$q'' = h (T_p - T_f)$$

donde T_p es la temperatura de la superficie y T_f una temperatura característica del fluido.

Para superficies en *convección ilimitada*, tales como placas, cilindros, cuerpos de revolución, etc., sumergidos en una gran masa de fluido, se suele definir h como antes solo que en lugar de T_f se toma la temperatura del fluido *lejos de la superficie* y se suele denominar T_∞ . La Figura 9.4 ilustra ésto para el caso en que se tiene una placa plana sobre la que fluye un líquido o gas viscoso.

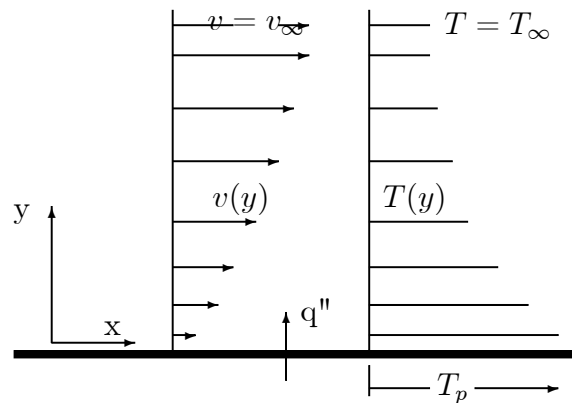


Figura 9.4: Distribuciones de velocidad y temperatura para un flujo sobre una placa plana.

Para *convección limitada*, tal como el flujo de fluidos en tuberías o canales, a través de una batería de tubos en una carcasa, etc., T_f se suele tomar como la *temperatura media de entalpía de mezclado* y se indica con T_m .

El coeficiente de transferencia (de calor) depende, en general, de la *geometría*, de las *propiedades físicas del fluido*, y de la *velocidad* del fluido. Además existen algunos casos especiales en que h puede depender de la diferencia de temperatura $T_p - T_f = \Delta T$: si la temperatura de la superficie es lo suficientemente elevada como para producir la ebullición del líquido que la rodea, h

9.2 MECANISMOS COMBINADOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR 141

será proporcional a ΔT^2 ; o en el caso de convección natural, h puede variar como alguna pequeña potencia de ΔT –típicamente $\Delta T^{1/4}$ o $\Delta T^{1/3}$ –. Debe notarse que la definición anterior para h es válida también para estos casos, aunque su utilidad puede ser menor.

Como $q'' = q/A$ y reescribiendo la ecuación de enfriamiento de Newton de la siguiente forma:

$$q = \frac{\Delta T}{(1/hA)}$$

se puede escribir la *resistencia térmica a la transferencia de calor por convección* como

$$R = \frac{1}{hA}$$

y representa en realidad la resistencia *en una interfase sólido-fluido*.

En la pared, el fluido tiene velocidad cero por lo que la transferencia de calor tienen lugar por *conducción*. Por lo tanto se puede aplicar la ley de Fourier al fluido *en* $y = 0$, donde y es el eje normal a la dirección de flujo:

$$q'' = -k \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0}$$

donde k es la conductividad térmica del fluido. Combinando con la de Newton:

$$-k \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = h(T_p - T_f)$$

permite concluir que

$$h = -\frac{k(\partial T/\partial y)|_{y=0}}{(T_p - T_f)}$$

por lo que será necesario conocer el gradiente de temperatura en la pared para evaluar el coeficiente de transferencia de calor.

9.2 Mecanismos combinados de transferencia de calor

En la práctica la transferencia de calor ocurre mediante dos mecanismos paralelos. Un ejemplo típico lo muestra la Figura 9.5.

Se trata de una placa que se calienta por conducción y este calor se remueve de la superficie superior por una combinación de convección y radiación. Un *balance de energía* para este caso permite deducir la siguiente igualdad, en *estado estacionario*:

$$-k_s A \frac{dT}{dy} \Big|_p = hA(T_p - T_\infty) + \sigma A \epsilon (T_p^4 - T_a^4)$$

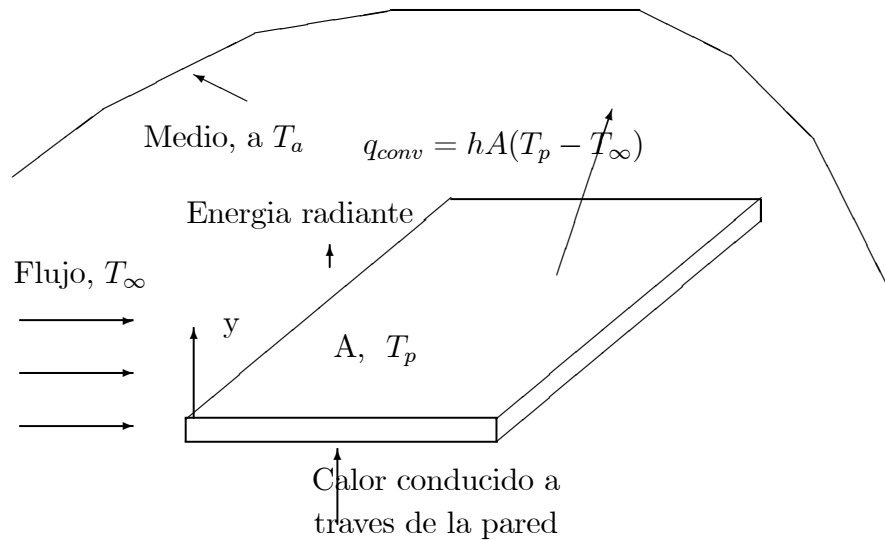


Figura 9.5: Combinación de conducción, convección y radiación.

donde T_a es la temperatura del medio ambiente, $k - s$ la conductividad térmica de la placa sólida y, como el área de placa es mucho menor que la de los alrededores, vale que $\mathcal{F}_{\infty-\epsilon} = \epsilon$. La placa y el entorno están separadas por un gas (como el aire, p. ej.) que no tiene efecto sobre la radiación.

Existen muchas aplicaciones donde la radiación se combina con otros modos de transferencia de calor y, en tales casos, puede ser que la solución de los problemas se simplifique mediante el uso de una *resistencia térmica para la radiación*, R_r , similar a las ya definidas para la convección y la conducción. Si se escribe la transferencia de calor mediante esta definición para el caso de la Figura 9.5:

$$q = \frac{T_p - T_a}{R}$$

donde la resistencia está dada por

$$R_r = \frac{T_p - T_a}{\sigma A \epsilon (T_p^4 - T_a^4)}.$$

También puede definirse un coeficiente de transferencia de calor h_r para la radiación:

$$h_r = \frac{1}{R_r A} = \frac{\sigma \epsilon (T_p^4 - T_a^4)}{T_p - T_a} = \sigma \epsilon (T_p + T_a)(T_p^2 + T_a^2)$$

donde se ha logrado linealizar la ecuación de la velocidad de radiación haciendo que la velocidad de flujo de calor sea proporcional a una diferencia de temperatura antes que a la diferencia de las cuartas potencias. En este caso h_r es fuertemente dependiente de la temperatura, a diferencia del caso convectivo en que h es débilmente dependiente de T .

9.3 Bibliografía

- 1.- Rohsenow, W. y otros: *Heat Transfer Fundamentals*, 2a. Ed., McGraw-Hill, N. York, 1985.
- 2.- Holman, J.: *Transferencia de Calor*, CECSA, Méjico, 1979.