

15. Termodinámica

La termodinámica es fundamentalmente una ciencia fenomenológica, es decir, una ciencia macroscópica basada en leyes generales inferidas del experimento, independientemente de cualquier “modelo” microscópico de la materia. Su objetivo es, a partir de unos cuantos postulados (leyes de la termodinámica), obtener relaciones entre propiedades macroscópicas de la materia, cuando ésta se somete a toda una variedad de procesos.

Debe tenerse presente que las predicciones teóricas de las magnitudes de estas propiedades están fuera del campo de la termodinámica, su obtención proviene del experimento y de disciplinas como la teoría cinética y la mecánica estadística que tratan directamente con las estructuras atómica y molecular de la materia.

Por otra parte, es importante señalar que la termodinámica se desarrolló como una tecnología mucho antes de convertirse en ciencia. De hecho una de las preguntas más motivadoras de este desarrollo surgió de cuestiones prácticas, como poder calcular la cantidad de trabajo que se puede obtener al quemar una cantidad conocida de carbón u otro combustible. Es por ello que, prácticamente, no hay rama de la ingeniería y de la física o química en sus aspectos más aplicativos que puedan prescindir del conocimiento de esta rama tan importante de la física. El lector irá apreciando la importancia de esta afirmación a medida que progrese en la lectura de estas notas.

Definiciones fundamentales

15.1 Sistemas y sus restricciones

El desarrollo y aplicaciones de la termodinámica dependen en gran medida, de los conceptos de: sistema termodinámico, alrededores, equilibrio y temperatura.

- **Sistema termodinámico.** Un sistema termodinámico está constituido por cierta cantidad de materia o radiación en una región del espacio que nosotros consideramos para su estudio. Al hablar de cierta región del espacio, surge de manera natural el concepto de frontera, esto es, la región que separa al sistema del resto del universo físico. Esta frontera, en la mayoría de los casos, está constituida por las paredes del recipiente que contiene al sistema (fluidos, radiación electromagnética), o bien, su superficie exterior (trozo de metal, gota de agua, membrana superficial). Sin embargo, puede darse el caso de que la frontera del sistema sea una superficie abstracta, representada por alguna condición matemática como en el caso de una porción de masa de un fluido en reposo o en movimiento.

Es importante señalar que el sistema termodinámico y sus fronteras están determinados por el observador. De hecho el observador determina el sistema a estudiar a través de las restricciones que impone cuando lo elige para su estudio. Estas restricciones pueden ser de naturaleza geométrica, mecánica o térmica. Las primeras están impuestas a través de paredes que confinan al sistema a una región finita del espacio. Las mecánicas determinan como poder intercambiar energía con el sistema a través de la transmisión de

trabajo mecánico, incluyendo todos los equivalentes de este trabajo: el trabajo magnético, eléctrico, químico, electroquímico, etc. Por ejemplo un fluido encerrado en un recipiente con un pistón móvil. Las paredes térmicas determinan la propiedad de poder afectar el grado relativo de enfriamiento ó calentamiento que posee el sistema. Este, por el momento, lo identificaremos de manera burda por el sentido del tacto.

- **Alrededores.** La parte del universo que interacciona con el sistema constituye sus alrededores. La interacción entre el sistema y sus alrededores estará caracterizada por los intercambios mutuos de masa y energía, en sus diversas formas, la energía puede intercambiarse por medios mecánicos o por medios no mecánicos, esto es por procesos de calentamiento o enfriamiento que veremos después.

En el caso de que un sistema está contenido en un recipiente, lo cual es una situación común en termodinámica, el grado de interacción con sus alrededores dependerá de la naturaleza de sus paredes:

a) Paredes adiabáticas, son aquellas que no permiten que un sistema modifique su grado relativo de calentamiento. Los llamados aislantes térmicos a nivel comercial son excelentes ejemplos de materiales con esta propiedad, como la madera, el asbesto, etc.

En general supondremos que los sistemas poseen dimensiones suficientemente pequeñas para poder despreciar los efectos del campo gravitacional.

b) Paredes diatérmicas, son aquellas que permiten interacciones que modifiquen el grado relativo de calentamiento. Los metales son materiales que constituyen excelentes paredes diatérmicas.

En virtud de la naturaleza de las paredes, los sistemas termodinámicos se pueden clasificar en:

1. Sistema cerrado. Tiene paredes impermeables al paso de la materia; en otras palabras, el sistema no puede intercambiar materia con sus alrededores, y su masa permanece constante.

2. Sistema abierto. Puede existir intercambio de materia o de alguna forma de energía con sus alrededores.

3. Sistema aislado. No puede tener absolutamente ninguna interacción con sus alrededores: la pared resulta impermeable a la materia y a cualquier forma de energía mecánica o no mecánica.

15.1.2 Equilibrio termodinámico

Así como en mecánica describimos el movimiento de una partícula a través de su posición y velocidad, en termodinámica determinamos el estado de un sistema en términos de ciertos atributos macroscópicos susceptibles de ser medidos experimentalmente. Estos atributos que describen la condición física del sistema, están íntimamente relacionados con las restricciones impuestas al mismo.

Las variables termodinámicas serán diferentes para describir diferentes sistemas físicos y aún más, los valores de éstas variarán con el tiempo en un mismo sistema. Así, decimos que un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando los valores numéricos asignados a las variables termodinámicas que lo describen no varían con el tiempo. Esta es una propiedad universal de

todos los sistemas aislados, pues si un sistema deja de interactuar con sus alrededores alcanzará un estado de equilibrio. De hecho, el asignar valores numéricos a los atributos de un sistema a los que llamaremos variable termodinámica, define el *estado* de un sistema.

La termodinámica clásica sólo trata con sistemas que se encuentran en estado de equilibrio. Por ejemplo, un sistema aislado mantendrá composición y energía constantes. Un sistema cerrado tiene una composición constante, etc.

15.1.3 Grados de libertad y espacio de estados

Es un hecho experimental que: el *No. de restricciones* = *No. de grados de libertad* = *No. de variables independientes* para describir el sistema. Estas pueden elegirse de un conjunto de “atributos” medibles del sistema como son sus limitaciones geométricas (largo, ancho, volumen), sus propiedades mecánicas (presión, tensión, etc.) y otras que iremos introduciendo en el estudio. A las variables que forman este subconjunto y que son independientes entre sí, las llamamos *grados de libertad* del sistema.

Definimos ahora un *estado termodinámico* como aquella condición de un sistema para la cual han sido asignados valores numéricos a los grados de libertad. Es importante señalar que el experimento fija el número de grados de libertad o variables independientes y no la forma de seleccionarlos del conjunto. Así, para el caso de un fluido puro y homogéneo formado por una sola componente química, se encuentra que son dos los grados de libertad que se pueden escoger arbitrariamente del conjunto de variables que describan al sistema: **P**, **V**, etc. Una buena parte de los sistemas que consideramos aquí, tendrán dos grados de libertad: membrana, alambre en tensión, radiación electromagnética, gases ideales e imperfectos, etc.

Para visualizar y utilizar mejor estos conceptos en la descripción del comportamiento del sistema termodinámico en equilibrio vamos a introducir un espacio de estados macroscópicos. Este espacio estará definido por ejes de coordenadas ortogonales entre sí, correspondientes a cada uno de los grados de libertad del sistema.

En el caso de dos grados de libertad, el espacio de estados estará dado por un plano.

Cada punto en este espacio representa estados en equilibrio termodinámico, pues sólo en equilibrio están definidas las variables del sistema.

15.1.4 Tipos de variables

Existen dos tipos de variables termodinámicas.

- **Variables intensivas** son aquellas que resultan independientes de la extensión (geométrica) del sistema, como por ejemplo la presión y la densidad. Estas propiedades son no aditivas, ya que si medimos alguna de estas variables en cualquier subdivisión del sistema obtendremos los mismos valores numéricos.

- **Variables extensivas** son aquellas proporcionales a la extensión del sistema y éstas sí resultan aditivas. El volumen, la energía, etc., son ejemplos de propiedades extensivas. Si nosotros medimos el volumen de la mitad del sistema, hallaremos un valor de volumen que corresponde a la mitad del valor del sistema completo, por ello el volumen es una propiedad extensiva.

A menudo es conveniente obtener ciertas propiedades intensivas a través de sus correspondientes extensivas. Por ejemplo el volumen específico se obtiene dividiendo el volumen del sistema entre la masa del mismo. La densidad es la masa por unidad de volumen y es el inverso del volumen específico, etc.

15.2 Ley cero de la termodinámica

15.2.1 Ley cero, calor y temperatura

La importancia práctica de la Termodinámica radica fundamentalmente en la diversidad de fenómenos físicos que describe, y por tanto, la enorme productividad tecnológica que ha derivado de su conocimiento. Aunque en un principio los desarrollos tecnológicos, como las llamadas máquinas de vapor o los termómetros, se llevaron a cabo de manera empírica, fue hasta el siglo XIX cuando científicos como Carnot y Joule formalizaron sus resultados y determinaron las causas teóricas de su funcionamiento.

Las ideas de “caliente” y “frío” han formado parte de las experiencias sensoriales del hombre desde tiempos inmemoriales. De hecho, dos de los primeros científicos que expresaron estas ideas fueron Leonardo Da Vinci y Galileo, quienes sabían que al contacto con un tercer cuerpo, usualmente el aire, dos o más cuerpos en contacto con él “se mezclaban de una manera apropiada hasta alcanzar una misma condición”. Esta condición era alcanzada debido a la tendencia de los cuerpos calientes de difundir su energía a los cuerpos más fríos. Este flujo de energía es denominado *calor*. Así, podemos percibir la tendencia del calor a difundirse de cualquier cuerpo caliente hacia otros más fríos en sus alrededores, hasta que el calor se distribuye entre ellos de una manera tal que ninguno es capaz de tomar más que los restantes.

Ahora consideremos el comportamiento de dos o más sistemas constituidos de la siguiente manera. (Fig. 59)

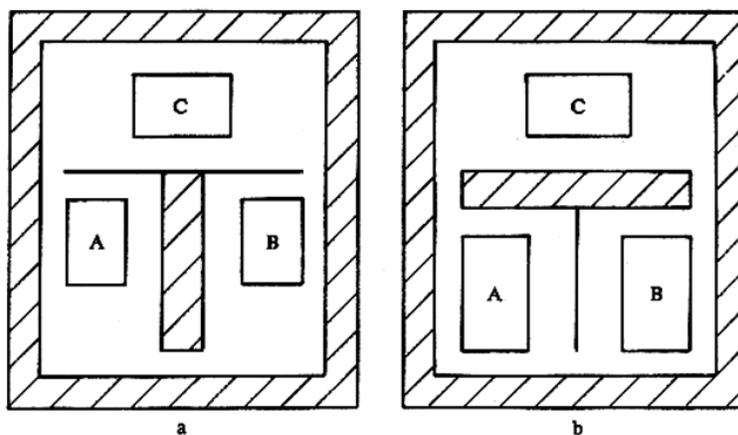


Figura 59. Ley Cero de la Termodinámica. a) A y B se encuentran en equilibrio térmico con C. b) A y B se encuentran en equilibrio térmico entre sí.

Los sistemas A y B están separados entre sí por una pared adiabática, pero cada uno de ellos está en contacto térmico con el tercer sistema C a través de paredes diatérmicas, estando todo el conjunto rodeado por una pared adiabática. Nuestra experiencia dice que ambos sistemas alcanzarán el equilibrio térmico con el tercero y que no tendrá lugar ningún cambio posterior si la pared adiabática que separa A y B se reemplaza por una pared diatérmica en la figura 59.

Estas experiencias pueden resumirse en una ley llamada la *Ley Cero de la Termodinámica*: “Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio entre sí”

La Ley Cero nos permite diferenciar los cuerpos entre sí con respecto a su “grado de calentamiento”. Este atributo, que es una propiedad del sistema, lo identificaremos con su *temperatura*, que resulta ser un concepto macroscópico (medible).

A través de estos conceptos podemos entender el funcionamiento de los dispositivos llamados termómetros, que son los aparatos que precisamente miden la propiedad temperatura de los cuerpos.

Por ejemplo, considera un cuerpo B que consiste en un tubo con un capilar conteniendo mercurio y cuyos niveles de altura sobre el capilar representan diferentes temperaturas. Ahora considera un cuerpo A, por ejemplo el cuerpo humano, si acercas el termómetro al cuerpo humano y lo dejas suficiente tiempo, el termómetro alcanzará el valor correspondiente a su temperatura, esto es, el termómetro y el cuerpo humano estarán en equilibrio térmico entre sí y por lo tanto tendrán el mismo valor numérico para la propiedad temperatura. La forma de elegir una escala termométrica es absolutamente arbitraria y no la discutiremos aquí.

Debe destacarse que la formulación de la Ley Cero contiene tres ideas firmes:

- 1) La existencia de una variable de estado, llamada temperatura.
- 2) La igualdad de temperaturas como una condición para el equilibrio térmico entre dos sistemas, o entre partes del mismo sistema.
- 3) La existencia de una relación entre las variables independientes del sistema y la temperatura, llamada ecuación de estado.

Como consecuencia es importante señalar que a las propiedades que determinan el estado termodinámico de un sistema, por ejemplo: presión P y volumen V , la Ley Cero agrega la temperatura empírica θ .

15.2.2 Ecuación de Estado

Ahora, al reconocer el concepto subyacente a la Ley Cero: la temperatura, podemos continuar en el análisis de los sistemas en base a otras propiedades termodinámicas de interés.

Consideremos nuevamente los sistemas A, B y C. En general, podemos decir que A tiene como propiedades X_A y Y_A , B propiedades X_B y Y_B y el sistema C propiedades X_C y Y_C . Decimos entonces que están en equilibrio entre sí y sólo si existe una relación entre las variables de los sistemas de la forma:

$$f(X_A, Y_A) = g(X_B, Y_B) = h(X_C, Y_C)$$

Esto es, los tres sistemas, a pesar de tener como propiedades de interés X y Y , con valores numéricos, en general distintos, poseen un valor numérico igual para cierta propiedad (en estado de equilibrio), que como habíamos establecido corresponde a la temperatura. Este valor es denotado por θ y es llamado *temperatura empírica*.

$$f(X_A, Y_A) = g(X_B, Y_B) = h(X_C, Y_C) = \theta$$

Y a las ecuaciones resultantes:

$$f(X_A, Y_A) = \theta, \quad g(X_B, Y_B) = \theta \quad \text{y} \quad h(X_C, Y_C) = \theta$$

las llamaremos *ecuaciones de estado* de los sistemas A, B y C, respectivamente

Es importante señalar que la ecuación de estado del sistema puede depender no sólo de dos variables X y Y sino de n variables independientes, de tal manera que su representación puede ser muy complicada. Sin embargo, la forma analítica de la función depende sólo del sistema.

Una ecuación de estado representa las características peculiares de un sistema y se determina mediante el experimento ó por una teoría molecular. Entonces su determinación resulta ser, no una parte de la Termodinámica, que es una teoría macroscópica, sino una adición a ella.

La ecuación de estado expresa los resultados de experimentos en los cuales se miden las variables termodinámicas de un sistema con la mayor precisión posible, dentro de un intervalo limitado de valores. Por lo tanto su validez está limitada al intervalo de valores medidos y, su precisión depende de la precisión experimental con que fueron determinados.

15.2.3 Isoterma e Isoterma correspondiente

En general, encontramos una infinidad de valores asociados a las propiedades de cada sistema, esto es existe una gran cantidad de estados termodinámicos para los cuales se cumple que dos o más sistemas se encuentran en equilibrio. Si graficamos estos estado en el espacio de estados (X, Y) para los tres sistemas, encontramos tres curvas continuas, que tienen la propiedad de que, para cada sistema, representan todos aquellos estados del sistema que se encuentran en equilibrio entre sí. A cada curva se le llama *isoterma*, y se dice que las isotermas que representan estados de equilibrio entre los sistemas son *isotermas correspondientes*.

Si asignamos un mismo parámetro θ a estas isotermas correspondientes, se sigue que:

$$f(X_A, Y_A) = g(X_B, Y_B) = h(X_C, Y_C) = \theta$$

que ya había sido establecido.

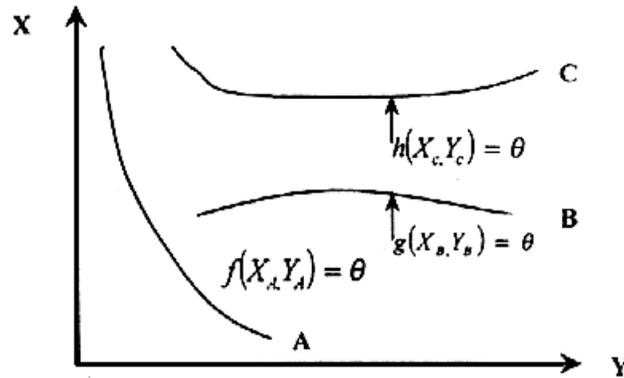


Figura 60. Isoterma (posibles) de sistemas en equilibrio térmico

En la figura anterior, observamos que A, B y C son isotermas correspondientes, que implica que cada estado de un sistema tiene una característica en común con el otro, esto es, se encuentran en equilibrio térmico entre sí.

15.2.4 Termómetros y escalas termométricas

A través del conocimiento de estos conceptos, podemos regresar al problema de los dispositivos denominados termómetros y ahondar en su funcionamiento.

Para establecer una escala de temperaturas, esto es, asignar valores numéricos a la temperatura empírica θ , debemos elegir arbitrariamente un sistema patrón descrito por coordenadas X y Y al que llamaremos *termómetro*.

La idea de medir temperaturas está basada en el cambio de las propiedades físicas del termómetro cuando entra en contacto con otros sistemas. Es entonces conveniente, por razones de simplicidad, escoger como termómetros a aquellos sistemas en los que una propiedad varíe y la otra permanezca constante. A la propiedad variable se le llama *propiedad termométrica*. Ver figura 61.

Para fijar una escala termométrica elegimos un termómetro que posea una propiedad termométrica que se comporta de tal manera que la temperatura resultante sea una función simple, en general una relación lineal, esto es, de la forma:

$$\phi(X, Y) = \theta$$

donde podemos inferir que si Y constante

$$\theta = \alpha X = \phi(Y \text{ cte}, X)$$

donde α es una constante por determinar.

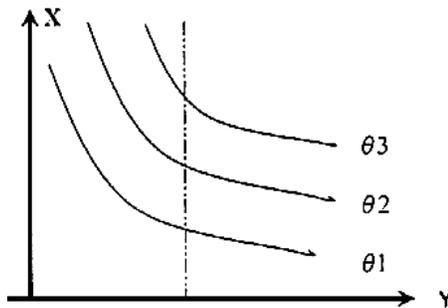


Figura 61. Propiedad termométrica en un sistema con dos grados de libertad de los cuales uno es constante.

Para determinar la constante α , se procede a elegir en forma arbitraria un estado estándar fácilmente reproducible; esto es lo que en termometría se conoce como un *punto fijo*. Para este estado el valor de θ se fija arbitrariamente, debido a ello se le denomina temperatura empírica. Para calibrar el termómetro se elige un fenómeno físico, por ejemplo el punto triple del agua, es decir, aquel en que coexisten en equilibrio las tres fases: sólida, líquida y gaseosa a presión de 4.58 mm. de Hg, y se le asigna arbitrariamente la temperatura de 273.16°K en la llamada escala Kelvin. Entonces:

$$\alpha = 273.16 / X_t$$

donde X_t es el valor de la propiedad termométrica cuando el termómetro está en equilibrio con el agua en su punto triple y por tanto, de la relación lineal propuesta, la temperatura θ de un cuerpo arbitrario

$$\theta = 273.16 \frac{X}{X_t} \quad Y = \text{constante}$$

donde el denominador es el valor de la propiedad termométrica X cuando el sistema se encuentra en contacto térmico y en equilibrio en el punto fijo (punto triple).

Hay cinco tipos importantes de termómetros para los cuales se cumple una relación lineal entre sus variables. Sin embargo, aún después de calibrar los diferentes termómetros en el punto triple, la temperatura dada por cada uno, de ellos para un cuerpo en particular es diferente. Esto es, las escalas de temperatura definidas usando materiales o propiedades diferentes, sólo coincidirán en el punto de calibración.

Sistema	Variable fija	Propiedad termométrica
Líquido en vidrio	Presión P	Longitud de la columna L
Alambre de P_t	Diferencia de potencial V	Resistencia eléctrica R
Termopar	Diferencia de potencial V	Fuerza electromotriz E
Gas en bulbo	Presión P	Volumen V
Gas en bulbo	Volumen V	Presión P

La discrepancia mínima se encuentra entre termómetros de diversos gases. En particular, los termómetros de hidrógeno y de helio de volumen constante coinciden más precisamente que los demás. Por esta razón se elige un gas como sustancia termométrica tipo. Sin embargo, la escala que se obtiene con estos termómetros presenta aún inconvenientes graves como el de depender de las propiedades mismas del gas y de ser aplicable solamente en el intervalo donde las propiedades del gas sean constantes. Por tal causa, es conveniente definir una escala que, si no es independiente de las propiedades de la materia, lo sea al menos de las propiedades generales de éstas, independientemente de la naturaleza misma de cada uno de ellos. La escala correspondiente se llama *escala con respecto al gas ideal*.

Supongamos que introducimos una cierta cantidad de gas en el depósito de un termómetro de gas a volumen constante, de modo que la presión P_t cuando el depósito está rodeado por agua en el punto triple, es igual a 1000 mm. de Hg. Realicemos ahora los siguientes experimentos manteniendo el volumen constante:

1. Rodeamos el depósito con vapor de agua saturado (agua en ebullición) a la presión de 1 atm.; determinamos la presión P_{vap} del gas y calculamos:

$$\theta (P_{\text{vap}}) = 273.16 \frac{P}{1000}$$

2. Eliminamos algo de gas, de modo que P_t tenga un valor menor, tal como 500 mm. de Hg. Determinamos el nuevo valor de P_{vap} y calculamos el valor correspondiente a la temperatura

$$\theta (P_{\text{vap}}) = 273.16 \frac{P}{500}$$

3. Continuamos reduciendo la cantidad de gas en el depósito del termómetro de modo que P_t y P_{vap} tomen valores cada vez menores.

4. Graficamos $\theta (P_{\text{vap}})$ en función de P_t y extrapolamos la curva resultante hacia el eje, en el cual $P_t = 0$.

En la gráfica de $\theta (p)$ vs. P_t (figura 62) leemos:

$$\theta (p) = \lim_{P_t \rightarrow 0} 273.16 \frac{P}{P_t}$$

En la siguiente figura aparecen los resultados de una serie de experimentos de esta clase para cuatro gases distintos:

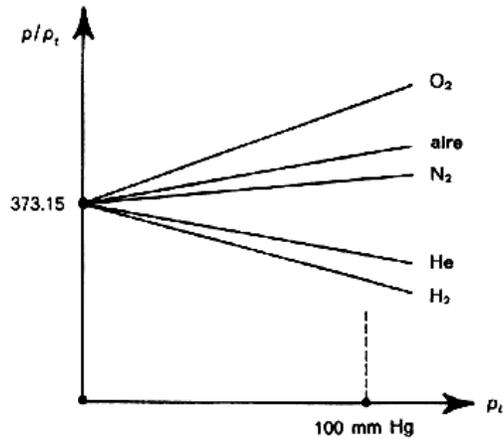


Figura 62. Escala empírica de gas ideal.

Esto es, para el agua en su punto de ebullición: $\theta(P) = 373.15 \text{ K}$

La gráfica nos conduce al resultado de que, aunque las indicaciones de un termómetro de gas a volumen constante dependen del gas para valores ordinarios de P_t , todos los gases señalan la misma temperatura cuando disminuye P_t y se hace tender a cero.

Se puede realizar una serie de experimentos análoga con un termómetro de gas a presión constante. La presión constante P , puede hacerse más y más pequeña; y para cada valor de P es posible calcular la correspondiente $\theta(V)$.

La experiencia demuestra, que todos los gases señalan el mismo valor de $\theta(V)$ cuando P tiende a cero.

Definiremos, por consiguiente, la temperatura θ en la escala de los gases ideales por cualquiera de las dos ecuaciones:

$$\theta(P) = \lim_{P_t \rightarrow 0} 273.16 \frac{P}{P_t}, \quad V = \text{cte.}$$

$$\theta(V) = \lim_{P_t \rightarrow 0} 273.16 \frac{V}{V_t}, \quad P = \text{cte.}$$

No toda determinación de una temperatura se lleva a cabo a través de estas ecuaciones, pues resulta demasiado complicado. Lo que se hace es determinar un reducido número de puntos fijos secundarios con respecto a los cuales se pueden calibrar otros termómetros de uso más práctico. Tales puntos están descritos en la llamada Escala Internacional de Temperaturas. Cabe hacer notar que hasta este punto, carece de sentido hablar de la temperatura 0°K ya que para ello tendríamos que conocer las propiedades de la materia a $P=0$.

La escala termodinámica de temperaturas, esto es, una escala libre de las propiedades de la materia se definirá posteriormente mediante la Segunda Ley.

A partir de la escala Kelvin se definen las escalas de Celsius y Fahrenheit. Para la primera tenemos:

$$t(^{\circ}\text{C}) = \theta(\text{K}) - 273.15$$

de lo que resulta que la temperatura de ebullición del agua es de 100°C

Para la escala Fahrenheit:

$$t\text{ }^{\circ}\text{F} = 9/5 t\text{ }^{\circ}\text{C} + 32$$

y por lo tanto,

$$t_{\text{pcong. agua}} = 32\text{ }^{\circ}\text{F}, \quad t_{\text{eb agua}} = 212\text{ }^{\circ}\text{F}$$

15.3 Primera ley de la termodinámica

15.3.1 Experimentos de Joule

El desarrollo de las llamadas “máquinas térmicas” o “máquinas de vapor” inició desde la época de los romanos, quienes construyeron el primer dispositivo que se valía de vapor para funcionar. Este consistía de un globo hueco soportado por un pivote de manera que pueda girar alrededor de un par de muñones, uno de ellos es hueco. Por dicho muñón se puede inyectar vapor de agua, el cual escapa del globo hacia el exterior por dos tubos doblados y orientados tangencialmente en direcciones opuestas y colocados en los extremos del diámetro perpendicular al eje del globo. Al ser expelido el vapor, el globo reacciona a esta fuerza y gira alrededor de su eje.



Figura 63. Aeolipila de Herón de Alejandría

A partir de ese momento se construyeron una gran cantidad de máquinas de vapor que eran utilizadas para diversos fines, por ejemplo para elevar cantidades considerables de agua que posteriormente se distribuían a las casas habitación, o bien para levantar pesos a través de un cilindro y un pistón. De tal forma, la cantidad de usos, así como el grado de eficiencia se incrementaron.

El desarrollo y perfeccionamiento continuó en manos de notables inventores hasta que la máquina de vapor se transformó en la máquina habitual para la navegación marina y la transportación terrestre (locomotoras), lográndose alcanzar presiones de vapor muy altas y velocidades de pistón considerables. Resulta así, que el desarrollo tecnológico superó a la teoría científica, ya que no se contaba con una explicación completa de los conceptos involucrados en los fenómenos que sustentan el funcionamiento de las máquinas de vapor.

La idea principal de las máquinas de vapor es convertir la máxima cantidad de energía calorífica suministrada al sistema, en trabajo mecánico. Sin embargo, la naturaleza de los conceptos subyacentes era aún desconocida. Sólo es que a través de experimentación en el siglo 19 se empieza a entender su significado.

Rumford, en 1798 realiza un experimento que consistió de un cilindro de bronce ajustado a un taladro de acero filoso. Este taladro se forzaba en contra de la parte inferior del cilindro y al cilindro se le hacía girar sobre su eje por medio de una máquina taladradora operada con caballos. El cilindro y el taladro se colocaban en una caja hermética llena de agua a temperatura ambiente. Después de operar el dispositivo cierto tiempo, el cilindro y el agua se calentaron, este calentamiento continuó hasta lograr la ebullición del agua.

Esto implica que el agua se calentó sin utilizar fuego, sólo a través de trabajo (del cilindro).

Los estudios decisivos que condujeron a establecer la equivalencia entre el trabajo mecánico y el calor fueron realizados en 1840 por James Joule en la Gran Bretaña. Estos estudios estuvieron inspirados en los trabajos de Rumford.

Joule propuso un dispositivo que consistía de un eje rotatorio dotado de una serie de paletas girando entre cuatro conjuntos de paletas estacionarias. El propósito de estas paletas era agitar el líquido que se colocaba en el espacio libre entre ellas. El eje se conectaba mediante un sistema de poleas y cuerdas muy finas a un par de masas de peso conocido.

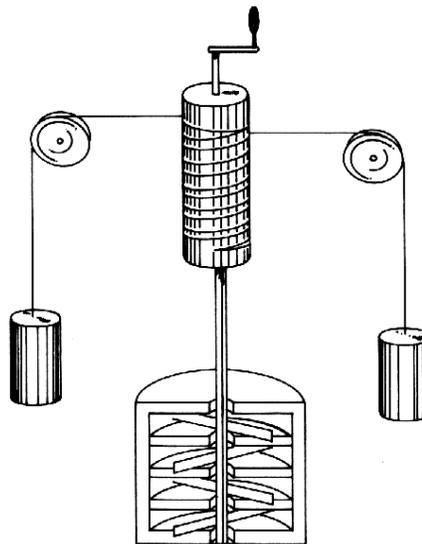


Figura 64. Experimento de Joule. Aparato empleado por Joule en la medición del equivalente mecánico del calor. Las masas conocidas se enrollan por medio de la manivela sobre el cilindro. La altura de las masas sobre el suelo es conocida y la temperatura del agua se controla mediante el termómetro.

El experimento consistía en enrollar la cuerda sujetando las masas sobre las poleas hasta colocarlas a una altura determinada del suelo. Al dejar caer las masas, el eje giraba lo cual a su vez generaba una rotación de los brazos revolventes agitando el líquido contenido en el recipiente. Este proceso se repetía veinte veces y se medía la temperatura final del líquido agitado. Las paredes del recipiente eran herméticas y estaban fabricadas de una madera muy gruesa para simular una pared adiabática.

Después de una repetición cuidadosa Joule concluyó que *la cantidad de calor producida por la fricción entre los cuerpos, sean líquidos o sólidos siempre es proporcional a la cantidad de trabajo mecánico suministrado.*

Sus experimentos fueron repetidos en diferentes sustancias, tabulando los valores obtenidos de fuerza mecánica (representada por la caída de una masa por una cierta distancia), para elevar la temperatura de un volumen conocido de sustancia.

15.3.2 Primera Ley de la Termodinámica

Los resultados obtenidos por Joule hacen ver que para sistemas aislados de su exterior, y a los que se les suministra la misma cantidad de energía mecánica de maneras diferentes, el cambio observado en el sistema es el mismo. En este experimento el cambio se registra por la variación de la temperatura del sistema.

Es importante observar que en estos experimentos el sistema no se mueve, su energía cinética es cero, no se desplaza con respecto al nivel del suelo, su energía potencial permanece constante y sin embargo, el sistema ha absorbido una cierta cantidad de energía!. A esta energía la llamamos la *energía interna* del sistema. Estas experiencias sirven para extender esta observación a todo sistema termodinámico y postular que si a cualquier sistema aislado, le suministramos una cierta cantidad de energía mecánica W , ésta sólo provoca un incremento en la energía interna del sistema U , por la cantidad ΔU de manera que:

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

Esta igualdad que puntualiza que la energía se aplica al sistema aislado, constituye la definición de la energía interna U . La existencia de esta cantidad para cualquier sistema es el postulado conocido como la *primera ley de la termodinámica*.

Si los experimentos de Joule u otros similares sobre otros sistemas se llevaran a cabo sin tomar la precaución de aislar el sistema de sus alrededores, observaríamos que:

$$\Delta U - W \neq 0 \quad (3.2)$$

El ejemplo más simple es el que ocurre al calentar la misma cantidad de sustancia usada por Joule, pero poniéndola directamente al fuego hasta obtener la misma variación en la temperatura. Tomando las precauciones para que ninguna otra de las propiedades cambien, concluimos que la misma energía suministrada por W en los experimentos de Joule, ahora fue suministrada por el fuego, esto es, una cantidad de calor Q . Es claro que la energía faltante en la ecuación (3.2) se debe a las pérdidas de calor provocadas por el flujo de calor del sistema al exterior, en virtud de sus diferencias de temperatura.

Entonces podemos escribir:

$$\Delta U - W = Q \quad (3.3)$$

Esto es: la energía se conserva en todo proceso si se toma en cuenta el calor, entendiendo por *proceso* el mecanismo mediante el cual un sistema cambia sus variables o propiedades termodinámicas.

En resumen podemos decir, que la formulación matemática de la primera ley de la termodinámica, ecuación (3.3), contiene tres ideas afines:

- La existencia de una función de energía interna.
- El principio de conservación de la energía,
- La definición de calor como energía en tránsito

15.3.3 Equivalente mecánico del calor.

Joule y Rumford muestran, a través de sus experiencias, que Q es una forma no mecánica de energía, estableciendo la relación entre la caloría, definida como la cantidad de calor requerido para elevar 1g. de agua en 1°C de temperatura y su equivalente en trabajo mecánico (energía) de 4.187 joules en unidades MKS, que produce un cambio de temperatura igual en el mismo volumen de agua. Entonces, al factor de conversión de unas unidades a otras se le conoce como *el equivalente mecánico del calor*, representado por J . Así:

$$J = 4.187 \text{ joules/caloría}$$

De esta manera, se estableció la relación entre el concepto de flujo de calor de acuerdo a los cambios en la temperatura ocasionados en un cuerpo, (calorimetría) y el concepto de flujo de calor como energía, (termodinámica).

15.3.4 Significado de W , Q y U

Es importante analizar la naturaleza de los términos que aparecen en la ecuación (3.3). Por una parte ΔU corresponde, por definición, a una cantidad que no depende del proceso usado para medirla. En este sentido tiene la misma jerarquía que otras variables como la presión P , el volumen V y la temperatura θ .

En el nivel microscópico, la energía interna de un sistema incluye la energía cinética y potencial de las moléculas que constituyen el sistema. En termodinámica no se tiene interés en la forma específica de la energía interna. Simplemente se usa la ecuación (3.3) como una definición del cambio de la energía interna.

Decimos entonces, que U es una variable de estado, que se mide en base a un valor inicial U_i , escogido arbitrariamente y el estado final U_f . Esto es:

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Los otros términos Q y W sólo intervienen en un sistema cuando lo llevamos por un proceso determinado, en el cual pueden realizar o recibir trabajo y absorber o ceder calor. Siendo así, los valores de Q y W dependen del proceso y por lo tanto no son variables de estado.

La presencia de las cantidades de trabajo y de calor, necesariamente, involucran procesos mediante los cuales se varía la energía interna de un cuerpo. Es imposible separar o dividir la energía interna en una parte mecánica y otra térmica. Esto implica que la decisión sobre si un cambio particular de estado supone la realización de trabajo o la transferencia de calor, requiere la determinación del sistema y los alrededores. Por ejemplo, si consideramos una masa de agua en cuyo interior yace una resistencia eléctrica por la que hacemos pasar una cantidad de corriente conocida y si consideramos la resistencia como el sistema y el agua como el medio exterior, hay una cesión de calor de la resistencia al agua en virtud de la diferencia de temperatura entre ambos. Asimismo, si imaginamos como sistema una pequeña parte de agua y el resto como medio exterior, se trata de nuevo de una transferencia de calor. Considerando, sin embargo, el sistema compuesto formado por la resistencia y el agua, el medio exterior no contiene ningún objeto cuya temperatura difiera de la del sistema y, en consecuencia no se transfiere calor entre el sistema compuesto y su medio exterior. En pocas palabras, todo cambio de estado del sistema proviene de la realización de trabajo, que puede o no involucrar también una transferencia de calor.

Trabajo Adiabático

En general, estas experiencias revelan que el cambio de estado provocado en una substancia al cederle una misma cantidad de trabajo, adiabáticamente, es el mismo independientemente de la naturaleza del dispositivo (mecánico, eléctrico, magnético, químico, etc.) que se haya utilizado para producir dicho trabajo.

Si acordamos llamar *trabajo adiabático* al trabajo realizado por o sobre un sistema adiabáticamente aislado de sus alrededores, las experiencias anteriores permiten concluir que, para aquellos sistemas en los que los resultados mencionados se han comprobado, el siguiente enunciado es válido.

“Si el estado de un sistema adiabático se cambia mediante la transferencia de trabajo con sus alrededores, la cantidad de trabajo requerida depende solamente de los estados final e inicial y no del dispositivo que produzca el trabajo, ni de los estados intermedios por los cuales pasa el sistema” Más aún: $\Delta U = W_{ad}$. Este es el enunciado de la primera Ley de la Termodinámica.

15.3.5. Procesos Termodinámicos y Trabajo

15.3.5.1. Procesos cuasi estático, reversible e irreversible

La termodinámica tiene como uno de sus objetivos fundamentales el de establecer relaciones entre las variables de un sistema cuando éste sufre cambios entre estados de equilibrio. En general estos cambios se efectúan en virtud de influencias externas y se dice entonces que el sistema experimenta un *proceso*.

Es posible visualizar dicho proceso en el espacio de estados como una trayectoria entre dos puntos cualesquiera del espacio. Al hablar de trayectoria, geoméricamente implicamos la existencia de una curva que une a los dos puntos en cuestión. Si esta curva puede trazarse en el espacio de estados, cada punto de ella corresponde a un estado de equilibrio termodinámico del sistema, y el

proceso en este caso, consiste en una sucesión de estados de equilibrio. Para tales estados es válida, por consiguiente una ecuación de estado. Este proceso recibe el nombre de *proceso cuasi estático*.

En general, la clase de procesos idealizados que tienen la característica de ser cuasi estáticos y ocurren sin fricción, se designan como *procesos reversibles*. Estos procesos poseen la propiedad de que un cambio muy pequeño en las condiciones que permiten su evolución en una dirección, es suficiente para permitir que el proceso ocurra en dirección opuesta. En otras palabras, un proceso reversible es aquel que ocurre de tal manera que al finalizar el mismo, tanto el sistema como el medio exterior pueden ser reintegrados a sus estados iniciales, sin ocasionar ningún cambio en el resto del universo.

Puede darse el caso, sin embargo, que aún teniendo dos estados de equilibrio (y por tanto representados en el espacio de estados por dos puntos), el proceso entre dichos puntos no tenga una representación geométrica porque los estados intermedios no corresponden a estados de equilibrio, y entonces no se pueda asignar valores numéricos a las variables termodinámicas; en este caso hablamos de un *proceso irreversible o no cuasi estático*.

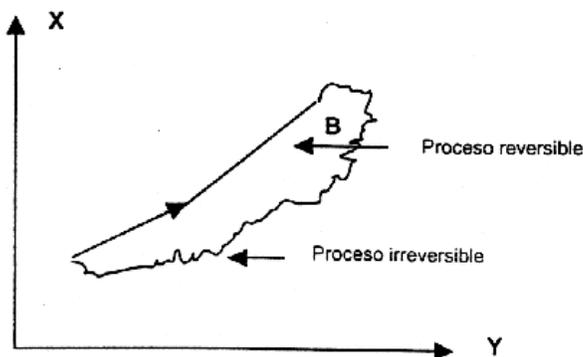


Figura 65. A y B son estados de equilibrio. La trayectoria quebrada representa un proceso irreversible.

15.3.5.2 Trabajo

Para poder establecer claramente el concepto de trabajo en termodinámica, repasemos cómo se define trabajo en el caso de la mecánica de una masa puntual.

Si \vec{r} representa el vector de posición de un punto masa a un tiempo dado t , el cual se mueve siguiendo una trayectoria S en el espacio, y F es una fuerza que actúa a lo largo del desplazamiento $\Delta\vec{r}$ de la partícula, entonces se define el trabajo realizado por dicha fuerza sobre la partícula como:

$$\Delta W = F \cdot (\Delta\vec{r})$$

y este trabajo está definido con respecto a un observador colocado en un sistema de referencia inercial, con origen en 0.

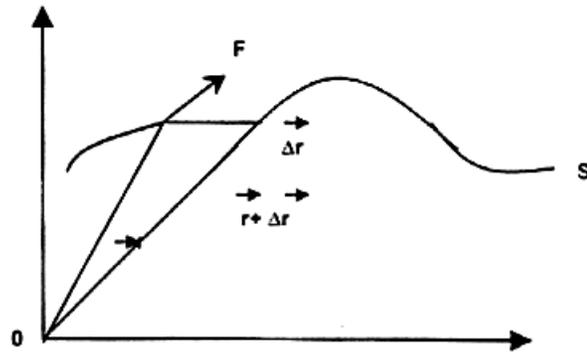


Figura 66. Noción esquemática del concepto de trabajo mecánico.

Si F actúa a lo largo de una porción finita de la trayectoria y queremos saber el trabajo realizado por la fuerza en dicha porción, podemos subdividir la curva en cuestión en elementos vectoriales $\Delta\vec{r}_1, \Delta\vec{r}_2, \Delta\vec{r}_3, \dots$ y calcular $F_1 \cdot \Delta\vec{r}_1, F_2 \cdot \Delta\vec{r}_2, F_3 \cdot \Delta\vec{r}_3, \dots$, etc. donde F_1, F_2, \dots son los valores de F sobre la curva, en la posición de los diferentes segmentos $\Delta\vec{r}_1, \Delta\vec{r}_2, \Delta\vec{r}_3, \dots$. Entonces la suma de los productos de las fuerzas por su vector de posición correspondiente $F_1 \Delta\vec{r}_1, F_2 \Delta\vec{r}_2, F_3 \Delta\vec{r}_3, \dots$, etc., cuando consideramos un número muy grande de subdivisiones de la trayectoria, es el trabajo total efectuado por la fuerza F . (esta suma puede ser sustituida por una integral en ciertas condiciones).

Dentro de la ecuación anterior observamos el concepto de la Segunda Ley de Newton, que establece que la velocidad de un cuerpo, se verá afectada sólo si aplicamos fuerzas sobre este. Ahora bien, si hacemos trabajo cero sobre el cuerpo, que implica fuerzas aplicadas también cero, encontramos que su velocidad no se verá alterada. Y esto, nos lleva a concluir que la energía cinética de la partícula (que depende del cuadrado de la velocidad), permanece constante a menos que sobre ella realicen trabajo fuerzas externas.

En el caso de un sistema termodinámico, que por su naturaleza consiste de millones y millones de partículas, la energía total será la suma de todas las energías cinéticas, más la suma de las energías potenciales. Estas últimas provienen de las fuerzas internas (fuerzas intermoleculares). Entonces, si aplicamos la conclusión anterior obtenemos que: *para variar la energía del sistema es necesario que sobre él actúe una fuerza externa y se realice una cierta cantidad de trabajo.*

Sin embargo, este argumento, aunque plausible, es inútil ya que desde el punto de vista de la propia termodinámica, ajena a la constitución atómica de la materia, solamente percibimos al sistema como una “caja negra” y requerimos de una determinación experimental de su energía. Esto es, no conocida ésta, es imposible utilizar este valor para calcular el trabajo realizado por alguna fuerza externa.

Para resolver el problema procedemos de una manera un tanto intuitiva. Cuando un sistema interacciona con sus alrededores, ocurre un intercambio de energía que podrá ser mecánica, eléctrica, química, etc. Por analogía con el trabajo mecánico común, podemos suponer que el intercambio de energía se debe al trabajo efectuado por una fuerza externa, que ejerce trabajo sobre el sistema alterando su estado termodinámico.

Esta alteración la representamos por el cambio de una variable del mismo, la cual por analogía con el desplazamiento Δr de la mecánica, será una variable extensiva. Esto sugiere proponer como una expresión para el trabajo termodinámico generalizado, la siguiente ecuación: $\Delta W = F (\Delta\lambda)$ donde F es una variable termodinámica intensiva que representará la fuerza macroscópica externa involucrada en la interacción, y $\Delta\lambda$ expresará el cambio en la variable extensiva λ , representativa del estado variable correspondiente.

A F se le llama *fuerza generalizada* y a λ *desplazamiento generalizado*. Es evidente, por otra parte, que no cualquier pareja de variables termodinámicas X , Y , una intensiva y la otra extensiva, pueden combinarse para dar lugar a un trabajo termodinámico. En efecto, los requisitos que deberán imponerse, serán:

- a) El producto de F y λ , debe tener dimensiones de energía.
- b) El producto $F \Delta\lambda$, debe ser representativo de una interacción física.

Con respecto a esta última condición es necesario estudiar las diferentes formas de interacción de un sistemas termodinámico con sus alrededores y establecer la forma adecuada para expresar el trabajo efectuado por las fuerzas externas. Para ello vamos a considerar algunos sistemas típicos.

15.3.5.2.1 Ejemplos de cálculo del trabajo termodinámico

- *Fluido sujeto a una presión hidrostática uniforme*

Consideremos un fluido encerrado en un volumen V de forma geométrica arbitraria y sea A , el área que encierra dicho volumen. Supongamos que la presión que los alrededores ejercen sobre esta superficie es uniforme y tiene un valor P_e .

Consideremos una transformación durante la cual la frontera del sistema (recipiente) sufre una expansión a una cierta posición final A' .

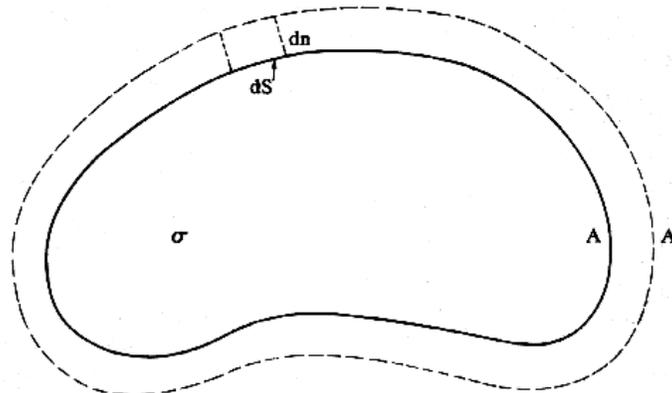


Figura 67. Trabajo reversible en la expansión de un fluido

Si observamos un pequeño elemento de la superficie del recipiente ds veremos que se desplazará una cierta distancia dn en la dirección perpendicular a la superficie.

Ahora si P es la presión que ejerce el sistema sobre sus alrededores, el trabajo realizado por el sistema sobre sus alrededores al pasar de A a A' es:

$$W = \int (P dA) dn$$

donde la integral nos permite realizar el cálculo del trabajo de cada elemento ds de tal forma que obtengamos el trabajo total realizado por el sistema.

Para evaluar esta integral, es necesario suponer que el proceso es cuasi estático, para que todo estado intermedio sea un estado de equilibrio y la presión P esté definida, esto es, sea una variable termodinámica. Por otra parte, es necesario suponer que no hay fuerzas disipativas (fricción) y poder así igualar los valores de ambas presiones ($P = P_e$). De no cumplirse esta última hipótesis, las presiones internas y externas tendrían que ser desiguales para sobreponerse a la fricción. En estas condiciones, para un proceso cuasi estático y sin fricción esto es, un *proceso reversible*, (se lleva a cabo lentamente) tenemos:

$$\begin{aligned} W &= P \int dA(dn) \\ &= Pdv \\ \int dA &= A_y Adn \\ &= Pdv \end{aligned}$$

donde:

Las expresiones correspondientes a un proceso reversible en el caso de un alambre sujeto a tensión y el de una membrana sujeta a tensión superficial, se pueden escribir de inmediato. Si τ es la tensión a la que está sujeto el alambre y dL la elongación, entonces tenemos:

$$dW = \tau dL$$

y para una membrana, si τ es la tensión superficial y dA el incremento en la superficie:

$$dW = \tau dA$$

- *Expansión libre de un gas*

Consideremos un gas encerrado en un recipiente de paredes rígidas, de manera que ocupe un volumen V del recipiente y esté separado de V' por una membrana perforable. Supongamos que la membrana se perfora y el gas se deja expandir libremente hasta ocupar todo el volumen $V + V'$. Evidentemente, en este proceso el trabajo de expansión no es posible escribirlo como $-P\Delta V$, el signo menos resulta de la conversión de signos (ver 15.3.5.2.2), pues el proceso de expansión no es un proceso cuasi estático, o sea que el sistema no atraviesa estados de equilibrio y los estados intermedios no pueden, en consecuencia, definirse por medio de variables termodinámicas. Ahora bien, que el proceso es isocórico (trabajo cero), es inmediato, pues si bien hay un cambio en el volumen del sistema, también es claro que el desplazamiento de las fronteras del sistema es nulo, y el trabajo total realizado por el gas sobre los alrededores es cero. Este proceso se conoce como expansión libre de un gas.

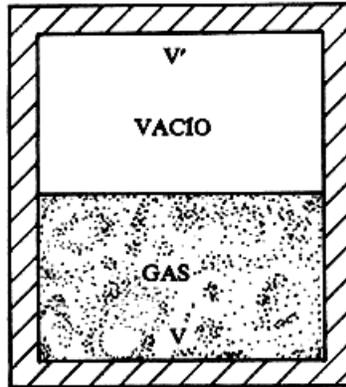


Figura 68. Expansión libre en un gas.

- *Sistemas en campos eléctricos o magnéticos*

Algunas de las aplicaciones más interesantes de la termodinámica surgen en conexión con cambios en las propiedades macroscópicas de sistemas que están bajo la influencia de campos eléctricos o magnéticos. Para llevar a cabo el estudio de sus propiedades termodinámicas, debemos encontrar primero una expresión apropiada para el trabajo realizado por o sobre el sistema, por un campo externo. Debido a las herramientas necesarias para este análisis omitimos este tema en estas notas.

15.3.5.2 Propiedades generales del trabajo

Para empezar es importante señalar la convención de signos aceptada en la termodinámica: es negativo el trabajo realizado por el sistema sobre sus alrededores y positivo el trabajo que se realiza sobre el sistema.

Con esta convención de signos, todas las formas de trabajo esbozadas aquí tienen signo positivo, excepto el trabajo PdV , ya que en una expansión cuasi estática ($dV > 0$), el sistema realiza trabajo sobre sus alrededores y, por convención $dW < 0$.

Si en general un sistema intercambia energía de varios modos cada uno representado por un trabajo, que para un proceso infinitesimal y reversible es de la forma $X dY$, el trabajo total realizado por o sobre el sistema será:

$$dW = \sum_{i=1}^n X_i dY_i$$

que es la forma más general para expresar el trabajo macroscópico asociado a un proceso infinitesimal y necesariamente reversible. A las parejas de variables (X_i, Y_i) que aparecen en la ecuación se les llama *variables conjugadas*.

Ahora consideremos un proceso termodinámico en función de estas variables conjugadas graficadas en el espacio de estados.

Sean el par de variables P y V seleccionemos dos estados (P_1, V_1) y (P_2, V_2) .

Calculemos el trabajo necesario para llevar el sistema de 1 a 2 por tres trayectorias distintas I, II y III. Figura 69.

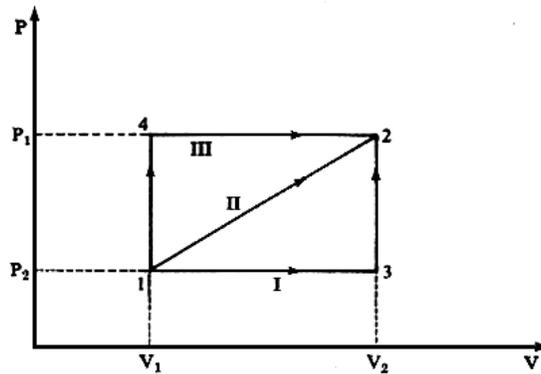


Figura 69. Trabajo como área bajo una curva. El trabajo termodinámico en general depende de la trayectoria elegida.

Como acabamos de ver el trabajo termodinámico lo definimos como $P \Delta V$ que gráficamente nos da el área por debajo de la trayectoria seleccionada, entonces:

$$W_I = P_2 (V_2 - V_1) \text{ área bajo la curva I}$$

$$W_{II} = (P_1 + P_2) (V_2 - V_1) / 2 \text{ área bajo la curva II}$$

$$W_{III} = P_1 (V_2 - V_1) \text{ área bajo la curva III}$$

Como podemos observar W_I , W_{II} , W_{III} , tienen valores diferentes, por tanto la evaluación del trabajo si depende de la trayectoria elegida. Este aspecto es muy importante y corrobora el hecho de que el trabajo no puede ser una variable termodinámica.

En general, tomemos una trayectoria arbitraria I, en un espacio de estados $X Y$ entre dos puntos cualesquiera (X_1, Y_1) y (X_2, Y_2) , la cual representa un proceso cuasi estático entre ambos estados del sistema. (Fig.70)

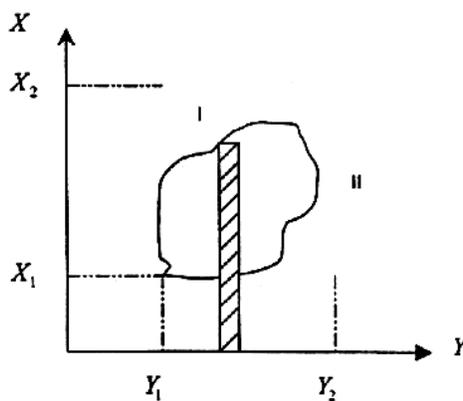


Figura 70. Trabajo realizado por una fuerza externa.

Tendremos que:

$$\Delta W = X \Delta Y$$

representa el trabajo efectuado sobre el sistema por una fuerza externa X .

El trabajo total realizado sobre el sistema está dado simplemente por el área bajo la curva en cuestión. Si el proceso es *cíclico* es decir, si el sistema regresa a su estado inicial, puede hacerlo por una trayectoria diferente, digamos II. En este caso el trabajo realizado por los alrededores sobre el sistema es simplemente el área limitada por las curvas I y II. Si el ciclo se recorre en el sentido de las manecillas del reloj, el signo es positivo y es negativo en caso contrario (fig. 70).

15.3.5.3 Tipos de Procesos Termodinámicos

Para aplicar la Primera Ley de la Termodinámica a sistemas específicos es útil definir primero algunos procesos termodinámicos comunes.

15.3.5.3.1 Proceso Adiabático

Un proceso *adiabático* se define como un proceso en el cual el sistema no absorbe ni cede calor, es decir $Q = 0$ entonces, de la primera ley:

$$\Delta W = X \Delta Y$$

Este proceso se puede lograr ya sea aislando térmicamente el sistema de sus alrededores o realizando el proceso rápidamente. Como el flujo de calor es algo lento, cualquier proceso puede hacerse prácticamente adiabático si se efectúa con suficiente rapidez.

Realizando un proceso adiabático en un gas, podemos observar que si se expande, W es positivo y por lo tanto ΔU es negativo y el gas se enfría. De manera recíproca, si se comprime adiabáticamente, el gas se calienta.

Los procesos adiabáticos son muy importantes en la ingeniería. Algunos ejemplos de procesos adiabáticos comunes incluyen la expansión de gases calientes en máquinas de combustión interna, la licuefacción de los gases en sistemas de enfriamiento y la fase de compresión en un motor diesel.

15.3.5.3.2 Proceso Isobárico

El *proceso isobárico* es aquel que ocurre a *presión constante*. Cuando ocurre un proceso de este tipo, tanto el calor transferido como el trabajo realizado no son cero. El trabajo simplemente se define como la presión multiplicada por el cambio de volumen.

$$W = P(V_f - V_i)$$

15.3.5.3.3 Proceso Isométrico

Un *proceso isométrico* se lleva a cabo a *volumen constante*. En dicho proceso el trabajo es cero. Entonces, de la primera ley:

$$\Delta U = Q$$

Esto significa que si se agrega calor a un sistema manteniendo el volumen constante, todo el calor se utiliza para aumentar la energía interna del sistema.

15.3.5.3.4 Proceso Isotérmico

Es aquel *proceso* que ocurre a *temperatura constante*, y una gráfica de P contra V a temperatura constante toma la forma de una curva llamada isoterma. Para un gas ideal la isoterma es una curva hiperbólica,

15.3.5.3.5 Proceso Isocórico

Es aquel para el cual el trabajo total realizado por o sobre el sistema es igual a cero, esto es $\Delta W = 0$ en toda la trayectoria.

15.3.6.1 Aplicaciones de la Primera Ley de la Termodinámica

15.3.6.1.1 Capacidad Calorífica

La cantidad de energía que se requiere para elevar la temperatura de una masa dada de una sustancia en una cantidad varía de una sustancia a otra. Por ejemplo, el calor requerido para elevar la temperatura de 1 kg. de agua en 1°C es de 4186 J, pero el calor requerido para elevar la temperatura de 1 kg. de cobre en 1°C es de sólo 387 J.

Así, la *capacidad calorífica*, C , de cualquier sustancia se define como la *cantidad de energía que se requiere para elevar la temperatura de la sustancia un grado Celsius*.

Analizando este concepto desde la perspectiva de la primera ley de la termodinámica tenemos que para un proceso que ocurre en un sistema dado:

$$\Delta U = Q + W$$

o bien, si el proceso es infinitesimal

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

ahora bien, si el proceso es reversible ΔW se puede relacionar con las variables de estado del sistema a través de la ecuación:

$$\Delta W = \sum_{i=1}^n X_i \Delta Y_i$$

así pues para procesos infinitesimales reversibles:

$$\Delta U = \Delta Q + \sum_{i=1}^n X_i \Delta Y_i$$

Esta ecuación permite calcular la cantidad de calor absorbida o cedida por un sistema termodinámico cuando éste sufre un proceso cuasi estático que cambie la energía interna del sistema por dU y sus variables extensivas por dY_i .

Una de las cantidades más importantes que se utilizan para estudiar las propiedades térmicas de un sistema dado σ , es la llamada *capacidad calorífica*, que se define como el cociente de la cantidad de calor que es necesario ceder al sistema para que su temperatura aumente ΔQ y el incremento $\Delta\theta$. Entonces:

$$C = \Delta Q / \Delta \theta$$

$$C = (\Delta U - \sum_{i=1}^n X_i \Delta Y_i) / \Delta \theta$$

De aquí podemos observar que existen una infinidad de valores de C para un sistema dado. Numéricamente:

$$0 < C < \infty$$

En el caso de sistemas simples, es decir, aquellos para los cuales $n=1$, la ecuación para la capacidad calorífica toma una forma muy simple:

$$C = (\Delta U - X \Delta Y) / \Delta \theta$$

En general, el proceso mediante el cual se incrementa la temperatura, suele ocurrir, o bien a X constante o a Y constante, definiéndose así las respectivas capacidades caloríficas:

$$C_x = (\Delta Q / \Delta \theta)_x$$

$$C_x = [(\Delta U - X \Delta Y) / \Delta \theta]_x$$

$$C_y = (\Delta Q / \Delta \theta)_y$$

A las cantidades:

$$C_y = (\Delta U / \Delta \theta)_y$$

$$c_x = C_x / m \text{ y } c_y = C_y / m$$

donde m es la masa del sistema, se les denomina calores específicos.

Además a:

$$c_x = C_x / n \text{ y } c_y = C_y / n$$

con n número de moles, se les llama calores específicos molares.

En el caso en que $Y = V$ y $X = P$, se obtienen los bien conocidos *calores específicos a volumen y presión constante*, respectivamente.

Es importante tomar en cuenta que el valor para la capacidad calorífica de una sustancia varía con la temperatura. En general varía con las condiciones del experimento. Las mediciones tomadas a presión constante son diferentes de las consideradas a volumen constante.

La diferencia en la capacidad calorífica de las sustancias define fenómenos muy importantes en la naturaleza. Por ejemplo, de los materiales más comunes de la tierra, el agua es la que tiene el calor específico más grande. El calor específico grande del agua es responsable, en parte, de las temperaturas moderadas que se encuentran en las regiones cercanas a las grandes masas de agua. Al descender la temperatura de la masa de agua durante el invierno, se transfiere calor del agua al aire, el cual a su vez transporta el calor a la tierra, cuando los vientos son favorables.

15.3.6.2 Energía Interna de los Gases

De acuerdo con la definición de capacidad calorífica dada en la sección anterior, para calcularla sería necesario conocer, no solamente la ecuación de estado involucrada en el cálculo de ΔW , sino también la ecuación que relacione la energía interna del sistema con las variables independientes escogidas para representar sus estados de equilibrio. Los problemas que se presentan para conocer la forma analítica de la ecuación son análogos a los de la ecuación de estado. Sin embargo, para el caso particular de los gases, es posible obtener mayor información acerca de la naturaleza de esta ecuación, mediante el experimento de Joule-Gay Lussac.

El experimento es el siguiente: En un calorímetro, una masa conocida de agua se encuentra en equilibrio con un dispositivo formado por dos recipientes A y B conectados entre sí mediante una válvula; un recipiente A contiene un gas a cierta presión y, el otro B está al vacío. El calorímetro está aislado térmicamente de los alrededores.

Cuando la válvula que conecta los dos recipientes se abre, el gas fluye libremente hacia B hasta ocupar el volumen: $V_A + V_B$. Si esperamos hasta que alcance el nuevo estado de equilibrio, observaremos que la lectura del termómetro ha sufrido sólo una variación insignificante, implicando que el flujo de calor entre el gas y el agua fue casi nulo en la expansión.

Si aplicamos la primera ley al proceso, obtenemos que:

$$\Delta U = W \cong 0$$

puesto que $Q=0$. Por otra parte el proceso es una expansión libre y, por consiguiente, $W=0$, de donde concluimos que para el gas:

$$\Delta U \cong 0$$

Entonces para un gas real, la energía interna no varía apreciablemente durante una expansión libre. Se supone, entonces, que si el experimento se hubiera realizado con un gas ideal, la variación de la energía interna hubiera sido nula. Esto es, en el experimento anterior la temperatura no sufre variación alguna. Concluimos, por tanto, que la variación de la energía interna de un gas ideal con respecto a un cambio de volumen, cuando dicho cambio se realiza a temperatura constante, es igual a cero.

Esto es, si en la expansión libre no hay cambio de temperatura, U es independiente de V y de P, y, en consecuencia, U es función únicamente de θ ,

$$U = U(\theta) \quad (3.4)$$

De hecho, en Termostática se extiende este resultado para definir a un *sistema ideal* independientemente de que sea gas o no, como aquel para el cual se cumple la ecuación (3.4).

15.3.6.3 Concepto de Gas Perfecto

En el caso de un gas real, sólo en el límite, cuando la presión tiende a cero, la ecuación de estado toma la forma sencilla:

$$PV = n R \theta$$

Donde **n** es el número de moles y **R** la constante universal de los gases.

Además la energía interna de un gas real es función de la presión como de la temperatura. Es conveniente, ahora, definir como perfecto a todo gas cuyas propiedades, aunque no correspondan a las de ningún gas real existente, sean aproximadamente las de un gas real a bajas presiones. Por definición, un gas ideal debe satisfacer las ecuaciones:

$$PV = n R \theta$$

$$U = U(\theta) \text{ únicamente}$$

El que un gas real pueda ser tratado como un gas ideal depende del error admisible en un cálculo dado.

15.3.6.4 Ciclo de Carnot

Una de las aplicaciones más interesantes de la primera ley de la Termodinámica es el estudio de los ciclos. La comprensión de su funcionamiento hizo posible el vertiginoso desarrollo de las máquinas térmicas, que, a su vez, forman parte de dispositivos de transporte y de la industria, entre otros. El gran científico francés N. Sadi Carnot (1826) fue uno de los primeros en ocuparse del estudio de los ciclos. En su honor se le llamó *Ciclo de Carnot* al dispositivo que, de acuerdo a sus experimentaciones efectúa trabajo con la mayor eficiencia. A continuación nos ocuparemos de su funcionamiento.

Definimos un *recipiente térmico o calorífico* como el recipiente que se encuentra a una temperatura uniforme θ y puede intercambiar calor (pero no trabajo) con sus alrededores sin alterar su estado de equilibrio.

El *Ciclo de Carnot* es un proceso que hace pasar a un sistema cualquiera, sea un gas, un líquido, un sólido, radiación electromagnética, etc., por una *sucesión de procesos reversibles* definidos por:

- Una expansión isotérmica a una cierta temperatura θ_2
- Una expansión adiabática hasta otra temperatura $\theta_1 < \theta_2$
- Una compresión isotérmica a la temperatura θ_1
- Una compresión adiabática hasta el estado inicial a la temperatura θ_2

Si el sistema sobre el cual se efectúa este proceso es un fluido, la forma de este ciclo en un diagrama P-V se representa en la figura:

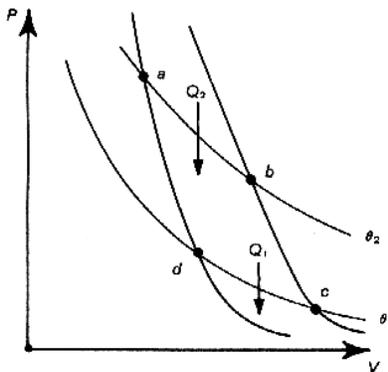


Figura 71. Diagrama representando un ciclo de Carnot.

En el proceso $a \rightarrow b$ de *expansión isotérmica*, el sistema absorbe cierta cantidad de calor de sus alrededores Q_2 . En el proceso $c \rightarrow d$ de *compresión isotérmica*, el sistema cede a los alrededores una cantidad de calor Q_1 .

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica aplicada a todo el ciclo

$$\Delta U = 0$$

Esto es, las energías inicial y final son iguales, y, por tanto,

$$Q_{\text{tot}} = -W$$

Donde

$$Q_{\text{tot}} = |Q_2| - |Q_1|$$

y

$$W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}$$

y obviamente $W > 0$

El dispositivo práctico mediante el cual puede realizarse un ciclo de Carnot, se conoce como máquina de Carnot y es la base sobre la cual operan todas las máquinas térmicas. Esta máquina consiste de un cilindro dotado de un pistón: las paredes laterales del cilindro y el pistón están térmicamente aisladas, la base del cilindro es una pared diatérmica. Se tienen también una plancha aislante y dos recipientes térmicos a las temperaturas entre las cuales quiere realizarse el proceso, a saber (θ_1 y $\theta_2 < \theta_1$). La sustancia operante contenida en el cilindro es en general un fluido.

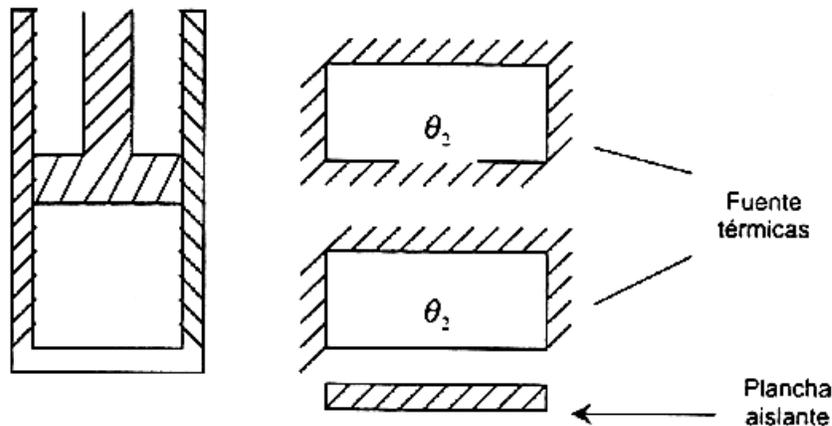


Figura 72. Máquina de Carnot.

La expansión inicial se realiza cuando el cilindro se pone en contacto térmico con la fuente a temperatura θ_2 y el pistón se mueve lentamente, de modo que el volumen se expanda hasta alcanzar el estado arbitrario b. En este punto el cilindro se coloca sobre la plancha aislante y puede, lentamente hacer una nueva expansión hasta que la temperatura disminuya al valor θ_1 . Se coloca nuevamente el cilindro sobre la fuente θ_1 y se comprime el sistema hasta un estado tal que al colocar el cilindro sobre el aislante y comprimir nuevamente, se regrese al estado inicial. Es claro que durante la expansión isotérmica reversible, el gas absorbe del recipiente

caliente una cierta cantidad de calor $Q_2 > 0$, en tanto que la correspondiente compresión, cede al recipiente frío una cantidad de calor $Q_1 < 0$. Cuando el ciclo se ha completado, el trabajo neto realizado por el sistema es igual al calor recibido por el recipiente caliente menos el calor cedido a la fuente fría; esto es una manifestación de la conservación de la energía

15.4 Segunda ley de la termodinámica

15.4.1 Introducción

De acuerdo con la primera ley de la Termodinámica, todo proceso que ocurre en un sistema dado debe satisfacer el principio de conservación de la energía, incluyendo el flujo de calor.

La ecuación:
$$\Delta U = Q + W$$

establece, en otras palabras, que todo proceso cuyo único fin sea el de crear o destruir energía, es imposible, esto es, niega la existencia de una máquina de movimiento perpetuo de primera clase.

Sin embargo, la primera ley no nos dice nada acerca de la dirección en que un proceso puede ocurrir en un sistema. Así dentro del contexto de dicha ley no existe limitación alguna para transformar energía de una forma a otra. Por ejemplo, calor en trabajo o viceversa. La transformación de trabajo en calor es un proceso que puede ocurrir prácticamente sin limitación alguna: por ejemplo por fricción entre dos superficies, por el paso de corriente eléctrica, etc. Pero la experiencia nos dice que la primera alternativa solamente es realizable bajo limitaciones muy severas.

Esta restricción en la dirección, en que un proceso puede o no ocurrir en la naturaleza, se manifiesta en todos los procesos espontáneos o naturales. En efecto, siempre observamos que un gas comprimido tiende a expandirse, que el calor fluye de los cuerpos calientes a los fríos, etc., pero nunca observamos que estos procesos ocurran en forma espontánea en dirección opuesta. A través de la segunda ley de la Termodinámica, que constituye la generalización de estas observaciones, podremos entender estos fenómenos.

15.4.2. Máquinas Térmicas

Tal como constatamos al final de capítulo tres, una de las aplicaciones más importantes de la primera ley de la Termodinámica es el ciclo de Camot que subyace en el funcionamiento de las máquinas térmicas, y de hecho, en la formulación más “ingenieril” de la segunda ley de la Termodinámica.

15.4.2.1 Definición

Un *motor o máquina térmico (a)* cuyo objetivo es proporcionar continuamente trabajo al exterior, transformando en trabajo el máximo posible del calor absorbido, consiste en un dispositivo mediante el cual se hace recorrer un ciclo a un sistema, en sentido tal que absorbe calor mientras la temperatura es alta, cede una cantidad menor a una temperatura inferior y realiza sobre el exterior un

trabajo neto. Si imaginamos un ciclo realizado en sentido opuesto al de un motor, el resultado final será la absorción de calor a temperatura baja, la expulsión de una cantidad mayor a temperatura más elevada, y por fin, la realización de una cantidad neta de trabajo sobre el sistema. Este es el concepto más simple de un refrigerador y, en efecto, este es un dispositivo que efectúa un ciclo en este sentido y se denomina *refrigerador*. El sistema constituye un refrigerante.

15.4.2.2 Desarrollo y eficiencia de las máquinas térmicas

El ingeniero francés N. Sadi Carnot (1796-1832) fue el primero en plantearse el funcionamiento de las máquinas térmicas. Publicó en 1824 su famosa memoria *Reflexiones sobre la potencia motriz del calor y sobre las máquinas apropiadas para desarrollar esta potencia* donde se dedicó a razonar sobre la pregunta general de cómo producir trabajo mecánico (potencia motriz), a partir de fuentes que producen calor.

Carnot encontró, como ya hicimos ver en el capítulo anterior, que el punto clave en su estudio era reconocer que una máquina térmica, requiere de una diferencia de temperaturas para poder operar. Esto es, cuando una máquina opera entre dos cuerpos y extrae calor del más caliente, cede una cantidad de calor al cuerpo más frío hasta igualar las temperaturas de ambos, esto es hasta restaurar el equilibrio térmico. Este es el principio de Carnot discutido antes, pero Carnot nunca demostró la conjetura de que la eficiencia de dicha máquina, sólo depende de la temperatura de los recipientes entre los cuales opera.

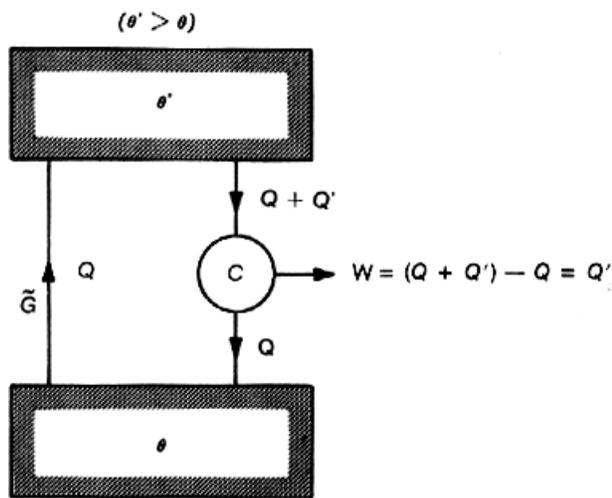


Figura 73. Diagrama de una máquina térmica de Carnot.

De la dependencia de la eficiencia de las máquinas en la temperatura, se le ocurre a Carnot pensar que una máquina térmica eficiente debe diseñarse de manera que no existan flujos de calor desaprovechables durante su operación. Para ello, idea un proceso cíclica en el cual sólo aparecen la fuente térmica de la cual la máquina extrae calor para operar y la fuente fría a la cual se le suministra el calor no aprovechable (ver ciclo de Carnot en la sección anterior). Esta operación minimiza las pérdidas de calor por diferencias de

temperatura espurias y, además, como al final de ciclo $U_f = U_i$, la energía interna de la sustancia operante es la misma que al inicio. Por lo tanto el trabajo neto realizado en el ciclo es:

$$W = |Q_2| - |Q_1| \quad (4.1)$$

donde Q_2 es el calor absorbido del cuerpo caliente y Q_1 es el calor cedido al cuerpo frío. Este constituye uno de sus resultados importantes.

El segundo resultado importante que surge de las ideas de Carnot fué demostrar que ninguna máquina operando entre dos cuerpos a temperaturas diferentes, puede ser más eficiente que la máquina concebida por él, a través del:

Teorema de Carnot:

Ninguna máquina térmica operando en ciclos entre dos recipientes térmicos dados, tiene una eficiencia mayor que la de una máquina reversible (de Carnot) operando entre los mismos dos recipientes.

Y aún más:

Todas las máquinas reversibles (máquinas de Carnot con diferentes sustancia operantes) operando entre dos recipientes térmicos a temperaturas dadas, tienen la misma eficiencia.

La demostración, que daremos a continuación, es debida a W. Thomson, (Lord Kelvin).

Adicionalmente se encuentra el:

Teorema de Kelvin Planck:

Toda transformación cíclica, cuyo único resultado final sea el de absorber calor de un cuerpo o fuente térmica a una temperatura dada y convertirlo íntegramente en trabajo, es imposible.

Para ilustrar estas ideas recordemos que, la reversibilidad de un proceso implica que se lleve a cabo muy lentamente para que en cada estado intermedio por el que pasa el sistema, alcance un estado de equilibrio y no haya pérdidas por fricción. En seguida, Clausius hizo notar que para un proceso ideal, el calor Q que recibe o cede la sustancia operante de un cuerpo a temperatura θ , permanece constante durante todo el proceso. Si definimos la eficiencia de una máquina térmica como el trabajo que produce dividido entre el calor que recibe de un cuerpo u otra fuente cualquiera, la eficiencia η del ciclo de Carnot está dada por:

$$\begin{aligned} \eta &= (Q_2 - |Q_1|) / Q_2 \\ \eta &= 1 - (|Q_1| / |Q_2|) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Es importante subrayar la belleza del razonamiento de Carnot, como veremos en los razonamientos subsecuentes, se puede extraer una gran cantidad de resultados sin nunca tener que usar detalles tediosos.

La primera consecuencia importante fue obtenida por W. Thomson (más tarde Lord Kelvin), que usó la ecuación (4.1) para obtener una definición universal de temperatura.

Consideremos dos máquinas reversibles conectadas en serie entre tres recipientes térmicos a temperaturas $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$. La máquina R_1 absorbe calor Q_1 de la primera y cede Q_2 a la segunda fuente y R_2 absorbe el mismo Q_2 de la segunda fuente y cede Q_3 a la tercera. Sus respectivas eficiencias son:

$$\eta(\theta_1, \theta_2) = W_1 / Q_1$$

$$\eta(\theta_2, \theta_3) = W_2 / Q_2$$

de acuerdo con la ecuación (4.2) (Ver fig. 74)

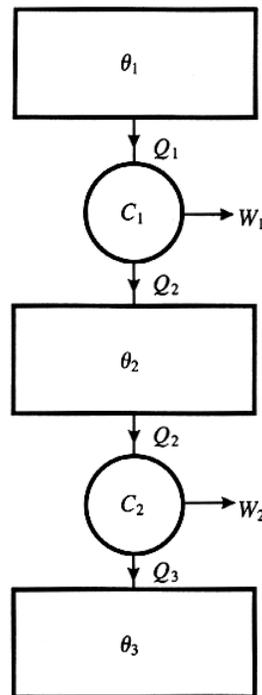


Figura 74. Diagrama del Teorema de Carnot.

Claramente, podemos ahora conectar R_1 con R_2 , y tener una tercera máquina reversible $R_1 + R_2$, que absorbe Q_1 unidades de calor de la primera fuente y cede Q_3 a la fuente fría. Su eficiencia es por lo tanto,

$$\begin{aligned}\eta(\theta_1, \theta_3) &= (W_1 + W_2) / Q_1 \\ &= (W_1 / Q_1) + (W_2 / Q_2)(Q_2 / Q_1) \\ \eta(\theta_1, \theta_2) + \eta(\theta_2, \theta_3) - \eta(\theta_2, \theta_3)\eta(\theta_1, \theta_2)\end{aligned}\quad (4.3)$$

Como de acuerdo con (4.1) y, por lo tanto sustituyendo en la ecuación:

$$\begin{aligned}W_1 &= Q_1 - Q_2(W_2/Q_1) \\ &= 1 - (Q_2/Q_1) \\ &= \eta(\theta_1, \theta_2)\end{aligned}$$

y, por lo tanto sustituyendo en la ecuación (4.3)

$$\begin{aligned}\eta(\theta_1, \theta_3) &= \eta(\theta_1, \theta_2) + \eta(\theta_2, \theta_3) [1 - \eta(\theta_1, \theta_2)] \\ &= \eta(\theta_1, \theta_2) + \eta(\theta_2, \theta_3) - \eta(\theta_2, \theta_3)\eta(\theta_1, \theta_2)\end{aligned}$$

Si para abreviar llamamos $\eta(\theta_i, \theta_j) = \eta_{ij}$, $i, j = 1, 2, 3$ la última ecuación puede escribirse como:

$$\eta_{13} = \eta_{12} + \eta_{23} - \eta_{12}\eta_{23}\quad (4.4)$$

Para resolver esta ecuación hacemos el cambio de variable $x = (1 - \eta)$ o bien $\eta = e^x + 1$ que sustituida en (4.4) da

$$1 - e^{x_{13}} = 1 - e^{x_{12}} = 1 - e^{x_{23}} - (e^{x_{12}} + 1)(-e^{x_{23}} + 1)$$

Haciendo el álgebra obtendremos que:

$$\begin{aligned}e^{x_{12}} &= 1 - \eta_{12} \\ &= e^{x_{12}} / e^{x_{23}} \\ &= f(\theta_2, \theta_1)\end{aligned}$$

solamente. O bien:

$$\eta_{12} = 1 - f(\theta_2) / f(\theta_1)$$

para toda máquina reversible si proponemos que $f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1) / f(\theta_2)$. La eficiencia de cualquier máquina reversible sólo puede depender de las temperaturas de las fuentes entre las cuales opera.

15.4.3 Escala universal de temperaturas

Si definimos una nueva escala de temperaturas, ahora independiente de cualquier sustancia y sólo del funcionamiento de una temperatura reversible como:

$$T = C f(\theta) \quad C = \text{const}$$

obtenemos que:

$$\begin{aligned}\eta_{12} &= 1 - (T_2/T_1) \\ \eta_{12} &= (T_1 - T_2) / T_1\end{aligned}$$

que es la demostración de la conjetura que hizo Carnot:

Para toda máquina reversible operando entre dos fuentes térmicas, su eficiencia sólo puede (o debe) depender de la temperatura de las mismas.

Esta escala se llama escala termodinámica o universal de temperaturas. Es importante hacer notar que esta nueva escala llamada escala de Kelvin es independiente de las características peculiares de cualquier sustancia particular, propiedad de la que carece la escala de los gases perfectos.

Para completar la definición de la escala Kelvin procederemos a asignar el valor arbitrario de 273.16°K a la temperatura θ , del punto triple del agua. Así para un motor de Carnot que funciona entre recipientes térmicos a las temperaturas θ y θ_t , tenemos:

$$|Q| / |Q_t| = \theta / \theta_t$$

o sea:

$$\theta = 273.16 \text{ }^\circ\text{K} (|Q| / Q_t)$$

Comparando este resultado con la ecuación correspondiente para la temperatura θ de la escala de los gases perfectos, a saber,

$$\theta = 273.16 \text{ }^\circ\text{K} \lim_{P_t \rightarrow 0} (P/P_t)$$

se ve que, en la escala Kelvin, Q desempeña el papel de una "propiedad termométrica", a la que no pueden hacerse las objeciones imputables a las magnitudes termométricas de los termómetros arbitrariamente elegidos, tanto más cuanto que el comportamiento de un motor de Carnot es independiente de la naturaleza de la sustancia que recorre el ciclo.

Por otra parte, cuando el ciclo de Carnot opera en particular con un gas ideal concluimos que la temperatura en la escala Kelvin es numéricamente igual a la temperatura en la escala de los gases perfectos y puede medirse, en todo intervalo donde sea posible con un termómetro de gas. Véase que como:

$$\eta_{12} = 1 - (Q_2 - Q_1) = 1 - (T_2 / T_1)$$

$$(Q_2 - |Q_1|) = T_2 / T_1$$

o bien:

$$(|Q_1| / T_1) + (Q_2 / T_2) = 0 \quad (4.6)$$

Como toda máquina real su eficiencia no puede ser mayor que la de Carnot, $\eta_{\text{real}} < \eta_{\text{rev}}$ y la ecuación (4.6) se transforma en:

$$(|Q_1| / T_1) + (Q_2 / T_2) \leq 0$$

y si extrapolamos a un número arbitrario de máquinas operando entre un conjunto finito de fuentes térmicas con temperaturas $T_1 > T_2 > T_3 \dots > T_n$, n arbitrario, es evidente que:

$$\sum_{i=1}^n Q_i / T_i \leq 0 \quad (4.7)$$

que es la forma más general (¡y sublime!) del Teorema de Carnot.

Nótese que en la deducción de (4.7), las máquinas mismas y los trabajos que producen solo aparecen de manera formal, la ecuación (4.7) es independiente de su naturaleza.

Fue ahora Clausius quien en 1865 dio el paso siguiente. Si imaginamos una distribución continua de fuentes cuyas temperaturas varían sobre un continuo de valores y llamamos dQ a la cantidad de calor que la substancia operante intercambia con la fuente a la temperatura T , la desigualdad (4.7) se transforma en:

$$\oint dQ / T \leq 0 \quad (4.8)$$

donde \oint es un símbolo que indica una suma sobre el continuo (integral) realizada sobretodo el ciclo termodinámico. Si el ciclo es reversible (de Carnot)

$$\oint dQ_{\text{rev}} / T = 0$$

Veamos el significado de este resultado: sean A y B dos estados de equilibrio cualesquiera sobre el ciclo que realiza la substancia operante. (fig. 75)

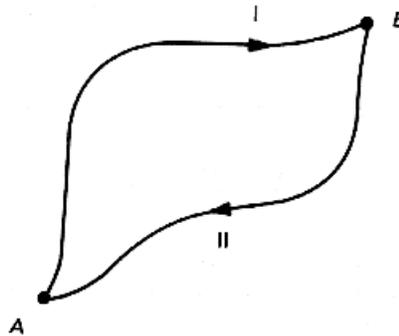


Figura 75. Ciclo reversible entre dos estados de equilibrio A y B.

Obviamente, por definición de suma:

$$\begin{aligned} \oint &= \int_A^B + \int_B^A \\ &= \int_A^B - \int_A^B \end{aligned}$$

puesto que el camino AB puede recorrerse en sentido opuesto por ser precisamente reversible. Como A y B son arbitrarios, la cancelación de las dos sumas sólo puede realizarse si cada una de ellas depende de una función que esté unívocamente definida para cada estado de equilibrio A, B , etc. A esta función, Clausius la llamó la “entropía” del sistema y la definió como:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B dQ_{\text{rev}} / T$$

para toda trayectoria reversible entre A y B. Si este no es el caso como el lector puede ver de manera simple,

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (4.9)$$

Sobreentendiéndose que el ciclo ABBA tiene una porción irreversible, I. (ver figura 16)

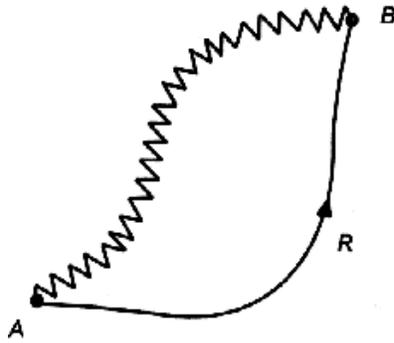


Figura 76. Ciclo irreversible entre dos estados de equilibrio A y B.

Si el sistema es aislado, el proceso ocurre sin intercambiar calor (ni masa) con los alrededores y por tanto:

$$S(B) \geq S(A) \quad (4.10)$$

“Para todo sistema aislado y cerrado el cambio de entropía entre dos estados de equilibrio cualesquiera nunca puede disminuir”.

Este es el enunciado más general (y fundamental) de la segunda ley de la Termodinámica. Como puede apreciar el lector es una consecuencia inmediata del teorema de Carnot.

La equivalencia entre (4.10) y enunciados de carácter más pragmático la discutiremos a continuación. Las demostraciones formales están fuera del alcance de este curso.

Otra forma de enunciar la segunda ley, que también se debe a Clausius, es la siguiente:

Axioma de Clausius:

Es imposible construir una máquina que operando en ciclos no haga otra cosa que extraer una cierta cantidad de calor y llevarlo de un cuerpo frío a otro más caliente.

En esta frase Clausius hace referencia a la máquina de movimiento perpetuo de segunda clase y el axioma que constituye el enunciado de la segunda ley, prohíbe su existencia.

Para finalizar sobre la cuestión de la conversión de calor en trabajo útil, es necesario mencionar un enfoque independiente del problema que en 1851 llevó a William Thomson, Lord Kelvin a proponer una tercera versión de la segunda ley de la Termodinámica.

Regresando a la máquina de Carnot y en particular a la fórmula para calcular su eficiencia, Kelvin hizo notar que de no existir pérdidas de calor en el proceso, incluyendo la transferencia de calor de la máquina al cuerpo frío, se tendría una máquina perfecta, o sea una máquina para la cual la eficiencia sería de 1.

El enunciado de Kelvin dice:

Es imposible construir una máquina que operando en ciclos no haga otra cosa más que extraer calor de un cuerpo y convertirlo íntegramente en trabajo.

Este enunciado es completamente equivalente al enunciado de Clausius, pues es posible demostrar que si uno supone la violación de uno de ellos, automáticamente se viola el otro, y recíprocamente.

En términos simples, la primera ley prohíbe la existencia de máquinas de movimiento perpetuo de primera clase, esto es, máquinas cuya única función sea la de crear o aniquilar energía; la segunda ley prohíbe la existencia de máquinas de movimiento perpetuo de segunda clase, esto es cien por ciento eficientes. Por tanto, el mundo de los procesos en que están involucradas transformaciones de energía está regido por dos leyes las cuales podemos resumir:

Primera ley: En los procesos que involucran transformación de energía, sólo podemos salir a mano.

Segunda ley: En tales procesos, ni siquiera podemos salir a mano, o en pocas palabras. nunca podemos ganar ni salir a mano.

15.4.4 Significado físico de la entropía.

El significado físico de la entropía surge de manera espontánea tal como surge el concepto de temperatura; ambos son una necesidad inherente a lo que entendemos por un sistema en Termodinámica y no es necesario recurrir a conceptos moleculares para interpretar a una y a otra.

Consideremos un sistema, es decir una porción del universo delimitado por las restricciones deseadas, cada una de ellas caracterizada por el valor numérico asignado a cada atributo medible. Así como el grado de calentamiento es la base para establecer el concepto de equilibrio térmico y de ahí extraer la existencia de un atributo inherente a cada sistema que después llamamos temperatura, ¿existiría un atributo inherente a los sistemas macroscópicos capaz de medirse y aplicable a todo sistema susceptible de cuantificar su grado de restricción?

Partimos de lo siguiente:

- 1) Suponemos que es posible cuantificar el grado de restricción de un sistema. A esto lo llamaremos C .
- 2) Si C existe, entonces por construcción debe ser un atributo del sistema ya que las restricciones impuestas se caracterizan por tales atributos: p , V , T , etc. y C sólo puede ser función de ellos.
- 3) En un sistema aislado, C sólo puede depender de los atributos asociados a variables extensivas, esto es a las variables como U , V , etc., que dependen del tamaño o extensión del sistema. En efecto, si queremos imponer restricciones sobre variables intensivas como T , P , etc., no podemos aislar al sistema de sus alrededores, pues para fijar T se requiere tenerlo en contacto con otro cuerpo a dicha temperatura, para fijar P hay que mantenerlo en contacto mecánico con una atmósfera a dicha presión, etc.
- 4) Si removemos una restricción de un sistema aislado, lo cual es imposible sin alterar el sistema, se induce un proceso a otro estado menos restringido, durante el cual el sistema realiza trabajo.

A partir de las cuatro premisas, se busca una forma de cuantificar C como una función de las variables extensivas, $C = C(U, V, \dots)$. Para ello, observemos que si quitamos una restricción en un sistema aislado, en general, el proceso inducido correspondiente es uno irreversible y, como tal, difícil de utilizar para realizar una medición. Pero pensemos en el estado final de equilibrio menos restringido al que llega el sistema después de la remoción de la restricción y en el proceso que tendríamos que realizar para restaurarla. Este proceso, lo podríamos llevar a cabo cuasiestáticamente y reversiblemente tomando especial cuidado de no alterar las condiciones en que ocurrió el proceso original para garantizar que en cada etapa infinitesimal del proceso inverso al original, el cambio en el grado de restricción, llamémosle ΔC , sea el mismo en ambos.

Con esta idea en mente es posible mostrar que independientemente de la naturaleza del sistema que se emplee para realizar la operación:

$$\Delta C = \Delta Q_{\text{rev}}/T$$

En otras palabras, la variación en el grado de restricción para cualquier sistema en una porción infinitesimal de una trayectoria, que corresponde a un proceso reversible inverso al proceso que se realiza al remover una restricción, es igual a menos el calor reversible que el sistema intercambia con un cuerpo con el que debe estar en contacto y que se encuentra a una temperatura T , dividido entre la temperatura de dicho cuerpo. Más aún, como el calor es una propiedad extensiva, C resulta ser una cantidad extensiva, como se requiere. El cambio total en C entre el estado inicial y final, ambos estados de equilibrio pero el segundo ahora con una restricción más que el primero, se obtiene simplemente sumando todas las contribuciones infinitesimales indicadas por la ecuación (4.11). En efecto si tomamos a un sistema aislado es posible inducir uno o varios procesos removiendo una o varias restricciones de manera que el grado de restricción disminuya continuamente. Desde este punto de vista, a medida y que un sistema va perdiendo sus restricciones, el sistema se va “desorganizando” cada vez más. Como esta desorganización ocurre cuando el sistema se mantiene aislado de sus alrededores, y por consiguiente su energía interna es constante, los cambios inducidos a energía constante siempre ocurren en una dirección en la cual la desorganización del sistema aumenta. Recíprocamente, si a energía constante

el grado de restricción aumenta, la organización también aumenta. Así pues, en sistemas aislados, los procesos inducidos ocurren al reducir el número de restricciones y por consiguiente como $C_f > C_i$ donde i y f representan los estados inicial y final respectivamente.

$$\Delta C < 0 \quad (4.12)$$

Si ahora comparamos esta desigualdad con la expresada por la ecuación $\Delta S \geq 0$ que constituye un corolario de la segunda ley, también válido para sistemas aislados, ambos son iguales entre sí al identificar

$$S = -C \quad (4.13)$$

Esto establece de una manera clara y concisa el significado de la función entropía: *es una medida de la falta de grado de restricción en un sistema, o bien si se quiere es una medida de la desorganización.*

De acuerdo con las fórmulas anteriores C disminuye pero S aumenta. La entropía es pues mayor en el estado menos organizado de manera que si continuamos removiendo restricciones, C continuará disminuyendo y S continuará aumentando.

Vista de este modo, el concepto de entropía es una necesidad de la definición misma de sistema.

Para finalizar, requerimos determinar cómo se puede medir la entropía de un sistema, esto es lo que finalmente nos permitirá establecer la relación de orden buscada entre el conjunto de cuerpos A, B, \dots en términos de su grado de restricción. En la ecuación (4.11) lo que se requiere medir es ΔQ_{rev} y T . Con respecto a la temperatura no hay problema pues disponemos de termómetros para medirla. En cuanto al calor transferido entre el sistema y el cuerpo a la temperatura T tenemos dos métodos para medirlo, uno directo recurriendo a la calorimetría y otro indirecto, que es usual y que emplea la definición de Q dada por la primera ley.

$$\Delta Q_{\text{rev}} = \Delta U - \Delta W$$

Así pues las cantidades involucradas en la definición de C son accesibles al observador y por tanto C es calculable.

Propongamos el siguiente experimento. Consideremos una cierta cantidad de agua en un recipiente metálico. Para evaporarla debemos calentarla. A la presión de 1 atmósfera la temperatura de ebullición es de 100°C y se mantiene constante durante toda la ebullición. Por otra parte es sabido que para evaporar 1 gr. de agua hay que suministrarle una cantidad de calor igual a 540 calorías y por lo tanto, si concebimos la evaporación de un gramo de agua a 100°C como un proceso ideal, el cambio en la entropía del agua será:

$$\Delta S_{\text{agua}} = 540 / 100 = 5.4 \text{ cal / g}^\circ\text{C}$$

Pero este no es el único cambio de entropía. El cuerpo a 100°C que suministró calor para hervir el agua y cuya temperatura es de 100°C , también cambia su entropía pues como pierde 5.4 cal por cada gramo de agua que evapora, ese cambio será:

$$\Delta S_{\text{cuerpo}} = - 5.4 \text{ cal / g}^\circ\text{C}$$

Por lo tanto, sumando ambas contribuciones vemos que:

$$\Delta S_{\text{agua}} + \Delta S_{\text{cuerpo}} = 0$$

Sin embargo cuando el proceso no es ideal tenemos:

$$\Delta S_{\text{agua}} + \Delta S_{\text{cuerpo}} > 0$$

pero no obstante ΔS_{agua} sigue siendo de 5.4 cal / g°C pues la entropía del agua en sus estados inicial y final no depende de la naturaleza del proceso; la entropía es una función de estado. Luego en este caso ya no podemos afirmar algo concreto respecto al cuerpo o los alrededores excepto que el cambio en su entropía debe ser tal que la suma total sea positiva.

Podemos interpretar la desigualdad $\Delta S \geq Q/T$ como la contribución de la fricción y otros factores no presentes en los procesos ideales. Todas estas ideas son dominio de la Termodinámica de procesos irreversibles y requieren de hipótesis adicionales.

Regresando al proceso idealizado de la evaporación del agua, vemos que el signo igual significa que la pérdida o ganancia de la entropía del sistema se compensa con la ganancia o pérdida de la entropía de los alrededores. Este resultado se escribe como:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} = 0 \quad (4.15)$$

entendiendo por universo, el conjunto formado por el sistema y aquél(los) cuerpo(s) que intervienen en el proceso. En el caso de un proceso no ideal, la ecuación anterior queda como:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0 \quad (4.16)$$

sin que este resultado sea extensivo a connotaciones cosmológicas de la palabra universo. Cuando el proceso es adiabático de manera que no pueda intercambiar energía con sus alrededores, entonces:

$$\Delta S_{\text{universo}} = > 0 \quad (4.17)$$

y si más aún, el proceso es reversible o ideal, la entropía es constante.

Resumiendo, si tomamos un sistema para su estudio, en primer término requerimos caracterizarlo a través de las variables termodinámicas adecuadas y lo aislamos del medio que lo rodea. Esto quiere decir que las paredes del recipiente que lo contienen son impermeables y aislantes. Si en este sistema ocurre un proceso cualquiera, su entropía no puede disminuir. Esto es, consistentemente con el valor constante de su energía interna U , la entropía alcanza un máximo. Además para sistemas de dimensiones pequeñas, los efectos de la gravedad pueden ser despreciados. Si el recipiente no es aislante la ecuación:

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq Q/T \quad (4.18)$$

adquiere la interpretación de las ecuaciones (4.15) y (4.16).

15.4.5 Procesos irreversibles. Sistemas abiertos

En las secciones anteriores nos hemos limitado a la descripción de sistemas cerrados (masa total constante) en ausencia de la acción de campos de fuerza externos, en particular, con efectos del campo gravitacional despreciables. Además hemos hablado de la invalidez de la definición de entropía de la ecuación (4.18) en sistemas que no cumplen con estas condiciones. También señalamos

que el concepto de entropía va asociado a la dirección en que los procesos naturales ocurren, en el sentido de remover o imponer restricciones a los sistemas termodinámicos.

Es necesario reconocer que los problemas actuales de mayor interés en Termodinámica son precisamente aquellos que involucran sistemas abiertos (biología, ingeniería, físico-química, cosmología, etc.), en presencia de campos externos (plasmas, cosmología, biofísica, etc.) y que por lo tanto merecen una atención especial. En conexión con el problema de la dirección de los procesos, su origen proviene del estudio de procesos irreversibles, los cuales son los que ocurren en la vida cotidiana.

La importancia de los sistemas abiertos fué reconocida, hace más de cien años por el físico norteamericano J. W. Gibbs. En su obra sobre varios tópicos de matemática, física y físico-química, dedica un capítulo sobre sus trabajos de 1875 a 1878 titulado "Sobre el equilibrio de sustancias heterogéneas". En él, Gibbs estudia no sólo los efectos químicos, esto es, provenientes de intercambios de masa entre sistemas en equilibrio, sino también los efectos que sobre el equilibrio tienen fenómenos tan complicados como la fuerza de la gravedad, la capilaridad y los esfuerzos tensiles inhomogéneos.

Un sistema heterogéneo según Gibbs, es el formado por una colección de sistemas homogéneos que están separados entre sí por paredes, superficies u otros medios que permiten el paso de materia de un sistema homogéneo a otro. Cada sistema homogéneo, o *fase como* los llamó Gibbs, está constituido por una o varias sustancias constituyentes cuyas propiedades termodinámicas, presión, temperatura, densidad, etc., son las mismas en cada uno y todos los puntos del sistema.

Consideremos un matraz cerrado herméticamente, en el cual, colocamos sal de cocina en agua de manera que no toda la sal se disuelva en ella, esto es, tendremos una solución de cloruro de sodio, quedando un remanente sólido en el fondo del matraz.

Si tenemos el matraz a 40°C, en la parte superior de la solución existirá un poco de agua como vapor. Así obtenemos un sistema heterogéneo formado por tres fases, una fase sólida homogénea formada por la sal no disuelta, otra fase líquida homogénea formada por la solución de la sal en agua y otra formada por el vapor de agua. La separación entre las fases está proporcionada en este caso por dos interfases.

Claramente hay un intercambio entre las fases pues el agua de la fase de vapor se puede condensar sobre el líquido al mismo tiempo que el agua del líquido se evapora y las moléculas de la sal en la solución pueden pasar a la fase, sólida en tanto que otras de ésta pueden pasar a la fase líquida.

La solubilidad de la sal es función de la temperatura. A una temperatura constante el contenido de sustancias en cada fase permanece constante. Esto implica que la rapidez con que se evapora el agua es igual a la rapidez con que se condensa, etc. La función que exhibe este comportamiento a un nivel macroscópico se conoce como "*potencial químico*".

Así, para que existe el equilibrio termodinámico es necesario que:

- 1) El potencial químico del agua en la fase de vapor sea igual al del agua en la fase líquida.
- 2) El potencial químico de la sal en la fase líquida sea igual al potencial químico de la sal en la fase sólida.

En una forma completamente general, para un sistema formado por F fases en las cuales existe un número arbitrario C de sustancias componentes, el resultado de que en equilibrio, todos los potenciales químicos de la misma sustancia en cada una de las fases deben ser iguales entre sí, es uno de los más grandes logros del trabajo de Gibbs. De aquí surge la famosa *regla de las fases de Gibbs*. Veamos su deducción. Aparte de las concentraciones de agua y sal en cada una de las fases, dos del agua y dos para la sal, el sistema tiene dos grados de restricción, una térmica ($T=\text{const}$) y una geométrica ($V=\text{const}$). Las seis variables independientes consideradas serán las cuatro concentraciones, T y P .

Si queremos determinar unívocamente el estado de equilibrio necesitamos seis ecuaciones con seis incógnitas. Sin embargo, tenemos, dos expresadas por las igualdades entre potenciales químicos y dos más provenientes de la conservación de la masa. Sólo tenemos cuatro ecuaciones.

Si definimos al exceso en el número de variables sobre el número de ecuaciones, como el grado de variación y lo llamamos f , vemos que en este caso:

$$F = \text{No. Variables} - \text{No. Ecuaciones} = 6 - 4 = 2$$

Esto es, en este sistema tenemos a nuestra disposición 2 de los 6 grados de libertad que corresponden a las 6 restricciones inherentes al sistema, para determinar sus estados de equilibrio. El sistema es entonces un sistema bivariante. En un sistema formado por F fases con C constituyentes en ellas hay obviamente $C(F-1)$ ecuaciones, F ecuaciones de conservación de masa y $CF+2$ variables si el sistema, como el del ejemplo, está contenido dentro de un recipiente cerrado a temperatura constante.

Entonces,

$$\begin{aligned} f &= CF + 2 - [C(F-1) + F] \\ f &= C - F + 2 \end{aligned} \quad (4.19)$$

que es la famosa *regla de las fases de Gibbs*: el número de grados de variación en un sistema heterogéneo con F fases es igual al número C de constituyentes menos el número de fases más dos.

El ejemplo más conocido de la ecuación (4.19) es el punto triple de una sustancia pura ($C = 1$) definido como aquel donde coexisten simultáneamente las tres fases sólida, líquida y gaseosa ($F = 3$). En este caso $f = 0$. El equilibrio está determinado por un solo valor de la presión y de la temperatura. Para el agua este punto ocurre a una temperatura de 273.16°K y una presión de 4.58 mm de mercurio, como ya indicamos anteriormente.

El campo fértil, donde la ecuación (4.19) encuentra un sin número de aplicaciones, es en toda la teoría de soluciones multicomponentes pues permite determinar el número de variables independientes f , disponibles para determinar los estados de equilibrio. Los correspondientes diagramas que se obtienen son los llamados diagramas de fase.

Cuando las soluciones son sólidas, en particular entre metales, los diagramas de fase se utilizan para determinar las temperaturas y composiciones a las que existe el equilibrio entre las diferentes fases. Esto tiene una importancia enorme en la metalurgia. Por

ejemplo, el diagrama de fases entre el hierro y el carbono es de vital importancia en la fabricación de aceros pues las diferentes regiones de coexistencia corresponden a los varios tipos y calidades de los aceros.

Pero volvamos al tema de la validez e interpretación de la segunda ley de la Termodinámica en el caso de los sistemas abiertos. Consideremos de nuevo el ejemplo ilustrado donde la temperatura se mantiene constante permitiendo que el matraz esté en contacto con un cuerpo a la temperatura deseada. Si ahora identificamos al universo termodinámico como el cuerpo y el matraz, este último concebido como un solo sistema sin importar su contenido, en tanto que esté en equilibrio, podemos hacer uso de la interpretación dada en la ecuación (4.15) para establecer el cambio de entropía en el universo en un proceso reversible, o por la ecuación (4.16) en un proceso irreversible.

Las dificultades aparecen cuando intentamos calcular el término $\Delta S_{\text{sistema}}$ y reconocemos que el sistema está formado por una colección de fases, esto es, tenemos un sistema heterogéneo. Si ahora queremos calcular el cambio en la entropía de cada fase durante el proceso, es necesario establecer la forma en que depende de las variables independientes y esta dependencia no está contenida en la formulación anterior de la segunda ley; tampoco sabemos calcular la energía interna de cada fase, pues la definición dada en la ecuación (3.1) sólo es válida para sistemas cerrados. Como ya también hicimos notar, la solución a esta cuestión requiere de una hipótesis adicional no requerida hasta ahora. Dicha hipótesis es que todas las variables extensivas en un sistema heterogéneo son aditivas, esto es, la energía interna es la suma de las energías de cada fase, la entropía total es la suma de las entropías.

Bajo estas condiciones, entonces, el cálculo de $\Delta S_{\text{sistema}}$ es muy simple, se reduce a sumar las contribuciones de cada fase. Reiteramos que las ecuaciones (4.18) y (4.15) son aplicables a un sistema cerrado en el primer caso, y cerrado y aislado en el segundo.

Es posible que una concepción de esta índole haya estado en la mente de Clausius cuando dijo que la entropía del universo tiende a un máximo. Si así es y el Universo es el cosmológico, tendrá que ser concebido como cerrado y aislado, lo cual no concuerda con las teorías cosmológicas modernas, en particular la del “big bang”.

Consideremos el ejemplo de la solución salina. Si concebimos al matraz con su contenido y al baño que lo rodea como el universo, para todo proceso reversible

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}}$$

donde

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \Delta Q_{\text{rev}} / T$$

y

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_{\text{sal}} + \Delta S_{\text{solución}} + \Delta S_{\text{vapor}}$$

donde el signo + ó - en el segundo renglón depende de si el baño recibe o cede una cantidad de calor ΔQ_{rev} . Como $\Delta S_{\text{universo}} = 0$,

$$-(\Delta S_{\text{sistema}}) = \Delta S_{\text{alrededores}}$$

por ser el proceso reversible.

Nótese que esta hipótesis ignora o elimina las posibles “interacciones” de las diversas fases de sus fronteras. Este puede ser un problema no trivial. Es así como en la Termodinámica de sistemas abiertos se han resuelto los problemas conceptuales derivados de la concepción de la extensión de las leyes de la Termodinámica de ellos.

Si un proceso irreversible tiene lugar en un sistema cerrado y aislado su entropía forzosamente aumenta. Este es el caso de la remoción de una restricción y por lo tanto del correspondiente proceso inducido. Si el sistema no es aislado pero es cerrado (sin influencia de campos externos), entonces la entropía debe ser positiva. Este resultado está expresado por la ecuación (4.16). Insistimos en que esta ecuación contiene dos términos: uno que proviene del cambio de entropía del sistema y otro del cambio de la entropía del cuerpo con quien está en contacto.

Para sistemas cerrados y aislados, la ecuación (4.16) puede interpretarse fácilmente.

Para un cambio infinitesimal reversible:

$$\Delta S = \Delta Q_{\text{rev}} / T$$

Si el cambio no es reversible:

$$\Delta S - \Delta Q_{\text{rev}} / T \geq 0$$

De esta fórmula tan simple ha surgido toda la inquietud y, subsecuentemente, la Termodinámica de procesos irreversibles.

La diferencia entre los dos términos esencialmente constituye la contribución debida a la fricción. En 1850 Clausius propuso que esta diferencia fuera igual a un término que denominó “calor no compensado” y que llamó $\Delta Q'$. Entonces:

$$\Delta S - \Delta Q_{\text{rev}} / T = \Delta Q' / T \geq 0 \quad (4.20)$$

Sin embargo, nunca dió una descripción más precisa del término, fuera de asociarlo con una medida del grado de irreversibilidad de un proceso. Fue W Thomson, Lord Kelvin, quien en 1854 se dio cuenta por primera vez de efectos irreversibles en sistemas termodinámicos y obtuvo resultados concretos a partir de una fórmula del tipo de la ecuación (4.20). Lord Kelvin se puso a estudiar los efectos de la termoelectricidad descubiertos, uno en 1821 por el físico alemán T. J. Seebeck y el otro por el relojero francés J.C.A. Peltier, en 1836. Ambos efectos están indudablemente vinculados con los efectos irreversibles y por lo tanto con el calor $\Delta Q'$ introducido por Clausius. La forma en la que esta conexión ocurre está lejos de los alcances de estas notas y fue dada por el químico noruego Lars Onsager en 1931, trabajo que le valió el Premio Nobel de Química en 1968. La idea medular es la siguiente. Consideremos un sistema cerrado, pero en contacto térmico con un medio ambiente a una temperatura T . Entonces la entropía S puede variar por dos posibles mecanismos, uno es el posible intercambio de calor con sus alrededores a la temperatura T . Este cambio es externo y lo designamos como ΔS_e .

Pero, por otra parte, dentro del sistema pueden generarse fenómenos irreversibles provenientes precisamente de la fricción inherente a los procesos mismos que generan un cambio en la entropía. Este cambio usualmente denominado “producción de entropía” lo llamamos ΔS_i . Entonces $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i$. Además $\Delta S_e = \Delta Q / T$ se sigue que:

$$\Delta S - \Delta Q / T = \Delta S_i > 0$$

El calor no compensado de Clausius es ahora substituido específicamente por la producción de entropía, asociada a los mecanismos de fricción internos, inherentes al sistema mismo.

Si el sistema es abierto, por sus fronteras puede fluir, no solo calor, sino materia la cual, a su vez, puede ser portadora de una cierta cantidad de entropía que proviene de efectos como el de difusión, conducción de calor, etc. Y en ese caso ΔS_e ya no tiene una expresión tan simple como en el caso anterior. El gran mérito de Onsager es haber proporcionado una teoría que permite deducir las ecuaciones diferenciales que gobiernan estos fenómenos y cuya solución es en principio posible bajo condiciones preestablecidas.

La pregunta final de esta exposición es ¿qué conexión hay entre la ecuación (4.20) y la flecha o dirección en los procesos irreversibles?. Es posible inferir que la solución es que si en un sistema cerrado y aislado removemos una restricción, inducimos un proceso que ocurre siempre en la dirección en que la entropía aumenta. Así, para estos sistemas, la dirección de un proceso inducido está bien determinada. Pero si el proceso ocurre en un sistema cerrado, pero no aislado o abierto, la respuesta ya no es tan inmediata y de hecho no involucra la entropía.

Por ejemplo, tomemos un sistema a presión y temperatura constantes, en cuyo caso el sistema no puede permanecer aislado, por ser ambas variables intensivas. Entonces ya no es la entropía la función cuyo cambio determina la dirección del proceso sino otra función. Es más dependiendo de qué variables mantengamos fijas en el proceso, serán diferentes las funciones que determinan la dirección en que el proceso inducido ocurra. Esta colección de funciones se conocen como *potenciales termodinámicos*. La entropía es un potencial termodinámico sólo para aquellos procesos inducidos que tienen lugar en sistemas aislados y cerrados. Es pues un grave error el tratar de singularizarla como función privilegiada y de darle u otorgarle un criterio de universalidad como una directriz de cambio.

Sólo en sistemas aislados y cerrado el cambio en la entropía constituye un criterio para decidir si un proceso inducido es o no factible.

La segunda parte de la pregunta es más complicada. Esta parte concierne a la asociación de una dirección en el tiempo con la entropía como una medida de irreversibilidad.

Si se considera un proceso irreversible simple como el flujo de calor, la pregunta inmediata es si es posible extender este argumento con toda libertad a cualquier sistema en el que ocurran procesos de nacimiento, vida y muerte, como los seres vivos, las galaxias, el universo, etc. Diversos autores han hecho esfuerzos en esta dirección y aún son discutibles los resultados. En general no se ha establecido el consenso sobre si la termodinámica de procesos reversibles es aplicable en su forma convencional a estos sistemas.

15.4.6 Aplicaciones de la segunda ley de la Termodinámica

La Termodinámica es la única rama de la Física que no se vio afectada por las dos grandes revoluciones científicas de principio de siglo, la teoría de la relatividad y la mecánica cuántica. Ello singulariza a la Termodinámica y pone de relieve la universalidad de su contenido.

Las aplicaciones derivadas de ese contenido son innumerables y se extienden a diversas áreas del conocimiento: física, biología, ingeniería, fisico-química, etc. Siendo así, es importante destacar que toda la exposición anterior, no es sólo un bello despliegue matemático, sino que su aplicabilidad es inmediata (no sólo en las máquinas de vapor).

15.4.6.1 Aplicación a la Ingeniería

Ahora, consideremos una máquina térmica que opera en ciclos. Estos ciclos son arbitrarios (necesariamente reversibles) y la sustancia operante es también arbitraria. Esta máquina M opera entre una fuente de calor a una temperatura T_i y cede parte del calor extraído de ella a otro cuerpo de menor temperatura T_c .

En el proceso, realiza una cierta cantidad de trabajo W que de acuerdo con la ecuación de la primera ley de la Termodinámica es igual a:

$$-W = |Q_c| - |Q_i|$$

El signo asociado al trabajo se debe a que es realizado por el sistema sobre sus alrededores. Como la sustancia operante, después de cada ciclo tiene un cambio neto en la entropía que es igual a cero, $S_i = S_f$, el único cambio en la entropía es el que sufren los dos cuerpos entre los cuales opera la máquina que constituyen los alrededores.

De esta manera:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{alrededores}} = |Q_c| + W/T_f - Q_c/T_c \geq 0$$

pues, por hipótesis, los cuerpos no varían su temperatura.

Despejando W de esta desigualdad se obtiene que:

$$W < |Q_c| (T_i/T_c - |Q_c|)$$

o sea que el trabajo máximo que podemos obtener de M , que ocurre cuando el proceso cíclico por el cual se lleva la sustancia operante es ideal, es igual a,

$$W_{\text{max}} = |Q_c| [1 - (T_i / T_c)]$$

En general, la eficiencia máxima con que puede operar una máquina térmica es

$$-W_{\text{max}} / |Q_c| = 1 - (Q_B / Q_A)$$

que resulta ser igual a la de una máquina de Camot operando entre los dos cuerpos A y B .

Comparando esta ecuación con la de la eficiencia máxima encontrada para la máquina M . demostramos que la eficiencia máxima de esta máquina térmica es igual a la eficiencia de una máquina de Camot. Esta es una demostración del teorema de Carnot.

15.4.6.2 Aplicación a la Química

Las reacciones químicas constituyen una de las partes más importantes de la fisico-química contemporánea, no solo por su naturaleza misma sino porque tienen una cantidad enorme de aplicaciones, que abarcan desde procesos industriales múltiples y variados hasta los complejos mecanismos de reproducción de las células vivas.

Una de las características más familiares de estos procesos, es que su ocurrencia va acompañada siempre por una cierta cantidad de energía conocida como "el calor de la reacción". Hay una clase de reacciones químicas a las cuales hay que suministrarles energía para que puedan ocurrir y se les conoce con el nombre de endotérmicas. La otra clase es la que produce energía en forma de calor cuando tiene lugar y se les llama exotérmicas.

En el año de 1840, el químico alemán Hess enunció una regla empírica, conocida como la ley de Hess, la cual establece que el calor absorbido o cedido por una reacción química es el mismo, independientemente de que la reacción ocurra en uno o varios pasos.

Esta regla tiene, desde luego, la enorme ventaja de que es posible calcular calores de reacción de reacciones químicas que no puedan estudiarse en el laboratorio, considerando otras reacciones y la adición y sustracción entre ellas.

Vamos ahora a mostrar que la regla de Hess no es otra cosa que el resultado de aplicar la ecuación.

$$W = Q_2 - Q_1$$

que es la expresión algebraica de la primera ley de la Termodinámica, a las reacciones químicas concebidas como procesos reversibles, a la “*entalpía*” de un sistema, que denotaremos por H . En efecto.

$$H = U + PV$$

Nótese que en virtud de que la energía interna U , así como la presión P y el volumen V son todas ellas variables o atributos medibles de un sistema también lo es H . Esta función, como U , es una propiedad en un proceso ideal reversible, entre dos, estados de equilibrio de un sistema que ocurre manteniendo la presión constante, esto es, un proceso isobárico. Así:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

y de acuerdo con la ecuación de la primera ley

$$\Delta U = \Delta Q_{rev} + \Delta W_{rev}$$

Pero en este proceso el único trabajo presente es debido a un cambio en el volumen, el cual es igual a $-P\Delta V$, el signo menos se debe a que una expansión ΔV positivo, implica trabajo realizado por el sistema contra los alrededores. Así $\Delta U + P\Delta V = \Delta Q_{rev}$ y por lo tanto, igualando ambas expresiones:

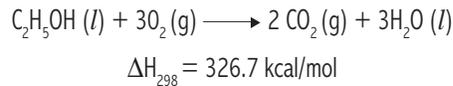
$$\Delta H = (\Delta Q)_{rev} \quad (4.20)$$

Esta ecuación indica que en cualquier proceso isobárico y reversible, el cambio en la entalpía es igual al calor transferido entre el sistema y sus alrededores. En este caso particular (ΔQ_{rev}) no depende del proceso, por ser igual al cambio de la función H , que es una función inherente al estado de un sistema. Por ser las reacciones químicas procesos isobáricos concebidos idealmente como reversibles, la ecuación (4.20) es la expresión matemática de la regla de Hess. Esta ecuación no es más que una combinación de la definición de H y del principio de conservación de la energía, o si se quiere, es la expresión de este principio para procesos isobáricos y reversibles.

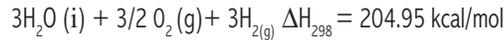
La ecuación (4.20) es la razón por la cual en la mayoría de las obras sobre Termodinámica química se encuentra que el calor de una reacción se expresa con el símbolo $\Delta H_{25}^{\circ}\text{C}$ con la convención antes mencionada para el signo correspondiente.

Veamos el siguiente ejemplo:

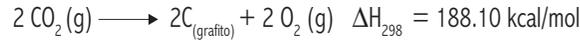
El calor de formación de una sustancia a partir de su calor de combustión, esto es la descomposición de una sustancia en bióxido de carbono y agua es relativamente fácil de medir, pero es de mucho mayor utilidad conocer el calor de formación, esto es la energía necesaria para formar una sustancia a partir de sus elementos. Como ejemplo calculemos el calor de formación del alcohol etílico $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a partir de su calor de combustión. Entonces,



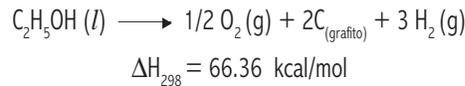
Además, sabemos que el calor de descomposición del agua es:



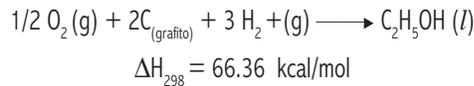
y el del CO_2 es:



Si sumamos las tres reacciones algebraicamente, obtenemos que



si invertimos esta reacción:



lo cual implica que si queremos formar una mol de alcohol etílico a partir de sus elementos, tomando el carbono como grafito, oxígeno y carbono se requieren 66.36 kilocalorías de energía (en forma de calor).

15.4.6.3 Ejemplo de un proceso irreversible. Conducción de calor

La conducción de calor es un proceso mediante el cual una cierta cantidad de energía se transporta de una región del espacio a otra por colisiones intermoleculares. Esto ocurre si ambas regiones se encuentran a temperaturas diferentes y por tanto, de acuerdo a la segunda ley, el transporte ocurre de la región de mayor a la región de menor temperatura. Este fenómeno fue cuidadosamente estudiado por J. Fourier quien encontró que para una gran variedad de materiales y diferencias de temperatura no muy altas, el flujo de energía (calor) a lo largo de una dirección, digamos x y una superficie de área A que se encuentra en dirección perpendicular al flujo, la cantidad de energía que pasa por A por unidad de tiempo es proporcional al área A y a la diferencia de temperaturas entre dos puntos vecinos x , $x + dx$. En símbolos, si q_x , es dicho flujo.

$$q_x = kA \, dT / dx \quad (4.21)$$

donde k es la llamada “conductividad térmica” del material expresada en W / mC . En tres dimensiones, la ecuación (4.21), expresando q por unidad de área, toma la forma

$$q = -k \text{ grad } T \quad (4.22)$$

donde el operador gradiente en coordenadas rectangulares se define como,

$$\text{grad} = i \frac{\delta}{\delta x} + j \frac{\delta}{\delta y} + k \frac{\delta}{\delta z}$$

y $T = T(r) = T(x,y,z)$ es la temperatura en cada punto del material.

La ecuación (4.22) constituye un ejemplo de lo que en procesos irreversibles se conoce como una “ecuación constitutiva”. En esencia establece una relación causa efecto; una diferencia de temperaturas induce un efecto que es el flujo de energía /calor) o corriente térmica. En el estudio de los procesos irreversibles y en el caso en que k sea, o bien constante, o que a lo sumo dependa de la densidad del material, no de la temperatura, las ecuaciones tipo (4.22) se identifican como ecuaciones constitutivas lineales, el efecto corriente, es directamente proporcional a la causa ($\text{grad } T$).

La ecuación (4.22) debe distinguirse con toda claridad de otra ecuación similar que se conoce como la ecuación de enfriamiento de Newton y que se usa para conocer la transferencia de calor en procesos de convección. La convección, natural o forzada, ocurre debido al movimiento de un fluido que entra en contacto con una superficie u otro material que se encuentra a mayor temperatura. Un ejemplo típico es la circulación de aire en un recinto cerrado (cine, teatro, etc.) producido por diferencias de densidades. En este proceso se encuentra que:

$$Q_{\text{conv}} = A (T_{\text{sup}} - T_{\text{fluido}}) h \quad (4.23)$$

Donde h es el llamado coeficiente de transferencia por convección y es característica de tanto las propiedades del fluido como del material. Las ecuaciones (4.22) y (4.23) son muy utilizadas en la industria sobre todo en el diseño de equipos que tienen que ver con estos procesos.